

NATÁLIA RIBEIRO GALINA

Captura de dióxido de carbono (CO₂) em processos de carbonatação mineral

Guaratinguetá
2021

Natália Ribeiro Galina

Captura de dióxido de carbono (CO₂) em processos de carbonatação mineral

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica na área de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Ivonete Ávila
Coorientadora: Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

Guaratinguetá
2021

Galina, Natalia Ribeiro
G158c Captura de Dióxido de Carbono (CO2) em Processos de Carbonatação Mineral / Natalia Ribeiro Galina – Guaratinguetá, 2021
86 f. : il.
Bibliografia: f. 76-83

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2021.
Orientadora: Profª Drª Ivonete Avila
Coorientadora: Profª Drª Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino

1. Dióxido de carbono. 2. Rochas metamórficas. 3. Extração mineral.
I. Título.

CDU 622.324.6(043)

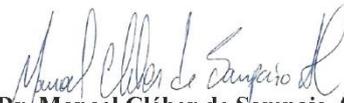
Luciana Máximo
Bibliotecária-CRB-8/3595

NATÁLIA RIBEIRO GALINA

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTORA EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO: DOUTORADO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. Dr. Manoel Cléber de Sampaio Alves
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. IVONETE AVILA
Orientador - UNESP
participou por videoconferência



Prof. Dr. JOÃO PAULO ALVES SILVA
EEL/USP
participou por videoconferência



Prof. Dr. CLOVIS AUGUSTO RIBEIRO
UNESP - Araraquara
participou por videoconferência



Prof. Dr. ANEIRSON FRANCISCO DA SILVA
UNESP - Guaratinguetá
participou por videoconferência



Prof. Dr. ADRIANA MARIA DA SILVA
INPE
participou por videoconferência

Dezembro de 2021

DADOS CURRICULARES

NATÁLIA RIBEIRO GALINA

NASCIMENTO	22.11.1991 - GUARATINGUETÁ / SP
FILIAÇÃO	Hervaldo Ribeiro Marilsa Aires da Silva Ribeiro
2010/2012	Curso de graduação Logística - FATEC
2014/2018	Curso de graduação Engenharia de Produção - Centro Universitário Salesiano de São Paulo
2015/2017	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de Mestrado, na Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho a todos que cruzaram meu
caminho durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me permitiu concluir esta etapa: “Tudo posso Naquele que me fortalece”.

Agradeço à Professora Dra. Ivonete Ávila pela orientação e a Dra. Gretta Larisa Aurora Arce Ferrufino pela coorientação, a disponibilidade e aos ensinamentos que a mim foram transmitidos por ambas.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica (FEG/UNESP), em especial aos professores João Andrade de Carvalho Júnior, José Antônio Perrella Balestieri, Sérgio Francisco dos Santos, pelos ensinamentos durante o doutorado.

Aos colegas do Laboratório de Combustão e Captura de Carbono (LC3) e aos técnicos da FEG/UNESP pelo apoio e ajuda na parte experimental.

A empresa de mineração SAMA S.A. - Minerações Associadas que forneceu a matéria prima utilizada neste estudo.

Aos Departamentos de Engenharia de Materiais e Departamento de Física e Química que disponibilizaram seus equipamentos e pessoal técnico para os ensaios de caracterização.

À CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de Doutorado (88882.433478/2019-01).

À FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos 2016/15749-5, 2013/21244-5 e 2011/19920-7) pelo apoio financeiro nos projetos de pesquisa que possibilitaram a criação do LC₃ (Laboratório de Combustão e Captura de Carbono).

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001, 88882.433478/2019-01; e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo nº 2016 /15749-5.

“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos não é, senão, uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A tecnologia de carbonatação mineral mostra-se como um processo promissor para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera. Entretanto, apresenta um alto custo de operação devido ao consumo de elevadas quantidades de energia e produtos químicos no processo. Para que o processo de carbonatação mineral possa ser implantado em escala industrial é necessário reduzir os custos energéticos. Assim, a presente pesquisa investiga o processo de carbonatação mineral indireta aquosa por balanço de pH, composto de três etapas principais: (1) dissolução ácida da matéria-prima, (2) purificação e (3) precipitação de carbonatos. Para isto, um planejamento experimental de superfície de resposta foi aplicado na etapa de dissolução ácida com o objetivo analisar a influência dos fatores de controle do processo na resposta de extração de Mg, Fe e Ca. Os resultados mostraram que o fator temperatura exerce influência significativa sobre a extração dos minerais, sendo que a maior extração de Mg registrada (96%) foi obtida quando o processo foi ajustado com temperatura de 100°C e concentração de HCl de 2,5 M em 120 min de reação. Observou-se que nessa condição, 91% de Mg pode ser extraído, ao reduzir o tempo de reação para 30 min. Desta forma, é possível reduzir o tempo da reação de dissolução do serpentinito utilizado de 120 min para 30 min mantendo-se níveis de extração de Mg acima de 90%. Na etapa de carbonatação hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) foi formada e precipitada. A máxima eficiência da conversão de íons de Mg em carbonatos foi de aproximadamente 66 % em condições de pressão atmosférica e 90% em ambiente com 150 bar de pressão.

PALAVRAS-CHAVE: Carbonatação mineral. Balanço de pH. Serpentinito. Metodologia de superfície de resposta.

ABSTRACT

Mineral carbonation technology shows itself as a promising process to reduce CO₂ emissions into the atmosphere. However, it has a high operating cost due to the consumption of high amounts of energy and chemicals in the process. For the mineral carbonation process to be implemented on an industrial scale, it is necessary to reduce energy costs. Thus, the present research investigates the process of aqueous indirect mineral carbonation by pH balance, composed of three main steps: (1) acidic dissolution of the raw material, (2) purification and (3) precipitation of carbonates. For this purpose, an experimental response surface design was applied in the acid dissolution step in order to analyse the influence of process control factors on the Mg, Fe and Ca extraction. The results showed that the temperature factor influences the extraction of minerals, and the highest Mg extraction recorded (96%) was obtained when the process was adjusted with a temperature of 100°C and 2.5 M HCl concentration in 120 min of reaction. It was observed that in this condition, 91% of Mg can be extracted reducing the reaction time to 30 min. In this way, it is possible to reduce the time of the used serpentinite dissolution reaction from 120 min to 30 min, keeping Mg extraction levels above 90%. In the carbonation step hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) was formed and precipitated. The maximum efficiency of converting Mg ions into carbonates was approximately 66% under atmospheric pressure conditions and 90% in an environment with 150 bar of pressure.

KEYWORDS: Mineral carbonation. pH-swing. Serpentinite. Response surface methodology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Evolução de publicações e citações sobre carbonatação mineral entre 2002 e 2021	29
Figura 2 - Países que mais publicaram na área de carbonatação mineral.....	30
Figura 3 - Amostra SERP preparado na granulometria média de 231 μm	41
Figura 4 - Equipamentos utilizados para caracterização: (a) sistema simultâneo de análise térmica disponível; (b) espectrofotômetro de absorção atômica; (c) espectroscópico de infravermelho e (d) difratômetro de raios-x (DRX)	44
Figura 5 - Bancada experimental para os ensaios aplicados no processo carbonatação mineral desenvolvidos em três etapas: (a) bancada para os ensaios de dissolução ácida; (b) bancada experimental para os ensaios de purificação e (c) bancada para os ensaios de carbonatação em condições atmosféricas; (d) bancada para os ensaios de carbonatação em condições de alta pressão.....	46
Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo de dissolução ácida do serpentinito	47
Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo de purificação da solução SFD	48
Figura 8 - Fluxograma simplificado do processo de carbonatação a partir da solução SFP	50
Figura 9 - Padrão difração de Raios-X do SERP 231 μm	53
Figura 10 - Superfície de resposta e linhas de contorno para a extração: (a) Mg, (b) Fe e (c) Ca	58
Figura 11 - Espectros FTIR das amostras SERP e RFD7	59
Figura 12 - Difratogramas DRX das amostras: (a) SERP e (b) RFD7	60
Figura 13 - Curvas TG/DTG das amostras de SERP e RFD7	61
Figura 14 - Curvas de extração de Mg, Fe e Ca em função do tempo de reação	62
Figura 15 - Difratogramas DRX da dissolução em função do tempo	64
Figura 16 - Concentração percentual de SiO_2 no resíduo em função do tempo de dissolução	65
Figura 17 - (a) Difratograma DRX e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada.....	67

Figura 18 - Curvas TG/DTG da hidromagnesita obtida na etapa de carbonatação.....	68
Figura 19 - (a) Difratoograma DRX da hidromagnesita (H) e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada no experimento CB100.....	70
Figura 20 - (a) Difratoograma DRX da hidromagnesita (H) e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada no experimento CB150.....	71
Figura 21 - Curvas (a) TG e (b) DTG da hidromagnesita obtida nos experimentos CB100 e CB150.....	72
Figura 22 - Resultados de caracterização do $Mg(OH)_2$: (a) espectro FTIR , (b) difratoograma DRX e (c) curvas TG/DTG	85
Figura 23 - Resultados de caracterização do material amorfo: (a) O espectro FTIR , (b) Difratoograma DRX e (c) curvas TG/DTG	85
Figura 24 - Resultados de caracterização da hidromagnesita obtida com solução de NaOH 50%.: (a) O espectro FTIR, (b) Difratoograma DRX e (c) curvas TG/DTG	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Publicações e citações com as palavras-chave “ <i>mineral carbonation</i> ”, “ <i>serpentine</i> ”, “ <i>pH-swing</i> ” e “ <i>response surface methodology</i> ”	21
Tabela 2 - Concentração (ppm) de Mg, Ca e Fe nas amostras de água avaliadas	42
Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento experimental	51
Tabela 4 - Matriz experimental com 5 repetições no ponto central	52
Tabela 5 - Composição química da amostra SERP	54
Tabela 6 - Matriz experimental e concentração de Mg, Ca e Fe na SFD	55
Tabela 7 - Resultado da ANOVA e regressão da extração de Mg, Fe e Ca	56
Tabela 8 - Condições experimentais desenvolvimento metodologia	84
Tabela 9 - Massas de Mg utilizadas para o cálculo da eficiência de carbonatação	86

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Artigos mais citados sobre carbonatação mineral no período de 2002 a 2020	32
Quadro 2- Linhas de pesquisas futuras sobre carbonatação mineral.....	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA	Espectroscopia de absorção atômica
ANOVA	Análise de variância
CCS	Captura e armazenamento de carbono (<i>Carbon capture and Storage</i>)
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DOE	Desenho experimental (<i>Design of experiments</i>)
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
E10	Ensaio experimental 10 da matriz de planejamento
F	Teste F (razão F)
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GEE	Gases de efeito estufa
GL	Graus de liberdade
RFD	Resíduo final da Dissolução
SERP	Amostra de serpentinito <i>in natura</i>
SFC	Solução final carbonatação
SFD	Solução final dissolução
SFP	Solução final purificação
SMQ	Soma quadrados médios
SQ	Soma quadrados
SP1	Solução purificada até o pH 5
TG	Termogravimetria
TGA	Análise termogravimétrica
Valor-P	Probabilidade de significância

LISTA DE SÍMBOLOS

Ex_i	Fração de Mg, Fe e Ca extraído do serpentinito
Ci_{sol}	Concentração de Mg, Fe e Ca na SFD
Ci_{serp}	Concentração de Mg, Fe e Ca no serpentinito
R^2	Coefficiente de determinação
X_{mg}	Eficiência da conversão de Mg em carbonato
X_{CO_2}	Eficiência de captura de CO_2

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA	18
1.2	JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA CIENTÍFICA	19
1.3	OBJETIVOS	22
1.4	CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA	22
1.5	CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA	23
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	CARBONATAÇÃO MINERAL.....	24
2.2	CARBONATAÇÃO MINERAL AQUOSA POR AJUSTE DE PH	26
2.3	RELEVÂNCIA DA PESQUISA SOBRE CARBONATAÇÃO MINERAL	28
2.3.1	Análise dos dez artigos mais citados sobre carbonatação mineral	31
2.4	LACUNAS NA LITERATURA SOBRE CARBONATAÇÃO MINERAL	35
2.5	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	39
3	MATERIAL E MÉTODO	41
3.1	MATÉRIA-PRIMA	41
3.2	MATERIAS DE CONSUMO.....	41
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	43
3.4	BANCADA EXPERIMENTAL	45
3.4.1	Equipamentos utilizados nos ensaios de carbonatação mineral	45
3.4.2	Montagem da bancada experimental para a carbonatação mineral	45
3.4.3	Etapa 1: dissolução ácida - obtenção da solução SFD	47
3.4.4	Etapa 2: purificação - obtenção da solução SFP	48
3.4.5	Etapa 3: Carbonatação - obtenção dos carbonatos e solução SFC	49
3.5	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DISSOLUÇÃO ÁCIDA	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO SERPENTINITO <i>IN NATURA</i>	53
4.1.1	Composição mineralógica	53
4.1.2	Elementos presentes na amostra	53
4.2	ETAPA DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA	54
4.2.1	Extração dos elementos Mg, Fe e Ca	54
4.2.2	Caracterização do resíduo obtido na dissolução ácida	59

4.2.3	Efeito da variação do tempo no processo dissolução ácida	61
4.3	ETAPA DE PURIFICAÇÃO	65
4.4	ETAPA DE CARBONATAÇÃO MINERAL.....	66
4.4.1	Carbonatação mineral em pressão atmosférica	66
4.4.2	Carbonatação mineral em condições de alta pressão	69
5	CONCLUSÕES	73
5.1	CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES DA TESE	73
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
	REFERÊNCIAS	76
	APÊNDICE A: ENSAIOS PRELIMINARES DE CARBONATAÇÃO	84
	APÊNDICE B: CÁLCULO EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ÍONS DE MAGNÉSIO EM CARBONATOS	86

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA PESQUISA

Os combustíveis fósseis são uma importante fonte de energia, representando 80-85% do total do consumo de energia mundial. Estes possuem vantagens, como abundância na oferta, alta densidade energética, facilidade de uso e armazenamento, tecnologia madura e baixo custo (OLAJIRE, 2013). Desta forma, os combustíveis fósseis continuarão a ser a principal fonte de produção de energia durante as próximas décadas (HEEDE; ORESKES, 2016). No Brasil de acordo com o balanço energético nacional de 2021 (ano base 2020), 51,6% da oferta interna de energia é proveniente de combustíveis fósseis (BEN, 2021).

Apesar de sua importância na matriz energética mundial, o uso de combustíveis fósseis enfrenta grandes desafios devido à grande quantidade de dióxido de carbono (CO₂) liberada na atmosfera nos processos de combustão (OLAJIRE, 2013).

A presença do CO₂ na atmosfera provenientes das atividades antropogênicas (i.e. combustão dos combustíveis fósseis e mudança de uso de solos) tem aumentado significativamente a partir da revolução industrial (ALVES et al., 2013). Desde os tempos pré-industriais, com o aumento da queima dos combustíveis fósseis, as concentrações de CO₂ na atmosfera aumentaram em 40% (IPCC, 2014), sendo esta atividade antrópica a mais preocupante para os ambientalistas. Em Maio de 2018 a concentração de CO₂ na superfície terrestre atingiu a média global de 411,25 ppm, sendo o maior nível registrado nos últimos 100 anos (NOAA, 2018).

A redução das emissões dos gases efeito estufa (GEE) e a mitigação das consequências negativas provenientes da mudança climática são desafios urgentes para as próximas décadas, uma vez que modelos matemáticos estimam um aumento de 1,1 a 6,4 °C na temperatura global para este século e um provável aumento de 0,18 a 0,59 metros no nível médio do mar global (BLAMEY et al., 2010). Dentre todos os gases GEE, o aumento das concentrações de vapor d'água e CO₂ na atmosfera são os principais fatores que contribuíram para o aumento da temperatura terrestre e a intensificação do efeito estufa (HERZOG; GOLOMB, 2006; SATHRE, 2014).

Considerando os impactos gerados pelas emissões de GEE (principalmente o CO₂), o uso de tecnologias para reduzir as emissões de CO₂ mostra-se como uma importante ferramenta para reduzir os impactos no meio ambiente num futuro próximo. Assim surgem as tecnologias

de captura e armazenamento de carbono (do inglês CCS - *Carbon Capture and Storage*), reconhecidas pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), como tecnologias essenciais para a mitigação dos efeitos das alterações climáticas causadas pelas emissões de CO₂ na atmosfera. A grande relevância na disseminação destas tecnologias levou o IPCC em 2005 a publicar um relatório dedicado exclusivamente a este assunto (IPCC, 2005), indicando que tecnologias de CCS, em fontes pontuais, permitiria o uso contínuo de combustíveis fósseis em usinas de energia, enquanto reduz as emissões CO₂ (LACKNER et al., 2012).

A aplicação de tecnologias de CCS confiáveis envolve técnicas de captura, purificação e compressão do CO₂ para ser transportado ao local de armazenamento permanente, ou seja, consiste em três etapas principais: captura, transporte e sequestro (BLAMEY et al., 2010). O custo da etapa de captura de CO₂ é muito maior do que as etapas de transporte e sequestro, com um custo estimado de U\$ 4 a 8 por tonelada de carbono sequestrado, sendo este valor pequeno quando comparado ao custo de separação de CO₂ que é em torno de U\$ 100 a 200 por tonelada de carbono (LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001).

Um dos principais desafios para reduzir as emissões de CO₂ é integrar processos de captura e armazenamento de CO₂ em sistemas de pós-combustão em escala industrial. Nesses sistemas as aplicações mais promissoras são o armazenamento geológico e a carbonatação mineral, onde o CO₂ do processo reage principalmente com metais alcalinos terrosos formando carbonatos (PASQUIER et al., 2016). A principal desvantagem da carbonatação mineral é o alto custo do processo, entretanto os carbonatos formados e o produtos obtidos no processo de carbonatação podem ser comercializados, reduzindo os custos do processo (HEMMATI et al., 2014a; PASQUIER et al., 2016; SANNA et al., 2014; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008).

1.2 JUSTIFICATIVA E RELEVÂNCIA CIENTÍFICA

No processo de sequestro mineral íons como magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ferro (Fe) com o CO₂ forma um produto sólido e estável, denominado de carbonato. (AZDARPOUR et al., 2015; IPCC, 2005; OLAJIRE, 2013a). O carbonato formado na reação de carbonatação é ambientalmente estável, ou seja, armazena o CO₂ de forma permanente e segura possibilitando o uso desse produto como um subproduto em outros processos industriais (LACKNER; BUTT; WENDT, 1997; LEE et al., 2016; TEIR, 2008).

Dentre os elementos que podem reagir com o CO₂ para formar carbonatos os metais alcalinos e alcalinos terrosos como o Mg, Ca e Na são os mais utilizados, pois formam carbonatos utilizados em muitos processos industriais (JO et al., 2014; SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). Uma das principais vantagens da carbonatação mineral sobre outras técnicas de CCS é a abundância de fontes de matéria-prima adequada para a carbonatação. Além de estar presente em abundância na natureza, o cálcio e magnésio, também estão presentes em muitos resíduos industriais que podem ser utilizados com matéria-prima para carbonatação (AZDARPOUR et al., 2015).

No Brasil os metais alcalinos destinados ao processo de carbonatação mineral podem ser encontrados em rochas de silicato e resíduos industriais como escoria de aço, resíduos cimentícios e cinzas volantes de carvão. As reservas brasileiras de rochas de silicato são encontradas em maior abundancia nos estados de Goiás, onde predomina o tipo crisotila. A crisotila é um silicato de hidróxido de magnésio (Mg₃Si₂O₅(OH)₄), também conhecido como amianto branco (KONG; LEE, 2019). Nos estados Minas Gerais e Paraná, predomina as rochas do tipo lizardita (Mg, Fe)₃(Si₂O₅)(OH)₄, mineral silicato hidratado de magnésio e ferro do grupo das serpentinas (ARCE et al., 2017a, 2017b).

Considerando que os produtos da reação de carbonatação podem ser utilizados em outros processos industriais, o processo de carbonatação mineral apresenta como vantagem a produção de produtos rentáveis que podem contribuir para reduzir o custo do processo de armazenamento de CO₂ (TEIR et al., 2009). A comercialização desses produtos se mostra economicamente lucrativa, uma vez que produtos sustentáveis são um nicho cada vez mais explorado nas indústrias que buscam soluções de baixo impacto ao meio ambiente, mais vantajosas e com menores custos (DICHICCO et al., 2015).

A tecnologia de carbonatação mineral mostra-se como um processo promissor para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera, além de gerar produtos rentáveis para a indústria. Entretanto, muitas lacunas no processo precisam ser resolvidas para que os processos de carbonatação sejam implantados em escalas industriais (AZDARPOUR et al., 2015; HEMMATI et al., 2014a). O processo de carbonatação mineral apresenta um alto custo de operação devido ao consumo de elevadas quantidades de energia e produtos químicos no processo (SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016). Outro desafio para uma implementação eficaz em termos de custos deste processo refere-se ao aumento da velocidade da reação, ao ponto que o CO₂ possa ser fixado na mesma taxa em que é gerado na queima de

combustíveis fósseis (PASQUIER et al., 2016; SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016).

Para verificar a originalidade da proposta e sua contribuição na área realizamos uma análise na base de dados *Scopus*, com as palavras-chave “*mineral carbonation*”, “*serpentine*”, “*pH-swing*” e “*response surface methodology*”. Os filtros utilizados nesta busca foram “Artigos” e “Anais”, onde as palavras-chave foram citadas em títulos ou resumos. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Publicações e citações com as palavras-chave “*mineral carbonation*”, “*serpentine*”, “*pH-swing*” e “*response surface methodology*”

Palavras-chave	Publicações	Citações
"mineral carbonation" e "serpentine"	249	6624
"mineral carbonation" e " pH-swing"	42	1152
"mineral carbonation" and "response surface methodology"	17	378
"mineral carbonation", "serpentine" e " pH-swing"	15	645
"mineral carbonation", "serpentine", "pH-swing" e “response surface methodology”	0	0

Fonte: Autoria própria

Observa-se que 249 pesquisas estudaram a carbonatação mineral a partir de rochas dos tipos serpentinito e juntas contabilizam 6624 citações. A combinação das palavras-chave “*mineral carbonation*” e “*pH-swing*” resultou em 42 publicações, que juntas totalizaram 1152 citações. A metodologia de superfície de resposta foi utilizada em 17 publicações sobre carbonatação mineral, e essas pesquisas totalização 378 citações. Dentre as pesquisas que consideraram o serpentinito como matéria prima, 15 publicações incluíram as palavras-chave “*pH-swing*” sendo o número de citações 645. Destaca-se que ao incluir a palavra-chave “*response surface methodology*”, juntamente com “*mineral carbonation*”, “*serpentine*” e “*pH-swing*”, não encontramos nenhum artigo na base de dados consultada. Este resultado, em termos de número de publicações e citações, demonstra a relevância do uso do serpentinito em processos de carbonatação mineral.

