RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta Tese será disponibilizado somente a partir de 02/12/2022

unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

NATÁLIA RIBEIRO GALINA

Captura de dióxido de carbono (CO_2) em processos de carbonatação mineral

Guaratinguetá
2021

Natália Ribeiro Galina

Captura de dióxido de carbono (CO_2) 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 metamóficas. 3. Extração mineral. I. Título.

CDU 622.324.6(043)

Luciana Máximo
Bibliotecária-CRB-8/3595

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

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 videconferência

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

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

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

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

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 LC_3 (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 CO_2 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 ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) 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 CO_2 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 ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$) 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) Difratograma DRX da hidromagnesita (H) e (b) espectro de absorção FTIR da hidromagnesita formada no experimento CB100 70

Figura 20 - (a) Difratograma 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) difratograma DRX e (c) curvas TG/DTG 85

Figura 23 - Resultados de caracterização do material amorfo: (a) O espectro FTIR , (b) Difratograma 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) Difratograma DRX e (c) curvas TG/DTG 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Publicações e citações com as palavras-chave "*mineral carbonation*", "*serpentine*", "*pH-swing*" e "*response surface methodology*" 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 (*Carbon capture and Storage*)
DCCR	Delineamento composto central rotacional
DOE	Desenho experimental (*Design of experiments*)
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 *in natura*
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	Coeficiente 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 *IN NATURA* 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 balaço energético nacional de 2021 (ano base 2020), 51,6% da oferta interna de energia é proveniente de combustíveis fosseis (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 (CO_2) liberada na atmosfera nos processos de combustão (OLAJIRE, 2013).

A presença do CO_2 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 CO_2 na atmosfera aumentaram em 40% (IPCC, 2014), sendo esta atividade antrópica a mais preocupante para os ambientalistas. Em Maio de 2018 a concentração de CO_2 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'agua e CO_2 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 CO_2), o uso de tecnologias para reduzir as emissões de CO_2 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 CO_2 na atmosfera. A grande relevância na disseminação destas tecnologias levou o IPPC 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 CO_2 (LACKNER et al., 2012).

A aplicação de tecnologias de CCS confiáveis envolve técnicas de captura, purificação e compressão do CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 é integrar processos de captura e armazenamento de CO_2 em sistemas de pós-combustão em escala industrial. Nesses sistemas as aplicações mais promissoras são o armazenamento geológico e a carbonatação mineral, onde o CO_2 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 CO_2 forma um produto solido 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 CO_2 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 CO_2 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 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), também conhecido como amianto branco (KONG; LEE, 2019). Nos estados Minas Gerais e Paraná, predomina as rochas do tipo lizardita $(Mg, Fe)_3(Si_2O_5)(OH)_4$, 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 CO_2 (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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 causes que interferem na eficiência do processo e na captura de CO_2 (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 CO_2.

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 matérias 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.

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 estudas, 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 CO_2 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 CO_2. Em condições atmosféricas a eficiência da conversão de íons de magnésio em carbonatos foi de 66 %. Desta forma, para sequestrar 1 t de CO_2, 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 CO_2.

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 CO_2 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 CO_2 mineral carbonation. **Hydrometallurg**y, 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*. CO_2 sequestration by pH-swing mineral carbonation based on HCl/NH4OH system using iron-rich lizardite 1T. **Journal of CO_2 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*. CO_2 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 CO_2 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. **Balanço 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 CO_2 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 CO_2 capture. **Progress in Energy and Combustion Scie**nce, 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 CO_2 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 CO_2. **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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2, 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2. **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 CO_2. **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. CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2. **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 CO_2. **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 CO_2 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 CO_2 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 CO_2 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.