

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

LUCIENE DA SILVA CASTRO

**SÍNTESE DE SILICATO DE LÍTIO A PARTIR DO REJEITO DA
MINERAÇÃO DE FERRO E SUA UTILIZAÇÃO PARA CAPTURA DE CO₂**

**BELO HORIZONTE - MG
2022**

LUCIENE DA SILVA CASTRO

SÍNTESE DE SILICATO DE LÍTIO A PARTIR DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E SUA UTILIZAÇÃO PARA CAPTURA DE CO₂

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Tecnologias limpas, materiais e nanotecnologia.

Orientadora: Vanessa de Freitas Cunha Lins

Coorientador: Rochel Montero Lago

Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira

BELO HORIZONTE – MG
2022

C355s Castro, Luciene da Silva.
Síntese de silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro e sua utilização para captura de CO₂ [recurso eletrônico] / Luciene da Silva Castro. – 2022.
1 recurso online (200 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Vanessa de Freitas Cunha Lins.
Coorientadores: Rochel Montero Lago, Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 190-204.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia química - Teses. 2. Silicato de lítio - Teses. 3. Ferro - Minas e mineração - Teses. 4. Resíduos de mineração - Teses. I. Lago, Rochel Montero. II. Teixeira, Ana Paula de Carvalho. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 66.0(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

"SÍNTESE DE SILICATO DE LÍTIO A PARTIR DO REJEITO DA MINERAÇÃO DE FERRO E SUA UTILIZAÇÃO PARA CAPTURA DE CO₂"

Luciene da Silva Castro

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

63ª TESE APROVADA EM 24 DE FEVEREIRO DE 2022 POR:



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa de Freitas Cunha Lins, Professora do Magistério Superior**, em 24/02/2022, às 12:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andreia Bicalho Henriques, Professora do Magistério Superior**, em 24/02/2022, às 12:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Soares Lameiras, Usuário Externo**, em 24/02/2022, às 14:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rochel Montero Lago, Professor do Magistério Superior**, em 24/02/2022, às 15:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula de Carvalho Teixeira, Professora do Magistério Superior**, em 24/02/2022, às 15:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Wagner da Nova Mussel, Membro de comissão**, em 24/02/2022, às 15:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sara Silveira Vieira Bertoli, Usuário Externo**, em 24/02/2022, às 17:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1236724** e o código CRC **F37B028A**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado sabedoria e por ter cuidado, e principalmente nesta trajetória do doutorado.

Agradeço aos meus pais, Luiz e Elita, por todo carinho e apoio, e nunca mediram esforço para me ajudar durante toda trajetória acadêmica.

Aos meus irmãos, Atelmo, Jucimar e Marcos, e a minha irmã Luzenir pelo carinho, pelo incentivo, pela compreensão de sempre está ausente fisicamente durante esses 4 anos de doutorado.

A professora Vanessa, orientadora e amiga, pelo carinho, pela dedicação, pelo apoio, por me ouvir, sempre me incentivar e me acolher nos momentos difíceis, por sempre orar por mim. Gratidão imensa por todo carinho e por toda confiança em mim, assumir um doutorado faltando pouco tempo acabar. Um ser humano incrível.

A professora Ana Paula, coorientadora, outro ser humano, que vou levar todo aprendizado para vida. Uma pessoa doce, muito sábia, e que acolheu na UFMG, e me deu uma oportunidade incrível de trabalhar no GRUTAM. Obrigada pela dedicação, esforço, carinho e pela confiança em mim.

Ao Rochel, que mesmo com todas as suas ocupações, sempre dedicou seu precioso tempo para me auxiliar no desenvolvimento do meu projeto e confiou em mim.

A Universidade Federal de Minas Gerais e ao Departamento de Engenharia Química.

Ao corpo docente de engenharia Química, especialmente a Andrea e ao Esly, mesmo não fazendo parte do meu projeto de pesquisa, sempre tiveram um carinho enorme por mim. A secretária Fernanda, com aquele jeito meigo, sempre à disposição.

A pedagoga, Maria, da Escola de Engenharia, sim um anjo na minha vida, desde que conheci o núcleo de apoio aos alunos da UFMG, a minha vida mudou muito. Gratidão pelo carinho, apoio e pelo profissionalismo.

Aos colegas do GRUTAM, por serem profissionais incríveis, e em especial a Rayane, o Rubéns, a Vivian, a Micheli, a Sara, a Ana Luísa, e outros colegas que transmitiram seu conhecimento, e que me ajudaram diretamente ou indiretamente.

Aos colegas da pós-graduação de Engenharia Química: Raquel, Suzimara, Beatriz, Cássia, especialmente a Letícia Fabri Turetta, amiga da graduação, pelo apoio e pela acolhida em BH.

A amiga de longa data, Elaine Leal, por ouvir sempre e sempre incentivar, e acreditar em mim.

Agradeço ainda aos membros da banca que aceitaram o convite de participar e compartilhar conhecimento, e desse modo contribuindo para melhorar a qualidade do trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de formento durante o doutorado.

Ao Centro de Microscopia da UFMG e ao CDTN pelas análises realizadas.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram de maneira direta e indireta, e me apoiaram durante o doutorado. Obrigada por fazer parte deste sonho.

RESUMO

O rejeito arenoso rico em sílica (80-90%) é um subproduto gerado na indústria de beneficiamento de minério de ferro. No Brasil, estima-se que houve uma geração de 164 milhões de toneladas desse rejeito em 2019, que ainda são destinados para barragens. Neste contexto, o presente trabalho buscou sintetizar o silicato de lítio a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro e estudar o seu uso para captura de CO₂. O rejeito foi impregnado com LiOH utilizando diferentes razões molares Li: Si (1, 2,5 e 4), e calcinado à 850 °C durante 3 h. No método de reação de estado sólido, todos os materiais foram preparados a partir de uma razão molar de Li: Si de 4, foram avaliadas as variáveis: tempo de calcinação (3 h, 5 h e 12 h), a temperatura de calcinação (850 °C e 900 °C) durante 5 h e a trituração do rejeito. Os materiais foram caracterizados por Difração de Raios – X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado à espectroscopia dispersiva em energia (MEV/EDS), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho e Espectroscopia Mossbauer. O desempenho de captura de CO₂ dos materiais foi avaliado por análise termogravimétrica utilizando um fluxo de CO₂ por meio de testes dinâmicos e isotérmicos. Após a modificação com lítio do rejeito, todos os materiais apresentaram como fase principal o silicato de lítio, exceto utilizando o método de impregnação à uma razão molar 1 e 2,5. A síntese de silicato de lítio é dependente do método de síntese, da razão molar Li: Si, do tempo de calcinação, da temperatura de calcinação e da trituração. O rejeito arenoso de mineração de ferro triturado e modificado com lítio pelo método de reação de estado, e utilizando uma razão molar de Li: Si de 4:1, calcinado a 850 °C durante 5 h apresentou melhor desempenho de captura de CO₂ de 16%, enquanto no teste isotérmico alcançou 22% de eficiência a 670 °C. Este material apresentou uma excelente estabilidade cíclica durante os quatro ciclos de carbonatação-descarbonatação. Quanto aos modelos cinéticos, os modelos de difusão tiveram maior contribuição em temperaturas inferiores a temperatura de descarbonatação, enquanto, em temperatura superior ou igual a temperatura de descarbonatação, os modelos de Avrami-Erofeev apresentaram melhor ajuste. Portanto, o silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro apresentou viabilidade de uso na captura de CO₂, e contribuindo para uma nova aplicação de relevância econômica e ambiental para o rejeito de mineração de ferro.

Palavras-chave: rejeito de mineração de ferro; silicato de lítio; dióxido de carbono; captura.

ABSTRACT

The sandy tailings rich in silica (ca. 80-90%) is a by-product generated in the iron ore beneficiation industry. In Brazil, it is estimated that there was a generation of 164 million tons of this tailings in 2019, still destined in dams. In this context, the present work sought to synthesize lithium silicate from the sandy tailings of iron mining and its use for CO₂ capture. The IOT were impregnated with LiOH using different Li: Si molar ratios (1, 2.5 and 4), calcined at 850 °C for 3h. In the solid state reaction method, all materials were prepared from a Li:Si molar ratio of 4, the variables were evaluated: calcination time (3h, 5h and 12h), calcination temperature (850 °C and 900°C) for 5h and milling of IOT. The materials were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS), Raman Spectroscopy, Infrared Spectroscopy and Mossbauer Spectroscopy. The CO₂ capture performance of the materials was evaluated by thermogravimetric analysis using a CO₂ flow through dynamic and isothermal tests. After lithium modification of the tailings, all materials presented lithium silicate as the main phase, except using the impregnation method at a molar ratio of 1 and 2.5. Lithium silicate synthesis is dependent on the synthesis method, Li: Si molar ratio, calcination time, calcination temperature and grinding. The crushed IOT and modified with lithium by the state reaction method, and using a Li:Si molar ratio of 4:1, calcined at 850°C for 5h showed better CO₂ capture performance of 16% w/w, while in the isothermal test it reached 22% w/w at 670 °C. It also showed excellent cyclic stability during the four carbonation-decarbonation cycles. As for the kinetic models, the diffusion models had a greater contribution at temperatures below the decarbonation temperature, while at temperatures greater than or equal to the decarbonation temperature, the Avrami-Erofeev models showed better fit. Therefore, lithium silicate obtained from iron mining tailings showed feasibility of use in capturing CO₂, with the present research contributing to a new application of economic and environmental relevance for iron mining tailings.

Keywords: iron ore tailing; lithium silicate; carbon dioxide; capture.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Beneficiamento do minério de ferro.....	22
Figura 2 – Fluxograma das aplicações do rejeito de mineração de ferro.	25
Figura 3 – Fluxograma das principais tecnologias para a captura de CO ₂	32
Figura 4 – Estrutura do silicato de lítio. Lítio – verde; Oxigênio – vermelho; Silício – azul.....	33
Figura 5 – Classificação da sílica utilizada na síntese de silicato de lítio.	34
Figura 6 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de reação de estado-sólido.	36
Figura 7 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de sol-gel.	37
Figura 8 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de impregnação.	38
Figura 9 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de combustão.	38
Figura 10 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de <i>spray-drying</i>	39
Figura 11 – Esquema de síntese de Li ₄ SiO ₄ pelo método de solvo-plasma.....	40
Figura 12 – Esquema do modelo duplo exponencial.....	48
Figura 13 – Esquema do modelo de dupla camada em dobro.	49
Figura 14 – Esquema do modelo do núcleo não-reagido.	50
Figura 15 – Esquema do modelo do Avrami-Erofeev.....	51
Figura 16 – Granulometria do rejeito de mineração arenoso.....	60
Figura 17 – Esquema de síntese dos materiais a partir do rejeito da mineração de ferro pelo método de impregnação em diferentes razões molares Li: Si (1, 2,5 e 4) e tempo de calcinação (3h e 12h).	61
Figura 18 – Esquema de síntese dos materiais a partir do rejeito da mineração de ferro pelo método de reação de estado sólido utilizando uma razão molar de Li: Si 4 avaliando o efeito da trituração, do tempo de calcinação (3h e 5h), da temperatura de calcinação (850°C e 900°C).	62
Figura 19 – Esquema dos materiais preparados a partir do rejeito da mineração de ferro.....	110
Figura 20 – Difratoograma do rejeito arenoso de mineração de ferro.	111
Figura 21 – (a) Espectro Raman do rejeito de mineração de ferro.....	112
Figura 22 – Espectro de Infravermelho do rejeito de mineração de ferro.....	113

Figura 23 – Espectro Mössbauer do rejeito de mineração de ferro (rejeito arenoso).	114
Figura 24 – Micrografia do rejeito arenoso da mineração de ferro (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.....	116
Figura 25 – Mapeamento químico do rejeito arenoso de mineração de ferro.	117
Figura 26 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para (a) rejeito e (b) rejeito triturado de mineração de ferro (rejeito arenoso).	118
Figura 27 – Micrografia do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.	119
Figura 28 – Mapeamento químico do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado.	120
Figura 29 – Esquema da nomenclatura das amostras.	121
Figura 30 – Difractogramas de Raios X do material obtido a partir rejeito arenoso e modificado com lítio em diferentes razões molares Li: Si.....	122
Figura 31 – Efeito da razão molar de Li: Si sobre o tamanho do cristalito do Li ₂ SiO ₃ e do Li ₄ SiO ₄ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio.	127
Figura 32 – Micrografia do material obtido a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio em diferente razão molar: Li: Si calcinado à 850°C durante 3h.	130
Figura 33 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar de Li: Si = 1.	132
Figura 34 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 2,5.	133
Figura 35 – Mapeamento químico do material obtido do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4.	134
Figura 36 – Difractogramas de Raios X do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio em diferentes tempos de calcinação pelo método de impregnação.....	135
Figura 37 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C em diferentes tempos de calcinação.	137

Figura 38 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio, e preparado utilizando uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de impregnação calcinado a 850°C durante 12h.	138
Figura 39 – Difratoograma dos materiais obtidos a partir do rejeito modificado com lítio a 850°C durante 3h através de diferente método de síntese.	139
Figura 40 – Micrografia do material obtido a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C durante 12h em diferentes métodos de síntese.	141
Figura 41 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 12h.	141
Figura 42 – Difratoogramas de raios X do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio em diferente tempo de calcinação pelo método de reação de estado sólido	142
Figura 43 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação pelo método de reação de estado sólido.	144
Figura 44 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 5h.	145
Figura 45 – Difratoograma dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso modificado com lítio através do método de reação de estado sólido, e calcinados a 850°C e 900°C durante 5h.	146
Figura 46 – Micrografia dos materiais obtidos do rejeito arenoso da mineração de ferro triturado modificado com lítio em diferentes temperaturas de calcinação.	148
Figura 47 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 900°C durante 5h.	149
Figura 48 – Difratoogramas de raios X dos materiais obtido a partir do rejeito arenoso triturado e sem trituração modificado com lítio calcinado a 850°C durante 3h através do método de reação de estado sólido.	150

Figura 49 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado ou não modificado com lítio calcinado a 850°C durante 5h.	152
Figura 50 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 5h.	153
Figura 51 – Micrografia dos materiais obtido a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado modificado com lítio em diferente tempo de calcinação.....	154
Figura 52 – Mapeamento químico dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 3h.	155
Figura 53 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 8h.	156
Figura 54 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para (a) silicato de lítio obtido a partir do rejeito não-triturado e (b) silicato de lítio a partir do rejeito triturado.....	157
Figura 55 – Espectro de Raman para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito triturado.	158
Figura 56 – Espectro no Infravermelho para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito triturado.	159
Figura 57 – Espectro Mössbauer para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado.	160
Figura 58 – Teste dinâmico de captura de CO ₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C durante 3h pelo método de impregnação em diferentes razões molares Li: Si (1, 2,5 e 4).	161
Figura 59 – Teste dinâmico de captura de CO ₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C pelo método de impregnação em diferente tempo de calcinação (3h e 12h).....	164
Figura 60 – Teste dinâmico de captura de CO ₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado em diferente temperatura de calcinação durante pelo método de reação de estado sólido.....	165
Figura 61 – Teste dinâmico de captura de CO ₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro antes e após a trituração e posteriormente modificado	

com lítio calcinado a 850°C durante 5h calcinação pelo método de reação de estado sólido.....	167
Figura 62 – Teste dinâmico de captura de CO ₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro arenoso triturado e modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação 3h, 5h e 8h.....	168
Figura 63 – O efeito do tempo de calcinação sobre a carbonatação de CO ₂ e sobre a temperatura de carbonatação dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro arenoso triturado e modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação 3h, 5h e 8h.....	169
Figura 64 – Capacidade de captura de CO ₂ pelo teste dinâmico dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro em diferentes condições de síntese.	170
Figura 65 – Capacidade de captura de CO ₂ pelo teste dinâmico do silicato de lítio derivado de diferentes materiais e comparada com o silicato de lítio obtido a partir do rejeito de mineração de ferro.....	172
Figura 66 – Isotermas de capacidade de captura de CO ₂ do Li ₄ SiO ₄ a partir do rejeito de mineração de ferro em diferentes temperaturas.....	174
Figura 67 – Ciclos múltiplos de carbonatação e descarbonatação para silicato de lítio a partir do rejeito de mineração de ferro.....	176
Figura 68 – Espectro Raman para o silicato de lítio obtido a partir da mineração de ferro antes (a) e (b) após a captura de CO ₂	176
Figura 69 – Espectro no Infravermelho para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro antes (a) e b) após a captura de CO ₂	177
Figura 70 – Dados experimentais da fração de conversão referentes a diferentes temperaturas (a) 650°C (verde), 660°C (vermelho), 670°C (azul) e (b) 704°C (amarelo) e 710°C (roxo) da captura de CO ₂ pelo silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro.....	178
Figura 71 – Dados experimentais da fração de conversão referentes a diferentes temperaturas ajustado a rede MLP (a) 650°C (verde), 660°C (azul), 670°C (rosa) e (b) 704°C (laranja) e 710°C (vermelho) da captura de CO ₂ pelo silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro.	179
Figura 72 – Erros residuais dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.	180

Figura 73 – Contribuição normalizada para os modelos de reação calculadas a partir da rede MLP em cada isoterma.	181
Figura 74 – Energia de ativação para os modelos cinéticos.	182

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continua).	41
Tabela 2 – Código das amostras do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio.	63
Tabela 3 – Modelos cinéticos para materiais em estado sólido.	68
Tabela 4 – Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia de Mössbaue temperatura ambiente da série rejeito da mineração de ferro (rejeito arenoso)	114
Tabela 5 – Nomenclatura dos materiais preparados a partir do rejeito e as proporções de Li: Si.	121
Tabela 6 – Estrutura cristalina, fase cristalina, parâmetro de rede e tamanho do cristalito dos materiais sintetizados a partir do rejeito da mineração de ferro.	126
Tabela 7 – Parâmetros de rede e os tamanhos do cristalito dos silicatos de lítio obtido do rejeito da mineração de ferro, e calcinados a 850°C em diferentes tempos de calcinação pelo método de impregnação.	136
Tabela 8 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito dos materiais obtido a partir do rejeito da mineração de ferro, e calcinado 850°C em diferentes tempos de calcinação, e obtidos pelo método de reação do estado sólido	143
Tabela 9 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro, e calcinados em diferentes temperaturas durante 5h obtidos pelo método de reação do estado sólido.	147
Tabela 10 – Parâmetros de rede e os tamanhos do cristalito do Li_4SiO_4 obtido a partir do rejeito antes e após a trituração e calcinado a 850°C durante 3h obtido pelo método de reação do estado sólido	150
Tabela 11 – Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente da série do silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro triturado.	160

LISTA DE SIGLAS

BET – Brunauer–Emmett–Teller
CLC – *Chemical Looping Combustion*
DEA – Dietanolamina
DRX – Difração de raio – X
DTG – *Differential thermal analysis*
EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*
GRUTAM – Grupo de Tecnologia Ambientais
IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas
JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
MCM – *Mobil Composition of Matter*
MEA – Monoetanolamina
NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration*
PET – polietileno tereftalato reciclado
pH – Potencial hidrogeniônico
SBA – *Santa Barbara Amorphous*
TEOS – *Tetraethyl orthosilicate*
TGA – *Thermal Gravimetric Analysis*
TS – 1 – *Titanium Silicalite -1*
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
ZSM – 5 – *Zeolite Socony Mobil-5*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVO	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO	22
3.2	DIÓXIDO DE CARBONO	31
3.3	TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO	32
3.4	SILICATO DE LÍTIO	33
	Mecanismo de captura de CO₂ por Li₄SiO₄	47
3.4.1	ESTUDOS DE CAPTURA DE CO ₂ POR Li ₄ SiO ₄	51
4	METODOLOGIA	60
4.1	REAGENTES	60
4.2	SÍNTESE DE SILICATO DE LÍTIO	61
	Método de impregnação	61
	Método de reação de estado sólido	62
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	64
	Difração de Raios X	64
	Espectroscopia Raman	65
	Espectroscopia no Infravermelho	65
	Espectroscopia Mossbauer	66
	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	66
	Análise de sorção de nitrogênio (MEV)	66
4.4	CAPTURA DE CO ₂	66
4.5	ESTUDO CINÉTICO	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1	ARTIGO DE REVISÃO: USO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA A PRODUÇÃO DE SILICATO DE LÍTIO PARA CAPTURA DE CO ₂	71
5.2	SÍNTESE DOS MATERIAIS	110
	Caracterização do rejeito de mineração de ferro após reação com lítio	120
5.3	APLICAÇÃO: CAPTURA DE CO ₂	161

Teste isotérmico.....	173
5.4 ESTUDO DOS MODELOS CINÉTICOS ENVOLVENDO REDE NEURAL	178
6 CONCLUSÕES.....	183
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	185
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

1 INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono é um dos principais gases intensificadores do efeito estufa, e, conseqüentemente, do aquecimento global (TÖBELMANN; WENDLER, 2020). Em outubro de 2021, foi registrada uma concentração global de CO₂ de 414 ppm (NOAA, 2022). Essa elevada concentração de CO₂ pode acelerar o aquecimento global gerando inúmeros problemas ambientais como secas, inundações, derretimento das geleiras, aumento dos níveis dos mares, provocando impactos catastróficos para a sociedade e para a economia global (MUKHERJEE et al., 2019).

Diante desses problemas, uma das alternativas abordadas pelos pesquisadores consiste no desenvolvimento de novas tecnologias ou aprimoramento das tecnologias já existentes, que são capazes de reduzir a emissão de CO₂ para a atmosfera (BRODA et al., 2014; WANG et al., 2014a). Dentre as tecnologias para captura de CO₂, destaca-se a pós-combustão devido à sua eficiência na captura de CO₂, por apresentar maior flexibilidade e adaptabilidade para aplicação (BEN-MANSOUR et al., 2016; RAHMAN et al., 2017) e estar mais bem estabelecida na indústria (THEO et al., 2016) (OLAJIRE, 2010; TAN et al., 2016).

As principais tecnologias de pós combustão são: adsorção, absorção, criogenia, membrana e combustão com *loop* químico (ZHAO et al., 2019).

O silicato de lítio (Li₄SiO₄) é um dos materiais utilizados em tecnologias pós combustão, e é promissor para captura de CO₂ em elevada temperatura (valor teórico 367 mg CO₂/g Li₄SiO₄). Além disso, apresenta uma excelente estabilidade cíclica, e uma temperatura de regeneração inferior ao CaO. As matérias-primas para síntese do silicato de lítio apresentam custos razoáveis comparadas aos demais adsorventes (LI; QU; HU, 2020).

As matérias-primas para síntese de Li₄SiO₄ são: uma fonte rica em sílica e um precursor de lítio. Há diversas fontes de sílica utilizadas para a síntese de Li₄SiO₄, no entanto, a maioria dos estudos baseia-se no uso de sílica sintética. Apesar disso, há estudos que utilizam matérias-primas de baixo custo como fontes de sílica tais como os minerais (diatomita, quartzo e vermiculita) e os resíduos (as cinzas de cascas de arroz, as cinzas volantes e a escória) para síntese de Li₄SiO₄.

Os materiais produzidos a partir das matérias primas citadas apresentaram uma excelente atividade para captura de CO₂ (HU et al., 2019).

Uma fonte alternativa de sílica, que pode ser utilizada para a síntese de silicato de lítio, especialmente no Brasil, é o rejeito arenoso da mineração de ferro. Esse rejeito é constituído principalmente por 80 – 90% de SiO₂, 10 a 15% de óxido de ferro e menos de 3% de silicato remanescente (MARTINS, 2016). Esse sólido representa atualmente um grande problema ambiental. Em 2019, somente no Brasil estima-se que foram gerados cerca de 164 milhões de toneladas de rejeito de mineração de ferro (IBRAM, 2020). Esses rejeitos são depositados em barragens, o que implica custo para mineradora e risco socioambiental em possível rompimento dessas estruturas (CARMIGNANO et al., 2021).

Neste contexto, o presente trabalho buscou sintetizar o silicato de lítio a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro e avaliar seu desempenho para captura de dióxido de carbono.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho consiste na síntese de silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro visando a aplicação na captura de dióxido de carbono.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- ❖ Sintetizar e caracterizar o silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro por diferentes métodos de síntese: reação de estado sólido e impregnação;
- ❖ Avaliar a influência da razão molar de Li: Si, do tempo de calcinação, da temperatura de calcinação e da trituração do rejeito para síntese de silicato de lítio;
- ❖ Avaliar a capacidade de captura de dióxido de carbono pelo silicato de lítio sintetizado;
- ❖ Estudar a cinética de captura de dióxido de carbono pelo silicato de lítio sintetizado;
- ❖ Estudar a capacidade de regeneração e reuso do silicato de lítio para condição ótima de captura de CO₂.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de minério de ferro. A produção brasileira de minério de ferro foi de 410 milhões de toneladas, no ano de 2019 (IBRAM, 2020), sendo o estado de Minas Gerais responsável por 70% dessa produção (AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2018).

O minério de ferro produzido no Brasil, no Quadrilátero Ferrífero, é proveniente de jazida que pode ser composta por dois diferentes tipos de minérios: o itabirito e a hematita. O minério itabirito é constituído principalmente por sílica e por óxido de ferro (os teores de ferro variando entre 20% e 55% de Fe total). O minério hematítico é composto basicamente por hematita, portanto é rico em ferro (teores superiores a 64%). Portanto, para a obtenção do minério de ferro é necessário realizar o beneficiamento desse sólido para que o teor de ferro seja desejável para indústria (CARVALHO et al., 2014).

De modo geral, o processo de beneficiamento do minério de ferro realizado pela mineradora Samarco, ocorre como mostrado no esquema (Figura 1).