No cenário mundial é incontestável a importância do desenvolvimento dos processos CCS para a mitigação do CO₂ liberado na atmosfera advindo da geração de eletricidade e de processos industriais, sendo a carbonatação mineral uma tecnologia promissora. No contexto

nacional, a aplicação de matérias primas com potencial para uso na carbonatação mineral ainda é pouco explorada.

Considerando que o processo de carbonatação mineral indireta avaliado nesta pesquisa é composto por três etapas principais (dissolução ácida; purificação e precipitação dos carbonatos), busca-se responder a seguinte questão: ajustes nos fatores de controle do processo de dissolução ácida de uma rocha serpentinito podem influenciar na eficiência da captura de dióxido de carbono através da obtenção de carbonatos?

1.3 OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é obter carbonatos a partir de uma rocha silicato (serpentinito) a fim de viabilizar a captura de dióxido de carbono por meio da otimização do processo de carbonatação mineral indireta aquosa por balanço de pH.

Para atingir este objetivo, propõe-se os seguintes objetivos específicos:

1. Estabelecer um planejamento de delineamento composto central rotacional para determinar a configuração de máxima extração de Mg, Ca e Fe de uma rocha de serpentinito, utilizando ácido clorídrico (HCl);
2. Identificar por meio de análise de variância (ANOVA) a influência dos fatores temperatura e concentração do ácido na extração de Mg, Ca e Fe
3. Estabelecer métodos para purificar a solução da dissolução a fim de separar Fe^+ e outros elementos químicos menores concentrações, utilizando hidróxido de sódio (NaOH);

Para o completo conhecimento do processo, a matéria prima utilizada e as amostras geradas nas diversas etapas da pesquisa serão caracterizadas e a eficiência do processo de carbonatação será quantificada.

1.4 CLASSIFICAÇÃO DA PESQUISA

Esta pesquisa limita-se em ensaios experimentais em laboratório e métodos estatísticos envolvendo as etapas do processo de carbonatação mineral *ex-situ* por balanço de pH. Assim, pode ser classificada como uma pesquisa de natureza aplicada com uma abordagem quantitativa. Trata-se de uma pesquisa experimental, em escala de laboratório com objetivo

explicativo, uma vez que, através dos fenômenos observados visa explicar as causas que interferem na eficiência do processo e na captura de CO₂ (MIGUEL, 2018).

As pesquisas experimentais estudam a relação de duas ou mais variáveis de um sistema sob condições controladas pelo pesquisador. O pesquisador é responsável por manipular e controlar as variáveis. As variações que a manipulação das variáveis produzem sobre o fenômeno em estudo, são os resultados da pesquisa (MIGUEL, 2018).

1.5 CONTRIBUIÇÃO E INEDITISMO DA PESQUISA

Esta pesquisa contribui para preencher uma lacuna na literatura ao aplicar a metodologia de superfície de resposta para estudar a influência dos fatores temperatura e concentração de HCl sobre a resposta de extração de Mg, Fe e Ca de uma amostra de serpentinito brasileiro. Além de propor a redução do tempo da reação de dissolução ácida para 30 min, reduzindo assim os custos e o consumo de energia do processo. Na etapa de precipitação dos carbonatos investigou-se a influência da pressão do processo na eficiência de captura de CO₂.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese está estruturada em 5 capítulos, contando com a introdução no capítulo 1. O capítulo 2 aborda a fundamentação teórica sobre o processo de carbonatação mineral, a relevância do tema e a ferramenta de delineamento de experimentos aplicada nesta pesquisa. O capítulo 3 trata dos materiais e métodos utilizados na pesquisa, as técnicas experimentais empregadas e os parâmetros adotados no planejamento experimental. O capítulo 4 apresenta os resultados da pesquisa; no capítulo procede-se uma análise e discussão dos resultados. Por fim, no capítulo 5 são mostradas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros, seguidas das referências bibliográficas utilizadas e dos apêndices.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CARBONATAÇÃO MINERAL

A tecnologia de carbonatação mineral para o sequestro de CO₂ ocorre de forma semelhante ao processo natural de desgaste de rochas, onde minerais silicatos reagem com CO₂ para produzir carbonatos estáveis (BENHELAL et al., 2018). No processo de carbonatação induzido, as principais matérias primas utilizadas são as rochas de silicato com alto teor de magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ferro (Fe), e alguns resíduos industriais que possuem elevadas quantidades desses metais em sua composição (AZDARPOUR et al., 2017; BODÉANAN et al., 2014).

O processo de carbonatação mineral pode ser realizado em dois principais processos, *in-situ* ou *ex-situ*. No processo *in-situ* o CO₂ é injetado em formações rochosas, reagindo com os minerais presentes no local (RIGOPOULOS et al., 2016). O processo de carbonatação *in-situ* ocorre no local onde está presente as formações rochosas, não sendo necessário o transporte das rochas e a extração dos minerais. Entretanto, a desvantagem desse processo são os altos custo de monitoramento e manutenção do local a longo prazo (HEMMATI et al., 2014a).

Na carbonatação mineral *ex-situ* ocorre a mesma reação química da carbonatação *in-situ*, porém ela ocorre acima do solo em um sistema de transformação (AZDARPOUR et al., 2017). O processo de carbonatação mineral *ex-situ* pode ser considerado mais complexo que o *in-situ*, contudo, este processo possibilita a conversão de elevadas quantidades de CO₂ e seu armazenamento de forma estável (BOBICKI et al., 2012; HEMMATI et al., 2014b). A carbonatação mineral *ex-situ* pode ser realizada de maneira direta ou indireta. A carbonatação direta é a forma mais simples do processo, pois o processo depende de uma única etapa, onde o CO₂ reage com o mineral sem um pré-tratamento. A carbonatação mineral *ex-situ* indireta é um processo com duas ou mais etapas, onde primeiramente é necessário extrair os metais de interesse na matéria-prima para que então possa ocorrer a reação com o CO₂ e formar precipitados de carbonato (AZDARPOUR et al., 2015; BENHELAL et al., 2018; SANNA et al., 2014). Na carbonatação mineral *ex-situ* indireta é possível obter produtos com maior pureza com uma maior taxa de conversão dos metais em carbonatos quando comparado à rota direta (AZDARPOUR et al., 2015).

As reações de carbonatação mineral *ex-situ* indireta podem ocorrer em meio aquoso ou seco, entretanto a carbonatação mineral aquosa é considerada uma rota mais promissora para a

aplicação em larga escala uma vez que pode ser aplicada em condições de baixa pressão (BODÉANAN et al., 2014; PASQUIER et al., 2016).

A literatura apresenta algumas conclusões sobre a viabilidade técnica e econômica da aplicação do processo de carbonatação mineral em processos industriais. Olajire (2013) apresenta uma revisão sobre o sequestro de CO₂ referente à carbonatação mineral e as principais rotas do processo. De acordo com os autores o custo total do processo de carbonatação é estimado em US\$ 105 por tonelada de CO₂ capturado, sendo o principal desafio do processo de carbonatação mineral *ex-situ* melhorar a cinética da reação, o que tornaria o processo economicamente viável para aplicação em escala industrial.

Bodor et al. (2013) apresentam uma revisão do processo de carbonatação mineral, tendo como foco a carbonatação a partir de resíduos industriais. Para os autores, a principal vantagem da carbonatação mineral a partir de resíduos industriais é que estes podem sequestrar quantidades significativas de CO₂ diretamente na fonte de emissão. Entretanto, os custos gerais e a energia necessária no processo precisam ser reduzidos para permitir a integralização da carbonatação mineral no processo industrial.

Sanna et al. (2014) fizeram uma análise dos avanços da tecnologia de carbonatação mineral para o sequestro de CO₂. De acordo com os autores a tecnologia de carbonatação mineral surge como uma alternativa para sequestrar CO₂ em locais onde o armazenamento geológico não é viável. Entretanto, a carbonatação mineral é limitada pelo alto custo do processo. Tanto a carbonatação mineral *in-situ* quando a carbonatação mineral *ex-situ* apresentam custos superiores quando comparado com o armazenamento geológico.

Para Sanna et al. (2014) os custos do processo de carbonatação mineral *ex-situ* variam entre US\$ 50 e US \$ 300 por tonelada de CO₂ sequestrados, sendo o uso de energia, a taxa de reação e o manuseio de materiais os principais fatores limitantes do processo. Os autores concluem que considerando a rentabilidade dos produtos gerados no processo a carbonatação mineral poderá desempenhar um papel importante para reduzir as emissões de CO₂ nas próximas décadas.

Azdarpour et al. (2015) realizaram uma revisão sobre carbonatação mineral pelo processo de balanço de pH. O autor fez uma revisão crítica sobre a eficiência da extração de metais a partir de diferentes matérias-primas. Para os autores um dos principais desafios do processo de balanço de pH é o consumo de grandes quantidades de produtos químicos o que eleva os custos do processo. Os autores concluíram que para que o processo de carbonatação por balanço de

pH possa ser aplicado no futuro é necessário elevar os níveis de extração dos metais na etapa de dissolução da matéria prima. Os autores também sugerem que o ferro obtido da purificação da solução deve ser considerado como um produto do processo e não como uma impureza (AZDARPOUR et al., 2015).

Yuen; sharratt; jie (2016) fizeram uma revisão dos processos de carbonatação mineral considerando as etapas de pré-tratamento, purificação, carbonatação e reciclagem dos reagentes. Uma análise dos pontos positivos e dos desafios dos processos de carbonatação mineral foi realizada. Os autores concluíram que mais pesquisas precisam ser realizadas com o objetivo de reduzir o consumo de energia no processo.

2.2 CARBONATAÇÃO MINERAL AQUOSA POR AJUSTE DE pH

A carbonatação mineral *ex-situ* aquosa indireta por ajuste de pH é considerada uma das rotas com maior viabilidade para processos de carbonatação mineral em larga escala (AZDARPOUR et al., 2015; HAN; IM; WEE, 2015; OLAJIRE, 2013). O método de ajuste de pH foi desenvolvido para melhorar a conversão global do CO₂ durante o processo de carbonatação. Park; Fan (2004) observaram que a extração de metais como o Mg e Ca apresenta um melhor rendimento em ambientes ácidos, entretanto conversão de íons metálicos em carbonatos quando esses reagem com CO₂ é limitada em ambientes ácidos, sendo a precipitação de carbonatos favorecida em ambientes básicos. Desta forma, a oscilação do pH entre o nível ácido na etapa de extração dos metais e básico durante o processo de precipitação dos carbonatos é fundamental para elevar as taxas de conversão e obter produtos com alta pureza (PARK; FAN, 2004)

O método de ajuste de pH apresenta como principais vantagens o baixo consumo de energia, quando comparado a outras técnicas de carbonatação mineral, assim como, a possibilidade de otimizar separadamente as etapas de extração e carbonatação (AZDARPOUR et al., 2015; OLAJIRE, 2013). Entretanto, este processo possui um alto custo de operação, sendo economicamente inviável quando não se considera o aproveitamento dos produtos gerados (ARCE et al., 2017b; HEMMATI et al., 2014b).

O processo de carbonatação indireta por ajuste de pH ocorre em três etapas principais: 1) Dissolução/extração; 2) purificação e 3) captura do CO₂ por carbonatação. A dissolução do mineral é mais eficiente em ambientes ácidos, enquanto que, a carbonatação apresenta melhores

resultados em condições básicas, com pH entre 9 e 11 (HEMMATI et al., 2014a; SANNA; STEEL; MAROTO-VALER, 2017).

Na primeira etapa do processo (dissolução) o pH da solução é reduzido a níveis ácidos e os componentes reativos (Mg, Fe e Ca) são extraídos da matéria prima (rochas ou resíduos industriais). De acordo com a literatura (DAVAL et al., 2013; PARK; FAN, 2004; TEIR et al., 2007a, 2007b), soluções de ácido clorídrico (HCl) apresentam uma alta eficiência de dissolução de serpentinito. A reação de dissolução do serpentinito utilizando solução de HCl ocorre conforme a equação [1] (OLAJIRE, 2013).



Após a etapa de dissolução o pH da solução é ajustado até níveis básicos mediante uso de soluções básicas e após a estabilização do pH da solução o CO₂ é injetado e os carbonatos são formados (SIPILÄ; TEIR; ZEVENHOVEN, 2008). De acordo com Arce et al. (2018) a utilização do HCl na etapa de dissolução e NaOH como base na etapa de carbonatação é um sistema com alta eficiência mas com um custo elevado de energia para recuperar esses reagentes. Hemmati et al. (2014a) utilizam o sistema HCl/ NaOH para estudar o processo de carbonatação mineral em meio aquoso. Os resultados mostraram uma eficiência de carbonatação de 82,5 %. A reação de carbonatação utilizando NaOH para regular o pH da solução a níveis básicos ocorre conforme a equação [2], na qual o produto da reação é a hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O) (TEIR et al., 2007a).



Os principais produtos que podem ser obtidos do processo de carbonatação são a magnetita (Fe₃O₄), que é obtida na etapa de purificação da solução obtida na dissolução da rocha de serpentino, e diversos carbonatos na etapa de captura de CO₂, como a magnesita (MgCO₃), nesqueonita (MgCO₃·2H₂O) e hidromagnesita (Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O)) (HEMMATI et al., 2014a). Esses produtos podem ser obtidos utilizando diferentes configurações de processo.

Teir et al. (2007) estudaram o processo de carbonatação mineral a partir de soluções aquosas preparadas de rocha serpentinito. A solução foi aquecida até a temperatura de 30°C com agitação de 600 - 700 rpm. Após a estabilização da temperatura utilizou-se NaOH para regular o pH da solução. Os experimentos foram realizados em diferentes faixas de pH variando

de 7 - 12. Após o ajuste o pH a solução reagiu com o CO₂ por 30 min e então mudou-se o fluxo de gás para N₂. Após 15 min reagindo com N₂ a solução foi filtrada e o precipitado foi secado em estufa. O principal produto obtido foi a hidromagnesita pura.

Hemmati et al. (2014b) utilizaram Na₂CO₃ como fonte de CO₂ para formar carbonatos a partir de soluções aquosas ricas em minerais. As análises foram realizadas com temperaturas variando de 0°C - 60°C. Solução de Na₂CO₃, previamente preparada, foi adicionada gota a gota na solução obtida da dissolução até o pH atingir um valor de 10. Os resultados apresentados mostraram que a 0°C o principal produto obtido foi a hidromagnesita enquanto que de 10-50°C o principal produto obtido foi nesquehonita. O balanço de massa mostrou que a eficiência global do processo foi de 73,6% e que para converter 1 t de CO₂ em carbonato são necessárias 3,74 t de minério.

Arce et al. (2018) estudaram o processo de carbonatação mineral aquosa por balanço de pH utilizando um sistema com HCl para extrair Mg, Ca e Fe de resíduos da mineração e NH₄OH para precipitar carbonatos. Os experimentos foram realizados à pressão atmosférica e temperaturas moderadas. Os resultados indicam que na etapa de dissolução do resíduo da mineração o Fe³⁺ presente no material atuou como um catalisador contribuindo para aumentar a eficiência de extração de Mg. Na etapa de captura de CO₂ hidromagnesita foi formada com eficiência de 80,6 ± 3,5%.

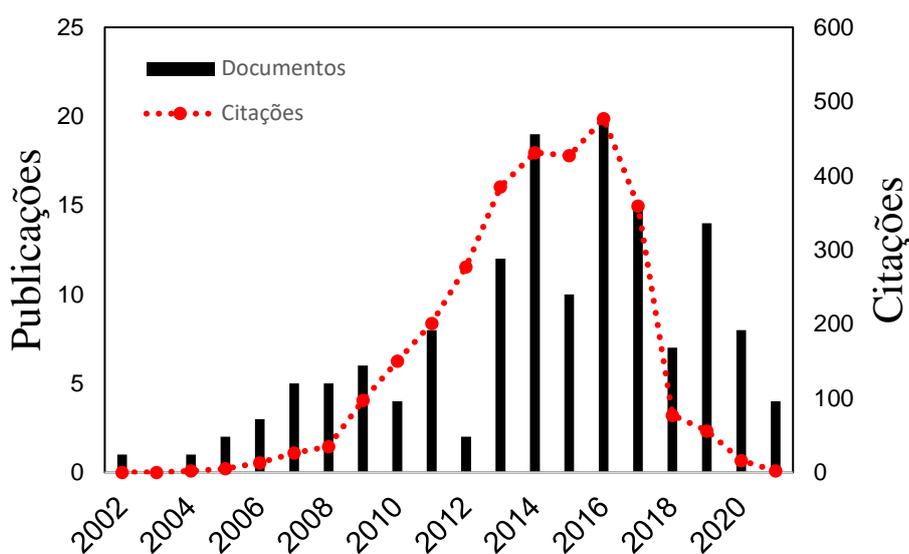
2.3 RELEVÂNCIA DA PESQUISA SOBRE CARBONATAÇÃO MINERAL

Uma pesquisa bibliométrica dos trabalhos sobre a tecnologia de carbonatação mineral para o sequestro de CO₂ foi realizada na base de dados *Scopus* com os termos “*mineral carbonation*” no título e “Carbon capture” ou “CCS” ou “CO₂ sequestration” como títulos, palavras-chave ou resumos de artigos. A pesquisa listou 175 trabalhos entre 2002 e março de 2021. Os resultados foram refinados considerando apenas documentos do tipo “artigo”, 117 trabalhos foram selecionados. A evolução do número de publicações e citações sobre carbonatação mineral para o sequestro de CO₂ é apresentada na Figura 1.

A partir de 2012, o interesse pela pesquisa de carbonatação mineral para sequestro de CO₂ aumentou de forma significativa. A média do número de publicações relativas a 10 anos (2002-2012) foi de 3,7 publicações por ano. Entre 2013 e 2017 foi registrado um crescimento no número de publicações, sendo que a média de publicações foi de 15,2 publicações por ano, 4 vezes mais publicações do que o registrado no período anterior (2002 - 2012). Estes dados

estão de acordo com o defendido na literatura, onde as tecnologias de captura e armazenamento de grandes quantidades de CO₂ passam a ser consideradas necessárias para reduzir as emissões de CO₂ em curto prazo e o armazenamento em formações geológicas uma das tecnologias mais promissoras (BRENT et al., 2012; OLAJIRE, 2013).

Figura 1- Evolução de publicações e citações sobre carbonatação mineral entre 2002 e 2021



Fonte: Base de dados Scopus (2021)

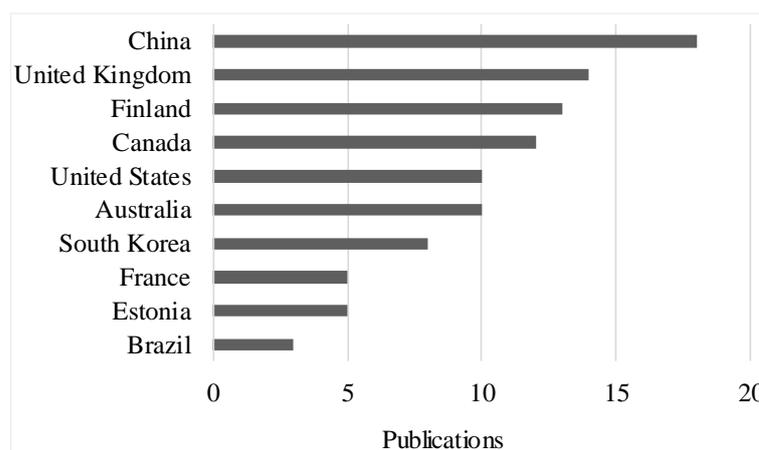
Um aspecto relevante observado, refere-se ao número de citações por publicação. O número das citações entre 2002 e 2016 é em média 54 citações por ano, sendo observado uma queda no número de citações a partir de 2016.

Uma análise dos 117 trabalhos publicados revelou que 53% das pesquisas sobre carbonatação mineral utilizaram como matéria prima os minerais presentes em formações rochosas como olivina, basalto e serpentina, sendo estes materiais os mais utilizados nas pesquisas. Em 14% das pesquisas a escória de aço foi utilizada como matéria prima para extração de minerais e fixação de CO₂. Outros materiais como cinzas de carvão, resíduo da produção de bauxita, cimento e ferro foram utilizados em 12% das pesquisas, e o óleo de xisto em 3%.

Entre 2002- 2011 o desenvolvimento do processo de carbonatação em suas diferentes rotas, utilizando principalmente formações rochosas, foi o assunto mais abordado nas publicações. Entre os anos 2012 - 2014 registrou-se um aumento no número de pesquisas que

utilizaram como matéria prima os resíduos industriais como escoria de aço e cinzas de carvão. A partir de 2014 as pesquisas utilizando minerais obtidos de formações rochosas voltaram a ser maioria. Na Figura 2 apresenta-se o *ranking* dos 10 países que mais publicaram na área de carbonatação mineral.

Figura 2 - Países que mais publicaram na área de carbonatação mineral



Fonte: Base de dados Scopus (2021).

A china lidera o *ranking*, sendo responsável por aproximadamente 16% das publicações na área. As pesquisas chinesas utilizaram como matéria-prima principalmente cinzas de carvão e minerais como serpentino (LI et al., 2009; UKWATTAGE et al., 2015; UKWATTAGE; RANJITH; WANG, 2013). A china também lidera o *ranking* de emissões de CO₂, sendo responsável por 28% das emissões globais de CO₂ (JINDAO CHEN, LIYIN SHEN, XIANGNAN SONG, QIAN SHI, 2017). Desta forma o desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ é fundamental para reduzir os impactos ambientais causados pelas emissões de CO₂ neste país (VIEBAHN; VALLENTIN; HÖLLER, 2015).

O Brasil apresenta 4 publicações sobre carbonatação mineral entre 2002 e 2021, sendo que três são de pesquisadores do LC₃ (FEG/UNESP). Embora esse número seja baixo em relação aos países desenvolvidos, o Brasil é o único país da América do Sul a publicar trabalhos na área de carbonatação mineral.

O potencial de carbonatação mineral direta das rochas de serpentinito brasileiras foi avaliado por Sauerbronn et al. (2017). De acordo com os autores as amostras avaliadas apresentam elevados teores de magnésio e um potencial para o uso em processos de carbonatação mineral. Estudos na etapa de dissolução ácida, também denominada de lixiviação,

de minerais Brasileiros foram apresentados por ARCE et al. (2017a) e (2017b). De acordo com Arce et al. (2017a) os minerais Brasileiros estudados apresentam potencial para serem utilizados nos processos de carbonatação mineral. Entretanto a eficiência da extração de Mg e Fe na etapa de lixiviação está diretamente relacionada com as propriedades físico-químicas e características mineralógicas da rocha. Desta forma mais pesquisa sobre carbonatação mineral no Brasil devem ser desenvolvidas. Uma revisão sobre a evolução das pesquisas de carbonatação mineral para captura de carbono foi apresentada por (GALINA; ARCE; ÁVILA, 2019). Os autores concluíram que na carbonatação *ex-situ* de várias etapas, a lixiviação da matéria-prima apresenta os custos mais elevados. Assim, deve haver mais estudos visando a otimização dessa etapa.

2.3.1 Análise dos dez artigos mais citados sobre carbonatação mineral

A análise dos 10 artigos mais citados teve como objetivo identificar os trabalhos mais significativos sobre carbonatação mineral. O ranking geral dos 10 artigos mais citados sobre carbonatação mineral são apresentados no Quadro 1.