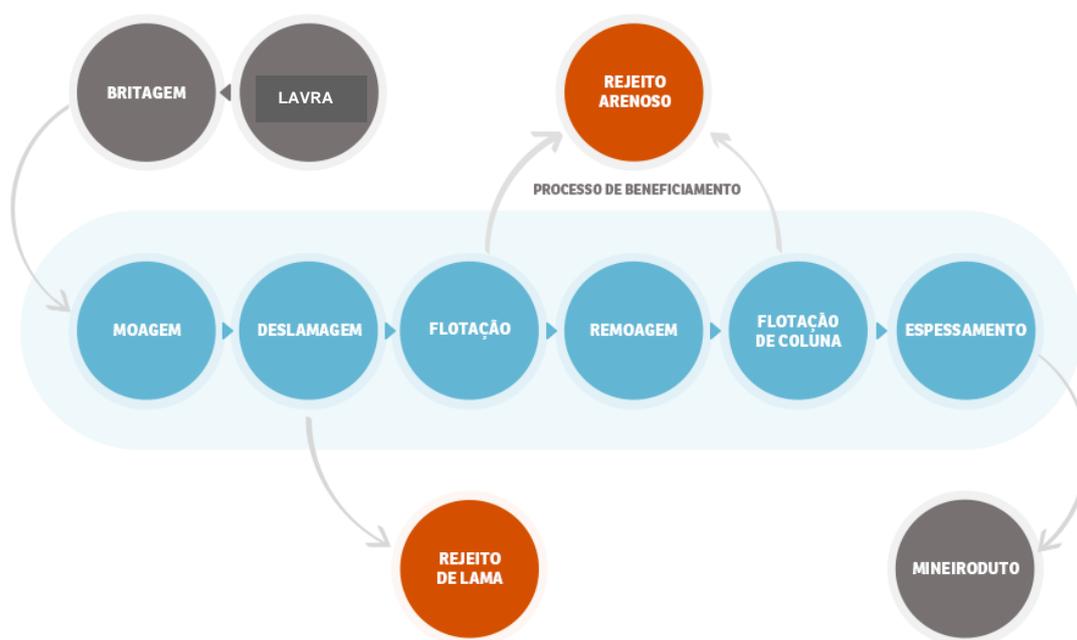


Figura 1 – Beneficiamento do minério de ferro.
Fonte: Adaptado a partir da SAMARCO (2020).

O processo se inicia com a extração da rocha rica em minério de ferro em lavra de céu aberto, que é levada até o britador por esteira transportadora ou por caminhões. No britador, é realizada a quebra da rocha em partes menores. O minério é encaminhado para peneiras, onde ocorre a classificação do sólido de acordo com a granulometria. Caso o minério não esteja em uma granulometria desejável para alimentação na moagem, o minério retorna aos britadores. Após a moagem, ocorre a deslamagem, etapa responsável em promover a remoção do rejeito de lama que consiste em uma fração de partículas finas ou ultrafinas. O concentrado segue para flotação, e, posteriormente, o concentrado passa novamente por uma moagem, seguindo para a flotação em coluna e segue para o processo de espessamento. O rejeito arenoso é gerado na etapa de flotação e na flotação de coluna. Ambos os rejeitos são encaminhados para a barragem (REZENDE, 2013).

A diferença entre os dois rejeitos gerados durante o beneficiamento de minério de ferro consiste no tamanho das partículas e de agregados e a composição química (teor de ferro e sílica) (FIGUEIREDO, 2019). O rejeito arenoso é classificado como rejeito granular com granulometria de areias médias e finas, e a lama em partículas finas de granulometria de silte e argila (ARAUJO, 2006). O rejeito arenoso é composto principalmente por sílica (OLIVEIRA, 2019).

Apesar de atualmente, a maioria dos rejeitos de mineração de ferro no Brasil serem alocados em barragens, esse tipo de destinação tem-se mostrado inadequada. Nos últimos anos ocorreram dois importantes eventos de rompimentos de barragem de rejeitos de minério de ferro em Minas Gerais. O primeiro ocorreu com o rompimento da barragem de Fundão, localizada em Mariana, Minas Gerais, em 2015 e outro com a barragem do Córrego do Feijão em Brumadinho, Minas Gerais, em 2019 (THOMPSON et al., 2020).

A ruptura da barragem de rejeito de Fundão é considerada o maior desastre ambiental envolvendo barragem de rejeito (CARMO et al., 2017). Esse desastre causou grande impacto ambiental no Brasil (MARTA-ALMEIDA et al., 2016), sendo que esse rejeito poluiu uma vasta extensão de 668 km de curso d'água da Bacia do Rio Doce ao Oceano Atlântico (CARMO et al., 2017). O volume total de rejeito despejado foi de 55 milhões de m³. Neste acidente houve 19 vítimas (18 mortes e 1 desaparecida) (SAMARCO, 2016).

Em 2019, o colapso da barragem do Córrego do Feijão despejou um volume total de rejeito de cerca de 12 milhões de m³, que atingiu o Rio Paraopeba e teve mais de 250 vítimas (THOMPSON et al., 2020).

De acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) (IPT, 2016), para cada uma tonelada de minério processada são geradas cerca de 0,4 toneladas de rejeito. No Brasil, estima-se que houve uma geração de 164 milhões de toneladas de rejeito de mineração de ferro em 2019 (IBRAM, 2020). Como esses rejeitos apresentam elevado teor de SiO₂, eles podem ser utilizados como uma fonte alternativa de sílica para a obtenção de diferentes produtos de valor agregado.

Aplicações

Diante disso, surgiram diversos estudos para a aplicação do rejeito da mineração de ferro (Figura 2), a partir do rejeito puro ou como matéria-prima para o desenvolvimento de outros produtos. Os produtos desenvolvidos geralmente são aplicados como adsorvente de corantes, de hormônio e de pesticida, na síntese de novos materiais e utilizados como coagulantes, na construção civil através de fabricação de cascalho sintético para concreto, na fabricação de ladrilhos, de telhas cerâmicas, na produção de argamassa, de geopolímero, de aditivos para fabricação de cimento, e como catalisador para produção de biodiesel (ALMEIDA et al., 2018; FIGUEIREDO, 2019; FONTES et al., 2019; IZIDORO et al., 2019; PRATES et al., 2020; SILVA et al., 2020; ZUCCHERATTE; FREIRE; LAMEIRAS, 2017).

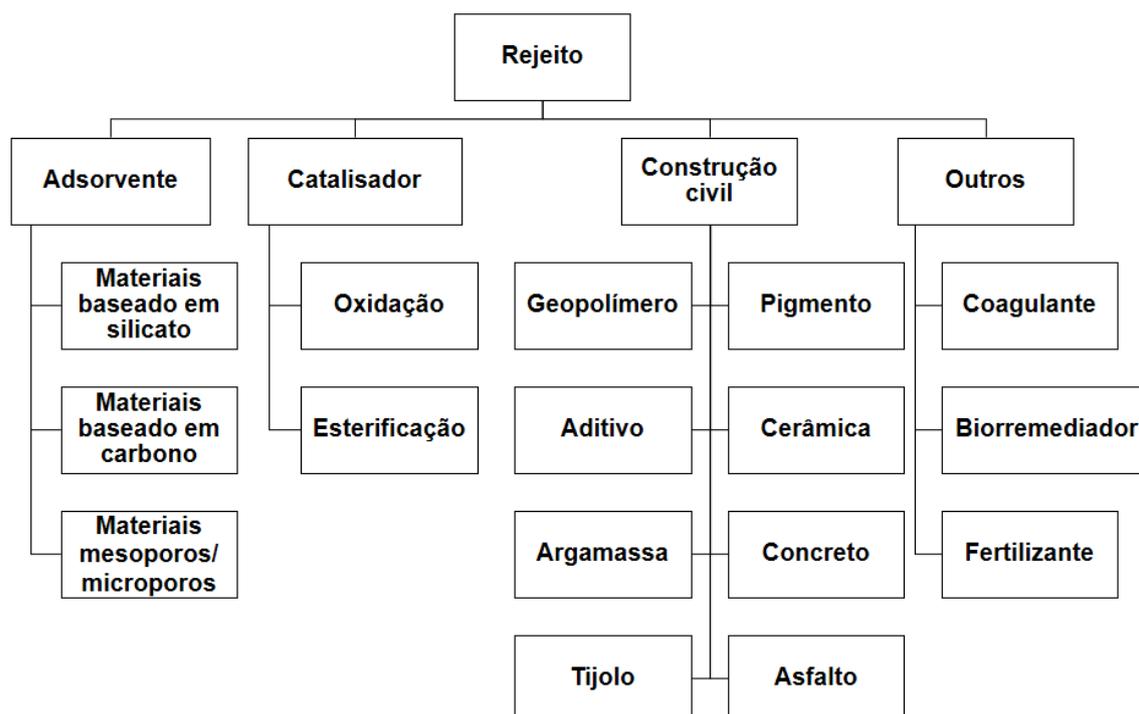


Figura 2 – Fluxograma das aplicações do rejeito de mineração de ferro.
Fonte: Autora.

Adsorvente

Almeida et al. (2018) coletaram o rejeito proveniente da ruptura da Barragem de Fundão, no Distrito de Paracatu de Baixo, Minas Gerais. O rejeito passou por uma etapa de secagem ao ar, e foi triturado e seco novamente. Esse material foi testado como adsorvente para remoção de azul de metileno, no entanto, apresentou baixa capacidade de adsorção de 5,76 mg/g numa solução de azul de metileno de 200 $\mu\text{mol/L}$.

Dong et al. (2020) utilizaram o rejeito de mineração de ferro para síntese de silicato de zinco mesoporoso como adsorvente para remoção dos corantes: azul de metileno, rodamina e vermelho congo. O rejeito utilizado é proveniente da reserva localizada na cidade Cheng de Província de Hebei, China. O silicato de zinco obtido a partir de uma solução de acetato de zinco de 0,50 M apresentou melhor resultado para adsorção de corante. Esse adsorvente foi promissor na remoção dos corantes

catiônicos como a rodamina e o azul de metileno, e apresentaram uma remoção de cerca de 80% e de 100% respectivamente.

Bai et al. (2020) realizaram a síntese de silicato de manganês a partir do rejeito de mineração, e obtido a partir de uma lagoa de rejeito em Chengde Jianlong, Província de Hebei, China. O material foi testado como adsorvente na remoção dos corantes: azul de metileno, rodamina e verde brilhante. O silicato de manganês alcançou uma capacidade de adsorção de azul de metileno de 217 mg/g. Também foi testada a eficácia desse adsorvente para uma mistura de azul de metileno (100mg/L) e de rodamina (100mg/L), e, após um minuto de reação da mistura foi possível observar o desaparecimento do azul de metileno. Outro teste realizado foi avaliar a eficácia desse adsorvente para uma mistura de azul de metileno (100mg/L) e de verde brilhante. Notaram que o azul de metileno desapareceu enquanto a solução de verde brilhante apresentou uma leve diminuição em sua concentração.

O rejeito de mineração de ferro fornecido pela mineradora de ferro localizada em Maanshan, China, foi utilizado como fonte de sílica para a síntese de sílica mesoporosa do tipo MCM – 41. O material apresentou uma área de 634 m²/g, e foi testado como adsorvente para o corante azul de metileno, tendo apresentado uma capacidade de adsorção de 111 mg/g de azul de metileno (YANG; DENG; WANG, 2014).

O rejeito de mineração de ferro proveniente da empresa Samarco, foi usado para a síntese de zeólita pelo método hidrotérmico. Esse material foi testado como adsorvente para zinco (2540mg/L) no efluente da indústria de galvanoplastia, e apresentou uma capacidade de remoção de 98% desse íon (IZIDORO et al., 2019).

O rejeito de mineração de ferro da companhia de Ansteel Group Mining localizado na China. Esse rejeito foi usado como fonte de sílica para síntese de sílica mesoporosa do tipo MCM-41 através do método não-hidrotérmico. O rejeito passou por uma lixiviação ácida, e promoveu uma remoção de 96% de óxido de ferro, porém a estrutura cristalina do quartzo não foi alterada. A sílica mesoporosa apresentou uma elevada ordenação e área superficial (1915 m²/g) (LU et al., 2020).

Coagulante

O rejeito de mineração de ferro foi coletado na etapa de concentração magnética do processo de beneficiamento de minério de ferro. O minério de ferro foi proveniente da extração de uma mineradora localizada no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Esse rejeito era composto por 31% de Si, 17% de Fe, 1,6% de Al e ainda continha titânio, manganês, magnésio e fósforo. O tamanho das partículas variou entre 0,07 e 300 μm e a área superficial foi de 11 m^2/g . Esse rejeito foi utilizado para produção de cloreto de ferro, e utilizado com êxito como coagulante para tratamento de água (ALMEIDA; SCHNEIDER, 2020).

Catalisador

O rejeito de mineração de ferro foi utilizado como catalisador para a oxidação de formaldeído, oxidação de corante pelo processo Fenton e para produção de biodiesel (HAN et al., 2016; PRATES et al., 2020; ZHENG et al., 2016).

O rejeito de reserva da mina de ferro Heshangqiao localizada na China, foi utilizado como catalisador para oxidação de formaldeído, e sua eficiência foi de 67% a 100 °C quando usado 200 ppm de formaldeído (HAN et al., 2016).

O rejeito de ferro também foi utilizado como catalisador no processo Fenton para oxidação do corante laranja ácido 7, no qual houve degradação completa do corante em 60 min, e ainda a toxicidade do corante foi reduzida efetivamente (ZHENG et al., 2016).

O rejeito de mineração de ferro (lama) foi fornecido pela Pedreira Um Valemix, localizada em Catas Altas, MG, Brasil. Foram preparados três catalisadores: rejeito puro, rejeito tratado termicamente em metano e rejeito misturado com polietileno tereftalato (PET), (resíduo gerado durante a reciclagem de garrafa PET), e testado como catalisador para remoção de corantes (rodamina e azul de metileno) e de paracetamol pelo processo Fenton. O rejeito foi tratado termicamente em metano foi mais efetivo para remoção dos corantes, e teve uma remoção superior a 90% para o paracetamol e para a rodamina, e já para o corante azul de metileno foi superior a 62% (AUGUSTO et al., 2018).

O rejeito de mineração coletado em uma barragem localizada em Minas Gerais, e foi usado para a preparação de catalisador, em forma de pellets, para processo Fenton, em fluxo contínuo para remoção do azul de metileno. O pellet foi tratado termicamente a 500 °C durante 2h em metano com adição 10% de bentonita, e atingiu uma remoção de 80% do corante (DE FREITAS et al., 2019).

O rejeito de mineração fornecido pela Vale foi utilizado como catalisador para síntese de carbono nanoestruturado (precursor de carbono: acetona e etanol) pelo método CVD (deposição química da fase vapor). O carbono nanoestruturado foi testado como adsorventes para corantes, tais como: rodamina e índigo carmim, e alcançou uma remoção de rodamina de 85%, porém não foi eficaz para adsorção de corante aniônico, o índigo de carmim (GUERREIRO; ANDRADE; FREITAS, 2020).

Outro trabalho também utilizou o rejeito de mineração (lama) como catalisador para síntese de nanotubo de carbono pelo método CVD (deposição química da fase vapor), e aplicado para a adsorção do hormônio 17 α -etinil estradiol. Esse material apresentou uma capacidade de 22,3 mg/g adsorção de 17 α -etinil estradiol (SILVA et al., 2020).

Outra aplicação do rejeito da mineração de ferro descrita na literatura foi a extração do óxido de ferro. O óxido de ferro foi extraído do rejeito de mineração (lama) e modificado por diferentes processos pelo método de impregnação via úmida, via seca com moagem de sulfato de amônio e pela impregnação com ácido sulfúrico. Esses materiais atuaram como catalisador na produção de biodiesel. Dentre esses catalisadores, destaca-se o catalisador feito por impregnação com ácido, no qual foi o mais eficiente com uma conversão de 100% utilizando 5% (m/m) de catalisador, uma razão molar de 1:15 ácido oleico: metanol a 120 °C durante 4h (PRATES et al., 2020).

Geopolímero

Alguns trabalhos da literatura relatam o uso de rejeito da mineração de ferro para produção de geopolímeros. O geopolímero foi produzido utilizando rejeito oriundo da indústria de mineração de ferro como material primário e o resíduo de

lã de quartzo como material suplementar, e mostrou excelente desempenho mecânico (DEFÁVERI et al., 2019).

Outro estudo desenvolvido com geopolímero utilizou o rejeito de mineração de ferro e cinzas volantes para remoção de cobre. O rejeito foi eficiente para a substituição de cinzas volantes em até 30%. Esse material se mostrou promissor na adsorção de cobre, e atingiu uma capacidade de 113,41 mg/g (DUAN et al., 2016).

Cimento e concreto

Há alguns autores que utilizam o rejeito da mineração ferro para a produção de concreto. O rejeito de mineração de ferro foi utilizado como aditivo na produção de cimento. A adição de rejeito (até 10%) para produção de clínquer (sinterizado a 1200 °C durante 1h) melhorou suas propriedades físico-químicas (YOUNG; YANG, 2019).

A atividade pozolânica e a propriedade de hidratação do rejeito de mineração de ferro, depois da ativação mecânica foram investigadas com intuito de utilizar o rejeito como material suplementar cimentício. O rejeito ativado mecanicamente exibiu a propriedade de hidratação semelhante à escória de alto forno granulada moída e amorfa, mas sua atividade pozolânica foi menor (YAO et al., 2020).

O rejeito de mineração de ferro foi utilizado como agregado fino sendo avaliado seu desempenho no concreto. Esse rejeito pode substituir 100% o agregado natural para preparação do concreto, e, em testes realizados reduziu significativamente a trabalhabilidade e resistência à compressão do material. No entanto, quando a adição foi de até 40%, o comportamento mecânico das misturas de rejeito foi comparável ao da mistura de controle (ZHAO; FAN; SUN, 2014).

O cascalho sintético para concreto foi desenvolvido a partir do rejeito de mineração de ferro arenoso e polietileno tereftalato reciclado. O concreto obtido se mostrou adequado para produção de tijolo para alvenaria (ZUCCHERATTE; FREIRE; LAMEIRAS, 2017).

Cerâmica

Outra possibilidade do uso do rejeito de mineração de ferro é como matéria-prima para produção de piso cerâmico e de revestimento cerâmico. Já que o teor de sílica presente no rejeito favorece a formulação do revestimento cerâmico. Conforme a literatura, podem ser utilizados até 40% de rejeito na produção desses materiais cerâmicos. O uso de rejeito no revestimento cerâmico permitiu o aumento na dureza e na resistência ao risco. Além disso, o rejeito permitiu a substituição de minerais caros usados na produção de revestimentos cerâmicos. Outro fator favorável é o fato do que resíduo estar na forma de pó proporcionando economia de energia, já que exige menos tempo de moagem (DAS; KUMAR; RAMACHANDRARAO, 2000).

O uso de rejeito de mineração para produção de telhas cerâmicas foi realizado separando o rejeito nas frações argila e areia. A fração de argila pode ser utilizada na fabricação de telhas de porcelana marrom e louças (FONTES et al., 2019).

Argamassa

O rejeito de mineração de ferro foi utilizado para produção de argamassa e revestimento. Uma proporção de até 20% de rejeito é viável como substituto de cal. O método convencional de produção de argamassa utilizando o rejeito como agregado necessitou de maior teor de água para consistência e plasticidade adequada, porém o desempenho mecânico aos 28 dias foi melhor. Portanto, o uso de rejeito é viável como material de construção na produção de argamassas para revestimento e assentamento de tijolos (FONTES et al., 2016).

Pigmento

Outra aplicação para o rejeito de mineração é como pigmento para produção de tinta de construção civil, e mostrou promissor como pigmento, principalmente na tinta, quando se utiliza acetato polivinil como ligante (GALVÃO et al., 2018).

Biorremediação

Outra aplicação para o rejeito de ferro foi para produção de nano partículas de ferro utilizando o fungo *Aspergillus aculeatus*, que se mostrou eficiente em condições ambiente. A eficácia das nanopartículas de ferro biossintéticas foi testada no crescimento da planta feijão-Mungo, afetando positivamente o efeito da germinação em concentrações de 10 e 20 ppm (BEDI et al., 2018).

Não foi encontrada aplicação do rejeito de mineração de ferro para a produção de silicato de lítio na literatura. Diante disso, o presente trabalho visa produzir silicato de lítio para captura de CO₂. Acredita que esse subproduto seja um interessante insumo para essa aplicação, pois o rejeito da mineração de ferro apresenta um elevado teor de sílica.

3.2 DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás obtido naturalmente por meio da respiração, pela decomposição de plantas e de animais ou por fontes antropogênicas. Dentre as fontes antropogênicas, pode-se mencionar o setor térmico como: a indústria de papel e celulose, de cimento, de ferro, aço e alumínio, de fertilizantes, de biogás, de bioetanol, a petroquímica e a química. Esse gás é um dos principais intensificadores do efeito estufa, e conseqüentemente, do aquecimento global (TÖBELMANN; WENDLER, 2020).

Segundo a Agência Nacional de Oceano e Atmosfera (NOAA, 2022), foi registrada uma concentração de CO₂ na atmosfera de 414 ppm em outubro de 2021. Essa elevada concentração de CO₂ na atmosfera, leva a fenômenos catastróficos naturais como: furacão, secas, ondas de calor e incêndios florestais, que afetam a economia global (ADAMS; NSIAH, 2019).

Diante dessa situação, algumas medidas são necessárias como diminuir a demanda de energia do planeta, aprimorar a utilização de combustíveis

ambientalmente sustentáveis ou criar técnicas para capturar o dióxido de carbono (TIWARI et al., 2017).

3.3 TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

As principais tecnologias que apresentam potencial para captura de dióxido de carbono são: absorção, adsorção, criogenia, separação por membranas e combustão com *loop* químico, apresentadas no fluxograma (Figura 3) (ZHAO et al., 2019).

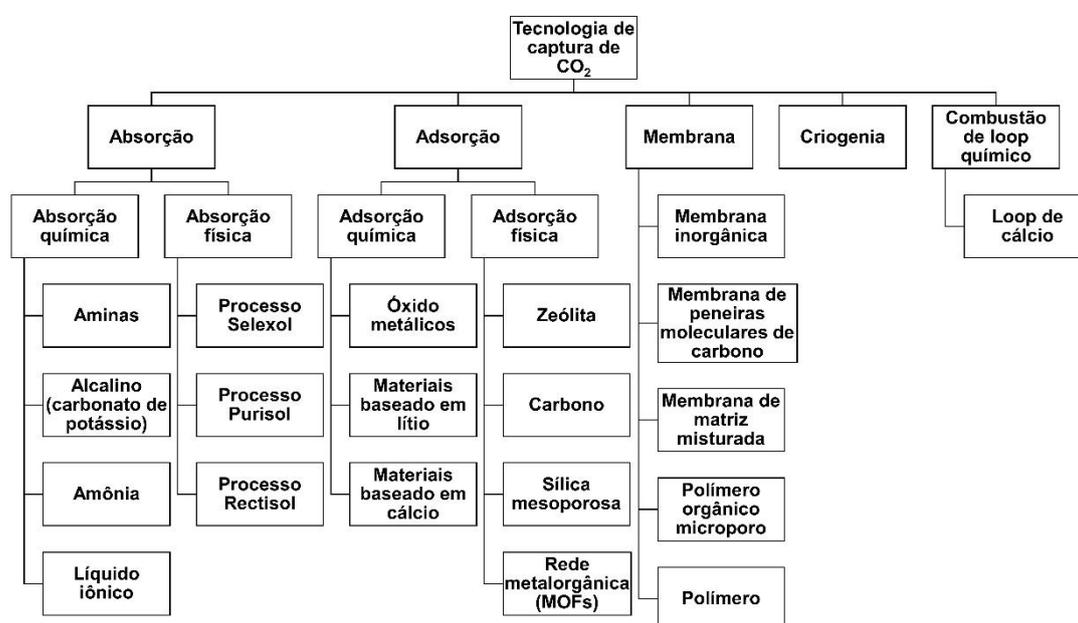


Figura 3 – Fluxograma das principais tecnologias para a captura de CO₂.

Fonte: Autora.

Entre essas tecnologias para captura de dióxido de carbono, a absorção química, em especial por aminas, é a tecnologia mais madura e favorável para escala comercial, devido à sua eficiência e baixo custo. No entanto, essa tecnologia apresenta inúmeras desvantagens como: elevada taxa de corrosão nos equipamentos, degradação da amina pelo SO₂, NO₂ e O₂, baixa capacidade de captura de CO₂ e elevado consumo de energia durante a regeneração do absorvente em elevada temperatura (AHMED et al., 2020; YU; HUANG; TAN, 2012).

A adsorção é uma tecnologia alternativa para captura de CO₂ devido à sua elevada capacidade de captura de CO₂. Além disso, é um processo reversível (HUSSIN; AROUA, 2020). O material para ser considerado um adsorvente requer algumas características como: elevada capacidade de adsorção de CO₂, elevada seletividade de CO₂, cinética rápida, matéria-prima de baixo custo, boa estabilidade térmica, química e mecânica sobre vários ciclos de adsorção-dessorção (YU; HUANG; TAN, 2012).

Há diversos materiais que podem ser utilizados para esse fim como materiais carbonáceos (carvão ativado, nanotubos de carbono e carbono mesoporoso, etc), zeólitas, sílica mesoporosa ordenada, materiais baseados em cálcio e materiais baseados em lítio como: zirconato de lítio e silicato de lítio (SAI BHARGAVA REDDY et al., 2021; YAN et al., 2019).

No tópico seguinte será realizada uma abordagem sobre o silicato de lítio incluindo a síntese, as matérias-primas utilizadas, o mecanismo de captura de CO₂, os modelos cinéticos e estudos existentes utilizando silicato de lítio para captura de CO₂.

3.4 SILICATO DE LÍTIO

O ortossilicato de lítio (Li₄SiO₄) é um sólido branco e apresenta uma estrutura cristalina monoclínica (Figura 4) com os parâmetros de rede $a = 5.303 \text{ \AA}$, $b = 6.113 \text{ \AA}$, $c = 5.154 \text{ \AA}$ e $\beta = 90.33^\circ$ (TANG et al., 2009).

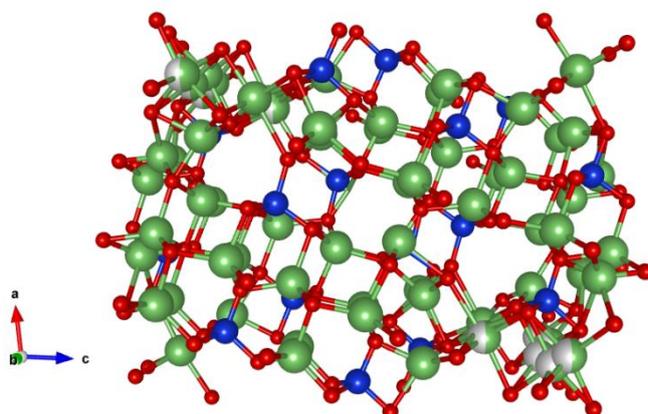


Figura 4 – Estrutura do silicato de lítio. Lítio – verde; Oxigênio – vermelho; Silício – azul.
Fonte: Autora.

Nos últimos anos, o silicato de lítio (Li_4SiO_4) destacou-se como material para captura de CO_2 em elevadas temperaturas. Além disso, ele apresentou uma elevada capacidade de captura, uma excelente estabilidade cíclica, temperatura de regeneração inferior ao CaO e matérias – primas de custos razoáveis em comparação com os demais adsorventes (LI; QU; HU, 2020). O silicato de lítio é obtido a partir da calcinação da mistura de uma fonte de sílica e um precursor de lítio (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010).

Várias fontes de sílica são utilizadas para síntese do silicato de lítio (HU et al., 2019). A fonte de sílica pode ser classificada em: sintética, resíduo ou mineral natural, conforme o fluxograma na Figura 5.

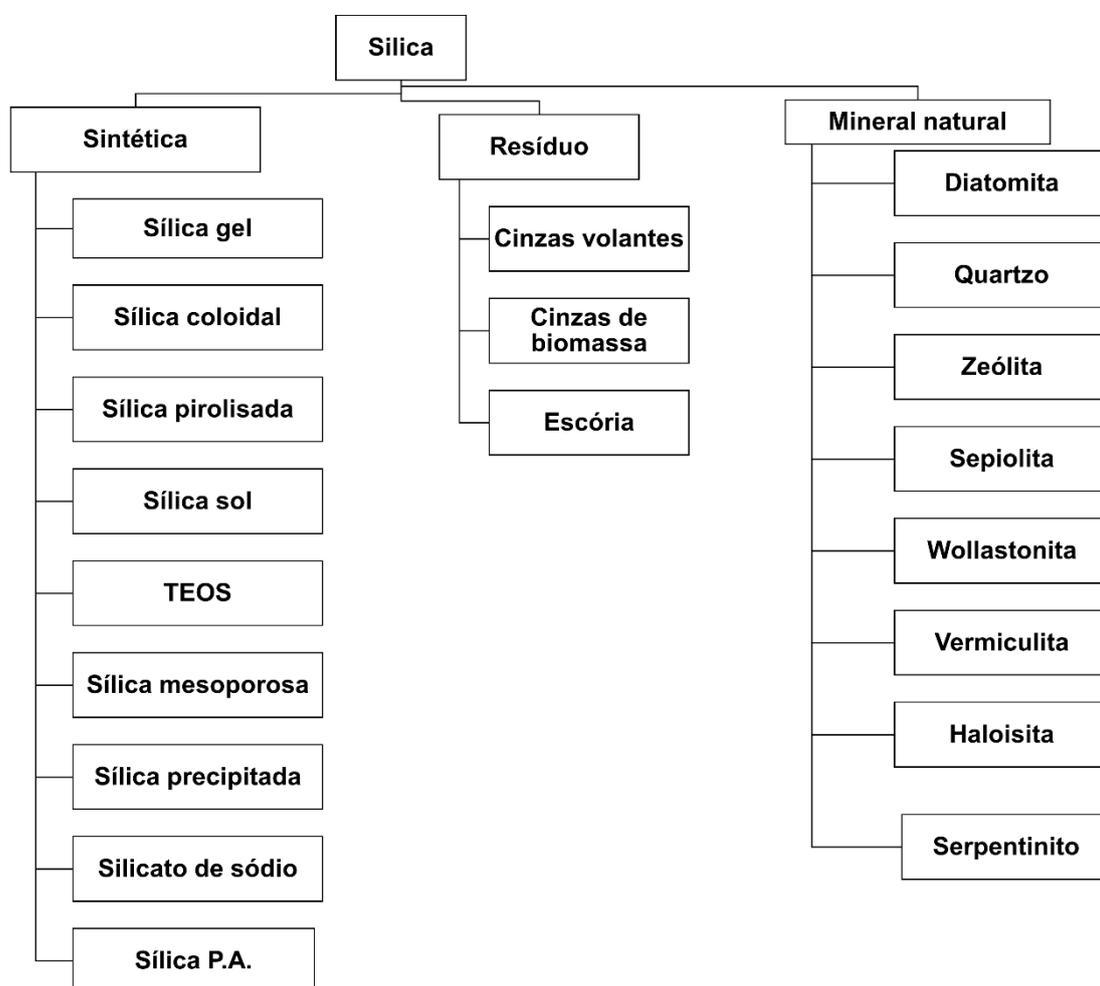


Figura 5 – Classificação da sílica utilizada na síntese de silicato de lítio.
Fonte: Autora.

Na literatura, a sílica sintética é mais utilizada para síntese de silicato de lítio (HU et al., 2018; KIM; JANG; CHOI, 2015; KORAKE; GAIKWAD, 2011; KWON et

al., 2019; LIU et al., 2019; PFEIFFER; BOSCH; BULBULIAN, 1998; RAO et al., 2017; SUBHA et al., 2014, 2016; TANG et al., 2009; VENEGAS et al., 2007; WANG et al., 2017a; YANASE et al., 2018; ZHAO et al., 2018).

A fonte de sílica a partir de resíduos pode ser as cinzas volantes e as cinzas de biomassas. As cinzas volantes são geradas na combustão da termoelétrica a carvão e a xisto de petróleo. As cinzas de biomassa são obtidas a partir da casca de arroz, de haste de algodão e de pó de madeira (IZQUIERDO et al., 2018a; WANG et al., 2014b, 2015) (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010),

As fontes de lítio usadas para produção do silicato são: carbonato de lítio (Li_2CO_3), hidróxido de lítio anidro e monohidratado (LiOH e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ respectivamente), nitrato de lítio (LiNO_3) e outros tais como: acetato de lítio ($\text{LiO}_2\text{C}_2\text{H}_3$), oxalato de lítio ($\text{C}_2\text{Li}_2\text{O}_4$), tartarato de lítio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}_2\text{O}_6$), formato de lítio monohidratado ($\text{HCOOLi}\cdot\text{H}_2\text{O}$), citrato de lítio tribásico tetra hidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), benzoato de lítio ($\text{C}_7\text{H}_5\text{LiO}_2$), acetato de lítio desidratado ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e lactato de lítio ($\text{C}_3\text{H}_5\text{LiO}_3$) (HU et al., 2018).

O Li_4SiO_4 pode ser obtido através do método de reação de estado sólido, sol-gel, impregnação, solvo-plasma e *spray-drying* (ZHANG et al., 2019a).

O método de reação em estado sólido consiste em uma mistura sólida da fonte de sílica e de lítio que são geralmente calcinados entre 700 °C e 1000 °C durante longos tempos (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010), conforme Figura 6.

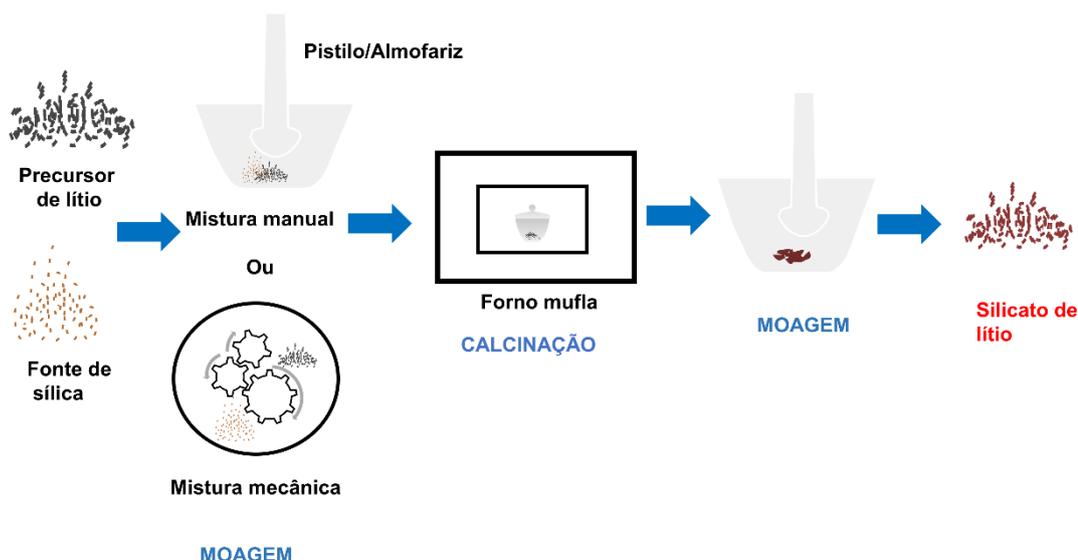


Figura 6 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de reação de estado-sólido.
Fonte: Autora.

Esse é o método mais utilizado para síntese de silicato de lítio devido à sua simplicidade (HU et al., 2019). Alguns estudos relatam que a mistura entre o precursor de lítio e a fonte de sílica foi realizada mecanicamente (ALCÁNTAR-VÁZQUEZ et al., 2015; PFEIFFER; BOSCH; BULBULIAN, 1998; RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010; VENEGAS et al., 2007) e outros utilizaram o moinho de bolas e o misturador especial de pó (TANG et al., 2009), (WU et al., 2009). Alguns estudos utilizaram o almofariz e pistilo para realizar a mistura entre o precursor de lítio e a fonte de sílica (KIM; JANG; CHOI, 2015; NIU et al., 2016; OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010; SEGGIANI; PUCCINI; VITOLO, 2011; STEFANELLI et al., 2020; ZHANG et al., 2018b, 2019b). Neste método, ainda pode ser utilizado solvente como etanol anidro, álcool isopropílico e água destilada para auxiliar a maceração (CHOUDHARY et al., 2014; NIU et al., 2016; STEFANELLI et al., 2020; WATANABE et al., 2017), no entanto este procedimento requer um método de evaporação, portanto introduz um custo adicional ao processo.

O método sol – gel é o segundo método mais utilizado para síntese de silicato de lítio. O produto formado depende do pH do meio, da quantidade de água utilizada, da estabilidade do solvente, da temperatura de refluxo e da presença de impurezas (PFEIFFER; BOSCH; BULBULIAN, 1998). O processo sol –gel pode ser classificado como hidrolítico ou não- hidrolítico. O primeiro processo utiliza água

como meio reacional, enquanto o segundo utiliza composto orgânico como meio reacional. O processo sol – gel é dividido em três estágios: hidrólise, gelificação e tratamento térmico (PUCCINI et al., 2017). O esquema representativo desse método está mostrado na Figura 7.

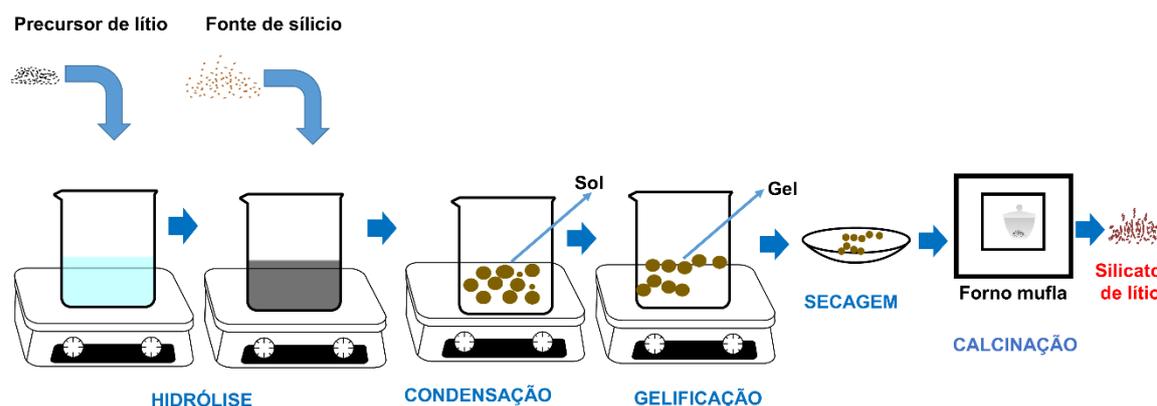


Figura 7 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de sol-gel.
Fonte: Autora.

O método de impregnação também foi utilizado para síntese do silicato de lítio (IZQUIERDO et al., 2018a; PFEIFFER; BOSCH; BULBULIAN, 1998; VENEGAS et al., 2007). Neste método, a sílica é adicionada num meio líquido (aquoso ou alcoólico) que contém íons de lítio (HU et al., 2019). Este método requer uma etapa de evaporação que pode ser pela: evaporação simples ou evaporação rotativa. Quando utilizou a evaporação rotativa, no processo de obtenção do material sintetizado a partir dos precursores SiO_2 e LiOH , observou melhoria na capacidade de captura CO_2 comparado a evaporação simples, no entanto, quando a fonte de sílica foi substituída pela cinzas volantes não foi notada alteração significativa na capacidade de captura de CO_2 (IZQUIERDO et al., 2018a). A Figura 8 apresenta a síntese de Li_4SiO_4 pelo método de impregnação.

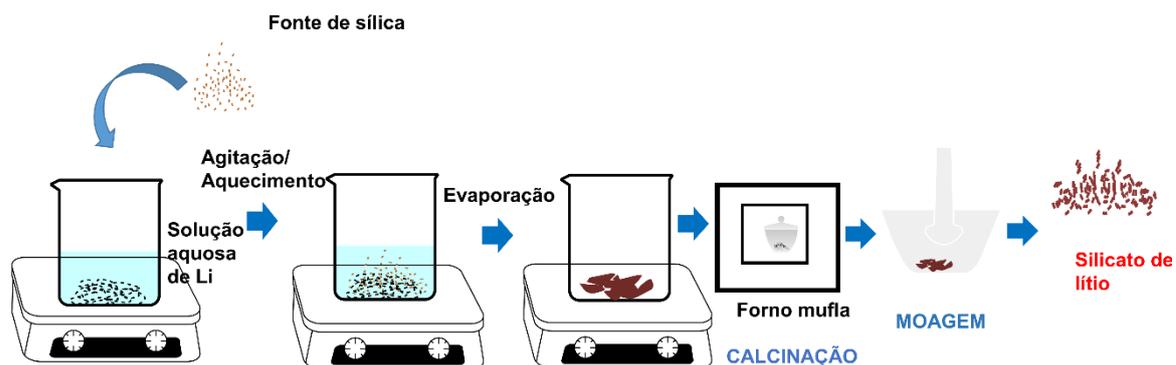


Figura 8 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de impregnação.
Fonte: Autora.

O método de combustão é baseado numa reação redox exotérmica entre um combustível orgânico e um oxidante solúvel (neste caso, o nitrato de lítio) (WANG et al., 2017b), e ainda é pouco utilizado para síntese de silicato de lítio. Esse método é considerado promissor devido à possibilidade de obtenção de um produto com elevada pureza e cristalização (RAO et al., 2017).

Os combustíveis mais utilizados para síntese de Li_4SiO_4 são a ureia (CRUZ et al., 2006), o ácido cítrico (CHOUDHARY et al., 2014) e a glicina (RAO et al., 2017). A Figura 9 ilustra o processo de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de combustão.

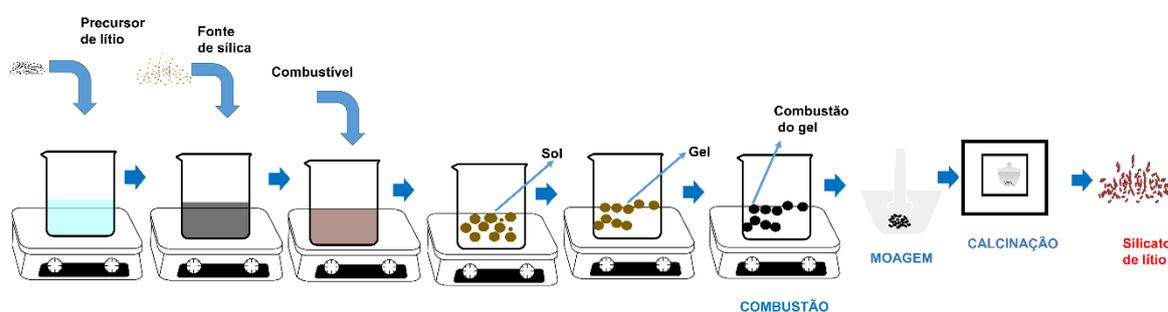


Figura 9 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de combustão.
Fonte: Autora.

O método *spray-drying* consiste em um método de vaporização de solvente para converter o sol em pós esféricos secos, que permite a obtenção de uma fase única e de elevada cristalinidade (CARELLA; HERNANDEZ, 2014). Esse método é utilizado visando substituir a etapa de secagem, que a maioria dos métodos de síntese geralmente apresenta, e é realizado em um forno ou em banho de água, ou óleo, sendo um processo lento e de elevado consumo de energia (ZHANG et al., 2019a). A Figura 10 mostra o processo de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de *spray-drying*.

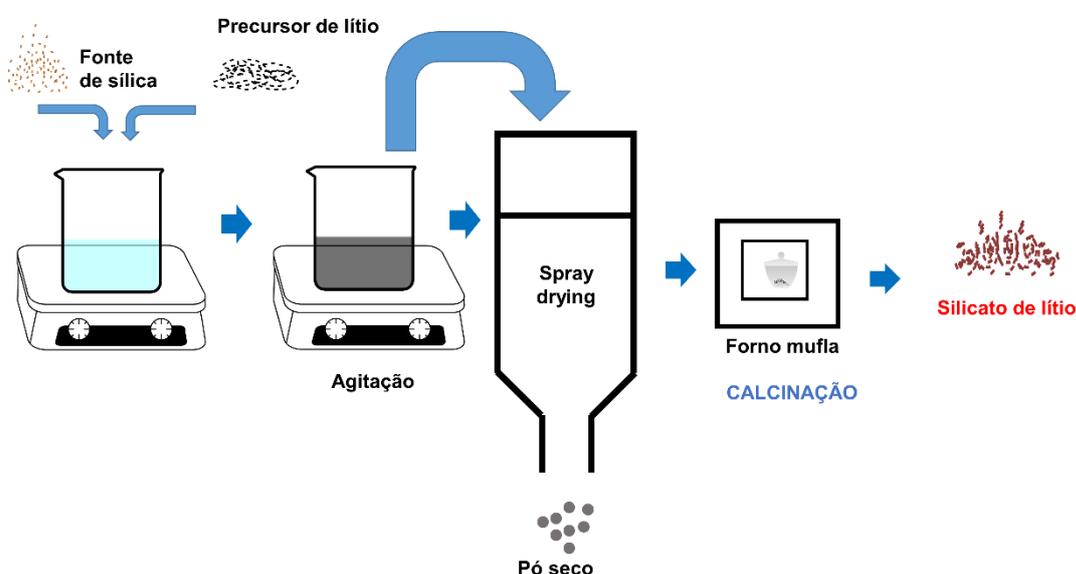


Figura 10 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de *spray-drying*.
Fonte: Autora.

O método solvo-plasma é também pouco utilizado para a síntese de silicato de lítio. Este método requer um reator de plasma, em que o plasma é responsável por transformar a pasta de precursor de sílica e de lítio em $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (NAMBO et al., 2017). O esquema desse método é mostrado na Figura 11.

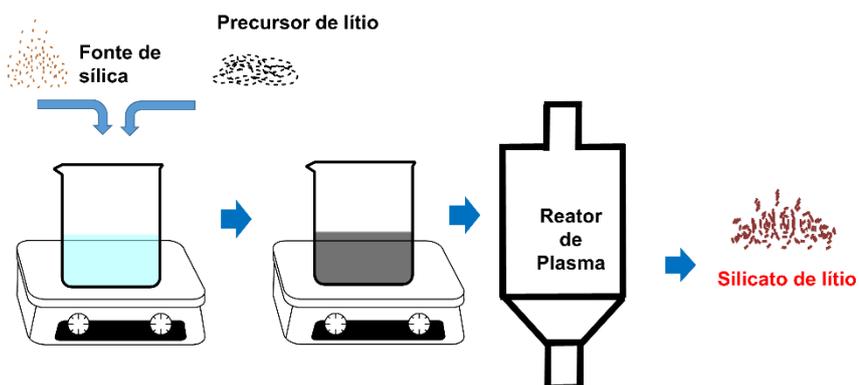


Figura 11 – Esquema de síntese de Li_4SiO_4 pelo método de solvo-plasma.
Fonte: Autora.

A Tabela 1 mostra os métodos de síntese, as matérias-primas empregadas e as condições para a obtenção do silicato de lítio.

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continua).

Método	Matéria - prima		Razão molar Li/Si	Condições de síntese		Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio		Secagem	Calcinação	
Reação de estado sólido Precipitação Sol-gel	Sílica gel amorfa TEOS	Li ₂ CO ₃ LiOH Li (OCH ₃)	0,5, 1, 2 e 4	70°C ou 110°C	900 °C 4h	(PFEIFFER; BOSCH; BULBULIAN, 1998)
Reação de estado sólido Impregnação	SiO ₂	Li ₂ CO ₃ LiNO ₃	4	-	900 e 950°C 4h 800 °C 4h	(BRETADO et al., 2005)
Reação de estado sólido Precipitação Sol-gel	SiO ₂ TEOS	Li ₂ CO ₃ LiO ₂ C ₂ H ₃ LiNO ₃	4,1	-	400, 600, 700, 800, 900, e 1000 °C 5, 10, e 15 min	(VENEGAS et al., 2007)
Reação de estado sólido	Sílica gel amorfa	Li ₂ CO ₃	0,5; 1; 2; 4	-	700, 800 e 900 °C 4h 900 °C 4h ou 675 °C 4h	(TANG et al., 2009)
Reação de estado sólido Sol-gel	SiO ₂ Sílica aerosil	Li ₂ CO ₃ LiOH. H ₂ O	4	150°C 24h	900 °C 4h ou 675 °C 4h	(WU et al., 2009)
Reação de estado sólido	Cinzas volantes	Li ₂ CO ₃	4	-	950 °C 8h	(OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010)

Fonte: Autor

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continuação).

Método	Matéria - prima			Condições de síntese		Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio	Razão molar Li/Si	Secagem	Calcinação	
Reação de estado sólido	Sílica gel	Li ₂ CO ₃	-	-	850 °C 8h	(RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010)
Sol-gel	Sílica aerosil	LiOH	12:3	60-150°C	-	(WU et al., 2010)
Reação de estado sólido Método sol-gel	Sílica TEOS	Li ₂ CO ₃ LiNO ₃	*	120°C 12h 100°C 1h	800 °C ou 800 °C 1h	(KORAKE; GAIKWAD, 2011)
Reação de estado sólido	Diatomita Zeólita	Li ₂ CO ₃	*	*	700°C 2h	(SHAN et al., 2011)
Reação de estado sólido	Casca de arroz SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4,1	*	800°C 4h	(WANG et al., 2011)
Reação de estado sólido	Diatomita SiO ₂	Li ₂ CO ₃	*	*	700°C 2h	(SHAN et al., 2012)
Reação de estado sólido	Diatomita	Li ₂ CO ₃	4 -5,6	*	700°C 4h 600-700 °C 4h	(SHAN et al., 2013a)
Impregnação Reação de estado sólido	Diatomita SiO ₂	LiNO ₃ Li ₂ CO ₃	5,2	80°C	700°C 2h	(SHAN et al., 2013b)
Reação de estado sólido	SiO ₂ (quartzo)	Li ₂ CO ₃	4,1	60°C	720°C 6h	(XU et al., 2013)

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continuação).

Método	Matéria - prima		Condições de síntese			Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio	Razão molar Li/Si	Secagem	Calcinação	
Combustão Reação de estado sólido	Cinzas de casca de arroz	LiNO ₃ Li ₂ CO ₃	-	-	600-750 °C 4h 700-800 °C	(CHOUDHARY et al., 2014)
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ O	-	-	800 °C 8h	(ALCÁNTAR-VÁZQUEZ et al., 2015)
Reação de estado sólido	Sílica pirolisada	LiOH Li ₂ CO ₃ LiNO ₃	4,4	100°C 1h	700, 800 e 900 °C 7h	(KIM; JANG; CHOI, 2015)
Reação de estado sólido	Cinzas de haste de algodão, de pó de madeira e de palha de arroz	Li ₂ CO ₃	4,1	-	800 °C 4h	(WANG et al., 2015)
Sol-gel	Sílica coloidal	LiNO ₃	-	150°C *	800 °C 3h	(SUBHA et al., 2016)
Reação de estado sólido	Haloisita SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4,1	80°C	800°C 4h	(NIU et al., 2016)
Reação de estado sólido	SBA	LiNO ₃	3-11	60°C 10min	750°C 6h	(PAN et al., 2017)
Combustão	H ₂ SiO ₃	LiNO ₃ Li ₂ CO ₃	-	-	550-700°C 6h *	(RAO et al., 2017)
Reação de estado sólido	Sílica pirolisada	LiNO ₃	4,1	-	800°C 4h	(WANG et al., 2017a)

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continuação).

Método	Matéria - prima		Condições de síntese			Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio	Razão molar Li/Si	Secagem	Calcinação	
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4,1	-	750°C 6h	(ZHANG et al., 2017)
Precipitação	SiO ₂ sol	LiNO ₃	4,2	120°C 6h	800°C 5h	(YANASE et al., 2018)
Impregnação incipiente ¹⁰ Impregnação úmida ¹¹	Cinza de Casca de arroz	LiNO ₃	1, 2, 3 e 4 4	80°C 12h	650°C 6h	(HOYOS; FAROLDI; CORNAGLIA, 2019)
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	-	-	600-900°C 1-10h	(IZQUIERDO et al., 2018b)
Reação de estado sólido Precipitação	SiO ₂ Cinzas volante	Li ₂ CO ₃ LiOH.H ₂ O	4,4	-	600°C ou 800°C	(IZQUIERDO et al., 2018a)
Impregnação Reação de estado sólido	SiO ₂ sol	C ₄ H ₄ Li ₂ O ₆ HCOOLi. H ₂ O C ₆ H ₅ Li ₃ O ₇ .4H ₂ O C ₇ H ₅ LiO ₂ C ₂ H ₃ O ₂ Li. 2 H ₂ O C ₃ H ₅ LiO ₃ Li ₂ CO ₃	4,2	-	900°C 5h	(HU et al., 2018)
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4	-	700°C 15h	(TAKASU et al., 2018)
Reação de estado sólido	SiO ₂ MCM-41 ZSM-5 Sílica pirolizada Sílica precipitada Sílica derivado de resíduo	LiNO ₃	4	60°C 8-12h	750°C 2h	(ZHAO et al., 2018)

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (continuação).