Dentre os dez artigos mais citados, pode-se notar a presença de obras classificadas em quatro grupos distintos que apresentam diferentes tipos de contribuições: carbonatação mineral de escoria de aço, cinzas volantes de carvão, revisão da literatura e carbonatação mineral direta e indireta de minerais.

Quadro 1- Artigos mais citados sobre carbonatação mineral no período de 2002 a 2020

Título	Autores/Ano	Periódico	Número de citações
Mineral CO ₂ sequestration by steel slag carbonation	Huijgen; Witkamp e Comans (2005)	Environmental Science and Technology	448
Mineral carbonation of CO ₂	Oelkers; Gislason e Matter (2008)	Elements	343
Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation	Matter e Kelemen (2009)	Nature Geoscience	177
Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation	Béarat et al. (2006)	Environmental Science and Technology	160
Mineral sequestration of CO ₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash	Montes-hernandez et al. (2009)	Journal of Hazardous Materials	153
Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids	Teir et al. (2007c)	International Journal of Mineral Processing	134
Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production	Teir et al. (2007d)	Energy	130
Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, <i>in-situ</i> CO ₂ capture and storage	Kelemen et al. (2011)	Annual Review of Earth and Planetary Sciences	122
A review of mineral carbonation technologies to sequester CO ₂	Sanna et al. (2014a)	Chemical Society Reviews	110
Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Process mineralogy of feed and products	O'connor et al. (2002)	Minerals and Metallurgical Processing	104

Fonte: Autoria própria

O artigo “Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation” foi citado 448 vezes, sendo o trabalho com mais citações. Huijgen; Witkamp and Comans (2005) apresentam uma pesquisa sobre carbonatação mineral para o sequestro de CO₂ utilizando como matéria prima a escória de aço. Para os autores a escória de aço é uma matéria prima barata e está disponível perto de grandes fontes de emissão de CO₂, sendo uma alternativa viável para sequestrar CO₂. A escória de aço foi carbonatada em suspensões aquosas, tendo como variáveis o tamanho de partícula, temperatura, pressão de CO₂ e temperatura de processo. Os autores obtiveram um grau de carbonatação de 74% em 30 min de reação, 19 bar de pressão de CO₂, temperatura de 100 °C e tamanho de partícula menor que 38 µm. Os resultados mostraram que o tamanho da partícula e a temperatura de reação são os fatores que mais influenciam na carbonatação.

Teir et al. (2007c) também apresentaram um estudo sobre a carbonatação mineral de escória de aço. Os autores investigaram a extração de cálcio de escórias de aço e ferro utilizando ácido acético. De acordo com os autores, escórias de ferro e aço são potenciais matérias-primas para carbonatação devido ao alto teor de silicatos de cálcio. A extração do cálcio é uma etapa fundamental para tornar o processo de carbonatação economicamente viável. Após a extração carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato de cálcio precipitado (PCC) são formados com injeção de CO₂ na solução aquosa. Os resultados mostraram que as escórias de ferro e aço se dissolveram rapidamente em ácido acético e que extração de cálcio é exotérmica e viável a temperaturas inferiores a 156° C, enquanto a precipitação de carbonato de cálcio é endotérmica e viável a temperaturas acima de 45 °C. Os autores concluem que são necessários métodos de separação adicionais para remover ferro, alumínio e magnésio da solução aquosa, pois esses elementos podem prejudicar o processo de carbonatação.

Montes-hernandez et al. (2009) estudaram a carbonatação aquosa de cinzas volantes provenientes da combustão do carvão. O material utilizado contém 4,1% em peso de cal (CaO) e em 2 h de reação a 30 °C 82% foi convertido em CaCO₃. Os autores concluíram que 1 t de cinza volante pode sequestrar até 26 kg de CO₂, ou seja, 38,18 t de cinzas volantes por tonelada de CO₂ sequestradas. Apesar de apresentar um potencial de carbonatação inferior a outras fontes de matéria prima como a escória de aço e minerais silicatos, a produção média anual de cinzas de carvão é muito superior, o que torna viável a utilização desse resíduo para sequestrar CO₂ em fontes pontuais. Para os autores a principal vantagem do método apresentado é que o processo ocorre em baixa temperatura (30°C) e pressão moderada, o que reduz os custos do processo, tornando viável a aplicação em escala industrial. Esta pesquisa é considerada

referência para outras pesquisas sobre carbonatação mineral utilizando cinzas volantes, sendo citada por 153 trabalhos.

Oelkers; Gislason and Matter (2008) apresentaram uma visão geral sobre carbonatação mineral *in-situ* e *ex-situ* no trabalho intitulado “Mineral carbonation of CO₂”, sendo citado 343 vezes. De acordo com os autores a formação de carbonatos como calcita, dolomita e Magnesita é o mecanismo de armazenamento de CO₂ mais estável a longo prazo. Contudo, um dos principais desafios da carbonatação mineral é obter os cátions Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺ para reagir com o CO₂ e formar o carbonato. Para os autores os principais desafios da carbonatação mineral *ex-situ* são: (a) grande quantidade de matéria prima necessária para extrair os cátions necessários para a carbonatação, (b) a velocidade da reação de dissolução dos minerais e (c) o custo de energia no processo. De acordo com os autores, os custos do processo de carbonatação mineral *ex-situ* envolvem o transporte da matéria prima, moagem, solubilidade da matéria prima, entre outros. Desta forma, dependendo do grau de carbonatação da matéria prima, a carbonatação mineral *ex-situ* torna-se inviável economicamente. Ainda de acordo com Oelkers; Gislason and Matter (2008) na carbonatação mineral *in-situ* o CO₂ é injetado diretamente nas formações rochosas, eliminando a necessidade de transporte e uso de reagentes. Entretanto, é necessário desenvolver técnicas de monitoramento para garantir que o CO₂ injetado foi realmente carbonatado sem risco de vazamento.

O CO₂ fluido ou gasoso pode ser injetado na crosta da Terra e armazenado como minerais de carbonato por meio de reações químicas com íons de cálcio e magnésio presentes em minerais de silicato. Este processo armazena CO₂ de forma segura e permanente, mas sua viabilidade depende da taxa das reações (MATTER; KELEMEN, 2009).

Uma revisão sobre carbonatação mineral *in-situ* foi realizada por Matter and Kelemen (2009). Os autores apresentaram os mecanismos de armazenamento de CO₂, uma visão dos reservatórios de armazenamento, as taxas de carbonatação mineral em basalto e os principais desafios para aumentar a carbonatação mineral *in-situ*. De acordo com os autores minerais de silicato como a olivina e serpentina tem o maior potencial para armazenar CO₂ em forma de carbonato porque apresentam alta proporção molar de Mg e Ca, aumentando o potencial de carbonatação.

Kelemen et al. (2011) apresentaram uma revisão da literatura sobre os mecanismos de carbonatação mineral *in-situ* e descrevem as oportunidades para pesquisas futuras sobre o assunto. Os autores concluem que a carbonatação *in-situ* é um método teoricamente viável para

o armazenamento de CO₂. Entretanto, mais estudos de campo em sistemas naturais em escala piloto devem ser realizados.

Sanna et al. (2014a) apresentaram uma revisão sobre as tecnologias de carbonatação mineral e os custos relacionados com cada rota de sequestro de CO₂. Para os autores nas próximas décadas a carbonatação mineral poder ser uma importante ferramenta para reduzir as emissões de CO₂. Entretanto, os custos da carbonatação mineral são muito altos e para se seja viável a sua implantação em sistemas existentes desafios como o consumo de energia e as taxas lentas de reação precisam ser superados.

Na lista dos 10 artigos mais citados 4 utilizaram minerais como matéria prima para a carbonatação. O'Connor et al. (2002) investigou o processo aquoso de carbonatação mineral direta em minerais como olivina e serpentina, com o objetivo de precipitar carbonato de magnésio (MgCO₃). Os testes foram realizados com CO₂ supercrítico, com pressão de 115-185 atm, temperatura de 155-185 °C e solução de bicarbonato de sódio e cloreto de sódio. Os resultados mostram que 78% do mineral foi convertido em carbonato em 30 min de reação. Os autores concluem que pesquisas futuras devem investigar a opção de pré-tratamento e o uso de reagentes alternativos em diferentes minerais, visando o ganho econômico do processo de carbonatação. Béarat et al. (2006) apresenta um estudo sobre o sequestro de CO₂ pela carbonatação mineral de Olivina. De acordo com os autores uma camada de passivação rica em sílica cobre os grãos da matéria prima o que dificulta a formação do carbonato, aumentando o custo do processo.

O processo de carbonatação *ex-situ* indireto é um processo lento e para ser um método viável de armazenamento CO₂ em larga escala precisa ser acelerado. Os processos mais eficientes sugeridos para a carbonatação envolvem dissolução de silicatos em meio líquido e precipitação de magnésio ou cálcio como carbonatos ou hidróxidos para posterior carbonatação (TEIR et al., 2007c). Um estudo experimental da dissolução de serpentinito para posterior carbonatação foi apresentado por Teir et al. (2007c) com o objetivo encontrar um solvente adequado para a extração de magnésio de serpentinitos. Os autores utilizam soluções de ácidos, bases e sais de amônio para extrair Mg da matéria prima.

2.4 LACUNAS NA LITERATURA SOBRE CARBONATAÇÃO MINERAL

Artigos publicados nos cinco anos apresentam aspectos técnicos que precisam ser respondidos para viabilizar a implantação da tecnologia de carbonatação mineral nos próximos

anos. Os materiais mais estudados foram os resíduos da mineração, cinzas volantes de carvão e escória de aço. Neste cenário, as principais linhas para pesquisas futuras para estes materiais são apresentadas no Quadro 2.

Quando se considera minerais como as rochas de serpentinito e os resíduos da mineração, a principal linha para pesquisas futuras é a redução do consumo de ácido na etapa de lixiviação e a otimização da quantidade de CO₂ que pode ser capturada por tonelada de material requerido, tornando o processo mais econômico (ARCE et al., 2017a, 2017b, KEMACHE et al., 2016, 2017; LAVIKKO; EKLUND, 2016; PASQUIER et al., 2016; SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016; SANNA; STEEL; MAROTO-VALER, 2017; ZHAO et al., 2015).

Zhao et al. (2015) estudaram a preparação de hidróxido de magnésio pela lixiviação de serpentinito. Os autores utilizam ácido sulfúrico com concentração 4 M e extraíram cerca de 86% de Mg na etapa de lixiviação em 30 min de reação. Para os autores métodos para reduzir o consumo de ácido na etapa de lixiviação tornando o processo mais limpo e econômico é fundamental para que o processo de carbonatação possa ser implementado em escala industrial.

Quadro 2- Linhas de pesquisas futuras sobre carbonatação mineral

Material	Pesquisas futuras	Autor
Minerais e Resíduos da mineração	Reduzir os custos gerais do processo pela redução do consumo de energia e produtos químicos nas etapas do processo.	(ARCE ET AL., 2017A; KEMACHE ET AL., 2016; LAVIKKO; EKLUND, 2016; PASQUIER ET AL., 2016; SANNA; GAUBERT; MAROTO-VALER, 2016; SANNA; STEEL; MAROTO-VALER, 2017; ZHAO ET AL., 2015)
Cinzas volantes de carvão	Melhorar a eficiência da captura de CO ₂ e minimizar o consumo de energia no processo e produzir carbonatos de alta pureza.	(HAN; IM; WEE, 2015; HOSSEINI et al., 2016; UKWATTAGE et al., 2015)
Escória de aço	Aumentar a eficiência de extração de cálcio, da carbonatação e empregar métodos para recuperar os solventes utilizados no processo, visando a redução dos custos.	(LEE et al., 2016a; TEIR et al., 2016; UKWATTAGE; RANJITH; LI, 2017)

Fonte: Autoria própria

Para Sanna; Gaubert; Maroto-valer (2016) uma das técnicas de carbonatação mineral mais promissoras para armazenar CO₂ de forma permanente é o processo de ajuste de pH. No entanto, o principal desafio desse processo está relacionado ao consumo de energia para

recuperar os reagentes químicos utilizados no processo. De acordo com os autores o processo de recuperação dos reagentes utilizados pelo método de evaporação requer 4465 kWh para sequestrar 1 t de CO₂.

Sanna; steel; maroto-valer (2017) investigaram o uso de NaHSO₄ (sulfato de sódio) no processo de lixiviação de serpentinito para a extração de Mg e o uso de NaOH no processo de carbonatação. A vantagem do uso do sulfato de sódio é que este pode ser separado via precipitação na etapa de reciclagem. Os resultados mostram que a capacidade de sequestro foi de 223,6 g de CO₂/kg de serpentina. O resultado indica que o processo investigado pode ser empregado para converter o CO₂ em carbonatos estáveis. No entanto, para que possa ser efetivamente implantado para o sequestro de CO₂ em escala industrial, avaliações técnicas e de ciclo de vida precisam ser investigados.

Lavikko; eklund (2016) estudaram como as características de rochas serpentinito podem influenciar na carbonatação. Objetivo principal da pesquisa é encontrar matérias-primas adequadas para tornar o processo de carbonatação mineral economicamente rentável. Os resultados indicam que a estrutura mineralógica, a rocha-mãe e o processo de transformação da rocha influenciam no processo de carbonatação mineral. Os autores sugerem que para melhorar o processo de carbonatação é necessário um conhecimento mineralógico das rochas de serpentinito utilizada e como suas características influenciam no processo.

Nessa linha de pesquisa, Arce et al. (2017b) investigaram o comportamento de diferentes tipos de rochas de serpentinito brasileiras para seu uso no processo de carbonatação mineral. Os resultados indicam que as propriedades físico-químicas do material, como composição mineral, estrutura cristalina, porosidade e a área superficial específica BET (S_{BET}) influenciam na eficiência da extração de Mg e Fe na etapa de lixiviação. Os autores sugeriram que em trabalhos futuros a reatividade de outras rochas de silicato deve ser investigada, a fim de se obter mais dados que possam viabilizar o processo de carbonatação mineral.

Pasquier et al. (2016) apresentaram uma análise energética e econômica de um processo de carbonatação mineral de uma planta industrial. Os resultados demonstraram que uma planta com capacidade de processar 200 t/h de rochas e utilizando biomassa para gerar calor teria capacidade de sequestrar 387 mil toneladas de CO₂ por ano. O custo global do processo foi estimado em \$ 144 por tonelada de CO₂. Com base nos rendimentos gerados pela venda de subprodutos e pelo imposto sobre créditos de carbono, uma receita de \$ 644 por tonelada de CO₂ poderá ser gerada, proporcionando um equilíbrio lucrativo. Porém mais estudos devem ser realizados para avaliar a dependência econômica em relação ao mercado de carbonato de

magnésio. A capacidade do mercado deve ser desenvolvida e a venda de subprodutos de resíduos alcalinos, como carbonatos de cálcio precipitados devem ser priorizadas em novas linhas de pesquisa.

Kemache et al. (2016) estudaram o processo de carbonatação mineral aquosa de serpentinito em escala piloto, o efeito de recirculação do líquido sobre a dissolução de CO₂ e a precipitação de carbonatos. Uma escala piloto foi implementada em uma fábrica de cimento, e o gás de combustão do cimento foi utilizado diretamente sem qualquer pré-tratamento ou separação. Parâmetros, como a pressão do gás e a fonte de silicatos de Mg, foram variados durante o processo. Os resultados confirmaram a viabilidade técnica de uma reação de carbonatação mineral em escala piloto. Porém, pesquisas futuras devem investigar métodos de otimização da lixiviação e precipitação de Mg usando recirculação da fase líquida. Os resultados apresentados neste artigo abrem novas vias de pesquisa para desenvolver as ferramentas necessárias para a redução de GEE. Os autores concluíram que a carbonatação mineral para o sequestro de CO₂ é tecnicamente viável em grande escala e pode ser considerado como uma solução para reduzir GEE. Entretanto, para melhorar a eficiência do processo, é essencial otimizar dois parâmetros fundamentais: o tratamento térmico para melhorar a dissolução de silicatos de Mg e a precipitação de carbonato.

A carbonatação mineral pode ser usada para o sequestro de bilhões de toneladas de CO₂ todo ano. No entanto, apesar da evolução das pesquisas sobre carbonatação mineral, vários desafios ainda precisam ser superados para viabilizar a implantação dessa tecnologia. A taxa lenta de reações, necessidade de grandes quantidades de matéria-prima, o alto custo geral de sequestro de CO₂ e a redução dos requisitos de energia para acelerar a reação de carbonatação, ainda são questões que precisam ser investigadas em pesquisas futuras sobre carbonatação mineral *ex-situ* (YADAV; MEHRA, 2021).

Os trabalhos analisados apontam que o processo de carbonatação aquosa utilizando resíduos de mineração como matéria-prima para carbonatação é uma linha promissora para pesquisa (DRI; SANNA; MAROTO-VALER, 2013; HEMMATI et al., 2014b, 2014a; SANNA et al., 2013; TEIR et al., 2007b).

De acordo com Hemmati et al. (2014a) a conversão do CO₂ em carbonatos em fase aquosa com ajuste de pH entre as etapas de dissolução e carbonatação apresenta como principais vantagens o menor consumo de energia, pois as reações podem ocorrer em temperaturas mais baixas e a produção de produtos com alta pureza (99%).

Para Azdarpour et al. (2015) o consumo de grandes quantidades de produtos químicos no processo de ajuste de pH é o principal obstáculo para a implementação da tecnologia em escala industrial, sendo necessário considerar a recuperação dos produtos químicos utilizados.

Para Lacinska et al. (2016), Lavikko; Eklund (2016) and Yuen; Sharratt; Jie (2016) a composição mineralógica, a estrutura cristalina e química da rocha pode influenciar na eficiência da extração dos metais para carbonatação e nos custos do processo.

2.5 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

O planejamento de experimentos ou “*design*” de experimentos (DOE) é um método estatístico utilizado para identificar os fatores significativos de um processo e quais ajustes devem ser realizados para otimizar o desempenho desse processo (MONTGOMERY; RUNGER, 2002). Além de identificar os fatores significativos de um processo, o DOE permite também determinar qual o impacto dos fatores na variável resposta e suas interações (MOUSAVI; TAMIJI; KHOSHAYAND, 2018). Os fatores de um DOE são analisados em diferentes níveis, identificados normalmente por -1, 0 e +1, e podem ser qualitativos ou quantitativos (LEARDI, 2009).

Uma ferramenta do DOE amplamente utilizada na criação de novos produtos e processos ou na melhoria de processos já existentes é a metodologia de superfície de resposta (MSR) (EREN ŞENARAS, 2019). A MSR fornece informações completas sobre um processo com um número mínimo de experimentos, sendo reconhecida como uma técnica eficiente para otimização de respostas específicas que sofrem influência de variáveis (MUMTAZ et al., 2017).

No contexto da MSR a variável resposta de interesse (y) está relacionada aos fatores (x_i) de um processo e pode ser expresso matematicamente como (MUMTAZ et al., 2017):

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + e \quad [1]$$

sendo, y é a resposta dependente dos fatores x_i independentes e o erro experimental, que inclui as variações da resposta que não são explicadas pelos fatores analisados.

Os problemas de superfície de resposta podem ser modelados seguindo a estratégia do delineamento composto central rotacional (DCCR) ou planejamento Box-Behnken (DBB). O DCCR é caracterizado por um planejamento fatorial completo com dois níveis (2^k), pontos axiais e centrais (WAGNER; MOUNT; GILES, 2014). Para a validação do DCCR se as

respostas experimentais forem iguais ao valor predito para o mesmo ponto, o modelo é validado, caso contrário ensaios complementares são necessários para estabelecer um modelo de segundo grau (DA SILVA et al., 2019).

IRFAN et al. (2020) aplicou o DBB para otimizar o rendimento do processo de dissolução ácida para extração de cálcio de uma amostra de pó de cimento e avaliou a eficiência de carbonatação utilizando um DCCR. A otimização da lixiviação de cálcio é altamente importante, pois é uma etapa de reação limitante no processo de carbonatação e que também influencia na eficiência da carbonatação (IRFAN et al., 2020). Os resultados apresentados pelos autores também demonstraram que o rendimento da dissolução foi significativamente afetado pelos fatores concentração do ácido (HNO_3), temperatura da reação e proporção de amostra. Na etapa de carbonatação, ambos os fatores (temperatura e vazão de CO_2) afetaram a eficiência da carbonatação, com a temperatura se mostrando mais significativa que o quociente de vazão do CO_2 (IRFAN et al., 2020).

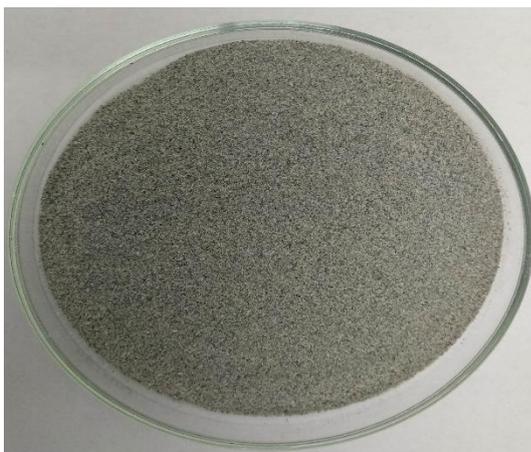
O desempenho da otimização da metodologia de superfície de resposta está relacionada a capacidade de definir qual modelo de projeto experimental consegue explicar melhor o sistema a ser otimizado (NGAN et al., 2014). No trabalho apresentado por Ngan et al. (2014) o DCCR e o projeto DBB foram comparados para identificar qual método foi capaz de prever um valor mais preciso para a resposta real. Os resultados mostraram que o uso do DCCR prediz respostas mais próximas dos valores reais em comparação com o projeto DBB. Os resultados experimentais se ajustaram bem ao modelo polinomial linear. Ambos os modelos sugeriram o mesmo modelo polinomial em todas as circunstâncias, indicando a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados obtidos. A dependência linear de cada variável de composição tem efeito significativo ($P < 0,05$) em respostas específicas, o que reflete que todas as variáveis são importantes no processo de otimização (NGAN et al., 2014).

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada nesta pesquisa foi uma amostra de rocha do tipo serpentinito. O material foi retirado do processo de beneficiamento de minério sendo considerado como um rejeito de mineração. A amostra foi fornecida pela empresa SAMA Mineração e extraída da mina de Cana Brava, localizada na cidade de Minaçu no estado de Goiás. A amostra foi recebida triturada em uma faixa granulométrica aberta. Para este estudo, a matéria prima *in natura* foi denominada por SERP, sendo previamente selecionada por meio de duas peneiras consecutivas padrão ASTM 60 e 70 (250-212 μm), obtendo-se uma granulometria média de 231 μm (passagem na peneira de 250 μm e retinas na peneira de 212 μm). Na Figura 3 apresenta-se uma amostra SERP utilizada nesta pesquisa.

Figura 3 - Amostra SERP preparado na granulometria média de 231 μm



Fonte: Autoria Própria

3.2 MATERIAS DE CONSUMO

Nos ensaios de dissolução ácida e extração dos metais (Mg, Ca e Fe) das amostras SERP foram utilizados:

1. Ácido clorídrico (HCl) 37% m/m;
2. Água tratada e deionizada obtida no Laboratório de Química UNESP/FEG;
3. Papel filtro quantitativo para laboratório.

Para os ensaios de purificação das soluções obtidas no processo de dissolução ácida e precipitação dos carbonatos na etapa de carbonatação utilizaram-se:

1. Hidróxido de sódio (NaOH) P.A
2. Papel filtro quantitativo para laboratório.

Para a precipitação dos carbonatos na etapa de carbonatação utilizou-se:

1. Hidróxido de sódio (NaOH)
2. Dióxido de Carbono (CO₂) liquefeito sob alta pressão;
3. Nitrogênio comprimido sob alta pressão;
4. Papel filtro quantitativo para laboratório.

É importante destacar que as concentrações dos elementos Mg, Ca e Fe são determinadas em todas as etapas do processo de carbonatação mineral. As concentrações de cátions multivalentes como Ca²⁺ e Mg²⁺ na água determinam a dureza da água. Esses minerais podem estar dissolvidos na forma de carbonatos, como CaCO₃ e MgCO₃, respectivamente (DEY et al., 2013). Desta forma, tanto para o preparo de soluções quanto para lavagem de vidrarias, é fundamental utilizar no processo uma água com baixa concentração desses elementos a fim de garantir a confiabilidade dos resultados.

Nos ensaios experimentais foi utilizado água deionizada fornecida pelo Laboratório de Polímeros e Compósitos do departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP. Análises de absorção atômica (AA) foram realizadas em amostras de água deionizada e água da rede com o objetivo de quantificar as concentrações de Mg, Fe e Ca presente nelas.

As concentrações de Mg, Ca e Fe presentes nas amostras de água avaliadas são apresentadas na tabela 2. Observa-se que a quantidade de Ca presente na água é superior ao de Mg e Fe tanto na amostra de água da rede quanto na água deionizada. Entretanto, as concentrações de ambos os minerais na água deionizada são baixas e não interferem no processo de carbonatação mineral.

Tabela 2 - Concentração (ppm) de Mg, Ca e Fe nas amostras de água avaliadas

Elemento	Água Rede	Água deionizada
Mg	0,06	0,04
Ca	13,23	0,38
Fe	< 0,05	< 0,05

Fonte: Autoria própria

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Na caracterização da matéria prima e produtos obtidos nas etapas de dissolução, purificação e carbonatação diversos equipamentos foram aplicados, os quais são descritos na sequência.

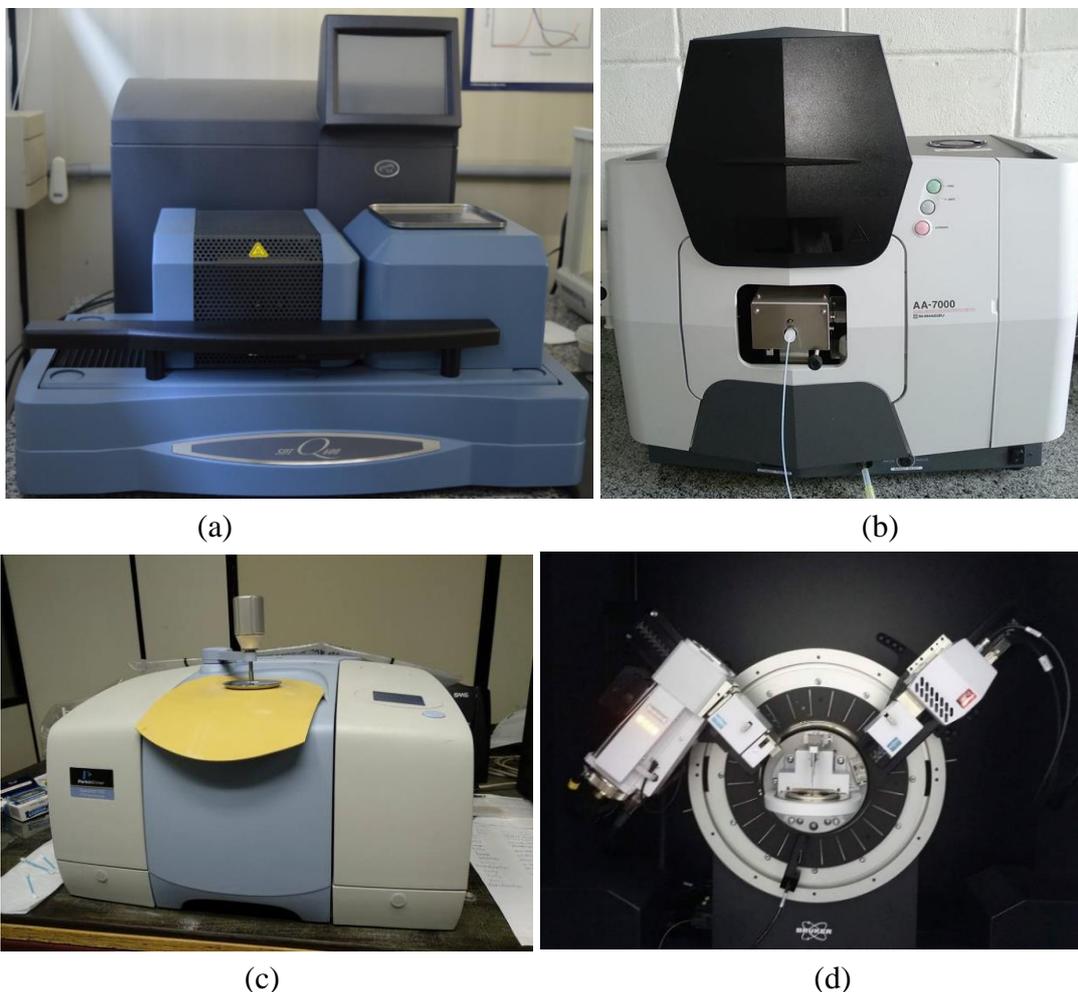
Termogravimetria (TGA/DTA/DSC): na caracterização térmica foi utilizado um sistema simultâneo da TA Instruments - SDT TGA-DSC Q600 disponível no Laboratório de Combustíveis e Captura de Carbono (LC₃) do Departamento de Energia (Figura 4a). Utilizou-se um cadinho de alumina por suportar altas temperaturas. Os testes foram realizados em atmosfera inerte (N₂) com uma vazão de 100 mL min⁻¹. O teste foi realizado utilizando (10±0,5) mg de amostra do precipitado obtido da carbonatação. A programação do equipamento foi ajustada com razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 1000 °C.

Difração de raios-X (DRX): Utilizou-se um difratômetro de raios-X (DRX) D8 ADVANCE ECO da marca Bruker do Departamento de Materiais e Tecnologia da FEG/UNESP (Figura 4d). As condições de operação foram: extensão (θ - 2θ): 10° a 110°, 0,015 °/min, anodo de cobre, comprimento de onda de 1 Å. A potência aplicada foi 40 kV 25 mA. A amostra foi analisada em um sistema rotacional de 15 rpm com tempo de contagem de 0,35s. Os dados de difração de raios-x foram analisados pelo *software* SearchMatch

Espectrometria de absorção atômica (AA): As concentrações dos metais de interesse (Mg, Ca e Fe) presentes na solução final do processo de dissolução (SFD) foram determinadas pelas análises de absorção atômica. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica da Shimadzu AA-7000 (Figura 4b) disponível no Laboratório de caracterização de materiais do Departamento de Materiais e Tecnologia (FEG/UNESP). Foram utilizadas soluções padrão de Magnésio, Cálcio e Ferro diluídas nas proporções de 5, 10 e 20 ppm para a montagem da curva de calibração do equipamento. As SFD foram diluídas em solução de HNO₃ 3% para determinar as concentrações de Mg, Ca e Fe.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR): A espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) foi realizada nos produtos obtidos da reação de carbonatação. Utilizou-se o analisador Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR/ATR disponível no Laboratório de Plasma do Departamento de Física e química da FEG/UNESP (Figura 4c). A análise de FTIR gera espectros de absorção e transmissão do material. O padrão de absorção gerado permite identificar de forma qualitativa os grupos funcionais e as ligações químicas presentes no material.

Figura 4 - Equipamentos utilizados para caracterização: (a) sistema simultâneo de análise térmica disponível; (b) espectrofotômetro de absorção atômica; (c) espectroscópio de infravermelho e (d) difratômetro de raios-x (DRX)



Fonte: Autoria Própria

Fluorescência de raios X (FRX): os teores de magnésio (Mg), cálcio (Ca) e ferro (Fe) da amostra SERP foram determinados por FRX realizada pela Central Analítica (CAQI) do Instituto de Química da USP/EESC em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF). A fonte de Raios-X é composta por um ânodo de Rh (Ródio) e utilizou-se um fluxo de He (gasoso) entre o suporte da amostra e o detector a fim de se melhorar a sensibilidade na detecção dos elementos químicos. O tempo total gasto na realização da análise de uma amostra foi de 840 segundos (14 min).

3.4 BANCADA EXPERIMENTAL

3.4.1 Equipamentos utilizados nos ensaios de carbonatação mineral

No desenvolvimento da pesquisa de carbonatação mineral foram também utilizados os seguintes equipamentos:

1. Agitador magnético com aquecimento e controle digital de temperatura com termômetro encapsulado, da marca Marconi (modelo 1085/1);
2. Transmissor Analítico de pH e temperatura da Mettler Toledo modelo M200;
3. Controlador de vazão mássica da Brooks 4800 Series.

3.4.2 Montagem da bancada experimental para a carbonatação mineral

A bancada experimental para a obtenção de carbonatos foi montada considerando as três etapas do processo, denominadas por (1) dissolução ácida, (2) purificação e (3) carbonatação, sendo que a etapa de carbonatação foi realizada em condições atmosféricas e em ambiente de alta pressão. Na Figura 5 apresenta-se as imagens referentes a montagem das bancadas experimentais utilizadas para os ensaios para as três etapas do processo, sendo que cada uma destas etapas é descrita em detalhes na sequência.

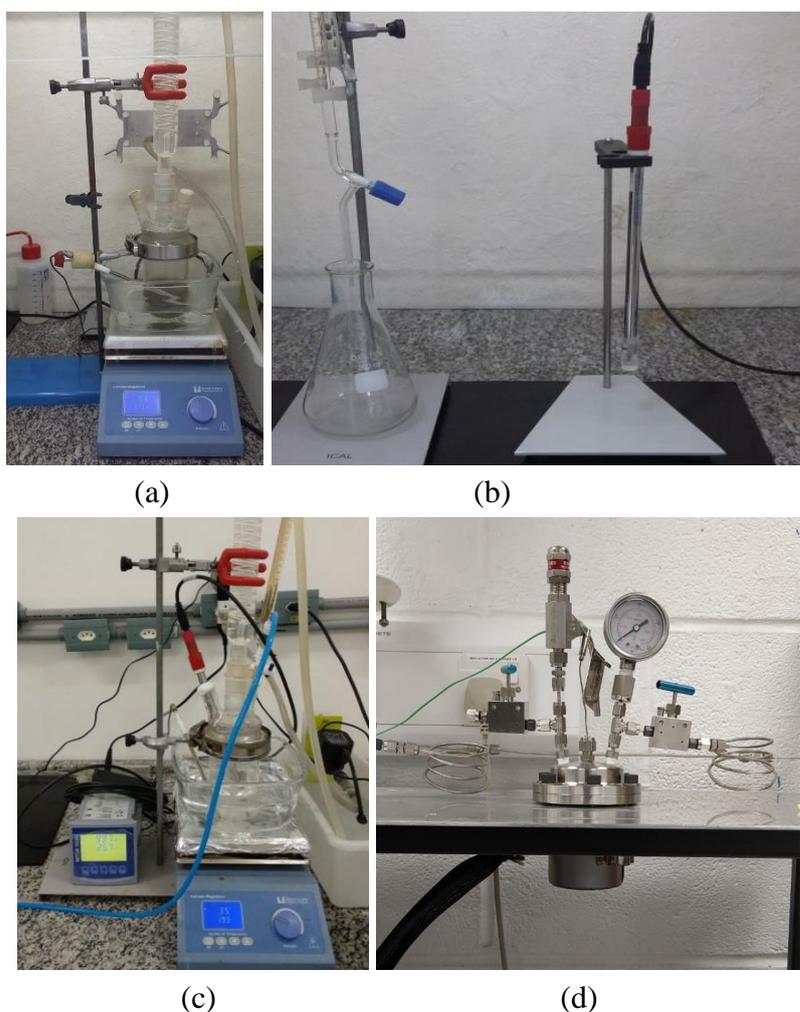
Etapa de dissolução ácida: Como pode ser observado na Figura 5a utilizou-se um reator de vidro borosilicato de 250 mL, equipado com um condensador de vidro do tipo serpentina com 300 mm de comprimento, a fim de evitar perdas por evaporação do HCl. Para agitação e aquecimento da solução dentro do reator utilizou-se um agitador magnético com aquecimento e controle digital de temperatura, com termômetro encapsulado e uma barra magnética para agitação com 250 mm de comprimento.

Etapa de purificação: Como apreciado na Figura 5b, foram utilizados um frasco erlenmeyer de 250 mL e um agitador magnético a fim de se manter uma agitação constante. Uma bureta de 50 mL foi utilizada para adicionar a base (NaOH) por gotejamento. O controle do pH da solução foi realizado com um transmissor analítico de pH e temperatura.

Etapa de carbonatação: Estes ensaios se realizaram em ambiente de pressão atmosférica (1 atm) (Figura 5c), para isto montou-se um sistema relacional composto por um reator de vidro borosilicato de 250 mL, agitador magnético com aquecimento, controle digital de temperatura

e termômetro encapsulado, barra magnética para agitação com 250 mm de comprimento, um condensador de vidro do tipo serpentina com 300 mm de comprimento. O controle do pH da solução foi realizado por meio de um Transmissor Analítico de pH e temperatura. Os ensaios de carbonatação mineral em condições de alta pressão (Figura 5d) foram realizados no *Research Centre for Carbon Solutions* (RCCS) da Heriot-watt university. Utilizou-se um reator de alta pressão e alta temperatura (HTHP) revestido com politetrafluoroetileno (PTFE). O pH da solução foi ajustado antes de fechar o sistema e o controle da temperatura foi realizado utilizando uma jaqueta de aquecimento.

Figura 5 - Bancada experimental para os ensaios aplicados no processo carbonatação mineral desenvolvidos em três etapas: (a) bancada para os ensaios de dissolução ácida; (b) bancada experimental para os ensaios de purificação e (c) bancada para os ensaios de carbonatação em condições atmosféricas; (d) bancada para os ensaios de carbonatação em condições de alta pressão

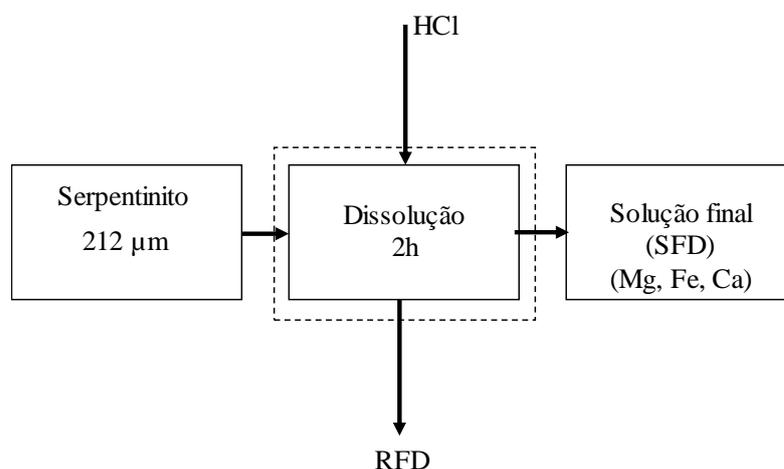


Fonte: Autoria Própria

3.4.3 Etapa 1: dissolução ácida - obtenção da solução SFD

O fluxograma simplificado do processo de dissolução ácida da amostra de serpentinito é ilustrado na Figura 6. Os experimentos de dissolução ácida foram realizados em condições estequiométricas, com uma proporção molar 1:4 de amostra: HCl. Após a montagem do sistema reacional, o volume de 100 mL de ácido clorídrico (HCl) foram introduzidos no reator de vidro e aquecido sob agitação. A temperatura de aquecimento e a concentração do HCl (C_{HCl}) em cada experimento foram determinados de acordo com o planejamento experimental (vide item 3.5).

Figura 6 - Fluxograma simplificado do processo de dissolução ácida do serpentinito



Fonte: Autoria própria

Após a estabilização da temperatura determinada para o experimento, 3,90 g de amostra foram inseridas no reator, mantendo-se sob aquecimento e rotação por 2 h. Uma vez finalizada a reação, o sistema foi desligado e a solução foi filtrada em um sistema a vácuo, a fim de separar o resíduo (RFD) da solução final (SFD). A determinação das concentrações de Mg, Fe e Ca foi realizada em ensaios de absorção atômica (AA), sendo que a SFD foi diluída em 50 mL de ácido nítrico 3% (HNO_3).

Após a determinação das concentrações de Mg, Fe e Ca nas soluções obtidas no processo de dissolução, a eficiência da extração de cada elemento foi determinada pela equação [3].

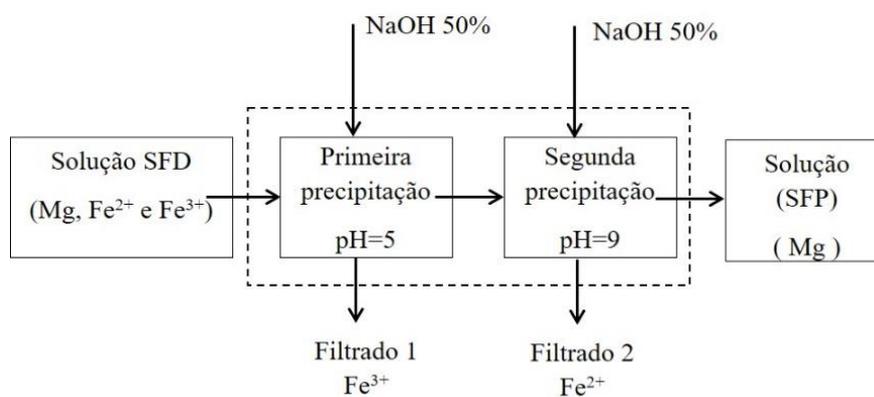
$$EXi\% = \left[\frac{C_{is}}{C_{iserp}} \right] \times 100 \quad [3]$$

sendo EXi% a fração de Mg, Fe e Ca extraída do material, Cis a concentração de Mg, Fe e Ca na SFD e Ciserp a concentração de Mg, Fe e Ca na amostra de serpentinito, determinado nos ensaios de Fluorescência de raios X (FRX).

3.4.4 Etapa 2: purificação - obtenção da solução SFP

O fluxograma simplificado do processo de purificação está ilustrado na Figura 7. Para que a reação de sequestro de CO₂ possa ocorrer e gerar produtos com alta pureza é necessário, primeiramente, purificar as soluções obtidas no processo de dissolução para retirar Fe²⁺, Fe³⁺ e impurezas presentes na amostra.

Figura 7 - Fluxograma simplificado do processo de purificação da solução SFD



Fonte: Autoria própria

No processo de purificação utilizou-se solução de hidróxido de sódio (NaOH) numa concentração de 50% m/m para ajustar o pH da SFD. O ajuste de pH foi realizado em duas etapas por precipitação seletiva. Solução de NaOH foi gotejada na SFD para elevar o pH até 5 e precipitar principalmente Fe³⁺. Uma vez atingido o pH a solução foi filtrada (Filtrado 1) para a retirada de possíveis sólidos formados. Após a filtração, o pH da solução foi novamente ajustado até o pH 9 para precipitar principalmente Fe²⁺. Na sequência, a solução foi filtrada novamente (Filtrado 2) para a retirada dos possíveis sólidos suspensos formados e obtenção da solução final da purificação (SFP).

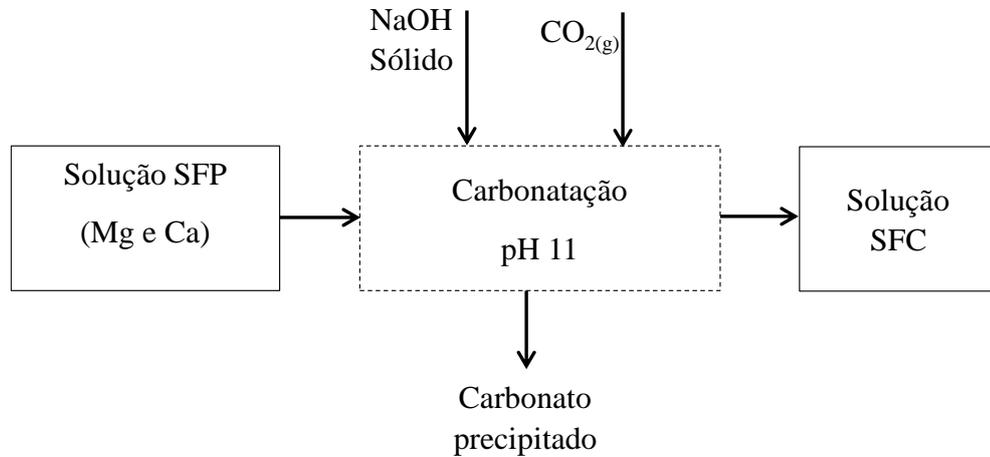
3.4.5 Etapa 3: Carbonatação - obtenção dos carbonatos e solução SFC

O fluxograma simplificado do processo de carbonatação é ilustrado na Figura 8. A precipitação de carbonatos estáveis mostrou-se eficiente quando a temperatura do processo está entre 70 e 100 °C (ARCE et al., 2018; ZHANG et al., 2012a). Desta forma, a reação de carbonatação foi estudada na temperatura de 90 °C em pressão atmosférica e em ambiente com alta pressão, com o intuito de determinar como a pressão do sistema influencia na eficiência de captura de CO₂.

Nos experimentos em condições atmosféricas de pressão a SFP foi aquecida até atingir a temperatura determinada. Após a estabilização da temperatura, o CO₂ foi injetado na solução com vazão volumétrica de 21 mL min⁻¹, durante 10 min, para estabilizar o pH da solução. A injeção de CO₂ foi mantida constante utilizando um controlador mássico de vazão. Após a estabilização do pH, utilizou-se partículas de NaOH sólido para reduzir o grau de ionização da base e aumentar o pH da solução até o pH 11. Após a estabilização do pH, a reação foi mantida por 30 min.