Método	Matéria - prima		Condições de síntese			Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio	Razão molar Li/Si	Secagem	Calcinação	
Reação de estado sólido	Vermiculita Vermiculita expandida SiO ₂	LiNO ₃	4, 5, 6, 7 e 8 4	60°C	650, 750, e 850 °C 5, 6 e 7h 750 °C 6h	(ZHANG et al., 2018b)
Reação de estado sólido	Cinzas volantes	Li ₂ CO ₃	4	*	750 °C 6h	(ZHANG et al., 2018a) (ZUBBRI; MOHAMED; MOHAMMADI, 2018)
Sol -gel	TEOS	LiNO ₃	1-5	-	600-800 °C 1-8h	(LEE et al., 2019)
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4	*	700 °C	(LIU et al., 2019)
Reação de estado sólido	SiO ₂ comercial Sílica gel de escória de alto forno Sílica gel de silicato de sódio	Li ₂ CO ₃ LiOH.H ₂ O	3, 4, 5, 6, 7	-	-	(LIU et al., 2019)
Impregnação	Wollastonita Quartzo Sílica sol	LiOH.H ₂ O	4,2	90°C	900°C 4h	(YANG et al., 2019)

Fonte: Autora

Tabela 1 – Descrição dos estudos de síntese de silicato de lítio (conclusão).

Método	Matéria - prima		Condições de síntese			Referências
	Fonte de sílica	Fonte de lítio	Razão molar li/si	Secagem	Calcinação	
Reação de estado sólido	MCM -41 MCM -48 ZMS-6 TS-1	LiNO ₃	4	60°C	750°C 6h	(ZHANG et al., 2019b)
Reação de estado sólido	SiO ₂	Li ₂ CO ₃	4,2	90°C	900°C 4h	(LI; QU; HU, 2020)
Reação de estado sólido	SiO ₂	LiOH	4	90°C 15h	600°C 7h	(STEFANELLI et al., 2020)

Fonte: Autora

Mecanismo de captura de CO₂ por Li₄SiO₄

O processo de captura de CO₂ pelo Li₄SiO₄ recebe diversas terminologias. Dentre essas denominações: absorção (GRASSO; ARNEODO LAROCLETTE; GENNARI, 2020; PAN et al., 2017; STEFANELLI et al., 2020), adsorção (ALCÁNTAR-VÁZQUEZ; RAMÍREZ-ZAMORA, 2020) e carbonatação (VIEIRA et al., 2018) são as mais utilizadas. Essas diferentes denominações indicam a falta de consenso em relação ao mecanismo de captura de CO₂ na literatura. Neste trabalho optou-se pela utilização da terminologia carbonatação.

A reação gás-sólido entre o silicato de lítio e o dióxido de carbono em elevada temperatura resulta na formação de carbonato de lítio (Li₂CO₃) e metassilicato de lítio (Li₂SiO₃), conforme descreve a equação (1). Essa reação reversível é conhecida como reação de carbonatação, exotérmica, (sentido direto) e reação de descarbonatação, endotérmica, (sentido inverso) (TAKASU et al., 2018).



Conforme a estequiometria a cada 1 mol de silicato de lítio é consumido 1 mol de CO₂, portanto a capacidade teórica de captura de CO₂ é de 367 mg de CO₂/g Li₄SiO₄ (STEFANELLI et al., 2020).

Modelos cinéticos para captura de CO₂

A cinética de captura de CO₂ por um sólido é um fator limitante importante desse processo, portanto é necessária uma investigação teórica para um melhor entendimento desse fator. (ZHAO et al., 2018).

A análise do modelo cinético de captura de CO₂ por Li₄SiO₄ é importante para o entendimento do mecanismo de reação de captura de CO₂ pelo Li₄SiO₄ (HU et al., 2019). Há vários modelos cinéticos que abordam o mecanismo de captura de CO₂ pelo silicato de lítio, tais como o modelo duplo exponencial, dupla camada, núcleo não reagido e Avrami-Erofeev (YANG et al., 2016).

Modelo duplo exponencial

O modelo duplo exponencial está relacionado ao processo de captura de CO₂, que ocorre em duas etapas: quimissorção e difusão (ZHANG et al., 2013). O processo de quimissorção consiste no contato direto da molécula de CO₂ sobre a superfície do Li₄SiO₄ formando uma camada composta pelo Li₂CO₃ e pelo Li₂SiO₃. O segundo estágio começa após a formação completa da camada externa, que compreende a difusão do Li⁺ através da camada sólida para alcançar a superfície e reagir com o CO₂, (ZHANG et al., 2013), conforme o esquema na Figura 12.

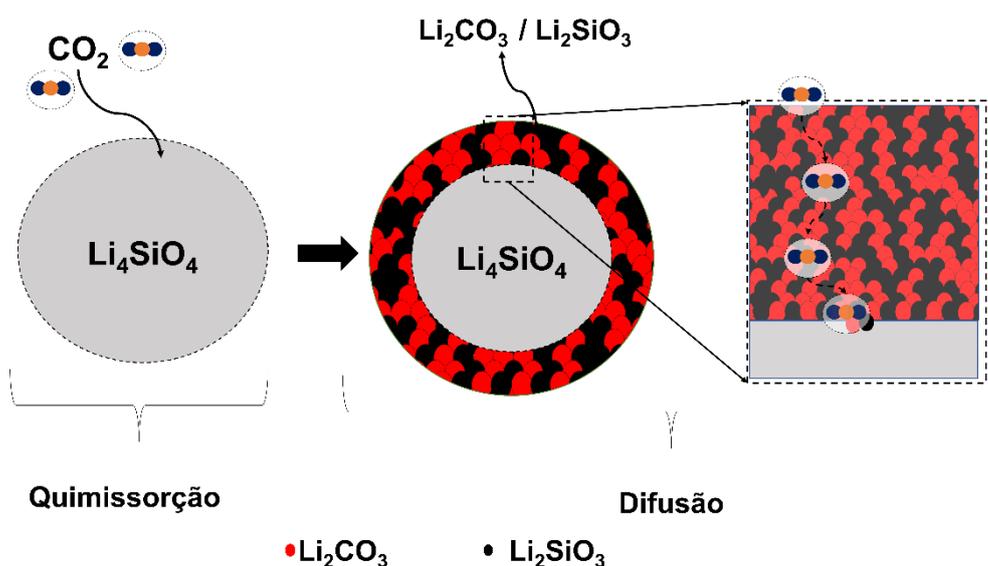


Figura 12 – Esquema do modelo duplo exponencial.
Fonte: Autora.

Esse é o modelo mais usado nos estudos que abordam a captura de CO₂ pelo Li₄SiO₄ (AMORIM et al., 2016). A equação (2) descreve esse modelo.

$$y = A \exp^{-k_1 t} + B \exp^{-k_2 t} + C \quad (2)$$

Onde: y é a capacidade de captura de CO₂ (%), t é o tempo (min), A , B e C são fatores pré-exponencial, k_1 e k_2 são constantes cinéticas. A e B indicam os intervalos em que cada processo controla todo o processo de captura de CO₂

e C indica o intercepto em y. A constante cinética, k_1 , está associada com o processo de quimissorção (s^{-1}) e enquanto k_2 está relacionada ao processo de difusão (s^{-1}) (RODRÍGUEZ-MOSQUEDA; PFEIFFER, 2010).

Modelo de dupla camada

O modelo de dupla camada consiste na reação da molécula de CO_2 com a superfície do Li_4SiO_4 com a formação de duas camadas: uma camada externa composta pelo carbonato de lítio (Li_2CO_3) e uma camada interna formada pelo metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) (STEFANELLI et al., 2020). Após a formação completa da camada de carbonato de lítio, os íons de Li^+ e O^{2-} difundem através da camada de metassilicato de lítio para reagir com CO_2 , enquanto o CO_2 difunde através da camada de carbonato de lítio (BHATTA, LAKSHMINARAYANA K G, SEETHARAMU; OLIVERA, 2015), conforme a Figura 13.

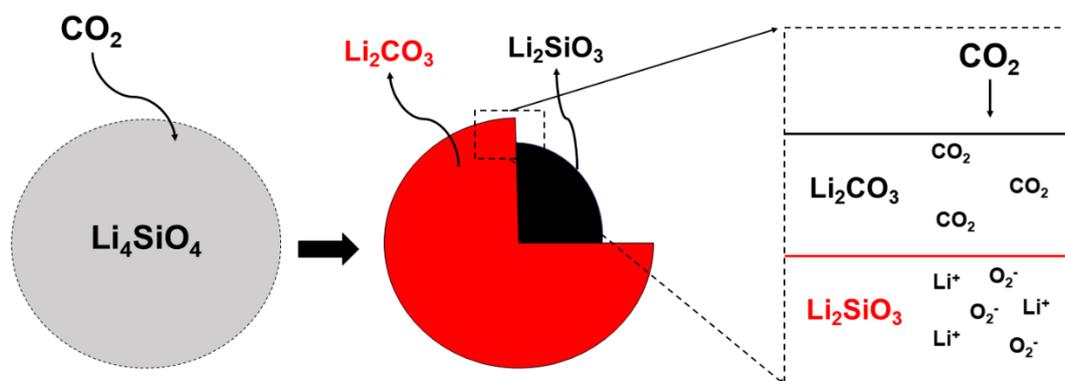


Figura 13 – Esquema do modelo de dupla camada em dobro.
Fonte: Autora.

Modelo do núcleo não reagido

O modelo de núcleo não-reagido (Figura 14) é o modelo associado com a taxa de reação química, conforme a equação (3). O mecanismo proposto assume que a molécula de CO₂ interage na superfície do silicato de lítio formando uma camada de produto. A camada de produtos e o núcleo não reagido variam de acordo com o tempo em função da conversão (AMORIM et al., 2016).

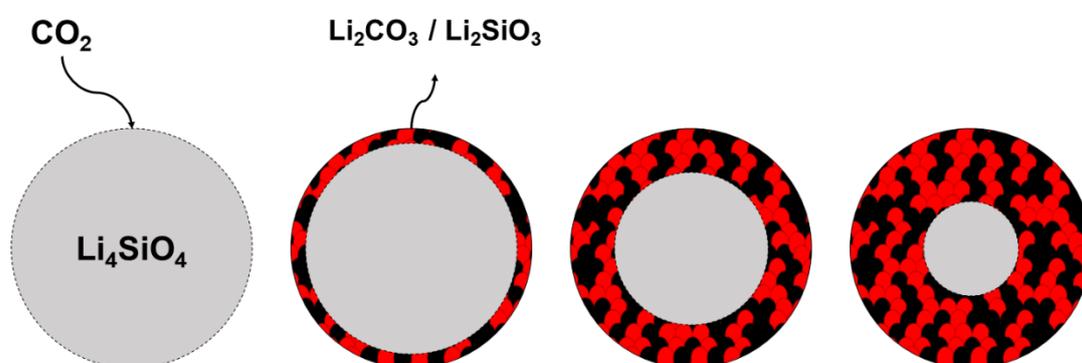


Figura 14 – Esquema do modelo do núcleo não-reagido.
Fonte: Autora.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} \quad (3)$$

Onde α é a conversão de Li_4SiO_4 que corresponde a capacidade de captura de CO₂ (mg de CO₂/g adsorvente) em relação à capacidade de captura de CO₂ teórica máxima (mg de CO₂/g adsorvente), t é o tempo (min), K é a constante cinética (ZHANG et al., 2013).

Esse modelo não se aplica para todas as faixas de temperatura, e é frequentemente usado para materiais não-porosos (ZHANG et al., 2013) e para interação sólido-fluido (ZHAO et al., 2018).

Modelo do Avrami-Erofeev

O modelo de Avrami-Erofeev é um modelo típico de reação gás-sólido, que descreve a cinética de cristalização do sólido, portanto está relacionado ao mecanismo de reação da formação e crescimento dos cristais no produto da reação, como ilustrado na Figura 15.

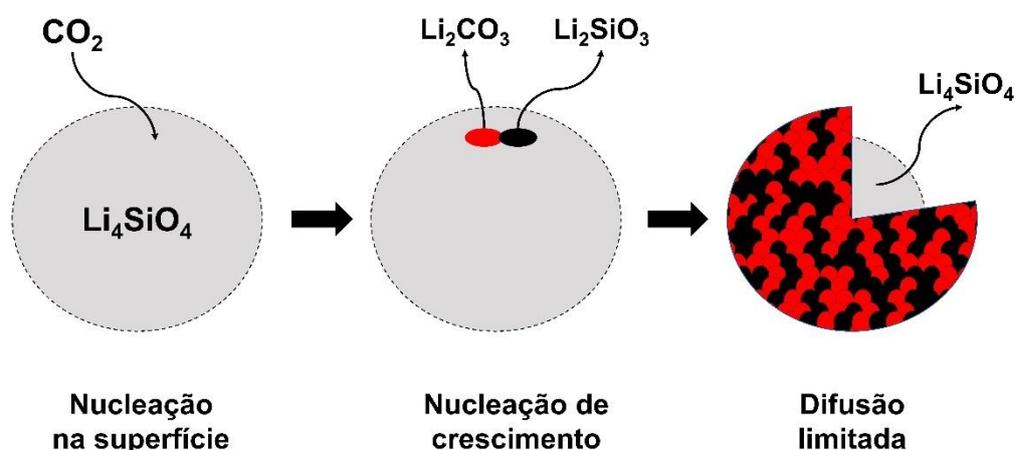


Figura 15 – Esquema do modelo do Avrami-Erofeev.
Fonte: Autora.

A partir da construção do gráfico $\ln(-\ln(1 - \alpha)) \times \ln t$ é obtido o parâmetro cinético n e a constante cinética k (ZHANG et al., 2013) conforme equação (4). Para $n > 1$, a reação é controlada pela taxa de formação e de crescimento, enquanto $n < 1$ a reação é controlada pela difusão (ZHAO et al., 2018).

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

3.4.1 Estudos de captura de CO₂ por Li₄SiO₄

O estudo pioneiro utilizando o Li₄SiO₄ para a captura de CO₂ foi por Kato; Yoshikawa; Nakagawa (2002). Este material foi preparado pelo método de

reação de estado sólido utilizando como fonte de sílica SiO_2 e como precursor de lítio, o Li_2CO_3 , e utilizando uma razão molar de Li: Si de 4:1, e os materiais foram calcinados à 1000°C durante 8h, e alcançaram uma captura de CO_2 de 260 mg CO_2/g Li_4SiO_4 (KATO; YOSHIKAWA; NAKAGAWA, 2002).

Existem inúmeros trabalhos na literatura que abordam sobre o uso do silicato de lítio obtido a partir de diversas fontes de sílica para o processo de captura de CO_2 como os listados na Tabela 1. O presente trabalho dará ênfase na captura de CO_2 por silicato de lítio derivado de minerais e resíduos.

Olivares-Marín; Drage; Maroto-Valer (2010) produziram o silicato de lítio a partir da cinza volante pelo método de reação do estado sólido a 950°C durante 8h. No entanto, o material obtido apresentou baixíssima capacidade de captura de CO_2 devido a pequena quantidade de Li_4SiO_4 formada. Afim de melhorar o desempenho de captura CO_2 foi realizada a dopagem deste Li_4SiO_4 com K_2CO_3 , sendo alcançada uma capacidade de captura de 107 mg de CO_2/g de Li_4SiO_4 a 600°C durante 1h e um fluxo de 100 % CO_2 (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010).

Shan et al. (2011) utilizaram uma fonte de sílica de baixo custo: a diatomita e a zeólita para síntese de silicato de lítio, e carbonato de lítio foi utilizado como fonte de lítio. O teor de SiO_2 foi de 75% para diatomita e de 70% para zeólita. O silicato de lítio obtido da diatomita apresentou melhor capacidade de captura de CO_2 (22,32%), como já era evidente devido à maior formação da fase de silicato de lítio comparado à zeólita (3,19%), no qual a captura foi realizada nas seguintes condições de CO_2 a 620°C durante 30 min e um fluxo de mistura gasosa (50 ml/min de N_2 e 50 ml/min de CO_2). Portanto, a fonte de sílica influencia na capacidade de captura de CO_2 por silicato de lítio. Acredita que a temperatura e o tempo de calcinação foram insuficientes para a obtenção do silicato de lítio a partir da zeólita.

O Li_4SiO_4 puro e dopado com carbonato de potássio foi obtido a partir de sílica amorfa e cristalina pelo método de reação de estado sólido. Os precursores utilizados foram o Li_2CO_3 e as três fontes de sílica (sílica pirolisada, lã de quartzo e quartzo cristalino) utilizando uma razão molar Li: Si de 4:1. Os precursores foram misturados com água, secos e calcinados a 900°C durante 4h. Para a produção do Li_4SiO_4 dopado com K_2CO_3 foi utilizada essa mesma metodologia, contudo foram adicionados 10% mol de K_2CO_3 , após a obtenção de Li_4SiO_4 . A

capacidade de captura de CO₂ a 580 °C em 4 %vol de CO₂ (baixo fluxo) para Li₄SiO₄ puro foi baixa de aproximadamente 50 mg de CO₂/g Li₄SiO₄ em 2h, independentemente da fonte de sílica. Após a dopagem, o Li₄SiO₄ a partir do quartzo cristalino apresentou maior capacidade de captura de CO₂ de 270 mg de CO₂/g Li₄SiO₄ em 2h (SEGGIANI; PUCCINI; VITOLO, 2011).

O uso de resíduo agrícola como a casca de arroz foi usada como fonte de sílica para a síntese de Li₄SiO₄ por Wang et al. (2011). A casca de arroz foi misturada ao Li₂CO₃, e o material foi calcinado a 800 °C durante 4h. O material obtido apresentou uma capacidade de captura de CO₂ superior a 30%. A presença de sódio e de potássio na casca de arroz colabora com a captura de CO₂ (WANG et al., 2011).

A diatomita foi utilizada como fonte de sílica para a obtenção de silicato de lítio e foi avaliada sua atividade para captura de CO₂, sendo comparada ao silicato de lítio obtido a partir da sílica pura. A capacidade de captura máxima de CO₂ pelo Li₄SiO₄ a partir de diatomita e SiO₂ foi de 28% e de 22%, respectivamente (SHAN et al., 2012). Estes autores avaliaram ainda, diferentes razões molares de Li: Si entre 4 e 5,6 para síntese de silicato de lítio a partir da diatomita com um tempo de calcinação de 4h. A razão molar Li: Si ótima foi de 5,2:1, e foi obtida uma capacidade de captura de CO₂ de 30,32% (SHAN et al., 2013a).

Shan et al. (2013b) continuaram o estudo utilizando a diatomita, como fonte de sílica para obtenção de Li₄SiO₄, porém nesse caso utilizaram o método de precipitação e compararam os resultados com o Li₄SiO₄ obtido da diatomita e da SiO₂ pelo método de reação de estado sólido. Diferentemente dos trabalhos anteriores, neste trabalho o precursor de lítio foi o nitrato de lítio. O material foi calcinado entre 600 °C e 700 °C durante 4h. O teste de captura de CO₂ foi realizado por TGA em teste dinâmico (temperatura ambiente até 800 °C) e isotérmico (500, 550, 600, e 620 °C durante 200min) a 10 °C/min a fluxo de mistura gasosa (50 ml/min de N₂ e 50 ml/min de CO₂). A capacidade de captura de CO₂ no teste dinâmico para o silicato de lítio obtido da sílica pura foi de 11%, para o silicato de lítio obtido da diatomita pelo método de reação de estado sólido foi de 24 % e para o silicato de lítio obtido da diatomita pelo método de precipitação-impregnação foi de 30%. O Li₄SiO₄ a partir da diatomita obtido pelo

método de precipitação-impregnação apresentou capacidade de sorção máxima de CO₂ de 34% no teste isotérmico.

Xu et al. (2013) investigaram a obtenção de Li₄SiO₄ a partir de quartzo com diferentes tamanhos de partículas e utilizaram o Li₂CO₃ como precursor de lítio, a uma razão molar de Li: Si de 4:1, através do método de reação de estado sólido a 720 °C durante 6h. Os autores observaram que a formação da fase de Li₄SiO₄ depende do tamanho das partículas do quartzo, isto é, partículas pequenas de quartzo levam a maior formação de fase de Li₄SiO₄. O teste dinâmico de captura de CO₂ foi realizado desde a temperatura ambiente até 1000 °C à 10 °C/min e um fluxo de 100% de CO₂ puro. A capacidade de captura de CO₂ foi de 19,2%, 23,6%, 25,6% e 30,5%, respectivamente para Li₄SiO₄ obtido com diferentes tamanhos de partículas de 75–180 µm, 45–75 µm, 38–45 µm e < 38 µm respectivamente. Portanto, observaram que quanto menor a partícula de Li₄SiO₄, maior é a captura de CO₂.

Wang et al. (2014b) sintetizaram o Li₄SiO₄ a partir de cinzas de casca de arroz, da sílica aerosil e do quartzo cristalino, através do método de reação de estado sólido, e calcinado a 700 °C e 800 °C durante 4h, respectivamente. O precursor de lítio utilizado foi Li₂CO₃ e utilizaram uma razão molar Li: Si de 4,1:1. Os testes dinâmicos de captura de CO₂ utilizados foram da temperatura ambiente a 1000°C e isotérmico a 550, 600, 650 e 680 °C durante 2h, a 5 °C/min e um fluxo de 50 ml/min de CO₂ e 100 % de CO₂. A formação da fase de Li₄SiO₄ foi obtida a partir das três fontes de sílica, no entanto, foi observada a presença de quartzo não reagido no material obtido a partir do quartzo cristalino. As capacidades de captura de CO₂ máximas no teste dinâmico foram de 24,7 %, de 27 % e de 30,5 %, respectivamente para quartzo, sílica aerosil e cinzas de casca de arroz. No teste isotérmico de CO₂ a 680 °C, o Li₄SiO₄ oriunda das cinzas casca de arroz apresentou maior capacidade de captura de CO₂ (35%).

Sanna, Ramli e Maroto-Valer (2015) também produziram o silicato de lítio a partir das cinzas volantes. As cinzas volantes usadas foram coletadas no filtro-ciclone. Após a adição de sódio na síntese de Li₄SiO₄ melhorou o desempenho de captura de CO₂ comparada à atividade do Li₄SiO₄ obtido a partir das cinzas volantes sem adição de potássio (38 mg/g a 600 °C durante 1h e 100% CO₂). Após a introdução de 20 %mol de K₂CO₃ no compósito de silicato de lítio a partir de cinzas volantes e sódio, houve uma melhora no desempenho de captura de

CO₂ comparado ao material sem adição de potássio, sendo que o desempenho de captura de CO₂ quase dobrou. A capacidade de captura máxima de CO₂ para adsorvente com uma razão molar de 0,5: 0,5: 1 de Li₂CO₃:Na₂CO₃:SiO₂ foi de 111 mg/g (12% H₂O, 14% CO₂ a 700 °C).

Wang et al. (2015) obtiveram o Li₄SiO₄ a partir da biomassa (cinzas de haste de algodão, cinzas de pó de madeira, cinzas de palha de arroz e cinzas de palha de arroz pré-tratadas) e do Li₂CO₃ através do método de reação em estado sólido, usando uma razão molar Li: Si de 4,1:1, e foram calcinados a 800 °C durante 4h. As condições experimentais do teste dinâmico e isotérmico de captura de CO₂ foram descritas em Wang et al. (2014b). Houve formação da fase de Li₄SiO₄ em todos os materiais preparados utilizando as diferentes fontes de sílica, no entanto, a reação foi incompleta a partir dos materiais obtidos das cinzas de pó de madeira e de haste de algodão. A capacidade de captura de CO₂ máxima do teste dinâmico foi de 4,8%, 8,6%, 23%, 31,2%, para o silicato de lítio obtido a partir das cinzas de haste de algodão, de cinzas de pó de madeira, de cinzas de palha de arroz e de cinzas de palha de arroz pré-tratadas, respectivamente.

O nanotubo de haloisita foi utilizado como fonte de sílica para o preparo de Li₄SiO₄, através do método de reação de estado sólido, utilizando como precursor de lítio o carbonato de lítio, calcinados a 800 °C durante 4h. O material obtido foi comparado com o Li₄SiO₄ obtido a partir de SiO₂ e de Li₂CO₃. O Li₄SiO₄ de nanotubo de haloisita apresentou a maior captura de CO₂ (34,75%) do que Li₄SiO₄ puro (30,49%) a 700 °C durante 2h (NIU et al., 2016).

Sanna et al. (2017) também usaram as cinzas volantes como fonte de sílica para o preparo de Li₄SiO₄. No entanto, no trabalho publicado não foi descrita a origem das cinzas volantes e nem a metodologia de preparação do Li₄SiO₄. O teste de captura de CO₂ foi realizado a 380 °C e 580 °C usando mistura gasosa derivada de biomassa sintética composta por 50% de H₂O, 30% de H₂, 20% de CO₂ (ou N₂) e foi alcançada uma capacidade de captura de CO₂ de 5,2% e 12,18%, respectivamente. A presença de H₂O e H₂ não afetaram a captura de CO₂ (SANNA et al., 2017).

Outra fonte de sílica utilizada para síntese do silicato de lítio foi o serpentinito, e obtido pelo método de impregnação, sendo calcinado a 700 °C

durante 3h. O material alcançou uma captura de CO₂ de 25% (VIEIRA et al., 2018).

O Li₄SiO₄ foi obtido das partir das cinzas volantes, que foram coletadas de uma usina termoelétrica. As cinzas volantes receberam diferentes pré-tratamentos: uma amostra foi apenas calcinada e a outra amostra foi calcinada e lavada em meio ácido. Ambas as amostras foram utilizadas como matéria – prima para síntese de Li₄SiO₄. O material preparado utilizou como precursor de lítio, o Li₂CO₃. Este precursor juntamente com a fonte de sílica foi calcinado a 750 °C durante 6h e a uma razão molar Li: Si de 4:1. O teste isotérmico de captura de CO₂ foi realizado na faixa entre 450 °C e 650 °C a 10 ml/min de CO₂. O pré-tratamento ácido reduziu o teor de Al₂O₃, de Fe₂O₃, de CaO e de óxido alcalino. Além disso, promoveu a formação de alumino-silicato. Portanto, a calcinação e a lixiviação em ácido influenciaram no tamanho de partícula, na composição da fase obtida e na área superficial específica, e melhorou o desempenho na captura de CO₂, que foi de 27,5% em 600 °C em uma atmosfera de 100% de CO₂ (ZHANG et al., 2018a), sendo 2,5 vezes superior ao resultado reportado por (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010).