Em condições de alta pressão, primeiramente elevou-se o pH da solução até 11 utilizando NaOH. Após a estabilização do pH a solução foi transferida para um reator de alta pressão e temperatura (HPHT) revestido com politetrafluoretileno (PTFE) e aquecida até 90 °C. A temperatura e a pressão do processo atuam de formas diferentes na solubilidade do MgCO₃, sendo observado uma diminuição na solubilidade do mineral com o aumento da temperatura do processo e um aumento da solubilidade com o aumento da pressão (> 100 bar) (LI; LI, 2019). Assim, após a estabilização da temperatura o CO₂ foi injetado na solução com pressões de 100 e 150 bar e a reação foi mantida por 30 min.

Figura 8 - Fluxograma simplificado do processo de carbonatação a partir da solução SFP



Fonte: Autoria própria

Após o tempo de reação, ambos os sistemas foram desligados e a solução filtrada por meio de papel filtro quantitativo, obtendo-se a solução SFC. O precipitado obtido foi lavado com água deionizada e seco em estufa na temperatura de 105 °C por 12 h. Para garantir a reprodutibilidade dos dados, os ensaios de carbonatação foram realizados em duplicata. A eficiência do processo de carbonatação foi determinada conforme a equação [4], que expressa a conversão de íons de magnésio em carbonatos (ARCE et al., 2018).

$$X_{Mg} = \left[\frac{Mg_d - Mg_{cb}}{Mg_{serp}} \right] \times 100 \quad [4]$$

sendo, X_{Mg} a eficiência de conversão de Mg em carbonato, Mg_d a massa de magnésio na solução ácida utilizada no processo de carbonatação, Mg_{cb} a massa de magnésio na SFC e Mg_{serp} a massa de magnésio da amostra SERP.

3.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DISSOLUÇÃO ÁCIDA

Considerando que de acordo com Sanna et al. (2013a) a dissolução do serpentinito é a etapa limitante do processo de carbonatação, representando 70% dos custos totais do processo, o método de superfície de resposta com delineamento composto central rotacional (DCCR) de segunda ordem (2^2) foi aplicado com o objetivo de avaliar os fatores que influenciam na extração de Mg, Ca e Fe. A metodologia de superfície de resposta é uma ferramenta estatística

utilizada para modelar e analisar problemas onde a resposta sofre influência de diferentes variáveis (KOLA; MEKALA; GOLI, 2017).

O objetivo de um planejamento de superfície de resposta é otimizar uma resposta que é influenciada por vários parâmetros no processo. Para se obter medições adequadas e confiáveis a aplicação de um planejamento de experimentos é fundamental (ASLAN, 2008). O DCCR é um tipo de planejamento de experimentos fatorial que permite investigar os efeitos de múltiplas variáveis simultaneamente com um número reduzido de experimentos (VENKATESAN; HARRIS; GREYLING, 2014).

Na presente pesquisa os fatores considerados no planejamento experimental foram denominados por x_1 (temperatura, dado em °C) e x_2 (C_{HCl} , dado em M), avaliados em 5 níveis ($\sqrt{-2}$; -1; 0; 1; $\sqrt{2}$). Foram realizados 13 experimentos de dissolução ácida nas condições determinadas no planejamento, sendo 5 repetições no ponto central (0;0). Na Tabela 3 apresentam-se os fatores e os seus valores em cada nível. Os experimentos foram realizados nas condições descritas na Tabela 4.

Tabela 3 - Fatores e níveis do planejamento experimental

Fatores Codificados	Fatores Numéricos	Níveis				
		$\sqrt{-2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
x_1	Temperatura - T(°C)	30	40	65	90	100
x_2	Concentração - C_{HCl} (M)	1	1,44	2,5	3,5	4

Fonte: Autoria própria

Tabela 4 - Matriz experimental com 5 repetições no ponto central

F	x ₁	x ₂
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	0	1,41
7	1,41	0
8	0	-1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

Fonte: Autoria própria

A partir das respostas dos experimentos obtêm-se um modelo quadrático. A equação [5] apresenta o modelo de superfície de resposta de segunda ordem (BÖSINGER et al., 2018).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad [5]$$

sendo, x₁ e x₂ variáveis independentes relacionadas aos fatores e b_i os coeficientes do modelo de regressão. Os coeficientes foram calculados utilizando a equação matricial representada pela equação [6].

$$b = (X^tX)^{-1}X^ty \quad [6]$$

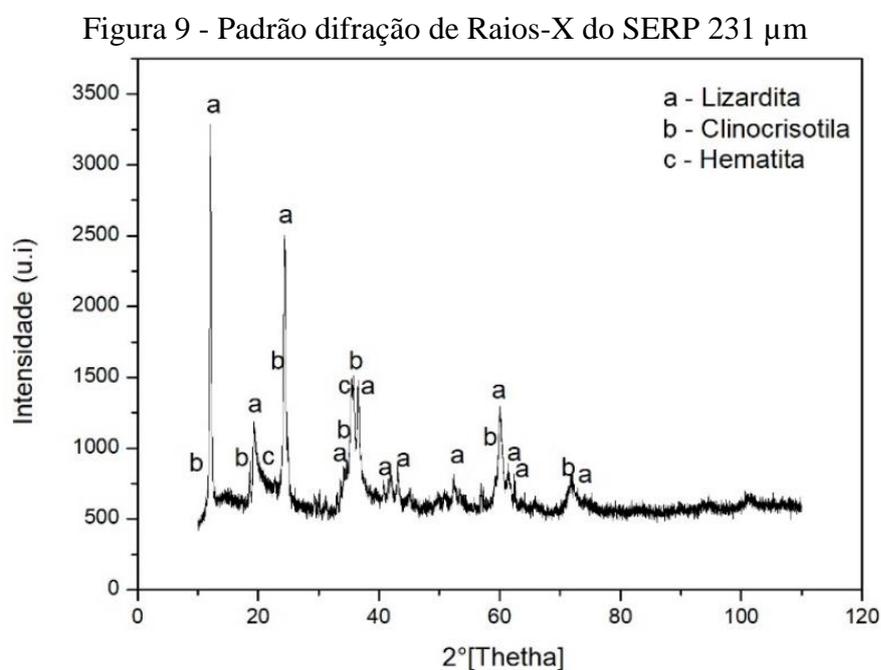
Na avaliação do ajuste do modelo proposto, faz-se a comparação entre os valores previstos pelo modelo e valores experimentais, considerando-se a influência dos fatores pela Análise da Variância (ANOVA).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO SERPENTINITO *IN NATURA*

4.1.1 Composição mineralógica

Na Figura 9 apresenta-se o padrão do difratograma da amostra de serpentinito *in natura* (SERP) com granulometria média de 231 μm . Os resultados indicam que a rocha mineral SERP possui uma composição heterogênea composta principalmente de três minerais, sendo: lizardita ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$), hematita (Fe_2O_3) e clinocristotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).



Fonte: Autoria própria

4.1.2 Elementos presentes na amostra

Na Tabela 5 apresentam-se as concentrações dos elementos presentes na matéria-prima em porcentagem mássica (% m/m).

Os resultados da FRX mostram que o ferro (Fe) magnésio (Mg) e o silício (Si), apresentados na forma de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO) e silício (SiO_2), são os principais óxidos que compõem a matéria-prima. Além do Mg, o cálcio (Ca) também pode ser considerado para a formação de carbonatos, porém, a concentração de Ca no serpentinito utilizado é baixa, favorecendo a formação de carbonatos de Mg.

Tabela 5 - Composição química da amostra SERP

Elementos	Concentração (%)
MgO	37,09
Al ₂ O ₃	1,62
SiO ₂	44,23
CaO	2,79
Cr ₂ O ₃	0,84
Fe ₂ O ₃	12,82
NiO	0,58

Fonte: Autoria própria

Além do óxido de Fe que não é um produto de interesse neste estudo, outros óxidos, como Al, Cr e Ni então presentes na amostra e são considerados como impurezas. Para favorecer a formação de carbonato de Mg puro esses óxidos devem ser removidas da solução antes do processo de carbonatação (HEMMATI et al., 2014b).

4.2 ETAPA DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA

4.2.1 Extração dos elementos Mg, Fe e Ca

Os experimentos de dissolução ácida foram executados em diferentes condições de temperatura (T, °C) e concentração de HCl (C_{HCl} , M) conforme o planejamento experimental descrito na seção 3.5. Do processo de dissolução obteve-se uma solução (SFD) e um resíduo sólido (RFD). Ensaio de absorção atômica (AA) foram realizados na SFD para determinar a concentração de Mg, Ca e Fe. Na Tabela 6 apresenta-se as condições experimentais e as concentrações de Mg, Ca e Fe extraídos da matéria-prima.

Nesta pesquisa o Mg é o elemento de interesse para o processo de carbonatação, desta forma a melhor condição experimental do processo de dissolução foi obtida no experimento 7, que apresenta 96% de extração de Mg em 2 h de reação. Teir et al. (2007a) obteve uma extração máxima de Mg de 93% no processo de dissolução ácida de um serpentinito utilizando HCl 2 M em 2 h de reação. Hemmati et al. (2014b) utilizou HCl com concentração 1 M no processo de

dissolução de um mineral rico em forsterita e lizardita. Os autores obtiveram uma extração máxima de Mg também de 93%, porém após 6 h de reação.

Tabela 6 - Matriz experimental e concentração de Mg, Ca e Fe na SFD

Experimento	T(°C) (x ₁)	C _{HCl} (M) (x ₂)	Resposta		
			Mg (%)	Fe (%)	Ca (%)
1	40	1,4	61,84	7,86	22,23
2	90	1,4	79,31	25,92	20,49
3	40	3,5	34,25	21,35	12,11
4	90	3,5	91,03	71,79	25,39
5	30	2,5	29,83	6,85	12,05
6	65	4	84,37	86,93	29,77
7	100	2,5	96,49	70,07	30,54
8	65	1	82,53	25,57	31,64
9	65	2,5	85,11	50,9	29,53
10	65	2,5	85,33	50,35	29,6
11	65	2,5	85,17	50,97	30,15
12	65	2,5	84,66	50,75	29,9
13	65	2,5	85,57	48,97	29,77

Fonte: Autoria própria

Os efeitos das variáveis de entrada sobre a resposta foram analisados estatisticamente com um nível de confiança de 95%, ou seja, a probabilidade do intervalo construído a partir da amostra aleatória conter o valor verdadeiro do parâmetro estudado é de 95%. A análise da variância (ANOVA) e um teste de regressão (R²) foram realizados para verificar a adequação do modelo.

Na Tabela 7 apresentam-se os resultados do modelo de regressão e da ANOVA da extração de Mg, Fe e Ca obtidos no processo de dissolução da amostra de serpentinito.

Tabela 7 - Resultado da ANOVA e regressão da extração de Mg, Fe e Ca

Elemento	Fonte	SQ	GL	SMQ	F	Valor - P	R ²
Mg	x ₁	3549,94	1	3549,94	135,85	0,000	-
	x ₂	22,00	1	22,00	0,84	0,389	-
	x ₁ ²	1118,2	1	1118,2	42,79	0,000	-
	x ₂ ²	44,65	1	44,65	1,71	0,232	-
	x ₁ x ₂	386,32	1	386,32	14,78	0,006	-
	Modelo	5081,94	5	1016,39	38,89	0,000	94 %
	Resíduo	182,92	7	26,13	-	-	-
Total	5264,86	12	438,73	-	-	-	
Fe	x ₁	3134,06	1	3134,06	34,1	0,001	-
	x ₂	2680,00	1	2680,00	29,16	0,001	-
	x ₁ ²	678,52	1	678,52	7,38	0,030	-
	x ₂ ²	6,36	1	6,36	0,07	0,800	-
	x ₁ x ₂	263,9	1	293,9	2,87	0,134	-
	Modelo	6757,27	5	1351,45	14,70	0,001	84 %
	Resíduo	643,34	7	91,91	-	-	-
Total	7400,60	12	616,71	-	-	-	
Ca	x ₁	177,55	1	177,55	12,63	0,009	-
	x ₂	7,73	1	7,73	0,55	0,483	-
	x ₁ ²	228,7	1	228,7	16,26	0,005	-
	x ₂ ²	7,36	1	7,36	0,52	0,493	-
	x ₁ x ₂	56,4	1	56,4	4,01	0,085	-
	Modelo	470,94	5	94,18	6,7	0,013	64 %
	Resíduo	98,43	7	14,063	-	-	-
Total	569,38	12	47,44	-	-	-	

Fonte: Autoria própria

Para o Mg, observa-se que valores menores que 5% de significância (0,05) no teste de probabilidade da ANOVA (Valor-P) e valores de F maiores que o F crítico tabelado indicam os fatores que exercem influência sobre a variável resposta (KOLA; MEKALA; GOLI, 2017). Considerando um nível de significância de 5% o F crítico tabelado foi determinado pela tabela de distribuição F de *Fisher-Snedecor* 5%. Para as condições descritas o F tabelado do modelo é igual a 6,25. A ANOVA indica que o modelo é significativo, sendo o valor de F (38,89) superior ao tabelado e o Valor-P inferior a 5%. Para as variáveis de entrada temperatura (x₁) e Concentração de HCl (x₂), os resultados indicam que a temperatura exerce influência significativa sobre a resposta, ou seja, a extração de Mg no processo de dissolução ácida do serpentinito está em função da temperatura do processo. O efeito da influência da temperatura pode ser observado nos experimentos do ponto central (65 °C e C_{HCl} 2,5 M) e no experimento

7 (100 °C e C_{HCl} 2,5 M). Para a mesma concentração de HCl obteve-se em média 85% de extração de Mg na temperatura de 65 °C. Quando se elevou a temperatura do processo para 100°C a extração de Mg aumentou para 96%.

O coeficiente R^2 mede a proporção de variação do modelo por meio da equação de regressão (CAVALCANTE et al., 2010). O resultado do R^2 indica que 94 % da variação da extração de Mg no processo de dissolução ácida pode ser explicada pelo modelo, ou seja, o modelo está ajustado ao processo.

As condições de análise do modelo para a resposta de extração de Fe e Ca são as mesmas estabelecidas para o modelo do processo de extração de Mg, sendo o F tabelado do modelo igual a 6,25. Para a resposta da extração de Fe, a ANOVA indica que o modelo é significativo, sendo o valor de F (14,70) superior ao F tabelado e o Valor-P inferior a 5%. Para as variáveis de entrada (x_1 e x_2) os resultados indicam que individualmente x_1 e x_2 exercem influência na extração do Fe no processo de dissolução ácida do serpentinito, sendo a resposta dependente das duas variáveis (Concentração de HCl e Temperatura). O resultado do R^2 indica que 84 % da variação da extração de Fe pode ser explicada pelo modelo, que está ajustado ao processo.

O modelo do processo de extração de Ca também pode ser considerado significativo, sendo o valor de F (6,77) superior ao F tabelado e o Valor-P inferior a 5%. Os resultados indicam que x_1 (Temperatura) é a variável significativa no processo de extração de Ca, ou seja, exerce influência na extração do Ca. O resultado do R^2 indica que 64 % da variação da extração de Ca pode ser explicada pelo modelo.

As equações de regressão do modelo de superfície de resposta de segunda ordem para a extração de Mg, Fe e Ca são apresentadas nas equações [7], [8] e [9], respectivamente.

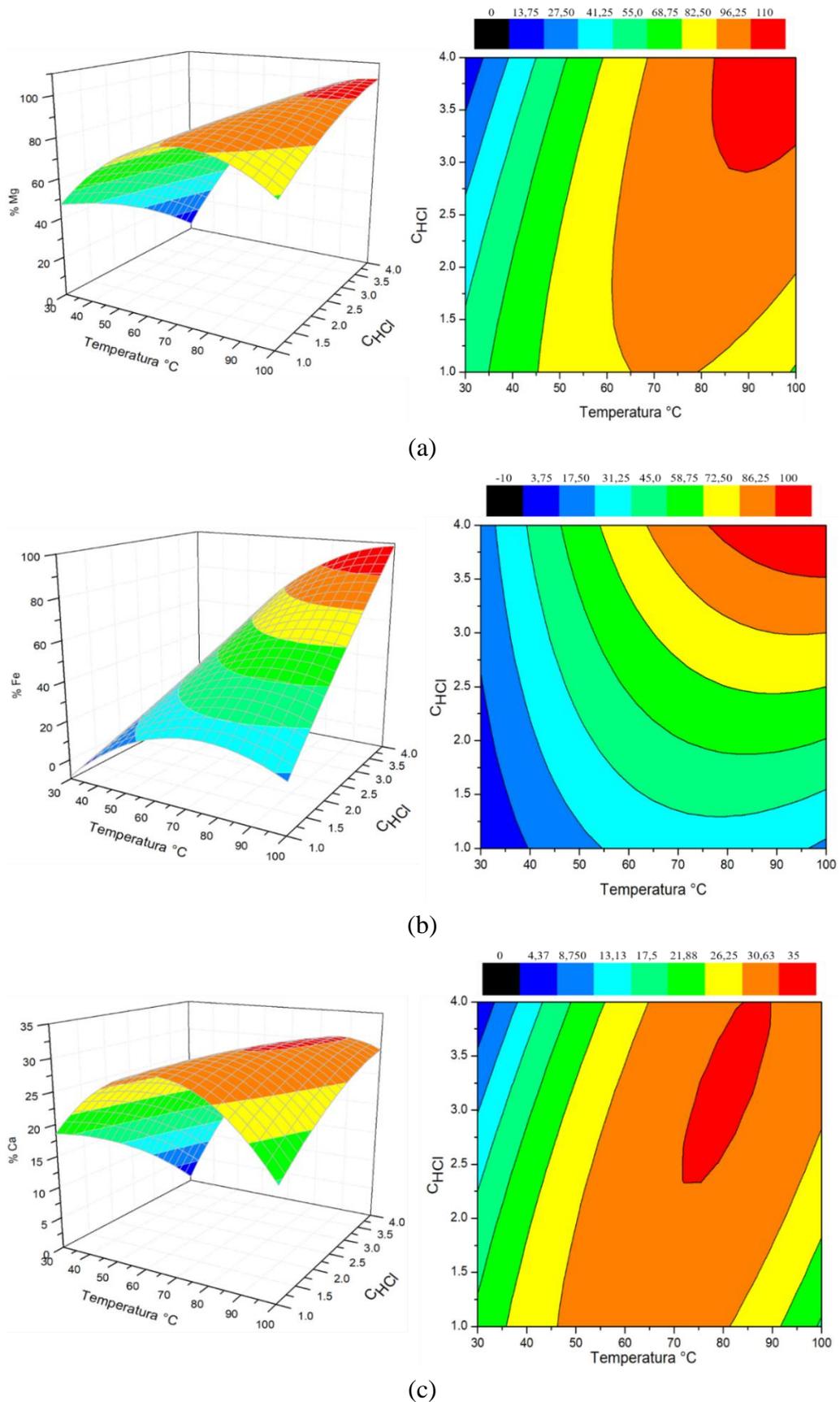
$$y (\text{Mg}) = 85,17 + 21,07x_1 - 1,66x_2 - 12,68 x_1^2 - 2,53x_2^2 + 9,83x_1x_2 \quad [7]$$

$$y (\text{Fe}) = 50,46 + 19,79x_1 + 18,30x_2 - 9,88x_1^2 - 0,96x_2^2 + 8,12x_1x_2 \quad [8]$$

$$y (\text{Ca}) = 29,79 + 4,71x_1 - 0,98x_2 - 5,73x_1^2 - 1,03x_2^2 + 3,76x_1x_2 \quad [9]$$

As superfícies de resposta de extração de Mg, Fe e Ca foram obtidas a partir das equações de regressão. Na Figura 10 apresentam-se as superfícies de resposta e as curvas de contorno da superfície do Mg, Fe e Ca, respectivamente.

Figura 10 - Superfície de resposta e linhas de contorno para a extração: (a) Mg, (b) Fe e (c) Ca



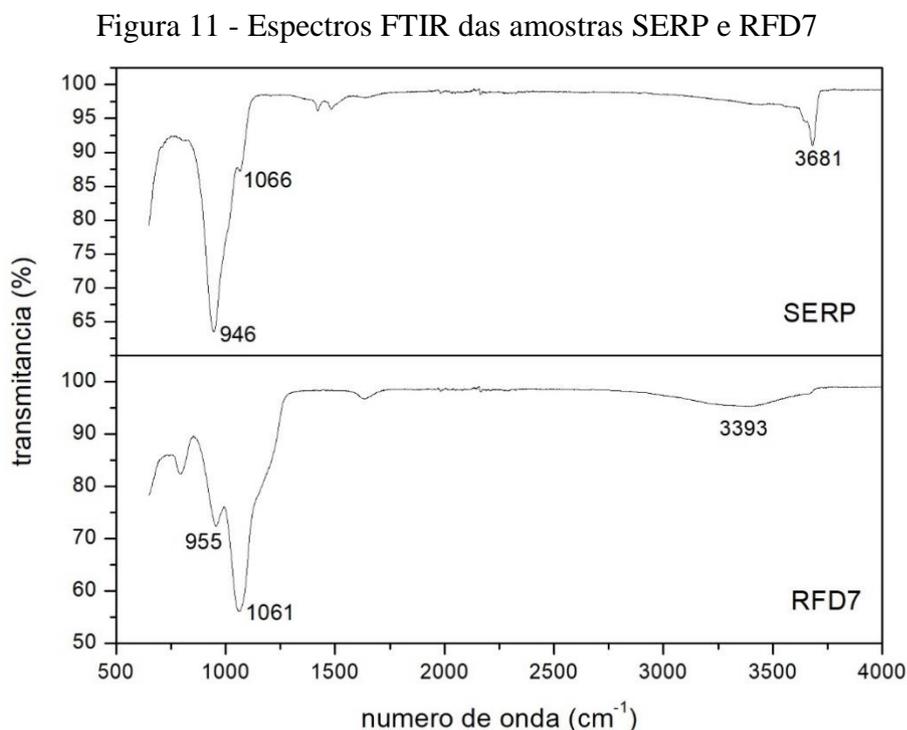
Fonte: Autoria própria

A análise das superfícies de resposta e das curvas de contorno da superfície da extração do Mg e Fe sugerem que as condições de processo que elevam a eficiência das extrações de Mg e Fe encontra-se acima dos limites máximos de temperatura (100°C) e concentração de HCl (4 M) utilizados nos experimentos. Para a extração do Ca a região na faixa de temperatura de 70°C - 90°C e concentração de HCl na faixa de 2,25 M a níveis acima de 4 M corresponde a região de máxima extração de Ca.

4.2.2 Caracterização do resíduo obtido na dissolução ácida

O efeito do processo de dissolução ácida no material foi avaliado pela caracterização do resíduo (RFD) obtido no processo de dissolução ácida, utilizando-se as técnicas de FRX, FTIR, DRX e TGA. Os ensaios foram realizados no resíduo final da dissolução do experimento 7 (RFD7), no qual se obteve a máxima extração de Mg. A análise FRX do E7 mostra que 80,6% do resíduo é composto por SiO_2 .

Na Figura 11 apresentam-se os espectros de absorção (FTIR) do SERP e do RFD7, onde se obteve a maior extração de Mg.



Fonte: Autoria própria

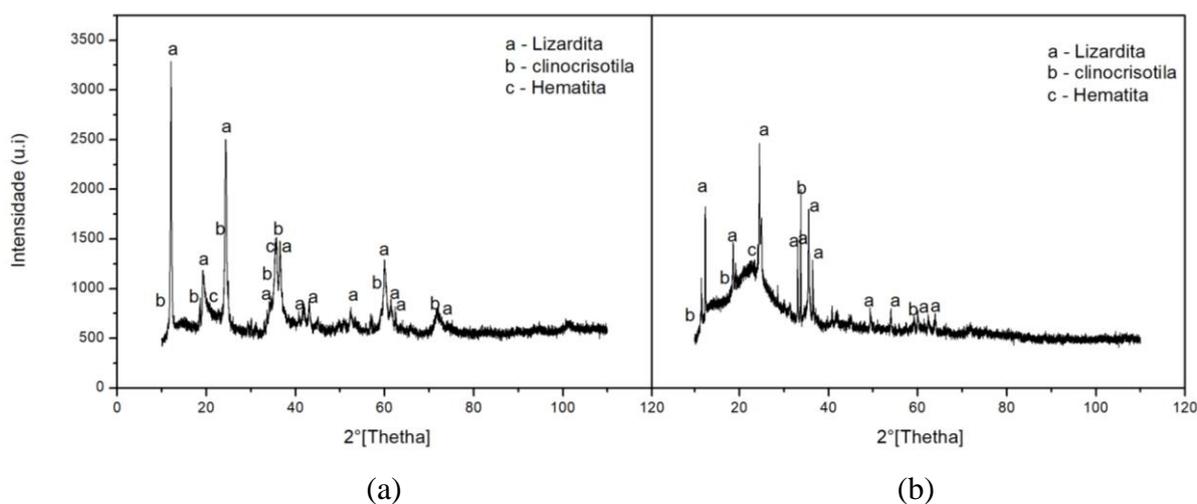
O espectro do serpentinito natural (SERP) é apresentado na Figura 11. As bandas em torno de 946 cm^{-1} e 1066 cm^{-1} corresponde à vibração na ligação Si-O (SANNA et al., 2013). O pico

assimétrico em 3861 cm^{-1} para o SERP, pode ser atribuído à ligação OH-Mg na posição octaédrica (SANNA et al., 2013). Pode ser observado na Figura 11b que o processo de dissolução ácida da amostra SERP provocou alterações na estrutura do material, as quais são evidenciadas no espectro de absorção do RFD7 do processo de dissolução.

O pico em torno de 960 cm^{-1} para o RFD7 corresponde à vibração da ligação Si-O presente no espectro da amostra SERP, porém, após o processo de dissolução a intensidade da vibração Si-O é menor. O pico em 1061 cm^{-1} pode ser atribuído às bandas de alongamento assimétrico Si-O-Si da sílica formada no processo de dissolução. No espectro do RFD7 a banda na faixa de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ pode estar relacionada à combinação de várias fases, dentre elas a grupos de Si-OH (SANNA et al., 2013).

As alterações estruturais nas amostras SERP e RFD7 obtido no processo de dissolução ácida também são observadas nos difratogramas DRX apresentados na Figura 12. Pode-se observar alterações estruturais no material após o processo de dissolução ácida. O perfil do difratograma do RFD7 indica que após o processo de dissolução a estrutura cristalina do material foi modificada, sendo observado uma estrutura semicristalina. O mesmo comportamento foi registrado por Arce et al. (2018). Após o processo de dissolução, os autores observaram que a estrutura cristalina do serpentinito foi modificada, sendo observado a tendência da formação de uma estrutura amorfa de SiO_2 .

Figura 12 - Difratogramas DRX das amostras: (a) SERP e (b) RFD7



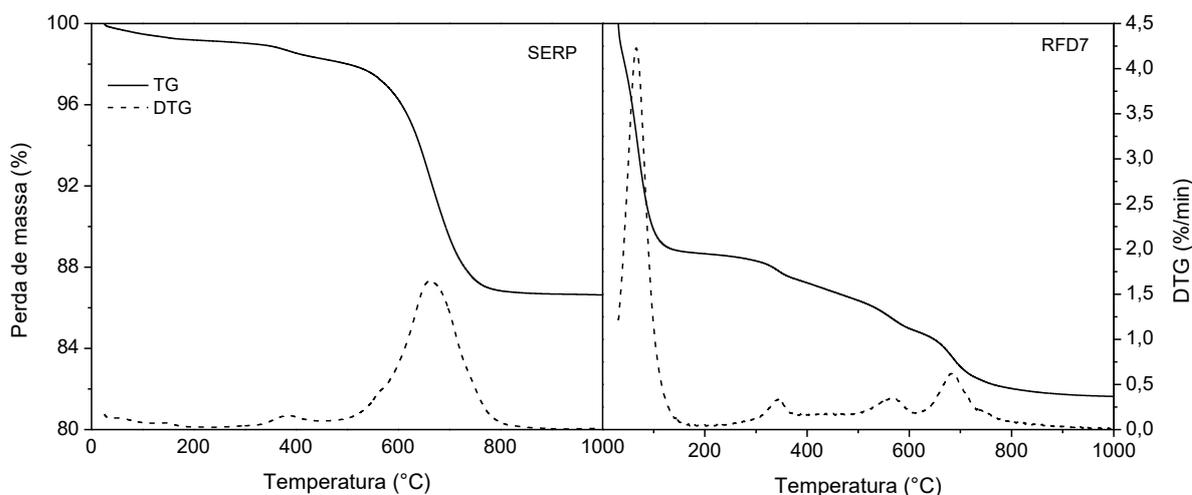
Fonte: Autoria própria

Na Figura 13 apresentam-se as curvas TG/DTG das amostras SERP e RFD7. A curva DTG SERP mostra dois eventos de perda de massa. A decomposição das principais fases do

serpentinó (lizardita e clinocrisotila) ocorre entre 500 e 800 °C (ARCE et al., 2017b; BALUCAN et al., 2013; DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014). O evento de perda de massa que ocorre entre 330 e 430 °C, possivelmente, está relacionado à decomposição da brucita (DLUGOGORSKI; BALUCAN, 2014). Entretanto, o difratograma DRX da amostra de serpentinó não indica a presença desse mineral. Desta forma, esse evento de perda de massa pode estar relacionado à decomposição térmica de fases de óxido de ferro, como a hematita (Fe_2O_3) (RUFUS et al., 2017), que está presente na amostra SERP.

A curva DTG do RFD7 mostra um evento de perda de massa entre 50 e 100° C, o qual corresponde à perda de água absorvida no processo de dissolução. Os eventos de perda de massa correspondentes a decomposição da lizardita e clinocrisotila são observados na curva DTG do RFD7, porém, esses eventos ocorreram em menor intensidade, evidenciando o processo de dissolução do mineral.

Figura 13 - Curvas TG/DTG das amostras de SERP e RFD7



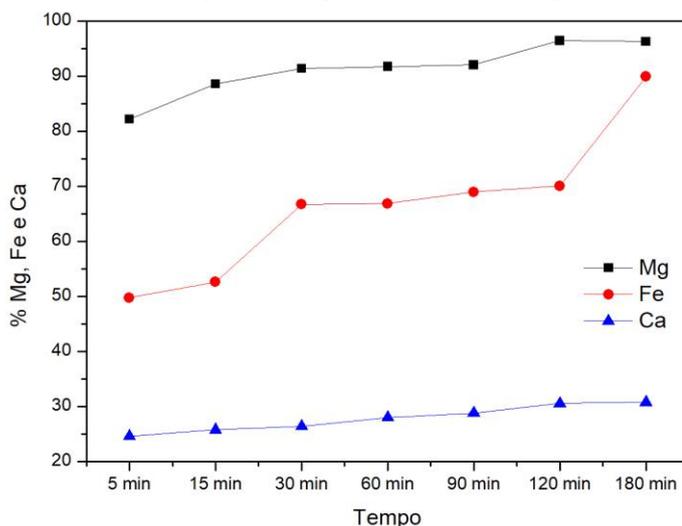
Fonte: Autoria própria

4.2.3 Efeito da variação do tempo no processo dissolução ácida

A eficiência do processo de dissolução ácida foi avaliada em função do tempo. Os experimentos foram realizados na condição de processo onde se obteve a maior extração de Mg, isto é, 100°C de temperatura e concentração de HCl de 2,5 M. Os tempos de reação de dissolução avaliados foram: 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min e 180 min. As concentrações de Mg, Fe e Ca das soluções nos diferentes tempos de reação foram determinadas

em ensaios de absorção atômica. As curvas de extração de Mg, Fe e Ca, em função do tempo, são apresentadas na Figura 14.

Figura 14 - Curvas de extração de Mg, Fe e Ca em função do tempo de reação



Fonte: Autoria própria

Os resultados da eficiência do processo de dissolução na temperatura de 100°C concentração de HCl de 2,5 M em função do tempo mostram que com 5 min de reação foi extraído em torno de 82% de Mg do serpentinito. Entre 30 min e 90 min de reação, a extração de Mg permanece em torno de 91%. A eficiência da extração de Mg nos ensaios de 120 min e 180 min permaneceu em torno de 96%, não sendo observado um aumento significativo na extração de Mg com o incremento de 60 min no tempo de reação.

A eficiência de extração do Fe aumentou de 50% em 5 min de reação para aproximadamente 90% em 3 h de reação. Entre 30 min e 90 min a eficiência de extração do Fe manteve-se em torno de 67%. Em 120 e 180 min de reação pode-se observar um ganho de aproximadamente 20% na eficiência da extração do Fe, partindo de 70% em 120 min para aproximadamente 90% em 180 min.

A eficiência da extração do Ca não sofreu variações significativas quando foi modificado o tempo de processo, variando entre 24% de extração de Ca em 5 min de reação para aproximadamente 31% em 180 min de reação.

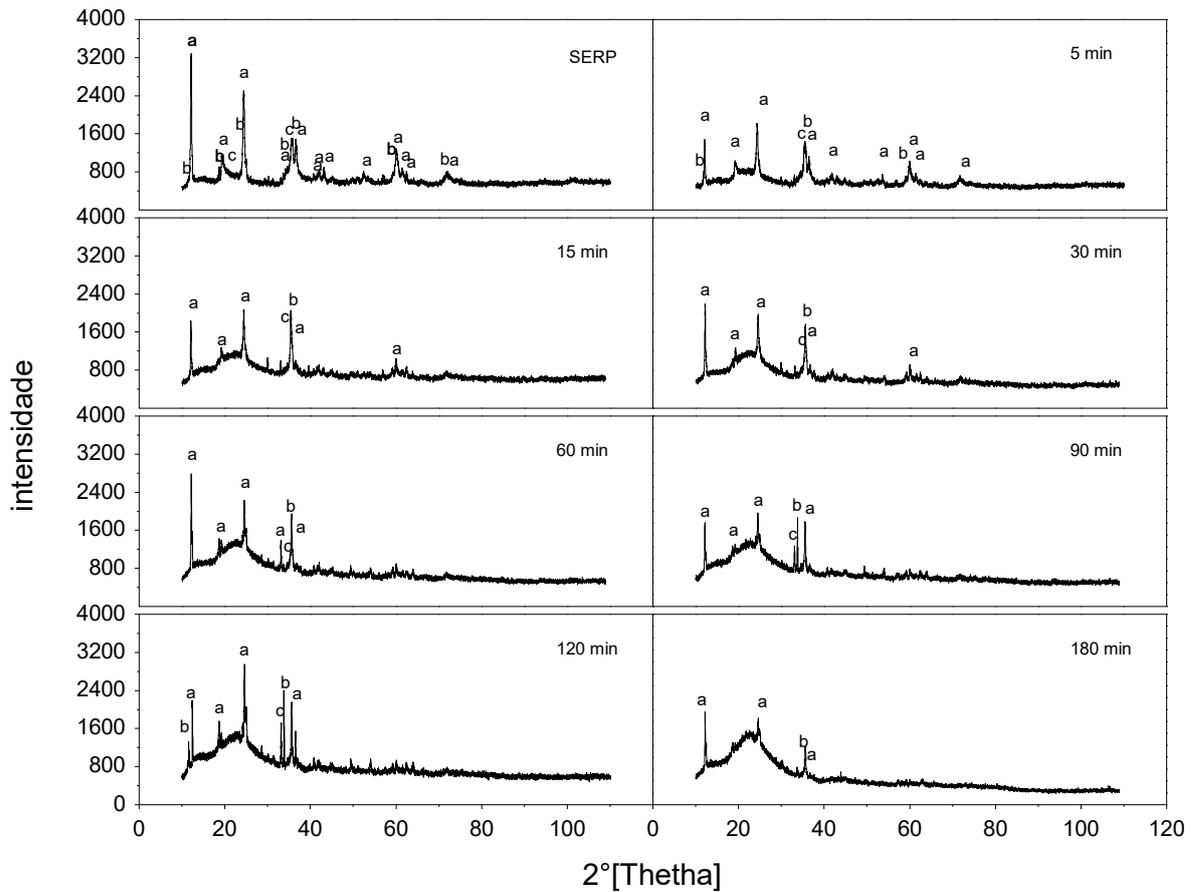
Os resultados da avaliação da eficiência do processo de dissolução em função do tempo mostram que na condição de processo avaliada é possível reduzir o tempo da reação de dissolução do serpentinito utilizado e manter altos percentuais de extração. Esse resultado difere

do relatado em pesquisas anteriores que sugerem que para reduzir o tempo da reação de dissolução e manter altos percentuais de extração do Mg (> 70%) é necessário reduzir o tamanho de partícula do material e aumentar a concentração do ácido utilizado para lixiviar o serpentinito (SANNA et al., 2013; TEIR et al., 2007b). De acordo com Azdarpour et al. (2015) o consumo de produtos químicos nas etapas do processo de carbonatação aumenta o custo total do processo, sendo um dos principais desafios do processo reduzir o consumo de produtos químicos. Desta forma, alinhar a redução do tempo de reação com o aumento da concentração de ácido é uma solução que penaliza o processo e aumenta os custos energéticos e de recuperação do ácido.

Ressalta-se que as características físico-químicas do material influenciam na eficiência da extração de Mg e Fe na etapa de lixiviação (ARCE et al., 2017a). Arce et al. (2017b) avaliaram o processo de dissolução ácida de um serpentinito brasileiro estéril com altas concentrações de lizardita. Os resultados mostraram que mesmo utilizando o material com tamanho de partícula de 300 μm e em condições estequiométricas, foi possível extrair altas concentrações de Mg (88%) em 30 min de reação. Os autores concluíram que em condições estequiométricas o consumo de energia na etapa de recuperação do ácido é menor o que contribui para reduzir as penalidades energéticas e o custo total do processo.

Os difratogramas de raios x das amostras SERP e RFD obtidos na dissolução nos tempos de 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min e 180 min são apresentados na Figura 15. Pode-se observar que as alterações estruturais no material aumentam proporcionalmente ao aumento da extração de Mg e Fe. No experimento com menor extração (5 min) as fases minerais não sofreram alteração na sua fase cristalina, sendo observado uma redução da intensidade das fases da lizardita e clinocrisotila, devido a extração do Mg. A partir de 15 min de reação, ainda se observa a presença de estruturas cristalinas, porém pode-se observar uma tendência de amorfização, que se torna mais intenso à medida que aumenta a dissolução das fases minerais. Nos experimentos de 120 min e 180 min obteve-se uma extração de Mg em torno de 96%. Embora tenha-se extraído altas quantidades de Mg, a eficiência não foi de 100%. Desta forma é possível observar na figura 15 que as fases de lizardita (a) e clinocrisotila (b) ainda estão presentes.

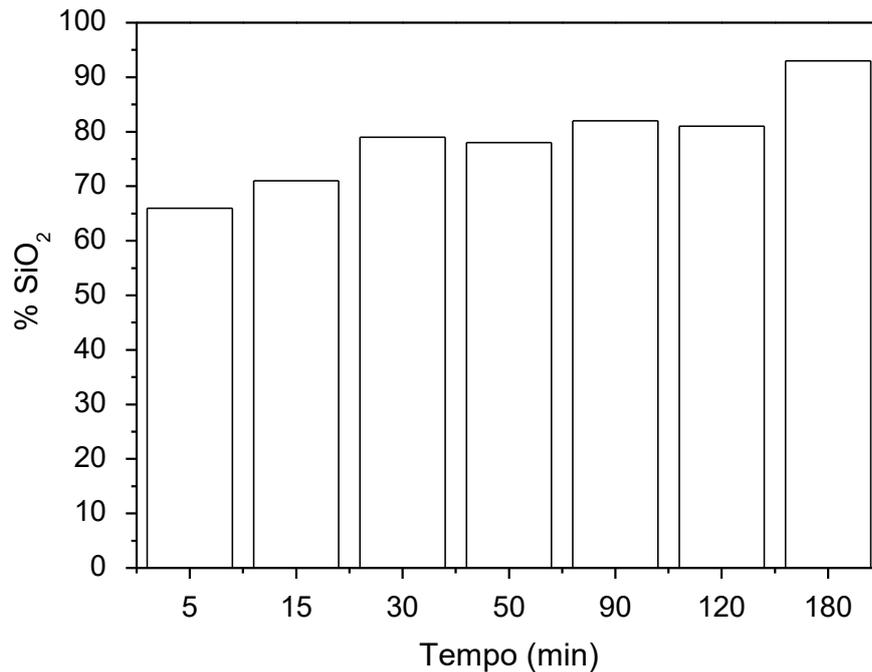
Figura 15 - Difratoformas DRX da dissolução em função do tempo



Fonte: Autoria própria

Os resultados da análise de FRX dos resíduos da dissolução em função do tempo indicam que os resíduos são compostos, principalmente, por SiO_2 . Na Figura 16 mostra-se que a formação de SiO_2 aumenta, proporcionalmente, em função do aumento da extração de Mg e transformação da estrutura do material.

Figura 16 - Concentração percentual de SiO₂ no resíduo em função do tempo de dissolução



Fonte: Autoria própria

De acordo com Sanna et al. (2013a) a etapa de dissolução do serpentinito é a etapa limitante do processo de carbonatação, representando 70% dos custos totais do processo. Para os autores a redução do tempo de reação de dissolução reduz os custos do processo, possibilitando a implantação da tecnologia de carbonatação mineral em larga escala. Desta forma, considera-se que a redução do tempo de reação de dissolução de 120 min para 30 min, pode reduzir o custo médio do processo de carbonatação mineral, mantendo-se níveis de extração de Mg acima dos 90%.

4.3 ETAPA DE PURIFICAÇÃO

Para o desenvolvimento desta etapa, foi utilizada a solução final da dissolução ácida (SFD) obtida no ensaio de 30 min (SFD30). A escolha dessa solução foi devida ao alto percentual de extração de Mg (> 90%) em um menor tempo de processo, o que contribui para reduzir os custos gerais do processo de carbonatação.

Para se obter um carbonato com alta pureza na etapa de carbonatação é necessário remover o Fe da SFD, por meio da mudança do pH da solução. A medida que se eleva o pH da solução para valores de 5 e 9 o Fe precipita na forma de hidróxido de Fe³⁺ e Fe²⁺, Fe(OH)₃ e Fe(OH)₂, respectivamente (HEMMATI et al., 2014b).

Na primeira etapa do processo de purificação, cerca de 7,5 mL de solução de NaOH 50% foram utilizados para elevar o pH da SFD até pH 5, obtendo-se um precipitado escuro de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Em seguida, procedeu-se a filtração para separar o precipitado da solução livre de Fe^{3+} (SP1).

Na segunda etapa do processo de purificação, 0,3 mL de solução de NaOH 50% foram utilizados para elevar pH da SP1 até o pH 9. Ao atingir o pH 9, esperava-se o precipitação de Fe^{2+} na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, conforme relatado por Arce et al. (2018) e Hemmati et al. (2014b). Entretanto, ao elevar o pH da SF1 até pH 9 não foi possível observar a ocorrência da precipitação do Fe^{2+} .

Arce et al. (2018) relataram a precipitação de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no processo de purificação da solução de dissolução de uma amostra de serpentinito. Os resultados mostraram que a quantidade de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ foi superior a $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Para os autores esse resultado está relacionado às características mineralógicas do material. Os resultados da etapa de purificação desta pesquisa estão de acordo com a composição mineralógica do serpentinito utilizado, composto por lizardita ($\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{OH})_4\text{O}_5$), hematita (Fe_2O_3) e clinocrisotila ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Ao atingir o pH 9 observou-se o início da precipitação de íons de Mg. O mesmo comportamento foi relatado por Hemmati et al. (2014a). De acordo com Hemmati et al. (2014a) ao elevar o pH até 9 a maior parte das impurezas foram precipitadas e o produto obtido foi carbonato de magnésio puro. Entretanto, íons de magnésio foram perdidos nessa etapa e a eficiência da conversão de íons de magnésio em carbonatos foi reduzida.

4.4 ETAPA DE CARBONATAÇÃO MINERAL

4.4.1 Carbonatação mineral em pressão atmosférica

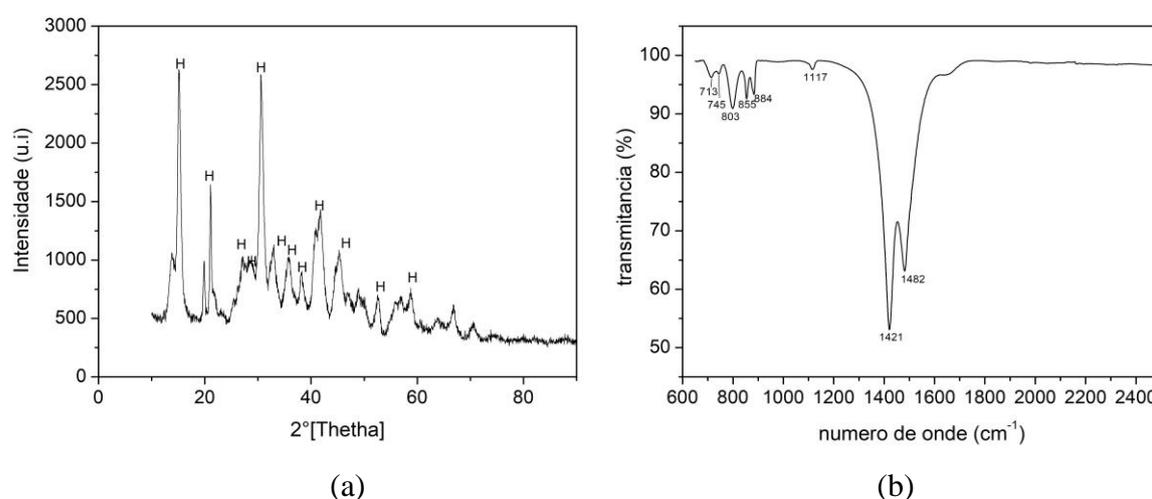
A solução final do processo de purificação (SFP) livre de impurezas e Fe foi conduzida ao processo de precipitação dos carbonatos e o pH da solução foi elevado até 11. A temperatura da reação interfere na classe de carbonato formado, sendo observado a formação de hidromagnesita em elevadas temperaturas (HEMMATI et al., 2014a; ZHANG et al., 2012b). Desta forma, a SFP foi transferida para o reator de vidro e aquecida até a temperatura de 90 °C. Após a estabilização da temperatura CO_2 foi injetado com vazão volumétrica de 21 mL min^{-1} durante 10 min. Com a injeção do CO_2 pH da SFP caiu de 11 para 8. De acordo com Sanna; Steel; Maroto-valer (2017) a precipitação de carbonatos apresenta melhores resultados em

condições básicas. Desta forma, NaOH foi utilizado novamente para aumentar o pH da SFP de 8 para 11 e observou-se que ao atingir o pH 9 iniciou-se a precipitação do carbonato. A reação de carbonatação foi mantida em pH 11 por cerca de 30 min e 2,5 g de NaOH foram utilizadas. Após o tempo de reação o sistema foi desligado e a solução filtrada para separar os sólidos formados.