Zhang et al. (2018b) investigaram neste estudo a síntese de Li₄SiO₄ a partir da vermiculita e da vermiculita expandida. O pré-tratamento da vermiculita foi realizado através de uma lavagem com água, portanto favoreceu a captura de CO₂. A capacidade de captura de CO₂ foi diretamente proporcional a razão molar de Li: Si. A capacidade de captura de CO₂ máxima alcançada foi de 39,6% quando o material utilizado foi preparado a partir de uma razão molar de Li: Si igual a 8, devido a contribuição do Li₂O, do Li₈SiO₆ e do Li₅AlO₄.

Izquierdo et al (2018a) realizaram a síntese de Li₄SiO₄ a partir das cinzas volantes oriundas da termoelétrica à xisto de petróleo e a partir da sílica pura por: precipitação e reação de estado sólido. Os precursores de lítio utilizados foram o LiOH e o Li₂CO₃, porém para o método de precipitação somente foi utilizado o LiOH. devido à sua maior solubilidade em relação ao Li₂CO₃. As temperaturas de calcinação utilizadas foram a 600 °C quando usaram o LiOH e a 800 °C quando usaram o Li₂CO₃. Diferentemente das demais cinzas volantes estudadas anteriormente para a síntese de silicato de lítio, as cinzas volantes utilizada neste trabalho apresentou um elevado teor de CaO (34,84%). Independentemente do método de síntese, a captura de CO₂ a partir dos

materiais obtidos a partir de LiOH e da SiO₂ foram baixas comparada com a captura de CO₂ obtida a partir do material preparado a partir do Li₂CO₃ e do SiO₂. Os materiais obtidos a partir das cinzas volantes apresentaram uma capacidade de captura de CO₂ de 7,3% (material obtido a partir das cinzas volantes e do Li₂CO₃), 11,3% (material preparado a partir das cinzas volantes e do LiOH) para o método de reação de estado sólido e 12,4% e 15,2% (material obtido a partir das cinzas volantes e do LiOH) para método de precipitação em diferentes métodos de evaporação.

Zhang et al. (2019a) realizaram a síntese de Li₄SiO₄ a partir de zeólitas microporosas: TS-1 (*Titanium silicalite-1*) e ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil - 5*) pelo método de reação de estado sólido a 750 °C durante 6h, e os materiais obtidos alcançaram uma capacidade de captura de CO₂ de 34,6% para ZSM-5-Li₄SiO₄ e de 34,2% para TS-1- Li₄SiO₄ durante 20min.

Liu et al. (2019) usaram a sílica gel derivada de escória de alto forno, a sílica obtida a partir do silicato de sódio e sílica pura (quartzo) para síntese de Li₄SiO₄ pelo método de reação de estado sólido. As escórias obtidas a partir do alto forno e de silicato de sódio são compostas principalmente por sílica: 92,56% e 97,63% de SiO₂, respectivamente. Dentre os materiais produzidos a partir da escória derivada de alto forno e do silicato de sódio, o Li₄SiO₄ foi a principal fase formada. O Li₄SiO₄ oriundo da sílica gel de escória de alto forno apresentou melhor desempenho para captura de CO₂ de 32% a 700 °C durante 20min.

Yang et al. (2019) realizaram a síntese de Li₄SiO₄ de baixo custo a partir da wollastonita, um mineral natural constituído por 48 – 55% de SiO₂ e 38 – 44% de CaO e 5% de impurezas. Neste mesmo estudo, também foram sintetizados Li₄SiO₄ a partir da sílica sol e do quartzo para comparação. O precursor de lítio utilizado foi LiOH.H₂O. O Li₄SiO₄ obtida da wollastonita apresentou o melhor desempenho de captura de CO₂ de 16,7%, graças à presença de cálcio.

A escória derivada de alto forno e de forno de arco elétrico foi usada para síntese de Li₄SiO₄ através do método de reação de estado sólido e sua capacidade de captura de CO₂ foi comparada com o Li₄SiO₄ obtido a partir do Li₂CO₃ e da SiO₂. A fase predominante foi o Li₄SiO₄ no material preparado com escória, mas houve formação de fase composta por cálcio, que contribuiu para um maior desempenho de captura de CO₂ em relação ao Li₄SiO₄ obtido a partir da sílica (ALCÁNTAR-VÁZQUEZ; RAMÍREZ-ZAMORA, 2020).

3.4.1.1 Teste de regeneração de Li_4SiO_4

A capacidade de regeneração de um adsorvente consiste na reação química inversa da carbonatação, e seu estudo baseia na repetição dos processos de carbonatação e descarbonatação do material (JU; OH; LEE, 2020; LI; QU; HU, 2020).

De modo geral, é esperado que o silicato de lítio apresente uma boa estabilidade durante os ciclos de carbonatação e descarbonatação (SUBHA et al., 2016). Entretanto, é comum que a sua capacidade de captura de dióxido de carbono seja reduzida no decorrer dos ciclos, isso ocorre geralmente devido à sinterização do material (ZUBBRI; MOHAMED; MOHAMMADI, 2018), (KIM; JANG; CHOI, 2015), (ZHAO et al., 2018), (WANG et al., 2014b), (OLIVARES-MARÍN; DRAGE; MAROTO-VALER, 2010), (YANG et al., 2019);(SHAN et al., 2012).

Zhang et al. (2018a) relatam que essa redução na captura de CO_2 pode ser resultante das mudanças estruturais do material durante os ciclos, em razão do aumento do tamanho dos poros e da redução da área superficial. Alcántar-Vázquez; Ramírez-Zamora (2020) concluíram que, após os diversos ciclos de carbonatação e descarbonatação, o material sofreu algumas mudanças morfológicas como formação de aglomerações de partículas, ou seja, partículas tornaram maiores e densas o que é atribuído à sinterização do material. Essas aglomerações dificultam a difusão do dióxido de carbono nos processos de carbonatação e descarbonatação.

Também há casos em que, durante os ciclos, a taxa de carbonatação aumenta durante os primeiros ciclos e começa a decair em determinado momento como apresentado por (HU et al., 2018), (ZHAO et al., 2018), (NIU et al., 2016). No entanto, há estudos que também apontaram para o aumento da taxa de carbonatação no decorrer dos ciclos de regeneração sem perda da capacidade de captura de CO_2 (SUBHA et al., 2014) ; (ZHAO et al., 2018).

A adição de alumina (Al_2O_3) como agente dopante ao silicato de lítio proporcionou melhoria na capacidade de regeneração e, conseqüentemente da estabilidade cíclica do adsorvente (LEE et al., 2019). A introdução de diferentes metais foi usada para modificar o silicato de lítio, sendo os elementos Ca, Ti e Al

reduziram a estabilidade cíclica do silicato de lítio. Já a amostra modificada com Na apresentou a maior estabilidade cíclica (ZHANG et al., 2019b).

O presente trabalho realizou a síntese de silicato de lítio a partir do rejeito de mineração e avaliou sua aplicação na captura de dióxido de carbono, pesquisa ainda não encontrada na literatura.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram: o hidróxido de lítio monohidratado ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Neon) e o rejeito arenoso da mineração de ferro fornecido pela Companhia Samarco Mineração S.A. As informações relacionadas a caracterização do rejeito como análise granulométrica e composição química foram fornecidas pela Companhia Samarco Mineração S.A.

A análise granulométrica do rejeito arenoso é mostrada na Figura 16. A maior parte das partículas do rejeito ficaram retidas entre 10 μm e 100 μm .

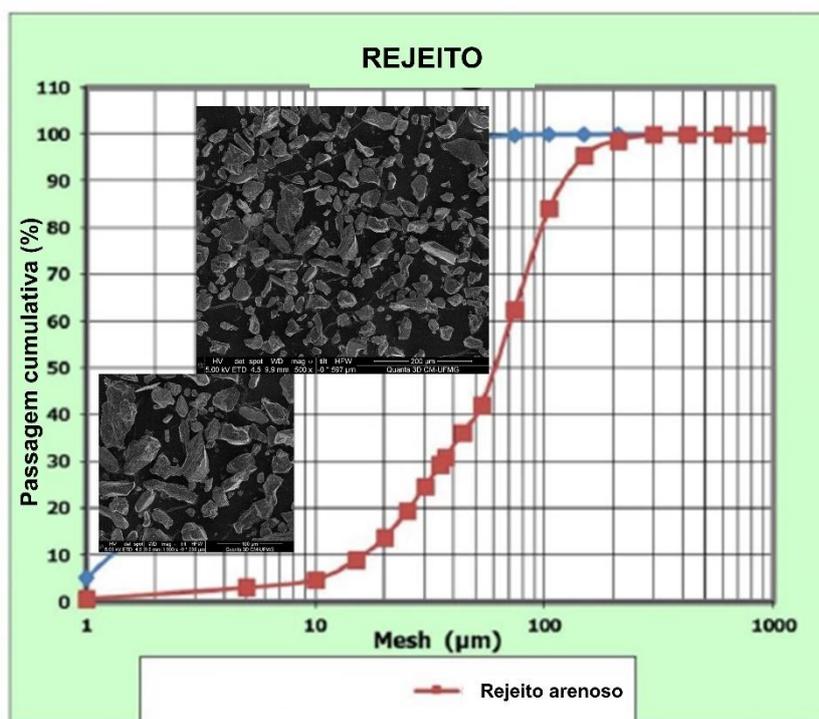


Figura 16 – Granulometria do rejeito de mineração arenoso.
Fonte: (FIGUEIREDO, 2019).

A composição química do rejeito consiste em 84% de SiO_2 e 11% de Fe.

4.2 SÍNTESE DE SILICATO DE LÍCIO

Neste trabalho, o silicato de lítio foi sintetizado por dois métodos: impregnação e reação de estado sólido.

Método de impregnação

O silicato de lítio derivado do rejeito arenoso foi preparado pelo método de impregnação, no qual o rejeito foi adicionado à uma solução de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sob agitação magnética e com aquecimento controlado a 80°C numa chapa de aquecimento (CORNING PC 420 D), mantida até a evaporação completa da água. A razão molar Li: Si utilizada foi de 1, 2,5 e 4. Os materiais foram secos em uma estufa a 80°C durante 24h, e calcinados em atmosfera de ar a 850°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 3h e 12h. A Figura 17 mostra resumidamente o procedimento experimental, onde T representa a temperatura de calcinação e t corresponde ao tempo de calcinação.

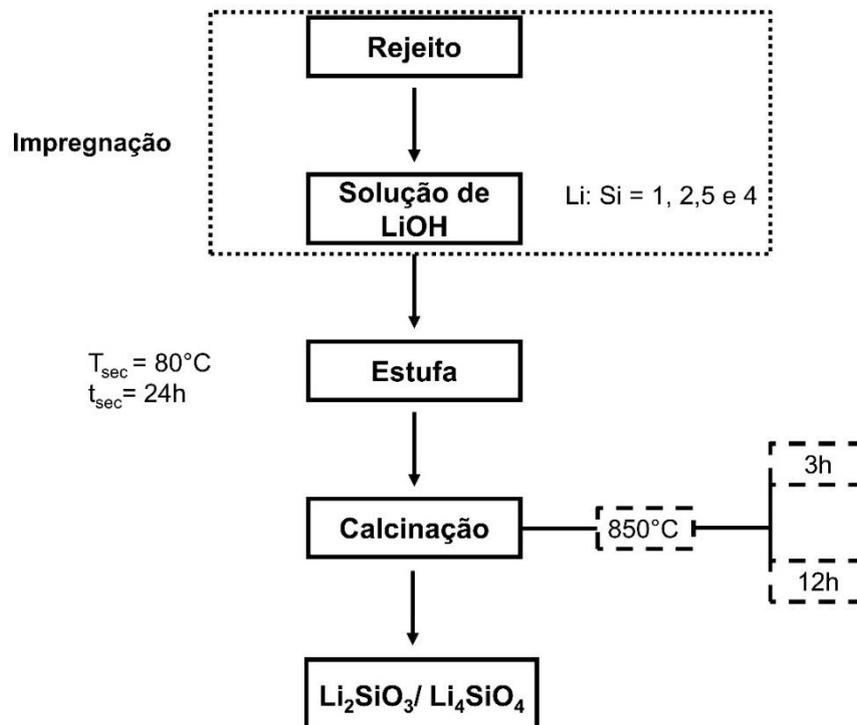


Figura 17 – Esquema de síntese dos materiais a partir do rejeito da mineração de ferro pelo método de impregnação em diferentes razões molares Li: Si (1, 2,5 e 4) e tempo de calcinação (3h e 12h).

Método de reação de estado sólido

O silicato de lítio derivado do rejeito arenoso foi preparado pelo método de reação de estado sólido através da mistura entre o rejeito arenoso (triturado e não triturado) e o LiOH.H₂O com auxílio de pistilo e almofariz, utilizando uma razão molar Li: Si de 4. O material obtido do rejeito não triturado foi calcinado a 850°C à uma taxa de aquecimento a 10°C/min durante 3h, 5h e 12h. Para avaliar a influência da temperatura de calcinação na síntese foi preparado material a partir do rejeito não triturado a 900°C durante 5h à uma taxa de aquecimento a 10°C/min. O rejeito foi triturado com um moinho de faca da marca IKA A 11. O material preparado a partir do rejeito triturado foi calcinado a 850°C durante 3h, 5h e 8h.

A Figura 18 mostra resumidamente o procedimento experimental utilizado.

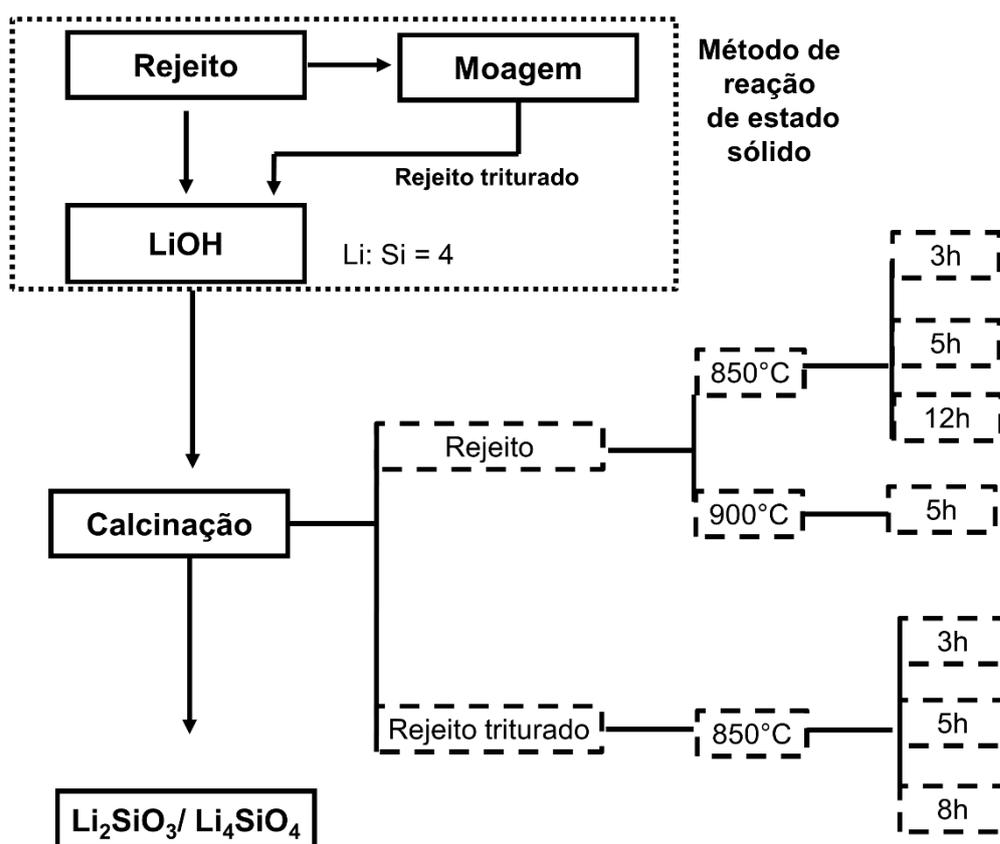


Figura 18 – Esquema de síntese dos materiais a partir do rejeito da mineração de ferro pelo método de reação de estado sólido utilizando uma razão molar de Li: Si 4 avaliando o efeito da trituração, do tempo de calcinação (3h e 5h), da temperatura de calcinação (850°C e 900°C).

A Tabela 2 mostra o código correspondente a cada amostra preparada com rejeito arenoso de mineração de ferro modificado com lítio, em que I corresponde ao método de impregnação, ES refere ao método de reação de estado sólido e T corresponde a trituração do rejeito arenoso.

Tabela 2 – Código das amostras do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio.

Amostras	Método	Razão molar Li: Si	Condições de calcinação	
			Temperatura (°C)	Tempo (h)
Li: Si 850 3 (I)	Impregnação	1	850	3
2,5 Li: Si 850 3 (I)	Impregnação	2,5	850	3
4 Li: Si 850 3 (I)	Impregnação	4	850	3
4 Li: Si 850 12 (I)	Impregnação	4	850	12
4 Li: Si 850 3 (ES)	Reação de estado sólido	4	850	3
4 Li: Si 850 5 (ES)	Reação de estado sólido	4	850	5
4 Li: Si 850 3 (ES -T)	Reação de estado sólido	4	850	3
4 Li: Si 850 5 (ES-T)	Reação de estado sólido	4	850	5
4 Li: Si 850 8 (ES-T)	Reação de estado sólido	4	850	8
4 Li: Si 900 5 (ES)	Reação de estado sólido	4	900	5

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Difração de Raios X

Os materiais foram caracterizados por difração de Raios X em um equipamento Shimadzu modelo XRD-7000 X-RAY Diffractometer com $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) no laboratório da Infraestrutura do Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando um tubo de cobre no intervalo de (2θ) entre 10 e 70° com velocidade de 4 °min⁻¹, à uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 30 mA. A identificação das fases dos picos de difração foi feita através do software Search Match, baseando ao arquivo dos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e combinando com as informações da literatura.

O tamanho do cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer, representada pela Equação (5) (UVAROV; POPOV, 2013).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5)$$

Nesta equação, D é o tamanho médio do cristalito (nm), λ é o comprimento de onda da radiação incidente ($\lambda=1,5406$ nm), k é a constante que depende da forma dos cristais, no caso foi adotado o valor 0,9, β é a largura de meia altura do pico de difração (em radianos) e θ é o ângulo do pico de difração (em radianos).

A distância interplanar do quartzo, do metassilicato de lítio e do silicato de lítio foi calculado a partir da equação (6) (CULLITY, 1956).

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (6)$$

Nesta equação, d é a distância interplanar (nm), n é a ordem de difração (usualmente $n = 1$) e θ é o ângulo do pico de difração.

O parâmetro de rede do quartzo, do metassilicato de lítio e do silicato de lítio foi calculado a partir das equações (7), (8) e (9) (CULLITY, 1956).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac} \right) \quad (9)$$

Nesta equação, d é a distância interplanar (nm), h , l e k são os índices de Miller, a , b e c são os parâmetros de rede e $\beta = 90,250^\circ$.

Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas em um equipamento Senterra da Bruker com um detector CCD, acoplado a um microscópio ótico (OLYMPUS BX51) no laboratório 145 do Departamento de Química da UFMG. Um laser de comprimento de onda 633 nm foi utilizado para excitar as amostras à uma potência de 0,2 mW para o rejeito de minério de ferro, enquanto que para os materiais sintetizados foi utilizado um laser de comprimento de onda de 533 nm e uma potência de 20 mW. As medidas foram realizadas em 5 acumulações de 5 segundos em 8 pontos diferentes na amostra. O espectro foi construído a partir da média desses pontos.

Espectroscopia no Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no laboratório 173 do Departamento de Química da UFMG em um espectrômetro da PerkinElmer, modelo Frontier Single Range – MIR, no módulo de ATR. Os espectros foram obtidos em uma faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , 16 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

Espectroscopia Mossbauer

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos em um espectrômetro convencional (CMTE modelo MA250) com aceleração constante movendo uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de Rh. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias e os espectros dispersivo em energia foram obtidos a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS). Ambas foram realizadas no Microscópio de Feixe Duplo - FEI Quanta 3D FEG no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de dupla face de 20 nm e fixadas em uma porta amostra de alumínio e, em seguida, foram metalizadas.

Análise de sorção de nitrogênio (MEV)

A análise de sorção de nitrogênio foi realizada usando um equipamento Autosorb iQ (Quantachrome, USA) a -196°C , a uma faixa de pressão relativa de 3.38×10^{-2} a -1.0 atm. O rejeito da mineração de ferro e as amostras sintetizadas foram desgaseificadas a 200°C durante 12h sob condições à vácuo.

4.4 CAPTURA DE CO_2

A capacidade de captura de CO_2 foi investigada pela análise termogravimétrica (TGA) através de teste dinâmico e isotérmico.

O teste dinâmico de capacidade de captura de CO_2 foi obtido a partir do aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 1000°C a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ em

uma atmosfera de CO₂ a um fluxo de 20 ml/min num analisador térmico NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplado a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C.

Para o teste isotérmico foi escolhido o material que apresentou melhor desempenho de captura de CO₂. O material foi pré-tratado numa atmosfera de nitrogênio para remover possíveis umidade e CO₂ adsorvido, desde a temperatura ambiente até 750°C e uma taxa de 30°C/min à fluxo de 50mL/min num analisador térmico Shimadzu 60H. Após o pré-tratamento, foi realizado um novo teste dinâmico já que foi feita a troca de equipamento para realização de novos testes de captura de CO₂. Esse novo teste dinâmico foi realizado da temperatura ambiente até 900°C a um fluxo de CO₂ de 50mL/min, uma taxa de 30°C/min e foram definidas as temperaturas para realização dos testes isotérmicos: 650, 660°C, 670°C, 704°C e 710°C durante 180 °C/min.

O teste cíclico do material foi realizado no mesmo equipamento para os testes isotérmicos, e no total foram realizados quatro ciclos de carbonatação/descarbonatação. O material foi pré-tratado numa atmosfera de nitrogênio para remover possíveis umidade e CO₂ adsorvido, desde a temperatura ambiente até 750 °C e uma taxa de 30 °C/min à fluxo de 50 mL/min durante 30min, e a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Posteriormente, o material foi passado numa atmosfera de CO₂ de 50 mL/min, a uma taxa de 10 °C/min até 900 °C e deixado resfriar até a temperatura ambiente e tratado em uma atmosfera de N₂ a 700 °C durante 3h.

4.5 ESTUDO CINÉTICO

A partir dos dados experimentais de TGA isotérmicos, foi possível converter a variação de massa para o grau de conversão ($\alpha(t)$) através da equação (10) (VYAZOVKIN et al., 2011).

$$\alpha(t) = \frac{m_i - m(t)}{m_i - m_f} \quad (10)$$

Sendo que m_i é a massa inicial; $m(t)$ é a massa no tempo t ; m_f é a massa final. É conhecido que este dado experimental é descrito pela equação (11).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (11)$$

Sendo que $k(T)$ é a constante de velocidade de Arrhenius e $f(\alpha)$ é o modelo de reação que pode ser descrito utilizando um dos modelos (Tabela 3), que podem ser do tipo aceleratório, desaceleratório ou sigmoidal (KHAWAM; FLANAGAN, 2006; NG, 1975).

Uma forma mais completa de descrever o fenômeno físico é considerando uma função $f(\alpha)$ dada por uma contribuição dos modelos de reação (VIEIRA et al., 2020), e foi utilizada uma rede neural MultiLayer Perceptron (MLP) no software MATLAB R2020a. Esta metodologia vem sendo aplicada com sucesso para casos isotérmicos (FERREIRA et al., 2018a, 2018b) e contribui para compreender materiais mais complexos, em que apenas um modelo cinético individual não consegue descrever satisfatoriamente os resultados.

Tabela 3 – Modelos cinéticos para materiais em estado sólido.

Modelos	Símbolo	Equação
<i>Difusão</i>		
Difusão unidimensional	D1	$\alpha^2 = kt + k_0$
Difusão bidimensional	D2	$((1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)) + \alpha = kt + k_0$
Difusão tridimensional	D3	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt + k_0$
Ginstling-Brounhtein)	D4	$1 - (2/3)\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = kt + k_0$
<i>Contração geométrica</i>		
Contração linear	R1	$\alpha = kt + k_0$
Contração de área	R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt + k_0$
Contração de volume	R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt + k_0$
<i>Nucleação</i>		
Avrami-Erofeev	Am4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4} = kt + k_0$
Avrami-Erofeev	Am2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2} = kt + k_0$
Prout-Tompkins	Au	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)] = kt + k_0$
<i>Ordem de reação</i>		
Primeira ordem	F1	$-\ln(1 - \alpha) = kt + k_0$

A arquitetura da rede consiste em: camada de entrada, com um neurônio com a variável tempo; camada escondida, com 11 neurônios ativados pelos modelos de reação da Tabela 3; e camada de saída, com modelo de contribuição dos modelos (FERREIRA et al., 2019).

O peso de interconexão da camada de entrada com a intermediária e o bias (W_1) são fixados pelas constantes de velocidade k e k_0 respectivamente para os n modelos considerados, como mostrado na equação (12).

$$W_1 t = \begin{pmatrix} W_{2,1}t + W_{2,0} \\ W_{3,1}t + W_{3,0} \\ \vdots \\ W_{(n+1),1}t + W_{(n+1),0} \end{pmatrix} \quad (12)$$

A ativação dos neurônios na camada escondida é feita utilizando os modelos de reação, conforme a equação (13).

$$B = f(W_1 t) \quad (13)$$

Onde B corresponde aos estados dos neurônios ativados.

O peso de interconexão entre a camada escondida com a de saída é otimizado pela rede MLP (y_{MLP}), descrito pela equação (14).

$$y_{MLP} = W_2 B \quad (14)$$

Considerando a função erro (E) conforme a equação (15).

$$E = 1/2 (W_2 B - y_{exp})^2 \quad (15)$$

Onde y_{exp} é o dado experimental.