O precipitado formado foi caracterizado pelos ensaios de DRX, FTIR e TGA. Na Figura 17 mostra-se o resultado de DRX e o espectro de absorção do carbonato formado. A análise do DRX indica que a fase principal do produto formado é a hidromagnesita cristalina (H). Em processos de carbonatação mineral em meio aquoso a formação de carbonatos de magnésio hidratados como a nesqueonita ($MgCO_3 \cdot 2H_2O$) e hidromagnesita ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) é favorecida (ARCE et al., 2018; TEIR et al., 2009).

O espectro de absorção do produto é semelhante ao espectro da hidromagnesita apresentado por Sanna; Steel; Maroto-valer (2017), confirmando que o CO_2 foi capturado na forma de hidromagnesita. As bandas de absorção entre 600 e 900 cm^{-1} correspondem ao modo de flexão do carbonato (CO_3). A banda 1117 cm^{-1} corresponde à vibração simétrica de alongamento da ligação C-O, enquanto que as bandas em 1421 cm^{-1} e 1482 cm^{-1} correspondem a vibração assimétrica de C-O (SANNA; STEEL; MAROTO-VALER, 2017).

Figura 17 - (a) Difratoograma DRX e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada



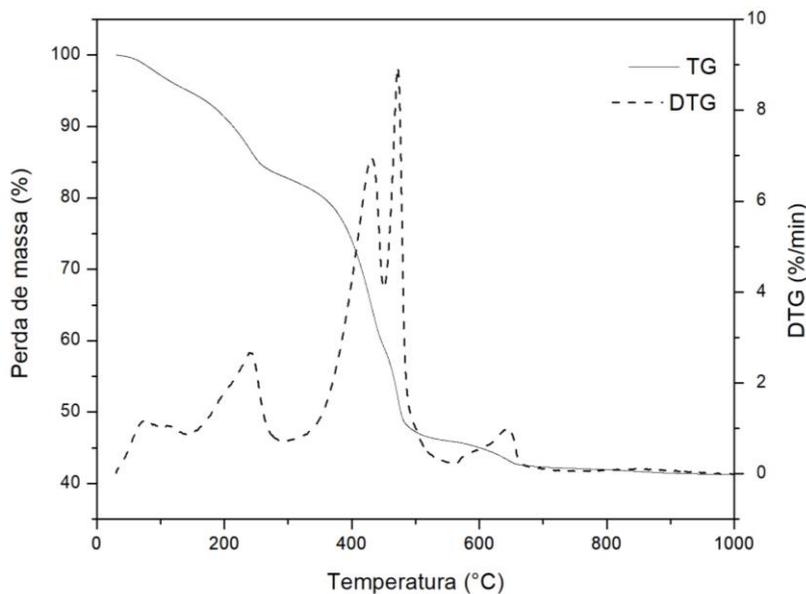
Fonte: Autoria própria

Na Figura 18 mostra-se as curvas TG/DTG da decomposição térmica da hidromagnesita. A hidromagnesita se decompõe de forma endotérmica em três eventos de perda de massa: Perda

da água de cristalização, decomposição do íon hidróxido e liberação do CO_2 pela decomposição do carbonato (HOLLINGBERY; HULL, 2012).

A curva DTG da hidromagnesita formada no processo de carbonatação mineral (Figura 18) mostra que a taxa máxima de perda de massa da água de cristalização ocorre em aproximadamente $245\text{ }^\circ\text{C}$. Pode-se observar que a decomposição dos íons de hidróxido e do carbonato misturam e iniciando-se em aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$. A decomposição do carbonato se divide em dois eventos, sendo que a taxa máxima da decomposição do primeiro evento de decomposição do carbonato ocorre em $470\text{ }^\circ\text{C}$ e entre $560 - 660\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre o segundo evento. De acordo com Hollingbery; Hull (2012) em taxas de aquecimento altas o carbonato de magnésio remanescente após a decomposição da hidromagnesita se recristaliza de forma exotérmica, fazendo com que a decomposição dos íons carbonato divida-se em dois eventos, sendo que o segundo ocorre em temperaturas mais altas. De com Hollingbery; Hull (2010) o evento de decomposição do carbonato de magnésio remanescente ocorre acima de $520\text{ }^\circ\text{C}$ e sua ocorrência depende da atmosfera de reação e taxa de aquecimento.

Figura 18 - Curvas TG/DTG da hidromagnesita obtida na etapa de carbonatação



Fonte: Autoria própria

A perda total de massa da hidromagnesita foi de $55,14\%$, sendo que a massa de CO_2 fixada na forma de carbonato corresponde a $36,37\%$. Os valores de perda de massa da hidromagnesita estão próximos aos relatados por Gautier et al. (2014) e Hollingbery; Hull (2012) que estudaram a decomposição térmica da hidromagnesita natural e sintética. Os valores de perda de massa da hidromagnesita precipitada também está de acordo com os resultados de

perda de massa da hidromagnesita obtida no processo de carbonatação mineral relatado por (ARCE et al., 2018).

Os resultados da análise térmica da hidromagnesita indicam que o processo de carbonatação mineral foi capaz de fixar CO₂ na forma de carbonato. A eficiência do processo de carbonatação em função da conversão de íons de magnésio presentes no SERP em carbonatos foi de 66 %, obtido pela equação [4]. Considerando-se esta eficiência, serão necessárias 4,33 t de serpentinito para sequestrar 1 t de CO₂ nas condições de processo utilizadas. Sanna; Dri; Maroto-Valer (2013) obteve uma eficiência máxima de captura de CO₂ de 62,6% em um processo de carbonatação mineral por balanço de pH utilizando sais de amônio e em temperaturas de processo acima de 80°C. Arce et al. (2018) obteve uma eficiência de captura de CO₂ de 42% em condições de processo com excesso de ácido e 81% quando utilizou condições estequiométricas de processo na temperatura de 90°C.

Fatores como o ácido utilizado na etapa de dissolução do serpentinito e a quantidade de base utilizada na etapa de carbonatação podem influenciar a eficiência do processo Teir et al. (2007a). Nesta pesquisa 1,34 gramas de NaOH por grama de hidromagnesita foram necessários para regular e manter o pH do processo de carbonatação em pH 9 valor superior ao relatado por Teir et al. (2007a) , o que pode estar relacionado com a baixa eficiência da carbonatação.

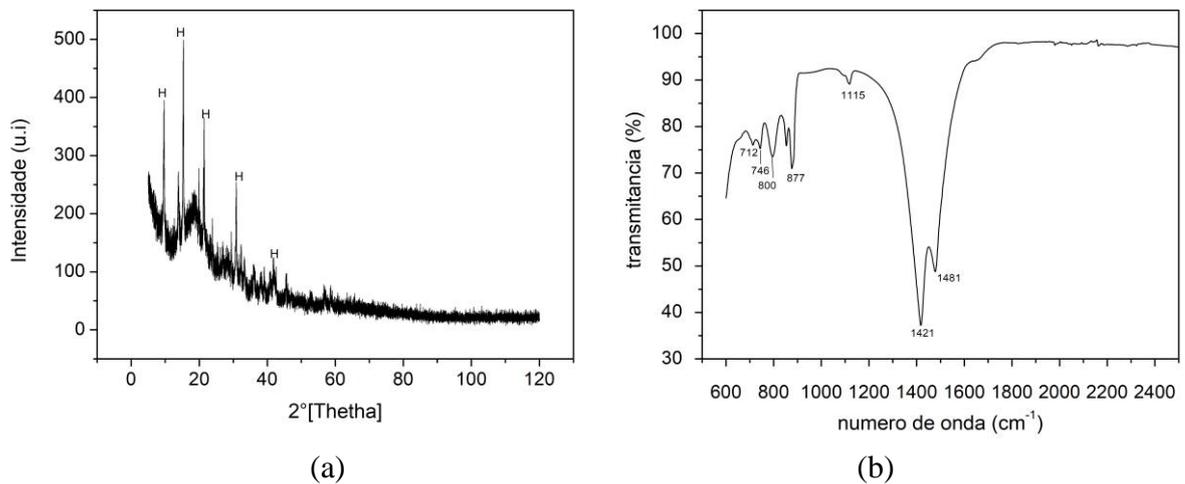
Outro fator que pode influenciar no rendimento da carbonatação é o pH da reação. No trabalho de Hemmati et al. (2014a) a máxima conversão de íons de magnésio em carbonatos (97%) foi obtida quando a reação de carbonatação ocorreu em pH 10, sendo o pH da reação de carbonatação o principal fator que influencia na pureza e rendimento da carbonatação. Para Azdarpour et al. (2015) a transferência de magnésio do meio aquoso para o sólido é influenciada pela alcalinidade do meio, sendo esse um fator determinante para formação de produtos em grande quantidade e com alta pureza.

4.4.2 Carbonatação mineral em condições de alta pressão

O efeito da pressão na reação de carbonatação, considerando a temperatura de 90°C, foi estudado em experimentos com pressão de 100 e 150 bar. Em ambos os experimentos o pH da solução purificada foi ajustado a 11 utilizando cerca de 0,8 g de NaOH. Após o ajuste do pH a solução foi introduzida no reator HPHT e aquecida até 90 °C. Após a estabilização da temperatura o CO₂ foi injetado no reator com pressão de 100 bar (CB100) e 150 bar (CB150), em ambos os experimentos a reação foi mantida por 30 min.

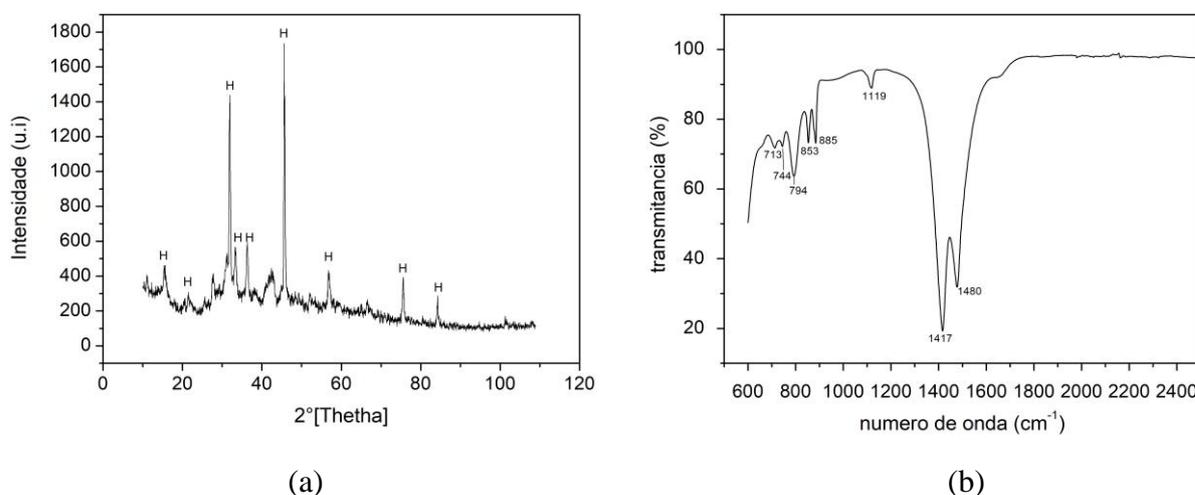
Ensaio de DRX, FTIR e TGA foram realizados para caracterizar os produtos formados. Na Figura 19 e mostra-se o resultado de DRX e o espectro de absorção dos produtos formados nos experimentos (a) CB100 e (b) CB150. Os padrões DRX e de absorção FTIR indicam que em ambos os experimentos, a fase principal do produto formado foi a hidromagnesita. Entretanto, observou-se uma tendência a formação de hidromagnesita amorfa no experimento CB100. A diferença nos espectros de absorção FTIR da hidromagnesita nas diferentes condições de pressão ocorre nas bandas de absorção que correspondem ao modo de vibração do carbonato (600 a 900 cm^{-1}) (SANNA; STEEL; MAROTO-VALER, 2017).

Figura 19 - (a) Difratoograma DRX da hidromagnesita (H) e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada no experimento CB100



Fonte: Autoria própria

Figura 20 - (a) Difratoograma DRX da hidromagnesita (H) e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada no experimento CB150



Fonte: Autoria própria

A eficiência do processo de carbonatação em função da conversão de íons de magnésio (equação 4) presente no SERP em carbonatos foi aproximadamente 75% e 90% para CB100 e CB150, respectivamente. Considerando-se esses valores de eficiência seriam necessários 3,8 t de serpentinito para a eficiência de carbonatação de 75% e 3,2 t de serpentinito para a eficiência de 90%, para sequestrar 1 t de CO₂.

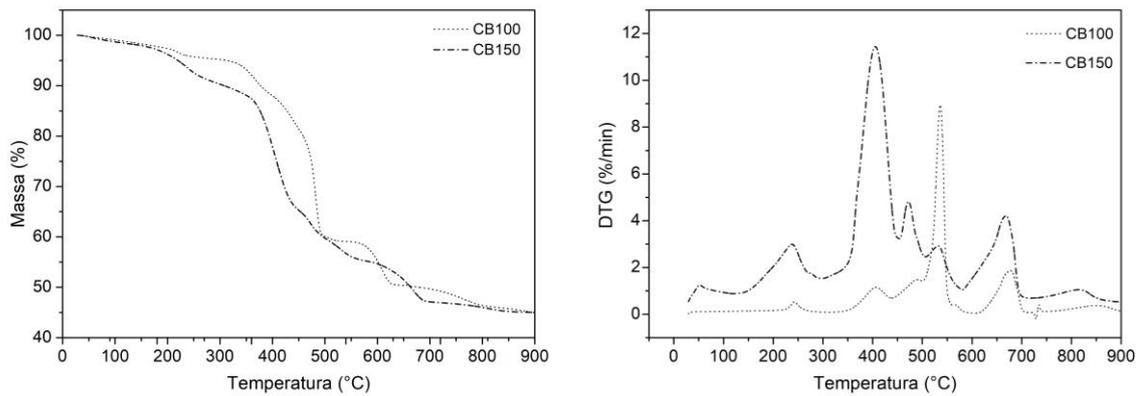
Observou-se que, com o aumento da pressão, a conversão dos íons Mg em carbonato foi favorecida em comparação aos resultados obtidos em pressão atmosférica. O aumento da pressão do CO₂ aumenta a solubilidade do CO₂, o que facilita a dissociação do ácido carbônico. Desta forma, a concentração de íons carbonato na solução é aumentada, o que favorece a formação de carbonatos (AZDARPOUR et al., 2015).

Na Figura 21 mostra-se as curvas (a) TG e (b) DTG da decomposição térmica da hidromagnesita formado nos experimentos CB100 e CB150. A hidromagnesita se decompõe de forma endotérmica em três eventos de perda de massa: Perda de água de cristalização, decomposição do íon hidróxido e liberação de CO₂ pela decomposição de carbonato (HOLLINGBERY; HULL, 2012; WINNEFELD et al., 2019).

Não se observou influência significativa da pressão nos valores de decomposição térmica da hidromagnesita formada em ambos os experimentos. No experimento CB100 observou-se uma menor intensidade da decomposição dos íons de hidróxido. A decomposição do carbonato se dividiu em dois eventos, sendo que a taxa máxima da decomposição do carbonato ocorreu

entre 450 - 550°C e o segundo evento foi retardado, iniciando-se em 620 °C. A perda de massa total em ambos os experimentos foi de aproximadamente 55%. A massa de CO₂ fixada na forma de carbonato corresponde a uma média de 35% e 38% nos experimentos CB100 e CB150, respectivamente.

Figura 21 - Curvas (a) TG e (b) DTG da hidromagnesita obtida nos experimentos CB100 e CB150



Fonte: Autoria própria

5 CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES E CONTRIBUIÇÕES DA TESE

Nesta determinou-se como ajustes nos fatores de controle do processo de dissolução ácida de uma rocha serpentinito podem influenciar na eficiência da captura de dióxido de carbono no processo de carbonatação mineral, com o objetivo de obter carbonatos.

Um planejamento experimental de superfície de resposta do tipo composto central rotacional (DCCR) foi utilizado. O planejamento experimental permitiu identificar os efeitos das variáveis temperatura (°C) e concentração de HCl (M) sobre extração de Mg, Ca e Fe da amostra de serpentinito utilizada, e cumprir o objetivo principal dessa pesquisa.

A máxima extração de Mg obtida a partir da matriz experimental foi de 96%, quando o processo ocorreu na temperatura de 100°C com HCl na concentração de 2,5 M. Os resultados da ANOVA mostraram que os modelos matemáticos de superfície de resposta para a extração do Mg, Fe e Ca são significativos. Identificou-se que a variável temperatura (°C) exerce influência significativa sobre a resposta de extração de Mg e Ca do serpentinito, ou seja, o nível de extração de Mg e Ca está em função da temperatura do processo. Observou-se que para uma mesma concentração de HCl a extração de Mg variou de 85% em 65 °C para 96% quando se elevou a temperatura do processo para 100°C.

Para a extração de Fe, os resultados da ANOVA mostraram que ambas as variáveis estudadas, temperatura e concentração de HCl exercem influência significativa sobre a extração de Fe no processo de dissolução ácida do serpentinito. O Fe não é considerado um mineral de interesse para o processo de carbonatação e neste trabalho ele foi considerado, assim como outros elementos que são considerados impurezas. Entretanto, no processo de purificação da solução obtida da dissolução do serpentinito, obtém-se Fe na forma de hidróxido que pode ser considerado como um subproduto do processo de carbonatação, contribuindo para a redução dos custos gerais do processo.

A análise das superfícies de resposta e das curvas de contorno da superfície da extração do Mg e Fe mostraram que o nível ótimo de extração se encontra acima dos limites máximos de temperatura (100°C) e concentração de HCl (4 M) estudados. Entretanto, considera-se que no processo acima dos limites utilizados, os custos energéticos e o impacto ambiental podem não compensar o ganho na extração.

Para a extração do Ca o ponto central, ou seja, o ponto onde ocorre a máxima extração de Ca foi contemplado dentro dos limites estudados.

Uma análise do processo de dissolução ácida em função do tempo, utilizando a configuração de processo onde se obteve a maior extração de Mg (100°C de temperatura e concentração de HCl de 2,5 M) foi realizada. Os resultados mostraram que com 5 min de reação 82% de Mg foi extraído do serpentinito. Níveis de extração acima de 90% foram observados a partir de 30 min de reação. Observou-se também que nos ensaios de 120 min e 180 min a extração permaneceu constante em torno de 96%.

Para a extração de Fe foi possível observar uma maior variação no nível de extração em função do tempo. Os resultados mostraram que a extração do Fe aumentou de 50% em 5 min de reação para aproximadamente 90% em 180 min de reação. Diferentemente do comportamento da extração de Fe, a eficiência da extração do Ca variou apenas 7% entre 5 min e 180 min.

A avaliação do processo de dissolução ácida em função do tempo mostrou que é possível reduzir o tempo da reação de dissolução do serpentinito utilizado de 120 min para 30 min mantendo-se níveis de extração de Mg acima de 90%. Salienta-se que a redução do tempo de reação poderá contribuir para reduzir os custos energéticos do processo, o que pode viabilizar o uso dessa tecnologia em escala industrial a um custo competitivo.

A solução obtida no processo de dissolução em 30 min com concentração de 91% de Mg, foi utilizada na etapa de carbonatação. O processo de captura de carbono através da conversão de íons Mg em carbonatos foi investigado sob pressão atmosférica e condições de alta pressão. Em ambas as atmosferas, foi possível capturar o CO₂ na forma de hidromagnesita cristalina. No entanto, os resultados indicam que o processo em condições de alta pressão é mais eficiente e favorece a captura de CO₂. Em condições atmosféricas a eficiência da conversão de íons de magnésio em carbonatos foi de 66%. Desta forma, para sequestrar 1 t de CO₂, serão necessárias 4,33 t de serpentinito. Ao elevar a pressão do sistema para 100 bar, a eficiência da conversão foi de 75%. Em pressão de 150 bar, observou-se um aumento significativo na eficiência do processo, sendo registrado 90% de conversão de íons de magnésio em carbonatos. Nessa condição, 3,2 t de serpentinito são necessários para sequestrar 1 t de CO₂.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em continuidade a esta pesquisa, sugere-se que em trabalhos futuros, com base no modelo de superfície de resposta apresentado, seja estudado outras matérias primas minerais no processo de carbonatação mineral.

O uso do DOE para investigar a influência dos fatores pH, pressão e temperatura na etapa de carbonatação também deve ser considerado em pesquisas futuras.

Além disso, uma avaliação aprofundada do ciclo de vida do processo, análise econômica e os ganhos técnicos com a redução do tempo de reação de dissolução ainda precisam ser estudados.

REFERÊNCIAS

- ALVES, N. *et al.* Potential use of serpentinite for CO₂ mineral storage. **Quimica nova**, São Paulo, v. 36, n. 6, p. 773–777, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/D3xc9jwmXsnXpNnRNDZdpsP/?lang=pt>. Acesso em: 10 abr. 2018.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 169, p. 142–151, 2017a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X16302766>. Acesso em: 07 maio. 2018.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* Leaching optimization of mining wastes with lizardite and brucite contents for use in indirect mineral carbonation through the pH swing method. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 141, p. 1324–1336, 2017b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X16302766>. Acesso em: 07 maio. 2018.
- ARCE, G. L. A. F. *et al.* CO₂ sequestration by pH-swing mineral carbonation based on HCl/NH₄OH system using iron-rich lizardite 1T. **Journal of CO₂ Utilization**, Amsterdam, v. 24, n. January, p. 164–173, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X16302766>. Acesso em: 02 jan. 2019.
- ASLAN, N. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. **Powder Technology**, Lausanne, v. 185, n. 1, p. 80–86, 10 jun. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0032591007005098>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- AZDARPOUR, A. *et al.* A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 279, p. 615–630, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610214033402>. Acesso em: 16 jun. 2018.
- AZDARPOUR, A. *et al.* CO₂ sequestration through direct aqueous mineral carbonation of red gypsum. **Petroleum**, Canada, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S18766102140334088>. Acesso em: 16 jun. 2018.
- BALUCAN, R. D. *et al.* Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralisation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Amsterdam, v. 17, p. 225–239, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583613002077>. Acesso em: 13 ago. 2018.
- BÉARAT, H. *et al.* Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 40, n. 15, p. 4802–4808, 2006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0523340>. Acesso em: 15 jun. 2018.
- BEN. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional 2021: ano base 2020**. Rio de Janeiro. EPE, , 2021. Disponível

em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-ben>. Acesso em: 10 jun. 2021.

BENHELAL, E. *et al.* Study on mineral carbonation of heat activated lizardite at pilot and laboratory scale. **Journal of CO₂ Utilization**, Amsterdam, v. 26, n. May, p. 230–238, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2212982018300891>. Acesso em: 09 set. 2018.

BLAMEY, J. *et al.* The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 36, n. 2, p. 260–279, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128509000574>. Acesso em: 10 abr. 2018.

BOBICKI, E. R. *et al.* Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 302–320, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360128511000554>. Acesso em: 10 abr. 2018.

BODÉNAN, F. *et al.* *Ex-situ* mineral carbonation for CO₂ mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project). **Minerals Engineering**, Oxford, v. 59, p. 52–63, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687514000120>. Acesso em: 10 abr. 2018.

BODOR, M. *et al.* Recent developments and perspectives on the treatment of industrial wastes by mineral carbonation — a review. **Open Engineering**, v. 3, n. 4, p. 13531, 2013. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.2478/s13531-013-0115-8/html>. Acesso em: 11 dez. 2018.

BÖSIGER, P. *et al.* Application of response surface methodology to tailor the surface chemistry of electrospun chitosan-poly(ethylene oxide) fibers. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 186, p. 122–131, 15 abr. 2018. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/29455969/>. Acesso em: 15 mar. 2019.

BRENT, G. F. *et al.* Mineral carbonation as the core of an industrial symbiosis for energy-Intensive Minerals Conversion. **Journal of Industrial Ecology**, Yale, v. 16, n. 1, p. 94–104, 2012. Disponível em: https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=2025512. Acesso em: 10 abr. 2018.

BROWN, T. L.; LEMAY, E.; BURSTEN, B. **Química: A Ciência Central**. 9. ed ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

CAVALCANTE, K. S. B. *et al.* Optimization of transesterification of castor oil with ethanol using a central composite rotatable design (CCRD). **Fuel**, Guildford, v. 89, n. 5, p. 1172–1176, 1 maio 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109005031>. Acesso em: 10 abr. 2018.

DA SILVA, A. F. *et al.* Modeling the uncertainty in response surface methodology through optimization and Monte Carlo simulation: An application in stamping process. **Materials and Design**, Surrey, v. 173, p. 107776, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519302138>. Acesso em: 09 ago. 2019.

DAVAL, D. *et al.* Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated CO₂. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 351, p.

245–256, 2 ago. 2013. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000925411300226X>. Acesso em: 10 abr. 2018.

DEY, D. *et al.* Development of hard water sensor using fluorescence resonance energy transfer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Lausanne, v. 184, p. 268–273, 31 jul. 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400513005108>. Acesso em: 12 jul. 2018.

DLUGOGORSKI, B. Z.; BALUCAN, R. D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Amsterdam, v. 31, p. 353–367, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136403211300751X>. Acesso em: 10 abr. 2018.

DRI, M.; SANNA, A.; MAROTO-VALER, M. M. Dissolution of steel slag and recycled concrete aggregate in ammonium bisulphate for CO₂ mineral carbonation. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 113, p. 114–122, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382013001380>. Acesso em: 09 set. 2017.

GALINA, N. R.; ARCE, G. L. A. F.; ÁVILA, I. Evolution of carbon capture and storage by mineral carbonation: Data analysis and relevance of the theme. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 142, n. January, p. 105879, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687519302900>. Acesso em: 12 nov. 2019.

GAUTIER, Q. *et al.* Hydromagnesite solubility product and growth kinetics in aqueous solution from 25 to 75°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 138, p. 1–20, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016703714002294>. Acesso em: 10 abr. 2018.

HAN, S. J.; IM, H. J.; WEE, J. H. Leaching and indirect mineral carbonation performance of coal fly ash-water solution system. **Applied Energy**, London, v. 142, p. 274–282, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261914013312>. Acesso em: 10 abr. 2018.

HEEDE, R.; ORESKES, N. Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis. **Global Environmental Change**, Guildford, v. 36, p. 12–20, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959378015300637>. Acesso em: 10 abr. 2018.

HEMMATI, A. *et al.* Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 130, p. 20–27, 2014a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751614000763>. Acesso em: 10 jun. 2019.

HEMMATI, A. *et al.* Solid products characterization in a multi-step mineralization process. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 252, p. 210–219, 2014b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894714005543>. Acesso em: 15 set. 2018.

HERZOG, H.; GOLOMB, D. Carbon capture and storage from fossil fuels and biomass. **Climatic Change**, Dordrecht, v. 379, n. 6562, p. 240–79, 2006. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s10584-005-3484-7>. Acesso em: 10 abr. 2018.

HOLLINGBERY, L. A.; HULL, T. R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite-A review. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 509, n. 1–2, p. 1–11, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603110002145>. Acesso em: 10 abr. 2018.

HOLLINGBERY, L. A.; HULL, T. R. The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 528, p. 45–52, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603111005442>. Acesso em: 10 jan. 2019.

HUIJGEN, W. J. J.; WITKAMP, G. J.; COMANS, R. N. J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 39, n. 24, p. 9676–9682, 2005. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es050795f>. Acesso em: 10 abr. 2018.

IRFAN, M. F. *et al.* Modeling and optimization of aqueous mineral carbonation for cement Kiln Dust using response surfacemethodology integrated with Box-Behnken and central composite design approaches. **Mining, Metallurgy & Exploration**, Englewood, v. 37, n. 4, p. 1367–1383, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s42461-020-00222-9>. Acesso em: 08 ago. 2020.

JINDAO, CHEN. *et al.* An empirical study on the CO₂ emissions in the Chinese construction industry. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, p. 598–603, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652617320619>. Acesso em: 02 dez. 2018.

KELEMEN, P. B. *et al.* Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite: Natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, Nagoya, v. 39, n. 1, p. 545–576, 2011. Disponível em: https://earthscience.rice.edu/wp-content/uploads/2017/08/kelemen_2011.pdf. Acesso em: 10 dez. 2018.

KEMACHE, N. *et al.* Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 67, p. 21–29, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0883292716300130>. Acesso em: 02 dez. 2018.

KEMACHE, N. *et al.* Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 166, p. 209–216, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016311341>. Acesso em: 02 dez. 2018.

KOLA, A. K.; MEKALA, M.; GOLI, V. R. Experimental design data for the biosynthesis of citric acid using central composite design method. **Data in Brief**, Amsterdam, v. 12, p. 234–241, 1 jun. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016311341>. Acesso em: 02 dez. 2018.

KONG, M.; LEE, Y. Carbonation of chrysotile under subduction conditions. **Engineering**, London, v. 5, n. 3, p. 490–497, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095809918307690>. Acesso em: 13 ago.

2019.

LACINSKA, A. M. *et al.* Acid-dissolution of antigorite, chrysotile and lizardite for ex situ carbon capture and storage by mineralisation. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 437, p. 153–169, 25 out. 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009254116302546>. Acesso em: 02 dez. 2018.

LACKNER, K. S. *et al.* The urgency of the development of CO₂ capture from ambient air. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**,

Washington, v. 109, p. 33, 2012. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/109/33/13156>. Acesso em: 02 dez. 2018.

LAVIKKO, S.; EKLUND, O. The significance of the serpentinite characteristics in mineral carbonation by “the ÅA Route”. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 152, p. 7–15, 2016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751616300734>. Acesso em: 10 fev. 2018.

LEARDI, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 652, n. 1–2, p. 161–172, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267009008058>. Acesso em: 02 dez. 2018.

LI, J.; LI, X. Numerical modeling of CO₂, water, sodium chloride, and magnesium carbonates equilibrium to high temperature and pressure. **Energies**, Paris, v. 12, n. 23, p. 1–16, 2019.

Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/23/4533>. Acesso em: 10 fev. 2020.

LI, W. *et al.* Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. **Chemical Engineering Research and Design**, Rugby, v. 87, n. 2, p. 210–215, 2009. Disponível em:

<https://www.semanticscholar.org/paper/Electrolysis-and-heat-pretreatment-methods-to-CO2-Li-Li/d2f6dc3fe90e41bb8d45ff0aad23fb79abd694ad>. Acesso em: 02 dez. 2018.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 56, p. 3101–3113, 2001. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016311341>. Acesso em: 02 dez. 2018.

MATTER, J. M.; KELEMEN, P. B. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. **Nature Geoscience**, London, v. 2, n. 12, p. 837–841,

2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250901000070>. Acesso em: 05 fev. 2018.

MONTES-HERNANDEZ, G. *et al.* Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 161, n. 2–3, p. 1347–1354, 2009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408006511>. Acesso em: 02 dez. 2018.

MOUSAVI, L.; TAMIJI, Z.; KHOSHAYAND, M. R. Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review. **Talanta**, London, v. 190, n. May, p. 335–356, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S003991401830804X>. Acesso em: 06 nov. 2019.

NGAN, C. L. *et al.* Comparison of Box-Behnken and central composite designs in optimization of fullerene loaded palm-based nano-emulsions for cosmeceutical application. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 59, p. 309–317, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669014003215>. Acesso em: 02 dez. 2018.

NOAA- ESRL. **Global greenhouse gas reference network**, Washington, 2021. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Acesso em: 22 maio. 2020.

O'CONNOR, W. K. *et al.* Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: Process mineralogy of feed and products. **Minerals and Metallurgical Processing**, Littleton, v. 19, n. 2, p. 95–101, 2002. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03403262>. Acesso em: 08 dez. 2018.

OELKERS, E. H.; GISLASON, S. R.; MATTER, J. Mineral carbonation of CO₂. **Elements**, Denver, v. 4, n. 5, p. 333–337, 2008. Disponível em: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/elements/article-abstract/4/5/333/137791/Mineral-Carbonation-of-CO2?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 08 mar. 2018.

OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, Amsterdam, v. 109, p. 364–392, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410513000673>. Acesso em: 06 dez. 2019.

PARK, A.-H. A.; FAN, L.-S. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 59, n. 22, p. 5241–5247, 2004. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250904006773>. Acesso em: 05 out. 2018.

PASQUIER, L. C. *et al.* Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Amsterdam, v. 50, p. 147–157, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1750583616302122>. Acesso em: 02 dez. 2018.

RIGOPOULOS, I. *et al.* Enhancing the rate of ex situ mineral carbonation in dunites via ball milling. **Advanced Powder Technology**, Lausanne, v. 27, n. 2, p. 360–371, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921883116000091>. Acesso em: 14 jun. 2018.

SANNA, A. *et al.* Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 49, p. 135–144, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687513001684>. Acesso em: 08 dez. 2018.

SANNA, A. *et al.* A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. **Chemical Society Reviews**, London, v. 43, n. 23, p. 8049–8080, 2014. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cs/c4cs00035h>. Acesso em: 02 dez. 2018.

SANNA, A.; DRI, M.; MAROTO-VALER, M. Carbon dioxide capture and storage by pH swing aqueous mineralisation using a mixture of ammonium salts and antigorite source. **Fuel**, Guildford, v. 114, p. 153–161, 1 dez. 2013. Disponível em: <https://researchportal.hw.ac.uk/en/publications/carbon-dioxide-capture-and-storage-by-ph-swing-aqueous-mineralisa>. Acesso em: 06 mai. 2018.

SANNA, A.; GAUBERT, J.; MAROTO-VALER, M. M. Alternative regeneration of chemicals employed in mineral carbonation towards technology cost reduction. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 306, p. 1049–1057, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716311135>. Acesso em: 10 jun. 2018.

SANNA, A.; STEEL, L.; MAROTO-VALER, M. M. Carbon dioxide sequestration using NaHSO₄ and NaOH: A dissolution and carbonation optimisation study. **Journal of Environmental Management**, London, v. 189, p. 84–97, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030147971631009X>. Acesso em: 20 mar. 2019.

SATHRE, R. Comparing the heat of combustion of fossil fuels to the heat accumulated by their lifecycle greenhouse gases. **Fuel**, Guildford, v. 115, p. 674–677, jan. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236113006686>. Acesso em: 09 ago. 2019.

SIPILÄ, J.; TEIR, S.; ZEVENHOVEN, R. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. **Report VT**, Turku, p. 52, 2008. Disponível em: <http://users.abo.fi/rzevenho/MineralCarbonationLiteratureReview05-07.pdf>. Acesso em: 13 out. 2019.

TEIR, S. *et al.* Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 85, n. 1, p. 1–15, 2007a. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751607001780>. Acesso em: 25 mai. 2017.

TEIR, S. *et al.* Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 83, n. 1–2, p. 36–46, 2007b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0301751607000762>. Acesso em: 25 mai. 2017.

TEIR, S. *et al.* Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. **Energy**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 528–539, 2007c. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016311341>. Acesso em: 25 mai. 2017.

TEIR, S. *et al.* Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, London, v. 86, p. 214–218, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544206001617>. Acesso em: 25 mai. 2017.

UKWATTAGE, N. L. *et al.* A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 103, p. 665–674, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652614002224>. Acesso em: 02 dez. 2018.

UKWATTAGE, N. L.; RANJITH, P. G.; WANG, S. H. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO₂ by accelerated carbonation. **Energy**, Oxford, v. 52, p. 230–236, 2013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036054421300025X>. Acesso em: 07 dez. 2018.

VENKATESAN, L.; HARRIS, A.; GREYLING, M. Optimisation of air rate and froth depth

in flotation using a CCRD factorial design – PGM case study. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 66–68, p. 221–229, 1 nov. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687514002428>. Acesso em: 13 dez. 2019.

VIEBAHN, P.; VALLENTIN, D.; HÖLLER, S. Prospects of carbon capture and storage (CCS) in China's power sector - An integrated assessment. **Applied Energy**, London, v. 157, p. 229–244, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0306261915008521>. Acesso em: 21 mai. 2018.

WINNEFELD, F. *et al.* Further studies of the hydration of MgO-hydromagnesite blends. **Cement and Concrete Research**, London, v. 126, n. November, p. 105912, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008884619304661>. Acesso em: 05 mar. 2020.

YADAV, S.; MEHRA, A. A review on ex situ mineral carbonation. **Environmental Science and Pollution Research**, Basingstoke, p. 12202–12231, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-020-12049-4>. Acesso em: 12 mai. 2021.

YUEN, Y. T.; SHARRATT, P. N.; JIE, B. Carbon dioxide mineralization process design and evaluation: concepts, case studies, and considerations. **Environmental Science and Pollution Research**, Basingstoke, v. 23, n. 22, p. 22309–22330, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-016-6512-9>. Acesso em: 14 dez. 2018.

ZHANG, J. *et al.* Mg silicate carbonation based on an HCl and NH₃ recyclable Process: Effect of Carbonation Temperature. **Chemical Engineering and Technology**, Weinheim, v. 35, n. 3, p. 525–531, 2012a. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.201100425>. Acesso em: 04 dez. 2018.

ZHAO, Q. *et al.* Preparation of magnesium hydroxide from serpentinite by sulfuric acid leaching for CO₂ mineral carbonation. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 79, p. 116–124, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0892687515300121>. Acesso em: 07 mar. 2020.

APÊNDICE A: ENSAIOS PRELIMINARES DE CARBONATAÇÃO

Nesta etapa um estudo exploratório foi realizado, uma vez que a reação de carbonatação e os fatores que influenciam na precipitação do carbonato eram pouco conhecidos. Desta forma, alguns testes foram realizados variando a temperatura, a concentração da base NaOH e o volume de CO₂ injetado com o objetivo de ajustar a metodologia e garantir a repetitividade na produção dos carbonatos.

Observou-se que a precipitação de carbonatos sofria influência dos parâmetros analisados. Nos ensaios realizados obteve-se hidróxido de magnésio (Mg (OH)₂), um produto amorfo não identificado e hidromagnesita. Na Tabela 8 apresentam-se as condições experimentais testadas e os produtos obtidos.

Tabela 8 - Condições experimentais desenvolvimento metodologia

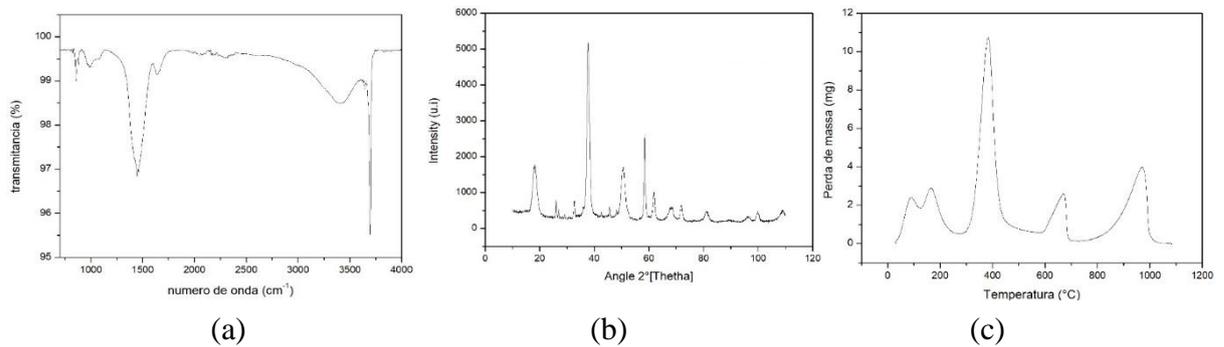
Teste	T °C	C _{NaOH}	pH	Volume CO ₂ (mL/min)	Produto
1	90	50%	11	21	Mg(OH) ₂
2	30	1 M	11	21	Mg(OH) ₂
3	30	50%	11	1000	Amorfo
4	90	50%	11	21	Hidromagnesita

Fonte: Autoria própria

Os precipitados formados foram caracterizados pelos ensaios de DRX, FTIR e TGA, sendo verificados os padrões para o Mg(OH)₂ (Figura 22), produto amorfo (Figura 23) e da hidromagnesita (Figura 24). Estes resultados mostraram uma tendência para a formação de Mg (OH)₂. Embora tenha-se obtido hidromagnesita utilizando solução NaOH 50% para regular o pH da solução, obteve-se apenas 27 g de produto com baixa pureza.

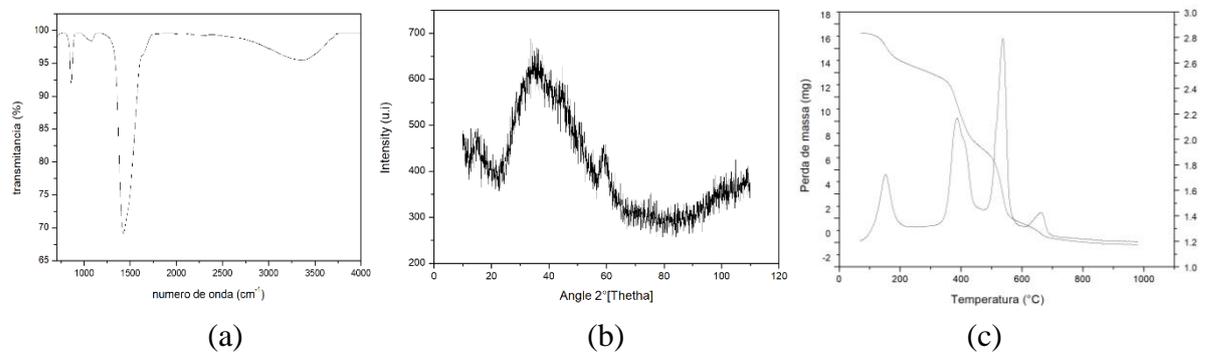
A tendência na formação de Mg (OH)₂ pode estar relacionada ao grau de dissociação da base NaOH. O NaOH é uma base forte e se dissocia completamente em íons Na⁺ e OH⁻ em solução aquosa (BROWN; LEMAY; BURSTEN, 2005). Considerando esta característica da base utilizada, testou-se a possibilidade do uso do NaOH na forma sólida e os resultados demonstraram que o produto obtido foi hidromagnesita pura. Os resultados da metodologia final utilizando NaOH na forma sólida estão descritos na seção 4.5.

Figura 22 - Resultados de caracterização do $Mg(OH)_2$: (a) espectro FTIR , (b) difratograma DRX e (c) curvas TG/DTG



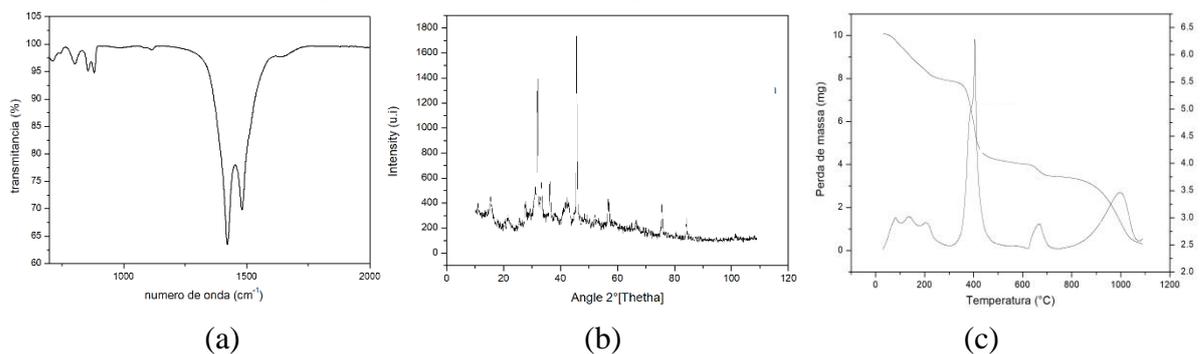
Fonte: Autoria própria

Figura 23 - Resultados de caracterização do material amorfo: (a) O espectro FTIR , (b) Difratograma DRX e (c) curvas TG/DTG



Fonte: Autoria própria

Figura 24 - Resultados de caracterização da hidromagnesita obtida com solução de NaOH 50%.: (a) O espectro FTIR, (b) Difratograma DRX e (c) curvas TG/DTG



Fonte: Autoria própria

APÊNDICE B: CÁLCULO EFICIÊNCIA DE CONVERSÃO DE ÍONS DE MAGNÉSIO EM CARBONATOS

Na Tabela 9 apresentam-se os valores de massa de Mg na solução ácida, massa de Mg na solução final da carbonatação (SFC) e a massa de Mg no serpentinito *in natura*. As massas de Mg nas soluções foram determinadas nos ensaios de absorção atômica e a massa de Mg no serpentinito nos de ensaios de FRX.

Tabela 9 - Massas de Mg utilizadas para o cálculo da eficiência de carbonatação

Pressão carbonatação	Massa Mg (g)		
	Serpentinito	SFD	SFC
1 atm	0,8701	0,7952	0,2203
100 bar	0,8701	0,7952	0,1372
150 bar	0,8701	0,7952	0,0182

Fonte: Autoria própria

A determinação da eficiência de conversão de íons de magnésio em carbonatos foi realizada de acordo com a equação [4], sendo obtido um valor de 66,07% de eficiência para o experimento de carbonatação realizado em condição de pressão atmosférica, 75,62% no experimento realizado sob pressão de 100 bar, e 89,31% para o experimento sob pressão de 150 bar.