O vetor contribuição pode ser calculado pela equação (16). Os maiores valores de contribuição em módulo representam as maiores contribuições para descrever o fenômeno térmico.

$$W_2 = (B^T B)^{-1} B^T y_{exp} \quad (16)$$

A energia de ativação foi calculada a partir do coeficiente angular da equação (17) através do gráfico de $\ln k \times (1/T)$ para a temperatura entre 650 e 670°C para os diferentes modelos (VYAZOVKIN; WIGHT, 1997).

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17)$$

Onde T é a temperatura, k é a constante de velocidade, R é a constante dos gases ideais e A é o fator de pré-exponencial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção será apresentado o artigo de revisão (elaborado a partir de levantamento para tese), a caracterização do rejeito da mineração de ferro, a síntese dos materiais obtidos a partir do rejeito e sua caracterização, suas aplicações na captura de CO₂, e o estudo cinéticos dos modelos de rede neurais.

5.1 ARTIGO DE REVISÃO: USO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA A PRODUÇÃO DE SILICATO DE LÍTIO PARA CAPTURA DE CO₂

Nesta seção será apresentada a análise sobre o silicato de lítio obtido a partir de fontes de sílica de origem mineral natural e resíduos, e uma breve explanação preliminar de aspectos de viabilidade técnica e econômica do uso de tais fontes. Essa parte do trabalho resultou em um artigo de revisão, escrito durante o período de doutoramento. O artigo foi publicado no periódico open access *International Journal of Engineering Research and Applications* (IJERA), ISSN: 2248-9622, Vol. 11, Issue 12, (Series-II) December 2021, pp. 12-31.

USE OF ALTERNATIVE MATERIALS FOR THE PRODUCTION OF LITHIUM SILICATE FOR CO₂ CAPTURE

Luciene da Silva Castro ^a, Alexandre Carvalho Bertoli ^b, Ana Paula de Carvalho Teixeira ^b, Rochel Montero Lago ^b, Vanessa de Freitas Cunha Lins ^a

^a Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Escola de Engenharia, Campus Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais – Brazil.

^b Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Campus Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais – Brazil.

e-mail:lucienecastro@hotmail.com; bertolialexandre@yahoo.com.br; anapct@ufmg.br; rochel@ufmg.br; vlins@deq.ufmg.br.

ABSTRACT

The development of efficient and low-cost materials for carbon dioxide capture is currently an important technological challenge. Among several materials used for CO₂ capture, lithium silicate has been proved an important alternative for several applications. The present work reviews the use of different available and low-cost mineral and waste silica sources to prepare lithium silicate. The main natural silica sources mapped were halloysite, vermiculite, kaolinite, sepiolite, wollastonite, serpentinite, diatomite, and quartz whereas the main potential wastes were slag, fly ash and rice husk ash. Based on several aspects compared for the different sources, e.g., silica content, the preparation methods, and the CO₂ capture efficiencies and a critical analysis suggested that depending on the location, cost, and availability different silica sources may stand out as a more promising source.

Keywords: CO₂ capture; lithium silicate; mineral; waste; silica.

1. INTRODUCTION

Fossil fuel utilization and anthropogenic activities are mainly responsible for dioxide carbon emissions (CO₂) in the atmosphere, one of the main responsible gases for global warming [1]. In this scenario, technologies involving *Carbon Capture and Storage (CCS)* and *Carbon Capture and Utilization (CCU)* [2-4] have received much attention in the last years. In the CCS technology, the captured CO₂ is transferred to a suitable local for long-term storage and in the case of CCU, the captured CO₂ is transformed into a product [5]. Capture technologies are usually divided into three groups: post-combustion, pre-combustion, and oxyfuel [3]. In pre-combustion technology, CO₂ is separated from other gases in an intermediate step [6,7]. In the oxyfuel process, the fuel is burnt in almost pure oxygen resulting in high temperature and CO₂ high concentration (about 80%). In post-combustion, the capture is carried out after combustion with air, obtained carbon dioxide, normally in low concentration. Among these techniques, post-combustion is the most used [7–9]. The most

common post-combustion separation processes are absorption, membrane separation, adsorption, cryogenic separation, and chemical looping combustion (CLC) [10]. There are different kinds of materials that can be used for CO₂ capture, for example zeolites, carbon, MOFs (metal-organic frameworks), COFs (covalent organic frameworks), and silicates [11]. One of the most interesting material for CO₂ capture is the lithium silicate [12].

2. LITHIUM SILICATE (Li₄SiO₄) FOR CO₂ CAPTURE

Lithium silicate is an important material for CO₂ capture due to its high CO₂ capture capacity (theoretical value: 367 mg CO₂/g Li₄SiO₄), excellent cyclic and thermal stability [13] [14] with relatively low regeneration temperature (> 700 ° C) as compared with CaO. It also shows the possibility of using available and low-cost raw materials for its production [15–19]. Its CO₂ capture capacity depends on the silica source used and on the synthesis method [20].

As the literature uses different terminologies for the CO₂ removal by lithium silicate, e.g. “CO₂ absorption” [21–23], “CO₂ adsorption” [24], and carbonation [25], hereon, the generic term “CO₂ capture” will be applied.

Several silica sources can be used for lithium silicate synthesis, which can be classified as synthetic, natural mineral, and waste [15]. The synthetic silica is the most used starting material for lithium silicate production [19,26–35] and it is commercially available in different forms [36]. However, synthetic silica usually has relatively high costs and a more complex production process [37]. The use of silica from waste or natural mineral sources is an alternative to replace synthetic silica for large-scale lithium silicate production due to the availability and low cost of these precursors [38]. The present work reviews the use of alternative sources of silica for the production of lithium silicate to carbon dioxide capture. This review will be divided into a brief report on the different types of existing lithium silicate, followed by the main alternative sources of silica (minerals and wastes) that can be used for the synthesis of lithium silicate and the use of the obtained materials for CO₂ capture. In addition, a comparison will be made of the capture capacities of materials produced from synthetic, mineral, and waste silica sources. Finally, a consideration on the use of alternative sources for lithium silicate production will be presented, taking into account aspects such as cost, availability, and need for pre-treatment.

3. LITHIUM SILICATES: Li_4SiO_4 AND Li_2SiO_3

Lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) is a white solid with a monoclinic crystalline structure with lattice parameters $a = 5.303 \text{ \AA}$, $b = 6.113 \text{ \AA}$, $c = 5.154 \text{ \AA}$, and $\beta = 90.33^\circ$ [35] (Figure 1).

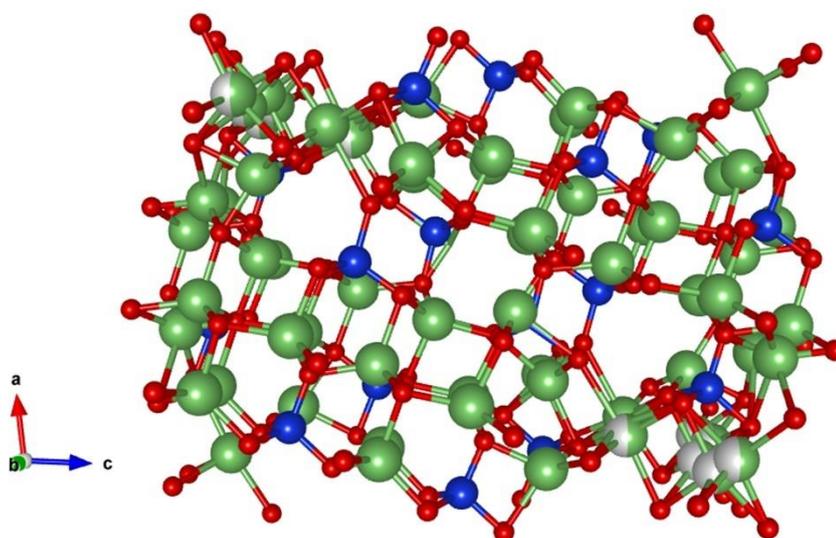
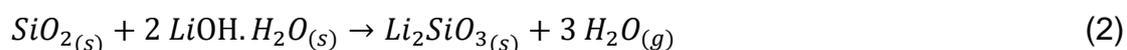


Figure 1 – Lithium silicate structure.

Lithium orthosilicate can be obtained from different synthesis methods such as solid-state reaction [13,16,23,26,31,35,39–42], sol-gel [31,43,44], impregnation [13,31,45,46], solvo-plasma [47], spray-drying [48], and combustion [32,49]. Lithium silicate formation always used a silica source and a lithium precursor regardless of synthesis methods. Its formation depends on different variables such as reaction temperature and time, the silica source, lithium precursor, and Li: Si molar ratio. The calcination temperature range used in the lithium silicate synthesis varied between 700 and 1000 °C, while calcination time varied between

1h [28] and 15h [50]. The Li: Si molar ratio equal to 4 favors the formation of this compound, therefore, it is the most used in the lithium silicate synthesis [31,41,51,52]. Lithium silicate usually has low specific surface area, dense morphology, and low porosity [19].

The lithium metasilicate (Li_2SiO_3), an intermediate phase, is usually formed during Li_4SiO_4 synthesis [38]. This phase is present together with lithium silicate probably due to sublimation of Li_2O according to Equation 1 [53]. It can also be obtained from an incomplete reaction between lithium precursor and silica, according to Equation 2.



The lithium metasilicate has an orthorhombic crystalline structure (Figure 2) and lattice parameters $a = 9.392 \text{ \AA}$; $b = 5.397 \text{ \AA}$; $c = 4.660 \text{ \AA}$ [54]. Li_2SiO_3 has a small CO_2 capture capacity between 300°C and 600°C [55].

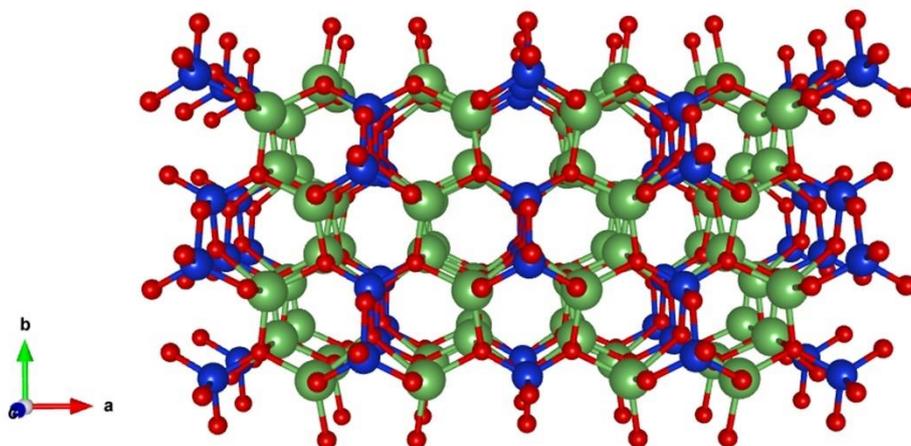


Figure 2 – Lithium metasilicate structure.

4. ALTERNATIVE SOURCES OF SILICA FOR LITHIUM SILICATE SYNTHESIS

The main rich alternative silica sources used for lithium silicate synthesis are: rice husk ash [45,49,56–59], fly ash [46,52,60,61], wood dust ash [62], cotton stalk ash [62], slag [24,63,64], natural clays [65–67], quartz [68,69], diatomite [70–72], and serpentinite [73]. Figure 3 shows silica source belonging to the minerals class and waste and their respective SiO₂ contents.

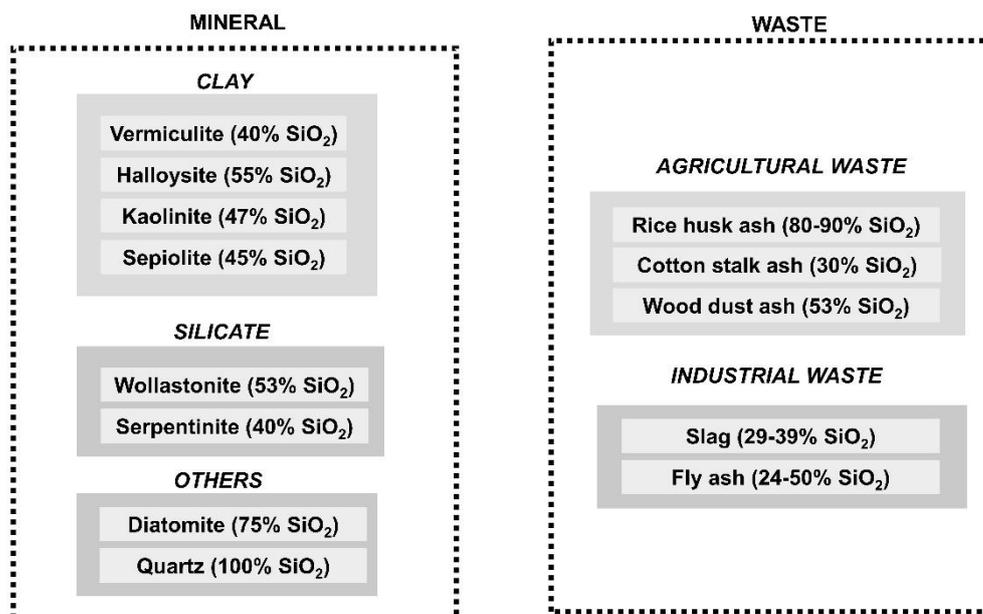


Figure 3 – Schematic drawing of the source of mineral and waste silica and their respective SiO₂ content.

The silica contents vary from 40 up to 100% for mineral sources. For waste silica sources, lower silica content is observed, from 24%, reaching up to 90%, in the case of rice husk ash.

4.1 Silica source from minerals

The silica sources derived from minerals used in the production of lithium silicate found in the literature were: vermiculite, halloysite, kaolinite, sepiolite, wollastonite, serpentinite, diatomite, and quartz.

Vermiculite

Vermiculite ((MgFe, Al)₃(Al, Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O) is a clay mineral composed of silica (SiO₂), aluminum, iron, and magnesium [74,75]. This low-cost and abundant mineral [76,77] has a crystalline structure composed of a Mg ions octahedral layer between two silica tetrahedral layers [78]. The vermiculite chemical composition can vary widely from 20-40% SiO₂ and others components such as Al₂O₃, MgO, and Fe₂O₃ [79].

In the work of Zhang et al. [80], vermiculite was used as a silica source for lithium silicate synthesis. Its composition was of 40% SiO₂, 22% MgO, 21% Al₂O₃, 7% K₂O, 5% Fe₂O₃, 3.5% CaO, 1.5% Na₂O, and 1% TiO₂ (wt.%). For lithium silicate synthesis, vermiculite was washed and dried at 120 °C and calcined at 900 °C for 2h. All materials obtained from raw vermiculite and treated vermiculite used a Li:Si molar ratio of 4 and formed Li₄SiO₄ as the main phase and MgO and Li₅AlO₄ as secondary phases [80].

Halloysite

Halloysite (Al₂(OH)₄Si₂O₅2H₂O) is a clay mineral of the two-layer aluminosilicate class (a sheet formed by alumina octahedra and a sheet formed by silica tetrahedra) at a stoichiometric ratio of 1:1. It is composed of approximately 45% silica and 40% aluminum oxide and may contain some contaminants such as TiO₂, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, SiO₂, and Al₂O₃ [81]. This mineral can be characterized as hydrated kaolinite with a lot of spacing between the layers. The morphology of this mineral can be presented as spheres, plates, or tubes [82]. Halloysite on a microscopy scale usually occurs in nanotubes form. Natural halloysite can be found in Brazil, China, France, Japan, the USA, South Korea, Turkey, and Poland [83].

Niu *et al.* [42] used halloysite nanotubes pretreated in acid as a silica source for Li₄SiO₄ synthesis by solid-state reaction method using lithium carbonate as a lithium precursor and a Li: Si molar ratio of 4:1. The material was calcined at 800°C for 4 h. The authors compared the results obtained with Li₄SiO₄ with the results obtained with SiO₂ and Li₂CO₃. Halloysite nanotube's (HNT) chemical composition was approximately 55% SiO₂, 44% Al₂O₃, and the rest were composed of ZnO, CaO, MgO e K₂O. After pretreatment in the acidic medium of the halloysite nanotubes, the silica content increased from 55% to 95%, and the concentration of Al₂O₃ decreased.

Kaolinite

Kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, also known as kaolin, is a white clay mineral found in nature resulting from the granite metamorphosis [84]. This low-cost and abundant mineral [85] is formed by a layer of alumina octahedron sheet and a layer of silica tetrahedron sheet in a ratio of 1:1 [86]. Kaolin is usually composed of Al_2O_3 (ca. 40%), SiO_2 (47%), and H_2O [87].

Gao *et al.* [67] used kaolin as a silica source for lithium silicate synthesis. For it, kaolin was submitted to alkaline and acid pretreatments before calcination. The SiO_2 from kaolin was mixed with LiNO_3 with the aid of a solvent, ethanol, using a Li: Si molar ratio of 4:1, and calcined at 750 °C.

Sepiolite

Sepiolite is a natural fibrous clay mineral, composed of hydrated magnesium silicate ($\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). This mineral is low-cost, non-toxic, with a relatively high surface area, and a needle-shaped material [88–90]. This mineral has a 2:1 structure formed by two tetrahedral silica layers and an octahedral layer formed by magnesium bonded to hydrogen and oxygen atoms [91]. The sepiolite chemical composition varies between 65-69 % SiO_2 and 19-31% MgO [92]. The sepiolite used by Zhang *et al.* [93] was composed of 45% SiO_2 , 23% CaO , 16% MgO , 5,5% MnO , 2,5% Al_2O_3 , and Fe_2O_3 , F, and TiO_2 . The raw sepiolite was subjected to an acid pretreatment, before lithium silicate synthesis using three different methods: solid-state reaction, impregnation, and impregnation-precipitation method.

Wollastonite

Wollastonite, composed mainly of calcium silicate (CaSiO_3), is a natural white mineral, with a circular shape similar to a needle found widely around the world. Wollastonite's chemical composition depends on its origin, but typically it is composed of 52 % SiO_2 , and 48% CaO . The wollastonite showed excellent chemical resistance in several media, excellent thermal stability, and non-toxicity [94–96].

Wollastonite was used as a silica source for Li_4SiO_4 synthesized by Yang *et al.* [38]. Its chemical composition was 53% SiO_2 , 42% CaO , and other oxides such as P_2O_5 , MgO , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 . The lithium precursor used was lithium hydroxide. The synthesis method was impregnation with a Li: Si molar ratio of 4.2:1. All materials obtained were calcined at 900 °C for 4 h. In this material, the presence of the Li_2SiO_3 phase was not observed, which can be attributed to its interaction with CaO , forming the $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ phase.

Serpentinite

Serpentinite with the simplified formula $(\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ is a rock made up of minerals from the serpentine and magnetite groups but may contain brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) in some cases, as well as secondary minerals such as talc ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), magnesite (MgCO_3), and calcite (CaCO_3) [97]. The serpentine group is formed by lizardite ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), and antigorite ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) [98]. The serpentinite has 32-38% MgO and 35-40% SiO_2 [73].

Vieira *et al.* [25] used serpentinite as a silica source for lithium silicate synthesis. The synthesis method used was the impregnation method with different calcination temperatures of 500, 700, and 900°C for 3 h. The lithium precursor was LiOH , and the authors evaluated the effect of the addition of lithium (5, 10, and 20%) on the lithium silicate synthesis.

Diatomite

Diatomite (SiO_2), known as diatomaceous earth, is a biogenic sedimentary rock formed from the waste (skeleton and shell) of diatoms (algae). It is naturally available and is found in abundance in marine areas such as lakes and oceans, which usually gradually accumulates in deposits. Diatomite is a low-cost, non-toxic, and low-density material, which presents a high porosity, high surface area, and small particles enriched in amorphous silica [99–103]. The silica content varies according to species [104]. The typical chemical composition of diatomite is silica (80–90%), alumina (2–4%), iron oxide (0.5–2%), and impurities such as organic compounds, and other metal oxides [105]. In the work of Shan *et al.*

[20,71,72], the diatomite chemical composition used for lithium silicate synthesis was 75% SiO₂, 14% Al₂O₃, 2% Fe₂O₃, 1% CaO, and 2% K₂O.

Quartz

Quartz is the second most abundant mineral on planet Earth, found in igneous, metamorphic, and sedimentary rocks. This mineral is one of the most important sources of silica [106] composed of silicon and oxygen, SiO₂. Seggiani *et al.* [68] produced pure Li₄SiO₄ and doped with potassium carbonate from amorphous silica (quartz wool and fumed silica) and crystalline quartz by using the solid-state reaction method.

Xu *et al.* [69] investigated the synthesis of Li₄SiO₄ from quartz with different particle sizes (75–180 μm, 45–75 μm, 38–45 μm e <38 μm). The authors used a Li:Si molar ratio of 4:1 for lithium silicate synthesis through the solid-state reaction method at 720°C for 6 h. The Li₄SiO₄ phase formation depends on the quartz particle size, that is, small quartz particles lead to higher Li₄SiO₄ phase formation. Table 1 summarizes the most relevant information about the minerals used for lithium silicate synthesis, such as the chemical formula of the minerals, their composition, their availability, and where they are found. Table 2 shows the conditions for lithium silicate synthesis from these different described minerals.

Table 1. The chemical formula of minerals, composition, where they are found, and availability.

Mineral	Chemical formula/Composition	Where they are found	Availability in world	Ref.
Diatomite	SiO_2 75.26% SiO_2 , 14.33% Al_2O_3 , 2.31% Fe_2O_3 , 1.02 % CaO, 1.02-2.0% MgO, 1.56 % K_2O , and 1.17% others	It is found in the United States, Argentina, China, Denmark, France, Germany, Japan, the Republic of Korea, Mexico, New Zealand, Peru, Russia, Spain, and Turkey.	It is available 2,200 mil tons.	[20,107]
Vermiculite	$Mg(Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 39.8% SiO_2 , 20.7% Al_2O_3 , 5.1% Fe_2O_3 , 3.4 % CaO, 21.7% MgO, 1.5% Na_2O , 6.9% K_2O , 0.9% TiO_2	It is found in many countries around the world, mainly in United States, Brazil, Bulgaria, China, India, Russia, Uganda, South Africa, and Zimbabwe.	It is available 380 mil tons.	[65,107]
Halloysite	$Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot 2H_2O$ 54.85 % SiO_2 , 43.86% Al_2O_3 , and others (ZnO, CaO, MgO, and K_2O)	It is mined from natural deposits in Brazil, China, France, Japan, the USA, South Korea, Turkey, and Poland.	-	[42,83,107]
Kaolin	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 46.55% SiO_2 , 39.50% Al_2O_3 and 13.96% H_2O	It is mined in the United States, Brazil, China, Czechia, Germany, India, Iran, Mexico, Spain, Turkey, Ukraine, and Uzbekistan	It is available 44,000 mil tons.	[87,107]
Wollastonite	$CaSiO_3$ 52.79% SiO_2 , 0.81% Al_2O_3 , 41.61% CaO, 1.65% MgO, 2.06% P_2O_5 and 0.73% others.	It is mined United States, Canada, China, India, Mexico, and other countries.	It is available 1,100 mil tons	[38,107]
Sepiolite	$(Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O)$ 44.72% SiO_2 , 2.58% Al_2O_3 , 0.93% Fe_2O_3 , 23.26% CaO, 16.02% MgO, 5.41% MnO, 0.73% F, and 0.125% Others	It is found mainly in Spain, but it can be found in the countries such as United States, Tanzania, Kenya, China, Turkey, Japan, and England.	It is available 850 mil tons.	[93,108,109]
Serpentinite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 40.00% SiO_2 , 10.00% Fe_2O_3 , 30.00% MgO, and 20% Others (Al, Ca, Ni and Mn)	It is found a deposit in Russia, the USA, Canada, Paraguay, New Zealand, Brazil, Australia, Armenia, and Italy.	It is estimated in hundreds of millions of tons global reserve.	[25,73]
Quartz	SiO_2 100% SiO_2	Quartz deposits are found in many countries in the world as the United States and Brazil	The total reserve of quartz in the world is estimated at 82 million tons.	[110,111]

Table 2 – Lithium silicate synthesis condition from minerals.

Silica source	Li source	Temperature (°C)	Time (h)	Molar ratio (Li:Si)	Synthesis methods	Ref.
	Li ₂ CO ₃	700	2	4	State-solid reaction	[20]
Diatomite	Li ₂ CO ₃	700	4	4-5.6	State-solid reaction	[112]
	LiNO ₃	600-700	4	5.2	State-solid reaction	[71]
	Li ₂ CO ₃	700	2	5.2	Impregnation-precipitation	[71]
Vermiculite	LiNO ₃	650-850	5-7	5.2	State-solid reaction	[80]
Halloysite	Li ₂ CO ₃	800	4	4	State-solid reaction	[42]
Wollastonite	LiOH.H ₂ O	900	4	4.2	Impregnation	[38]
	LiNO ₃	750	6	4-5	State-solid reaction	[93]
Sepiolite	LiNO ₃	750	6	5	Impregnation	[93]
	LiNO ₃	750	6	5	Impregnation precipitation	[93]
Serpentinite	LiOH	500-900	3	4	Impregnation	[25]
	Li ₂ CO ₃	900	4	4	State-solid reaction	[68]
Quartz	Li ₂ CO ₃	720	6	4.1	State-solid reaction	[69]
	Li ₂ CO ₃	700	4	4.1	State-solid reaction	[59]
	LiOH.H ₂ O	900	4.2	4	Impregnation	[38]
Kaolin	Li ₂ CO ₃	750	4	4	Impregnation	[67]

4.2. Silica Sources from Industrial Waste

According to the literature, the silica sources derived from industrial wastes used for lithium silicate synthesis were rice husk ashes or rice straw ashes, cotton stalk ashes, wood dust ashes, slag, and fly ash.

Rice husk ash

Rice husk, also known as rice straw, is one of the main agricultural wastes and comes from the rice processing process, which corresponds to an average of 20% of production. In 2019, world rice production was 496 million tons [113]. Rice husk is generally used as fuel in the production of parboiled rice or as a source of energy for thermoelectric power [114,115]. In the rice husk burning, a waste known as rice husk ash is generated, which corresponds to 22% rice husk mass [116,117]. It is estimated that in 2019, 2.6 million tons of rice husk ash were generated.

Rice husk ash consists of 80-90% SiO_2 [118]. Other components are shown in the rice husk ash such as K_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , and Fe_2O_3 [119]. Silica can be in the amorphous or crystalline form, which depends on the burning temperature [120].

Rice husk ash used for lithium silicate synthesis was mainly constituted by amorphous silica (85-99%), but it may also contain small amounts of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , and others compounds such as Na_2O , K_2O , MnO e SO_3 [56,59,62]. The first work that used rice husk ash as a silica source for Li_4SiO_4 synthesis was published by Wang *et al.* [56]. The rice husk was collected in rice milling located in Wuhan, China, and calcined at 650°C followed by washing with acid and distilled water. The lithium precursor was carbonate and a Li:Si molar ratio of 4.1:1 was used; the material was calcined at 800°C for 4 h. The main phase obtained was Li_4SiO_4 with morphology of polyhedral particles and agglomerates, with sizes of 60-100 μm , and surface area of 2-6 m^2/g .

Wang *et al.* (2014) [59] continued their studies using rice husk ash (amorphous nano-silica) for Li_4SiO_4 synthesis, and compared it with lithium silicate from quartz and aerosil nano-silica. The rice husk's chemical composition was basically SiO_2 (83%), but it contained some impurities such as MgO , P_2O_5 , SO_3 , K_2O , CaO ,

MnO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Na₂O, and Cl [56]. Wang *et al.* [62] compared cotton stalk, rice straw, and wood dust for lithium silicate production. All these biomasses were burned using an oven at 600°C for more than 1 h to obtain the biomass ash, except the rice straw ash which was pre-treated with hot distilled water to remove impurities. Based on the Si content for each biomass ash, the SiO₂ content was estimated, being 15%, 16.5%, 21%, and 61% of SiO₂ for cotton stalk ash, wood dust ash, straw ash of rice, and pretreated rice straw ash, respectively. All these silica sources had low silica content, except the pretreated rice husk ash, compared to the other materials used as silica sources to obtain lithium silicate.

Fly ash

Fly ash is a fine powder waste from coal combustion [121] constituted mainly by silica, aluminum, calcium oxide, and iron oxide. This waste shows complex composition and physicochemical properties which depend on the coal type, the collector configuration, and combustion conditions [122].

Fly ash was used as silica source for lithium silicate in several works [46,56,60,123,124]. Olivares-Marín *et al.* [124] used three samples of fly ash collected at different locals of the coal-fired power plant to synthesize Li₄SiO₄ for CO₂ capture from the coal and biomass/coal mixtures burning.

Sanna, Ramli, and Maroto-Valer [61] developed a material for CO₂ capture from fly ash (FA) collected in the cyclone filter. Fly ash shows a high-content silica (ca. 50%). Zhang *et al.* [123] used fly ash collected in the coal-fired power plant as a silica source for lithium silicate synthesis. Izquierdo *et al.* [46] carried out Li₄SiO₄ synthesis from different silica sources: fly ash from oil shale power plant and pure silica.

Slag

Slag is mainly a byproduct generated for the iron and steel industries corresponding to 90% of the by-products generated [125]. This byproduct is classified according to the furnace where it is produced. The main types of slag are blast furnace slag, steel furnace slag, basic oxygen furnace slag (BOF), electric arc furnace slag (EAF), and shell slag [125]. Each ton of produced steel generates 130-200 kg slag which depends on the production process of the steel and the steel composition [137, 124]. The steel world production was 1.87 billion

tons in 2019 [127] which results in an estimated 308 million tons of slag. Brazil is the ninth largest iron and steel producer with a production of 32 million tons in 2019, with an estimated generation of 5.3 million tons of slag [127].

The slag composition depends on processes, but the main components usually are SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and MgO [128]. Some studies reported the use of blast furnace slag [63], [24], and electric furnace slag [24] for Li_4SiO_4 synthesis for CO_2 capture.

Liu *et al.* [129] used three types of silica gel derived from blast furnace slag and silica gel from sodium silicate and pure silica (quartz) for Li_4SiO_4 synthesis by the solid-state reaction method. Slag composition was 32% SiO_2 , 42% CaO , 14% Al_2O_3 , and traces of S, Fe_2O_3 , MgO , and TiO_2 . The silica content of silica gel from slag was 92% SiO_2 , however, the silica gel Na_2SiO_3 showed 97% SiO_2 .

Alcántar-Vázquez *et al.* [24] used blast furnace and electric arc furnace slag for Li_4SiO_4 synthesis by using the solid-state reaction method. Slag was constituted of 39-54% SiO_2 , and 2-33% CaO . The specific surface area of lithium silicate from the different slags was around $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Table 3 shows the descriptions of waste used for lithium synthesis, silica content, where is found, and availability. Table 4 shows the conditions for lithium silicate synthesis from wastes.

Table 3 – Waste characteristics, origin, location, and availability

Waste	SiO ₂ content (%)	Origin	Where is found?	Availability in world/ in Brazil	Reference
Rice husk ash	80-90	A by-product from rice husk burning.	The main producers of rice husk are Bangladesh, Brazil, Burma, Cambodia, China, Egypt, India, Indonesia, Japan, Korea South, Nigeria, Pakistan, Philippines, Thailand, and Vietnam.	It was estimated at 2.6 million tons of rice husk ash in the world in 2019. In Brazil, it is estimated at 408 mil tons of rice husk ash in season 2019/2020.	[113,116–118]
Cotton stalk ash	30	A by-product from cotton cultivation burning	The main producers of cotton are China, India, United States, Brazil, Pakistan, Uzbekistan, and Turkey.	It was estimated at 116 million tons of the cotton stalk in the world in the season of 2019/2020. In Brazil, it is estimated at 13 million tons of the cotton stalk in season 2019/2020.	[130,131]
Wood dust ash	2-53	A by-product from the wood beneficiation process.	The main producers of sandwood are China, the United States of America, the Russian Federation, Canada, Germany, and Sweden.	It was estimated at 1.16 million of wood dust ash in the world. In Brazil, it was estimated 23 mil tons of wood dust ash in 2019.	[132,133]
Slag	29-39	A by-product generated during the production of iron and steel	The main producers of steel are China, India, Japan, United States, Russia, South Korea, Germany, Turkey, Brazil, Iran, and Italy.	It was estimated at 308 million tons of slag in the world in 2019. It was estimated 5.3 million de tons of slag in Brazil in 2019.	[127]
Fly ash	24-50	A by-product from the thermal power plant (Waste from coal combustion)	The main producers of fly ash are India, China, United States, Germany, United Kingdom, Australia, and France.	It is generated 375 million tons of fly ash annually.	[46,61,123,124,134]

Table 4 – Lithium silicate synthesis conditions from waste.

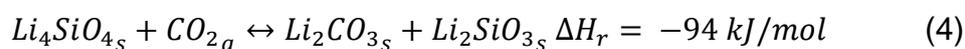
Silica source	Li source	Temperature(°C)	Time (h)	Molar ratio (Li:Si)	Synthesis methods	Ref.
	Li ₂ CO ₃	800	4	4.1	State-solid reaction	[56]
Rice husk ash	Li ₂ CO ₃	700	4	4.1	State-solid reaction	[59]
	Li ₂ CO ₃	800	4	4.1	State-solid reaction	[57]
Rice straw ash	Li ₂ CO ₃	800	4	4.1	State-solid reaction	[62]
Cotton stalk ash	Li ₂ CO ₃	800	4	4.1	State-solid reaction	[62]
Wood dust ash	Li ₂ CO ₃	800	4	4.1	State-solid reaction	[62]
	Li ₂ CO ₃	950	8	4	State-solid reaction	[124]
	Li ₂ CO ₃	800	8	1-2	State-solid reaction	[61]
Fly ash	Li ₂ CO ₃	750	6	4	State-solid reaction	[123]
	Li ₂ CO ₃	800	7	4.4	State-solid reaction	[46]
	LiOH.H ₂ O	600	7	4.4	State-solid reaction	[46]
	LiOH.H ₂ O	600	7	4.4	Precipitation	[46]
	Li ₂ CO ₃	-	-	3-7	State-solid reaction	[30]
Slag	LiOH.H ₂ O	-	-	3-7	State-solid reaction	[30]
	Li ₂ CO ₃	850	8	4.2	State-solid reaction	[24]
	Li ₂ CO ₃	600-800	4-6	4	State-solid reaction	[64]

5. LITHIUM SOURCES

The main lithium sources for lithium silicate synthesis are lithium carbonate (Li_2CO_3), anhydrous and monohydrate lithium hydroxide (LiOH e $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), and lithium nitrate (LiNO_3). In addition, it was also observed to a lesser extent other lithium source such as lithium acetate dihydrate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), lithium oxalate ($\text{C}_2\text{Li}_2\text{O}_4$), lithium tartrate ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Li}_2\text{O}_6$), lithium formate monohydrate ($\text{HCOOLi}\cdot\text{H}_2\text{O}$), lithium citrate tribasic tetrahydrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Li}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), lithium benzoate ($\text{C}_7\text{H}_5\text{LiO}_2$) e lithium lactate ($\text{C}_3\text{H}_5\text{LiO}_3$) [15]. Another lithium source that can be used is the battery waste [135].

6. LITHIUM SILICATE APPLICATION FOR CO_2 CAPTURE

Lithium silicate shows a high CO_2 capacity capture (theoretical value 367 mg de CO_2/g). The CO_2 capture process occurs according to Equation 4, i.e., each 1 mol of lithium silicate consumes 1 mol of CO_2 forming lithium carbonate (Li_2CO_3) and lithium metasilicate (Li_2SiO_3) [23,50].



Lithium silicate from different minerals was used in the carbon dioxide capture. Table 5 shows the CO_2 capture conditions by lithium silicate from different minerals, however, Table 6 shows CO_2 capture conditions by lithium silicate from waste.

Table 5 – CO₂ capture conditions by lithium silicate from mineral.

Silica source	CO ₂ capture conditions				CO ₂ capture Capacity(%)	Ref.
	Temperature(°C)	Time (min)	N ₂ flow	CO ₂ flow		
	620	180	50 mL/min	50 mL/min	28	[20]
Diatomite	-	-	50 mL/min	50 mL/min	30	[72]
	700	20	50 mL/min	50 mL/min	34	[71]
Halloysite	350–720	-	-	60 mL/ min	34	[42]
Wollastonite	500-600	120	-	-	18	[38]
Vermiculite	650	120	-	-	40	[80]
Sepiolite	500-700	120	-	-	33	[93]
	Room temperature- 1000	-	-	50 mL/min	31	[69]
Quartz	550-680	120	-	50 mL/min	25	[59]
	500-600	120	100 mL/min	100 mL/min	27	[68]
Serpentinite	400-700	180	-	20 mL/min	25	[25]
Kaolinite	500-700	-		60 mL/min	34	[136]

Tabela 6 – CO₂ capture conditions by lithium silicate from waste.

Silica source	CO ₂ capture conditions				Capacidade de captura de CO ₂ (%)	Ref.
	Temperature(°C)	Time (min)	N ₂ flow	CO ₂ flow		
Rice husk ash	500- 650	150	-	-	32	[56]
	550-680	120	-	50 mL/min	31	[59]
	650	120	-	-	34	[57]
	550-680	120	-	-	31	[62]
	400-700	60	-	100 mL/min	10	[52]
Fly ash	500-700°C	??	-	100 mL/min	11	[61]
	600	120	-	50 ml/min	15	[46]
	380;500	-	-	-	12	[60]
Slag	450-650	150	100	100	28	[123]
	575–725	120	-	-	33	[63]
	580-700	180	-	60 ml/min	13	[24]

7. COMPARISON OF CO₂ CAPTURE CAPACITY BY LITHIUM SILICATE OBTAINED FROM WASTE AND MINERAL.

Figure 4 shows the CO₂ capture capacity by lithium silicate obtained from different minerals and wastes.

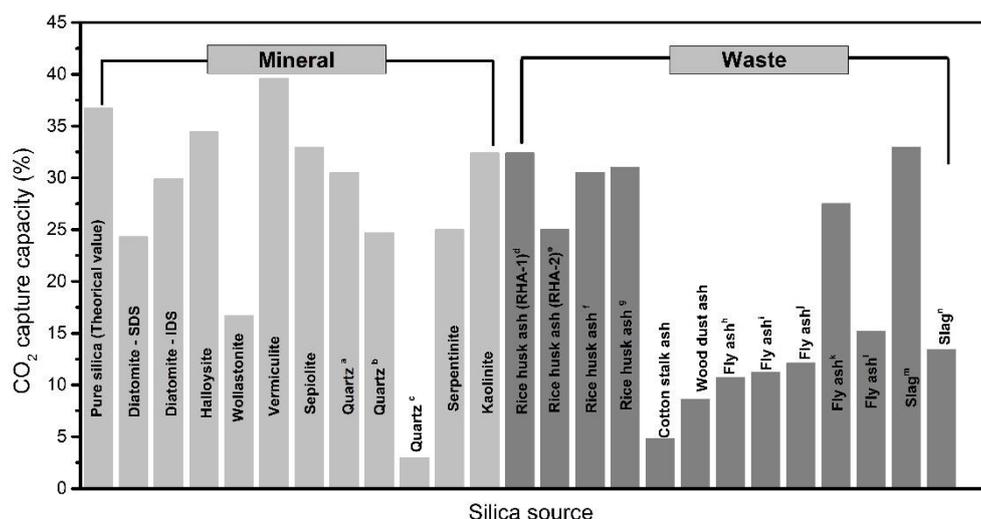


Figure 4 – CO₂ capture capacity by lithium silicate obtained from mineral and waste.

The material obtained from vermiculite showed a higher CO₂ capture capacity compared to others obtained from different silica sources. It was also observed that its CO₂ capture capacity was superior of the theoretical CO₂ capture capacity of lithium silicate due to the presence of Li₂O, Li₈SiO₆, and Li₅AlO₄, which showed a higher CO₂ capture capacity than Li₄SiO₄. The obtainment of lithium silicate from halloysite, sepiolite, quartz, and kaolinite were carried out by pretreatments such as acid leaching, doping, or grinding, which caused an improvement CO₂ capture capacity. It can be seen the discrepancy in the carbon dioxide capture capacity of the lithium silicate obtained from quartz different studies when compared with other silica sources. The result related by Xu *et al.* [69] was ten times higher than that reported by Yang *et al.* [38], which can be attributed to several factors such as synthesis conditions (temperature and calcination time),

lithium precursor, and gas flow. In the lithium synthesis from waste, it was observed that lithium silicate from rice husk ash, fly ash, and slag showed different values of CO₂ capture capacity.

8. COMPARISON OF LITHIUM SILICATE OBTAINED FROM SYNTHETIC SILICA SOURCE

Figure 5 shows the comparison of CO₂ capture capacity for lithium silicate obtained from main synthetic silica sources and the best silica source from waste and minerals.

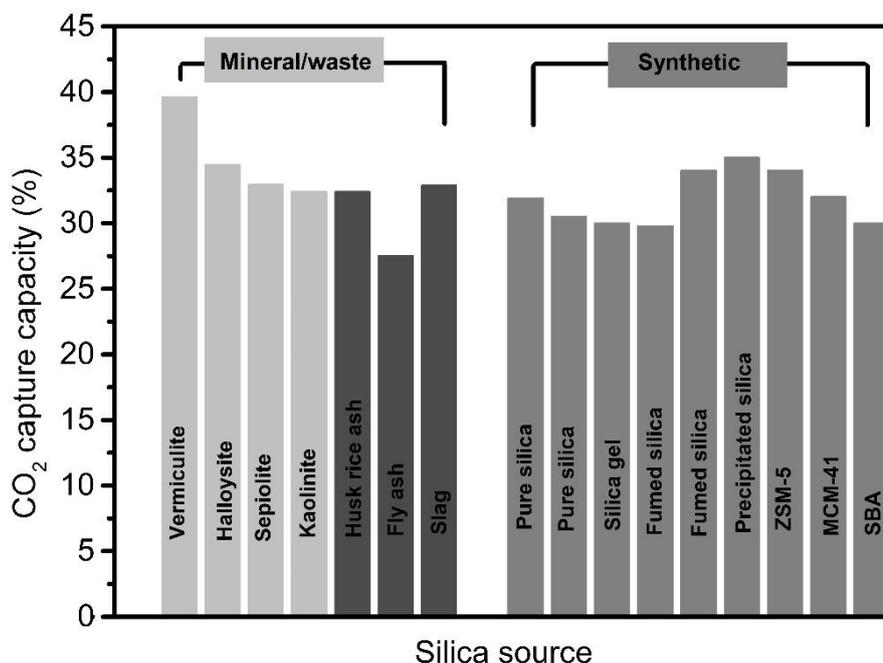


Figure 5 – Comparison of CO₂ capture capacity by lithium silicate obtained from mineral and residue with lithium silicate from synthetic silica.

It is possible to observe a certain similarity between the values of CO₂ capture capacity of these materials. Therefore, it shows that the lithium silicate obtained

from waste and minerals is promising as compared to lithium silicate from synthetic silica. Lithium silicate from vermiculite showed a higher CO₂ capture capacity than lithium silicates from other minerals, wastes, and even synthetic silica.

9. COMPARISON OF THE POSITIVE AND NEGATIVE FACTORS OF THE DIFFERENT MINERAL AND WASTE SILICA SOURCES

Table 6 shows estimates of the availability, the cost, the need of pre-treatment for the different silica sources and the CO₂ capture capacities for the lithium silicate produced.

Table 6 – Availability, the raw material cost, pre-treatment carried out on the silica-rich raw material, and CO₂ capture capacity by the lithium silicate.

Waste/ mineral	SiO ₂ content %	Availability/ Quantity in the world (thousand ton)	Raw material cost (US\$/ton)	Requirement of a pre- treatment of the raw material	CO ₂ capture capacity (%)
Diatomite	75	2200 ^a	10-1000 ^a	No ^o	34
Vermiculite	40	380 ^a	140–575 ^a	Washing / drying / calcination ^p	40
Halloysite	55	Not found	3000 ^h	Acid washing ^q	34
Wollastonite	53	1100 ^a	360-390 ^a	No ^r	18
Sepiolite	45	850 ^b	400-24250 ⁱ	Acid washing ^s	33
Serpentinite	40	100000 ^c	8 ^j	No ^t	25
Quartz industrial	100	82000 ^d	19-500 ^{j,l}	No ^u	31
Kaolinite	46	44000 ^a	160 ^a	No ^v	34
Rice hush ash	80-90	2600 ^e	55-100 ^m	No ^w	34
Fly ash	24-50	375000 ^f	25-75 ⁿ	Acid washing ^x	28
Slag	29-39	308000 ^g	14 ^a	Silica gel synthesis ^y	33

a [107]; b[108]; c[73]; d[111]; e[113];f[134]; g[127];h[137]; i[138]; j[139]; l [140]; m [141]; n[142]; o [71]; p [65]; q [42]; r[38]; s[93]; t[25]; u[69]; v[136]; w[57]; x[123];y [63].

The information in Table 6 indicates that all minerals and wastes sources are potential candidates as raw materials for lithium silicate production with a good CO₂ capture capacity in general. However, the availability of these sources in different parts of the world can vary significantly and so does their quantity and cost.

In general, the natural raw materials show a SiO₂ content between 40 and 75%, except quartz (100% SiO₂). The wastes show SiO₂ content that can vary over a wide range between 24-50% for slag and fly ash. Among the waste class, rice husk ash stands out with a content of ca. 80-90% SiO₂.

Another aspect that must be considered is the need for a pre-treatment of the raw material (silica source) to be transformed into Li₄SiO₄. For some precursors, such as halloysite, sepiolite and fly ash, an acid leaching process to remove impurities is necessary. This process introduces a degree of complexity and cost. On the

other hand, minerals such as quartz and serpentinite only need a grinding process, simplifying the production of lithium silicate. For wastes such as fly ash and slag, relatively complex treatments are proposed, while rice husk ash can be used directly.

The cost of the silica mineral source can vary over a wide range, depending on the quality of the mineral and its application, being lower values in the range of US\$10-575/ton, however, it can reach US\$ 1000 to 24250/ton. In the case of waste, the cost of raw material tends to be much lower, in the range of US\$14-100/ton.

Among the options described in Table 6, related to the minerals class, quartz stands out. It seems to be the most promising alternative, due to its high SiO₂ content, its availability, its price, and no need of pre-treatment.

As for the waste class, rice husk ash seems to be the best option, due to its increased SiO₂ content and no need of pre-treatment. However, the relatively high cost can be an impediment compared to other wastes. Therefore, fly ash becomes an alternative due to its lower cost compared to the rice husk ash and a greater availability among the wastes. Although fly ash is relatively more expensive than slag, it nevertheless requires a less complex lithium silicate synthesis process compared to slag.

An important aspect to be considered is the logistics involving the place where the raw material is available and the place where it will be transformed into lithium silicate and used for CO₂ capture. Therefore, the ideal scenario is that the raw material (silica source), the lithium silicate production industry, and the dioxide capture industry are close. In this context, the raw material, mineral or waste, must be chosen in each case, as there may be situations where these raw materials can be made available for values much lower than those reported in Table 6.

Another important aspect to be highlighted is that mineral raw materials are non-renewable natural resources, so their use must be made very judiciously. In addition, it requires the extraction of deposits that can cause environmental and social impacts, due to the exploitation of the soil and disposal in dams. On the

other hand, the use of waste seems very attractive as it encourages a circular economy and sustainability. Especially rice husk ash, which is currently a waste constantly generated in agriculture without proper disposal. This waste is a renewable source of raw material, while fly ash (coal) and slag are related to finite mineral resources.

10. CONCLUSION

Lithium silicate is an important alternative for carbon dioxide capture because of the high CO₂ capture capacity at high temperatures. Another advantage is that lithium silicate can be prepared from a wide range of sources such as synthetic, mineral, and waste sources. The use of silica sources from minerals can be an interesting alternative due to the availability and cost of many different raw materials. On the other hand, silica waste sources are interesting sustainable circular and economical alternatives compared to non-renewable minerals. It also must be taken into account to select the most suitable raw material for the Li₄SiO₄ the cost, logistics, and complexity of the synthesis process.

11. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the support of CNPQ (n^o 140248/2018-8), INCT Midas, CAPES, and FAPEMIG.

12. REFERENCES

[1]K. Zhang, N. Jia, L. Liu, Appl. Energy 238(January) (2019) 911–28. 10.1016/j.apenergy.2019.01.088.

- [2] D. Tiwari, C. Goel, H. Bhunia, P.K. Bajpai, *Sep. Purif. Technol.* 181 (2017) 107–22.
- [3] Y. Tan, W. Nookuea, H. Li, E. Thorin, J. Yan, *Energy Convers. Manag.* 118 (2016) 204–22. 10.1016/j.enconman.2016.03.079.
- [4] A. Al-Mamoori, A. Krishnamurthy, A.A. Rownaghi, F. Rezaei, *Energy Technol.* 5(6) (2017) 834–49. 10.1002/ente.201600747.
- [5] R.M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO₂ Util.* 9 (2015) 82–102. 10.1016/j.jcou.2014.12.001.
- [6] W.L. Theo, J.S. Lim, H. Hashim, A.A. Mustaffa, W.S. Ho, *Appl. Energy* 183 (2016) 1633–63. 10.1016/j.apenergy.2016.09.103.
- [7] A.A. Olajire, *Energy* 35(6) (2010) 2610–28. 10.1016/j.energy.2010.02.030.
- [8] Z. Ying, X. Zheng, G. Cui, *Appl. Therm. Eng.* 99 (2016) 411–8. 10.1016/j.applthermaleng.2016.01.023.
- [9] C. Song, Q. Liu, S. Deng, H. Li, Y. Kitamura, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101(July 2018) (2019) 265–78. 10.1016/j.rser.2018.11.018.
- [10] I. Sreedhar, T. Nahar, A. Venugopal, B. Srinivas, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76(November 2016) (2017) 1080–107. 10.1016/j.rser.2017.03.109.
- [11] M. Sai Bhargava Reddy, D. Ponnamma, K.K. Sadasivuni, B. Kumar, A.M. Abdullah, *RSC Adv.* 11(21) (2021) 12658–81. 10.1039/d0ra10902a.
- [12] X. Yan, Y. Li, X. Ma, J. Zhao, Z. Wang, *Int. J. Mol. Sci.* 20(4) (2019) 1–22. 10.3390/ijms20040928.
- [13] M.J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(8) (2007) 2407–12. 10.1021/ie061259e.
- [14] I.C. Romero-Ibarra, J. Ortiz-Landeros, H. Pfeiffer, *Thermochim. Acta* 567 (2013) 118–24. 10.1016/j.tca.2012.11.018.
- [15] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, M. Qu, H. Li, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 604–25. 10.1016/j.cej.2018.11.128.
- [16] H. Li, M. Qu, Y. Hu, *Fuel Process. Technol.* 197 (2020) 106186. 10.1016/j.fuproc.2019.106186.
- [17] A. López Ortiz, M.A. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, M. Meléndez Zaragoza, J. Salinas Gutiérrez, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-

- Martínez, Int. J. Hydrogen Energy 39(29) (2014) 16656–66. 10.1016/j.ijhydene.2014.05.015.
- [18] M.R. Quddus, M.B.I. Chowdhury, H.I. De Lasa, Chem. Eng. J. 260 (2015) 347–56. 10.1016/j.cej.2014.08.055.
- [19] Y. Hu, W. Liu, Y. Yang, X. Tong, Q. Chen, Z. Zhou, Ceram. Int. 44(14) (2018) 16668–77. 10.1016/j.ceramint.2018.06.094.
- [20] S.Y. Shan, Q.M. Jia, L.H. Jiang, Q.C. Li, Y.M. Wang, J.H. Peng, Chinese Sci. Bull. 57(19) (2012) 2475–9. 10.1007/s11434-012-5188-x.
- [21] M.L. Grasso, P. Arneodo Larochette, F.C. Gennari, J. CO2 Utilization 38 (2020) 232–40. 10.1016/j.jcou.2020.02.002.
- [22] Y. Pan, Y. Zhang, T. Zhou, D.O. Hare, Q. Wang, Am. Chem. Soc. 56 (2017) 7821–7834. 10.1021/acs.inorgchem.7b00559.
- [23] E. Stefanelli, M. Puccini, S. Vitolo, M. Seggiani, Chem. Eng. J. 379 (2020) 122307. 10.1016/j.cej.2019.122307.
- [24] B.C. Alcántar-Vázquez, R.M. Ramírez-Zamora, Adsorption 26 (2020) 687–699. 10.1007/s10450-019-00198-z.
- [25] S.S. Vieira, G.M. Paz, A. Paula, C. Teixeira, E.M. Moura, O.R. Carmignan, R.C.O. Sebastião, R.M. Lago, J. Environ. Chem. Eng. 6(4) (2018) 4189–95. 10.1016/j.jece.2018.06.026.
- [26] H. Kim, H.D. Jang, M. Choi, Chem. Eng. J. 280 (2015) 132–7. 10.1016/j.cej.2015.05.127.
- [27] I. Yanase, K. Sato, H. Kobayashi, T. Doe, T. Naka, Chem. Eng. J. 356 (2018) 81–90. 10.1016/j.cej.2018.09.005.
- [28] P. V. Korake, A.G. Gaikwad, Front. Chem. Eng. China 5(2) (2011) 215–26. 10.1007/s11705-010-1012-9.
- [29] Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, S.C. Lee, J.C. Kim, Sep. Purif. Technol. 214(December 2017) (2019) 104–10. 10.1016/j.seppur.2018.07.073.
- [30] W. Liu, L. Song, C. (Charles) Xu, S. Rohani, M. Chen, B. Liang, C. Li, Chem. Eng. J. 370(February) (2019) 71–80. 10.1016/j.cej.2019.03.186.

- [31] H. Pfeiffer, P. Bosch, S. Bulbulian, *J. Nucl. Mater.* 257(3) (1998) 309–17. 10.1016/S0022-3115(98)00449-8.
- [32] G.J. Rao, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 461–71. 10.1016/j.jallcom.2017.07.163.
- [33] P. V. Subha, B.N. Nair, P. Hareesh, A.P. Mohamed, T. Yamaguchi, K.G.K. Warriar, U.S. Hareesh, *J. Mater. Chem. A* 2(32) (2014) 12792–8. 10.1039/c4ta01976h.
- [34] P. V. Subha, B.N. Nair, A.P. Mohamed, G.M. Anilkumar, K.G.K. Warriar, T. Yamaguchi, U.S. Hareesh, *J. Mater. Chem. A* 4(43) (2016) 16928–35. 10.1039/c6ta06133h.
- [35] T. Tang, Z. Zhang, J. Meng, D. Luo, *Fusion Eng. Des.* 84 (2009) 2124–30. 10.1016/j.fusengdes.2009.02.017.
- [36] J.G. Croissant, K.S. Butler, J.I. Zink, C.J. Brinker, *Nat. Rev. Mater.* 5(12) (2020) 886–909. 10.1038/s41578-020-0230-0.
- [37] N. Surayah Osman, N. Sapawe, *Mater. Today Proc.* 19 (2019) 1267–72. 10.1016/j.matpr.2019.11.132.
- [38] Y. Yang, W. Liu, Y. Hu, J. Sun, X. Tong, Q. Li, Z. Zhou, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 328–37. 10.1016/j.cej.2019.05.116.
- [39] B. Alcántar-Vazquez, P.R.D. Herrera, Y. González, Alejandro Barrera Duan, H. Pfeiffer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(27) (2015) 6884–6892. 10.1021/acs.iecr.5b01110.
- [40] R. Rodríguez-Mosqueda, H. Pfeiffer, *J. Phys. Chem. A* 114(13) (2010) 4535–41. 10.1021/jp911491t.
- [41] X. Wu, Z. Wen, X. Xu, X. Wang, J. Lin, *J. Nucl. Mater.* 392(3) (2009) 471–5. 10.1016/j.jnucmat.2009.04.010.
- [42] M. Niu, X. Li, J. Ouyang, H. Yang, *RSC Adv.* 6(50) (2016) 44106–12. 10.1039/c6ra05004b.
- [43] N.A. Zubbri, A.R. Mohamed, M. Mohammadi, *Chinese J. Chem. Eng.* 26(3) (2018) 631–41. 10.1016/j.cjche.2017.09.015.
- [44] M. Puccini, T. Harada, E. Stefanelli, S. Vitolo, *T. Alan*, 57 (2017) 1147–52. 10.3303/CET1757192.

- [45] L.S. Hoyos, B. Faroldi, L. Cornaglia, *J. Alloys Compd.* 778 (2018) 699–711. 10.1016/j.jallcom.2018.11.036.
- [46] M.T. Izquierdo, V. Gasquet, E. Sansom, M. Ojeda, S. Garcia, M.M. Maroto-Valer, *Fuel* 230 (2018) 45–51. 10.1016/j.fuel.2018.05.041.
- [47] A. Nambo, J. He, T.Q. Nguyen, V. Atla, T. Druffel, M. Sunkara, *Nano Lett.* 17(6) (2017) 3327–33. 10.1021/acs.nanolett.6b04013.
- [48] E. Carella, M.T. Hernandez, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9499–508. 10.1016/j.ceramint.2014.02.023.
- [49] A. Choudhary, B.S. Sahu, R. Mazumder, S. Bhattacharyya, P. Chaudhuri, *J. Alloys Compd.* 590 (2014) 440–5. 10.1016/j.jallcom.2013.12.084.
- [50] H. Takasu, S. Funayama, N. Uchiyama, H. Hoshino, Y. Tamura, Y. Kato, *Ceram. Int.* 44(10) (2018) 11835–9. 10.1016/j.ceramint.2018.03.273.
- [51] M.E. Bretado, V.G. Velderrain, D.L. Gutiérrez, V. Collins-Martínez, A.L. Ortiz, *Catal. Today* 107–108 (2005) 863–7. 10.1016/j.cattod.2005.07.098.
- [52] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, *Int. J. Greenh. Gas Control* 4(4) (2010) 623–9. 10.1016/j.ijggc.2009.12.015.
- [53] D. Cruz, S. Bulbulian, E. Lima, H. Pfeiffer, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 909–16. 10.1016/j.jssc.2005.12.020.
- [54] N.T. Han, V.K. Dien, N.T. Thuy Tran, D.K. Nguyen, W.P. Su, M.F. Lin, *RSC Adv.* 10(41) (2020) 24721–9. 10.1039/d0ra01583k.
- [55] S.C. Lee, M.J. Kim, Y.M. Kwon, H.J. Chae, M.S. Cho, Y.K. Park, H.M. Seo, J.C. Kim, *Sep. Purif. Technol.* 214(December 2017) (2019) 120–7. 10.1016/j.seppur.2018.05.018.
- [56] K. Wang, X. Guo, P. Zhao, F. Wang, C. Zheng, *J. Hazard. Mater.* 189(1–2) (2011) 301–7. 10.1016/j.jhazmat.2011.02.040.
- [57] K. Wang, G. Zhang, P. Zhao, J. Wang, *International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering*, Atlantis Press, Shenyang, 2014, pp. 760–3.
- [58] D. Peltzer, L.A. Salazar Hoyos, B. Faroldi, J. Múnera, L. Cornaglia, *J. Environ. Chem. Eng.* 8(5) (2020) 104173. 10.1016/j.jece.2020.104173.

- [59] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, Y. Li, D. Han, Y. Chao, *Energy Convers. Manag.* 81 (2014) 447–54. 10.1016/j.enconman.2014.02.054.
- [60] A. Sanna, S. Thompson, K.J. Whitty, M.M. Maroto-valer, *Energy Procedia* 114 (2017) 2401–4. 10.1016/j.egypro.2017.03.1386.
- [61] A. Sanna, I. Ramli, M.M. Maroto-valer, *Appl. Energy* 156 (2015) 197–206. 10.1016/j.apenergy.2015.07.008.
- [62] K. Wang, P. Zhao, X. Guo, D. Han, Y. Chao, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 34(2) (2015) 526–32. 10.1002/ep.
- [63] W. Liu, L. Song, C. (Charles) Xu, S. Rohani, M. Chen,, B. Liang,, C. Li, *Chem. Eng. J.* 370(December 2018) (2019) 71–80. 10.1016/j.cej.2019.03.186.
- [64] H. Wang, J. Zhang, G. Wang, Q. Wang, T. Song, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(2) (2018) 981–9. 10.1007/s10973-018-7167-1.
- [65] Y. Zhang, F. Yu, B. Louis, Q. Wang, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 562–73. 10.1016/j.cej.2018.05.113.
- [66] N. Wang, Y. Feng, Y. Chen, X. Guo, *Fuel* 245(January) (2019) 263–73. 10.1016/j.fuel.2019.02.048.
- [67] N. Gao, K. Ma, T. Ding, J. Cai, Y. Tian, X. Li, *Chinese Chem. Lett.* 29(3) (2018) 482–4. 10.1016/j.ccllet.2017.07.031.
- [68] M. Seggiani, M. Puccini, S. Vitolo, *Int. J. Greenh. Gas Control* 5(4) (2011) 741–8. 10.1016/j.ijggc.2011.03.003.
- [69] H. Xu, W. Cheng, X. Jin, G. Wang, H. Lu, H. Wang, D. Chen, B. Fan, T. Hou, R. Zhang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(5) (2013) 1886–91. 10.1021/ie301178p.
- [70] S. Shan, J. Qinming, L. Jiang, Y. Wang, *Adv. Mater. Res.* 213 (2011) 515–8. 10.4028/www.scientific.net/AMR.213.515.
- [71] S. Shan, S. Li, Q. Jia, L. Jiang, Y. Wang, J. Peng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(21) (2013) 6941–5. 10.1021/ie400743p.
- [72] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, Y. Wang, J. Peng, *Ceram. Int.* 39(5) (2013) 5437–41. 10.1016/j.ceramint.2012.12.051.
- [73] O.R.R.D. Carmignano, S.S. Vieira, P.R.G. Brandão, A.C. Bertoli, R.M. Lago, *J. Braz. Chem. Soc.* 31(1) (2020) 2–14. 10.21577/0103-5053.20190215.

- [74] J. Feng, M. Liu, L. Fu, S. Ma, J. Yang, W. Mo, X. Su, *Ceram. Int.* 46(5) (2020) 6413–7. 10.1016/j.ceramint.2019.11.119.
- [75] H. Binici, O. Aksogan, A. Dincer, E. Luga, M. Eken, O. Isikaltun, *Therm. Sci. Eng. Prog.* 18(September 2019) (2020). 10.1016/j.tsep.2020.100567.
- [76] H. Xu, S. Yun, C. Wang, Z. Wang, F. Han, B. Jia, J. Chen, B. Li, *Bioresour. Technol.* 301(January) (2020) 122753. 10.1016/j.biortech.2020.122753.
- [77] M. Sutcu, *Ceram. Int.* 41(2) (2015) 2819–27. 10.1016/j.ceramint.2014.10.102.
- [78] B. Zhou, L. Wang, G. Ma, X. Zhao, X. Zhao, *J. Clean. Prod.* 245 (2020) 118842. 10.1016/j.jclepro.2019.118842.
- [79] A. Bar-Tal, U.K. Saha, M. Raviv, M. Tuller, *Inorganic and synthetic organic components of soilless culture and potting mixtures*, Second Edi, Elsevier B.V., 2019.
- [80] Y. Zhang, F. Yu, B. Louis, Q. Wang, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 562– 573. 10.1016/j.cej.2018.05.113.
- [81] A. Grylewicz, S. Mozia, *Sep. Purif. Technol.* 256(October 2020) (2021) 117827. 10.1016/j.seppur.2020.117827.
- [82] C. V. Lazaratou, D. Panagiotaras, G. Panagopoulos, M. Pospíšil, D. Papoulis, *Environ. Technol. Innov.* 19 (2020) 100961. 10.1016/j.eti.2020.100961.
- [83] M. Radziemska, *Catena* 163(April 2017) (2018) 123–9. 10.1016/j.catena.2017.12.015.
- [84] P. Bajpai, *Pulp and Paper Chemicals**Some excerpts taken from Bajpai, P., 2004. Emerging Technologies in Sizing. PIRA Technology Report, Smithers PIRA, the worldwide authority on the Packaging, Print and Paper supply chains., Vol. 2, 2015.*
- [85] W. Luo, Q. Hu, Z. Y. Fan, J. Wan, Q. He, S. X. Huang, N. Zhou, M. Song, J. chao Zhang, Z. Zhou, *Energy* 213 (2020) 119080. 10.1016/j.energy.2020.119080.
- [86] S.K. Kirdeciler, B. Akata, *Adv. Powder Technol.* 31(10) (2020) 4336–43. 10.1016/j.appt.2020.09.012.

- [87] A.B. ElDeeb, V.N. Brichkin,, M. Bertau,, Y.A. Savinova,, R. V. Kurtenkov, *Appl. Clay Sci.* 196(October 2019) (2020) 105771. 10.1016/j.clay.2020.105771.
- [88] S.H. Hong, A.M. Ndingwan, S.C. Yoo, C.G. Lee, S.J. Park, *J. Environ. Manage.* 270(April) (2020) 110817. 10.1016/j.jenvman.2020.110817.
- [89] M.I. Sayyed, H.O. Tekin, O. Kilicoglu, O. Agar, M.H.M. Zaid, *Results Phys.* 11(August) (2018) 40–5. 10.1016/j.rinp.2018.08.029.
- [90] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, B. Wicklein, A.C.S. Alcântara, P. Aranda, *Prog. Polym. Sci.* 38(10–11) (2013) 1392–414. 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.004.
- [91] L.B. Fitaroni, T. Venâncio, F.H. Tanaka, J.C.F. Gimenez, J.A.S. Costa, S.A. Cruz, *Appl. Clay Sci.* 179(April) (2019) 105149. 10.1016/j.clay.2019.105149.
- [92] E. García-Romero, M. Suárez, *Clays Clay Miner.* 58(1) (2010) 1–20. 10.1346/CCMN.2010.0580101.
- [93] T. Zhang, M. Li, P. Ning, Q. Jia, Q. Wang, J. Wang, *Chem. Eng. J.* 380(August 2019) (2020) 122515. 10.1016/j.cej.2019.122515.
- [94] Z. He, A. Shen, Z. Lyu, Y. Li, H. Wu, W. Wang, *Constr. Build. Mater.* 261 (2020) 119920. 10.1016/j.conbuildmat.2020.119920.
- [95] N.A. Nair, V. Sairam, *J. Clean. Prod.* (xxxx) (2020) 124665. 10.1016/j.jclepro.2020.124665.
- [96] T. Qu, S. Niu, Z. Gong, K. Han, Y. Wang, C. Lu, *Renew. Energy* 159 (2020) 873–84. 10.1016/j.renene.2020.06.009.
- [97] S. Guillot, S. Schwartz, B. Reynard, P. Agard, C. Prigent, *Tectonophysics* 646 (2015) 1–19. 10.1016/j.tecto.2015.01.020.
- [98] M. Vithanage, P. Kumarathilaka, C. Oze, S. Karunatilake, M. Seneviratne, Z.Y. Hseu, V. Gunarathne, M. Dassanayake, Y.S. Ok, J. Rinklebe, *Environ. Int.* 131(June) (2019) 104974. 10.1016/j.envint.2019.104974.
- [99] G. Sriram, M. Kigga, U.T. Uthappa, R.M. Rego, V. Thendral, T. Kumeria, H.Y. Jung, M.D. Kurkuri, *Adv. Colloid Interface Sci.* 282 (2020) 102198. 10.1016/j.cis.2020.102198.
- [100] X. Song, C. Li, Z. Chai, Y. Zhu, Y. Yang, M. Chen, R. Ma, X. Liang, J. Wu, *Sci. Total Environ.* (2020) 142711. 10.1016/j.scitotenv.2020.142711.

- [101] P. Van Viet, D. Van Chuyen, N.Q. Hien, N.N. Duy, C.M. Thi, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* 5(3) (2020) 308–15. 10.1016/j.jsamd.2020.07.007.
- [102] L. Shen, X. Guo, X. Fang, Z. Wang, L. Chen, *J. Power Sources* 213 (2012) 229–32. 10.1016/j.jpowsour.2012.03.097.
- [103] A. Font, L. Soriano, L. Reig, M.M. Tashima, M. V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, *Mater. Lett.* 223 (2018) 10–3. 10.1016/j.matlet.2018.04.010.
- [104] A. Saxena, A. Tiwari, R. Kaushik, H.M.N. Iqbal, R. Parra-Saldívar, *J. Water Process Eng. (May)* (2020) 101705. 10.1016/j.jwpe.2020.101705.
- [105] S. Wang, Y.N. Lee, H. Nam, H. Nam, H.K. Kim, *J. Environ. Chem. Eng.* 7(6) (2019) 103481. 10.1016/j.jece.2019.103481.
- [106] J. Götze, M. Plötze, D. Habermann, *Mineral. Petrol.* 71(3–4) (2001) 225–50. 10.1007/s007100170040.
- [107] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2021*, U.S. Geological Survey, Virginia, 2021.
- [108] H.H. Murray, M. Pozo, E. Galán, *Dev. Clay Sci.* 3(2002) (2011) 85–99. 10.1016/B978-0-444-53607-5.00004-9.
- [109] R. Gaćina, K. Urošević, J. Zakonović, *Podzemn. Rad.* 35(35) (2019) 81–91. 10.5937/podrad1935081g.
- [110] W. Atlas, *What Is Quartz?* Available at: <https://www.worldatlas.com/articles/quartz-facts-geology-of-the-world.html#:~:text=Quartz deposits are found in,natural quartz in the world>. Accessed May 27, 2021.
- [111] Ministério de Minas E Energia, *Relatório Técnico 37: Perfil do Quartzo*, 2009.
- [112] S. Shan, Q. Jia, L. Jiang, Q. Li, *Ceram. Int.* 39(5) (2013) 5437–41. 10.1016/j.ceramint.2012.12.051.
- [113] United States Department of Agriculture (USDA), *Grain : World Markets and Trade*. Available at: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads>. Accessed December 9, 2020.

- [114] J.A.S. Costa, C.M. Paranhos, *Microporous Mesoporous Mater.* 309(June) (2020). 10.1016/j.micromeso.2020.110570.
- [115] F. Collins, A. Rozhkovskaya, J.G. Outram, G.J. Millar, *Microporous Mesoporous Mater.* 291(July 2019) (2020) 109667. 10.1016/j.micromeso.2019.109667.
- [116] R. Pode, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53 (2016) 1468–85. 10.1016/j.rser.2015.09.051.
- [117] S.S. Hossain, P.K. Roy, *J. Alloys Compd.* 817 (2020) 152806. 10.1016/j.jallcom.2019.152806.
- [118] M.M. Younes, H.A. Abdel-Rahman, M.M. Khattab, *J. Build. Eng.* 20(October 2017) (2018) 42–50. 10.1016/j.jobbe.2018.07.001.
- [119] Kumar S., Sangwan P., D.R.M. V., B. S., *Res. J. Chem. Environ. Sci.* 1(5) (2013) 126–9. 10.4172/2475-7675.1000135.
- [120] F.A.S. Fernandes, S. Arcaro, E.F. Tochtrop Junior, J.C. Valdés Serra, C.P. Bergmann, *Process Saf. Environ. Prot.* 128 (2019) 77–84. 10.1016/j.psep.2019.05.044.
- [121] F.O. Ochedi, Y. Liu, Y.G. Adewuyi, *Process Saf. Environ. Prot.* 139 (2020) 1–25. 10.1016/j.psep.2020.03.036.
- [122] Z.T. Yao, X.S. Ji, P.K. Sarker, J.H. Tang, L.Q. Ge, M.S. Xia, Y.Q. Xi, *Earth-Science Rev.* 141 (2015) 105–21. 10.1016/j.earscirev.2014.11.016.
- [123] Q. Zhang, X. Liang, D. Peng, X. Zhu, *Thermochim. Acta* 669 (2018) 80–7. 10.1016/j.tca.2018.09.002.
- [124] M. Olivares-Marín, T.C. Drage, M.M. Maroto-Valer, *Int. J. Greenh. Gas Control* 4(4) (2010) 623–9. 10.1016/j.ijggc.2009.12.015.
- [125] C. Thomas, J. Rosales, J.A. Polanco, F. Agrela, *Steel slags*, Elsevier Ltd, 2018.
- [126] E. Furlani, G. Tonello, S. Maschio, *Waste Manag.* 30(8–9) (2010) 1714–9. 10.1016/j.wasman.2010.03.030.
- [127] World Steel Association, *Major steel-producing countries 2018 and 2019 million*, 2020.

- [128] J. Zhang, H. Matsuura, F. Tsukihashi, *Processes for Recycling*, Vol. 3, Elsevier Ltd., 2014.
- [129] W. Liu, L. Song, C. (Charles) Xu, S. Rohani, M. Chen,, B. Liang,, C. Li, *Chem. Eng. J.* 370 (2019) 71–80. 10.1016/j.cej.2019.03.186.
- [130] United States Department of Agriculture (USDA), *Cotton: World Markets and Trade Apparel Trade*. Available at: <https://downloads.usda.library.cornell.edu/usda-esmis/files/kp78gg36g/bn999z08c/08613c933/cotton.pdf>. Accessed December 5, 2019.
- [131] S.A.Y. Shah, M. Zeeshan, M.Z. Farooq, N. Ahmed, N. Iqbal, *Renew. Energy* 130(x) (2019) 238–44. 10.1016/j.renene.2018.06.045.
- [132] (FAO) Food and Agriculture Organization of the United Nations, *Global production and trade in forest products in 2019*. Available at: <http://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/>. Accessed May 11, 2021.
- [133] A. Haryanto, W. Hidayat, U. Hasanudin, D.A. Iryani, S. Kim,, S. Lee,, J. Yoo, *Energies* 14(5) (2021) 1407. 10.3390/en14051407.
- [134] M.A. Khan, A. Zafar, A. Akbar, M.F. Javed, A. Mosavi, *Materials (Basel)*. 14(5) (2021) 1–23. 10.3390/ma14051106.
- [135] LI; DONGMEI, G. WANG, G. ZHAO, W. WU, Y. GUO, *Method for preparing CO2 capture agent by using positive electrode materials of waste lithium batteries*, 2012.
- [136] Y. Zhang, Y. Gao, B. Louis, Q. Wang, W. Lin, *J. Energy Chem.* 33 (2019) 81–9. 10.1016/j.jechem.2018.08.014.
- [137] *Andromeda, J. Dent.* (April) (2020) 1–43.
- [138] Kitsadronline, *Sepiolita 1530 en sacos grandes de 20 kgs*. Available at: <https://www.kitsadronline.com/p/sepiolita-1530-en-sacos-grandes-de-20-kgs/>. Accessed May 26, 2021.
- [139] *Pedras Congonhas, Cotação de minerais*, Nova Lima, 2021.
- [140] T.M. Research, *High Purity Quartz Market*. Available at: <https://www.transparencymarketresearch.com/high-purity-quartz-market.html>. Accessed May 25, 2021.

[141] Industryarc., Rice Husk Ash Market - Forecast (2021 - 2026). Available at: <https://www.industryarc.com/Report/16231/rice-husk-ash-rha-market.html>. Accessed May 26, 2021.

[142] Boral Limited, Fly Ash Slides for Investors. Available at: https://www.boral.com/sites/corporate/files/media/field_document/180528-Flyash-slides-for-investors-as-at-29May2018.pdf. Accessed May 26, 2021.

5.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

A Figura 19 mostra o esquema de todos os materiais preparados neste trabalho. No método de impregnação foram avaliadas diferentes razões molares de Li: Si, e a partir da razão molar de Li: Si ótima de 4 foram realizados o estudo do tempo de calcinação no qual foram avaliados os tempos de 3h e 12h. Outro método de síntese testado foi o método de reação de estado sólido, no qual foi fixada a razão molar de Li: Si de 4 e avaliado o efeito do tempo, e da temperatura de calcinação e da trituração do rejeito. O efeito do tempo de calcinação após a trituração também foi avaliado.

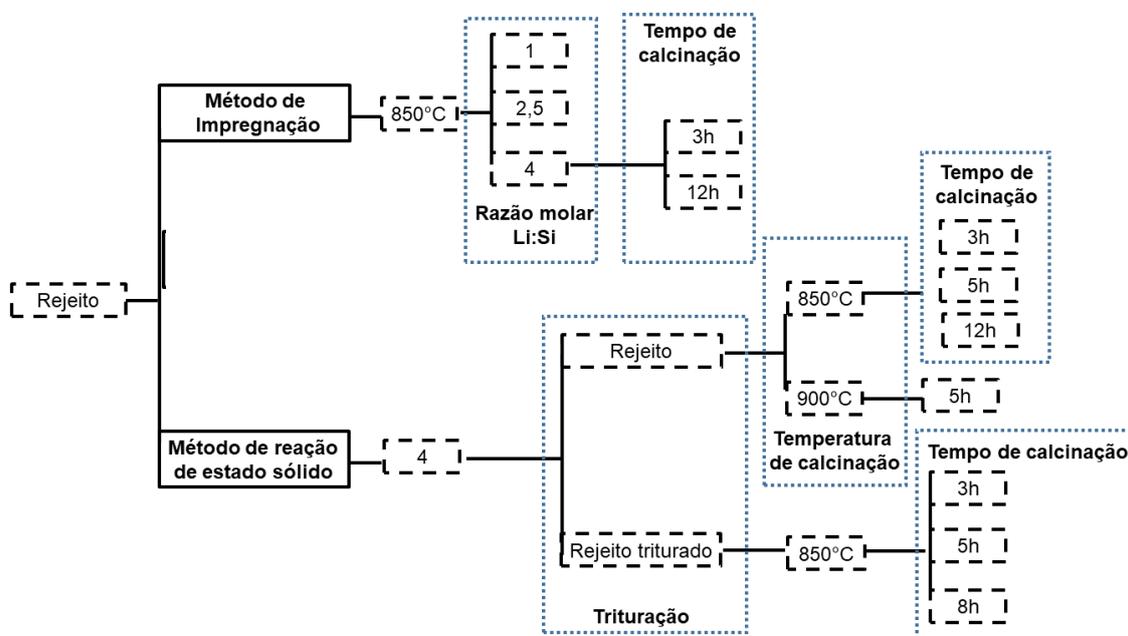


Figura 19 – Esquema dos materiais preparados a partir do rejeito da mineração de ferro.

O rejeito da mineração de ferro utilizado neste trabalho é a fração arenosa. O difratograma do rejeito arenoso é mostrado na Figura 20.

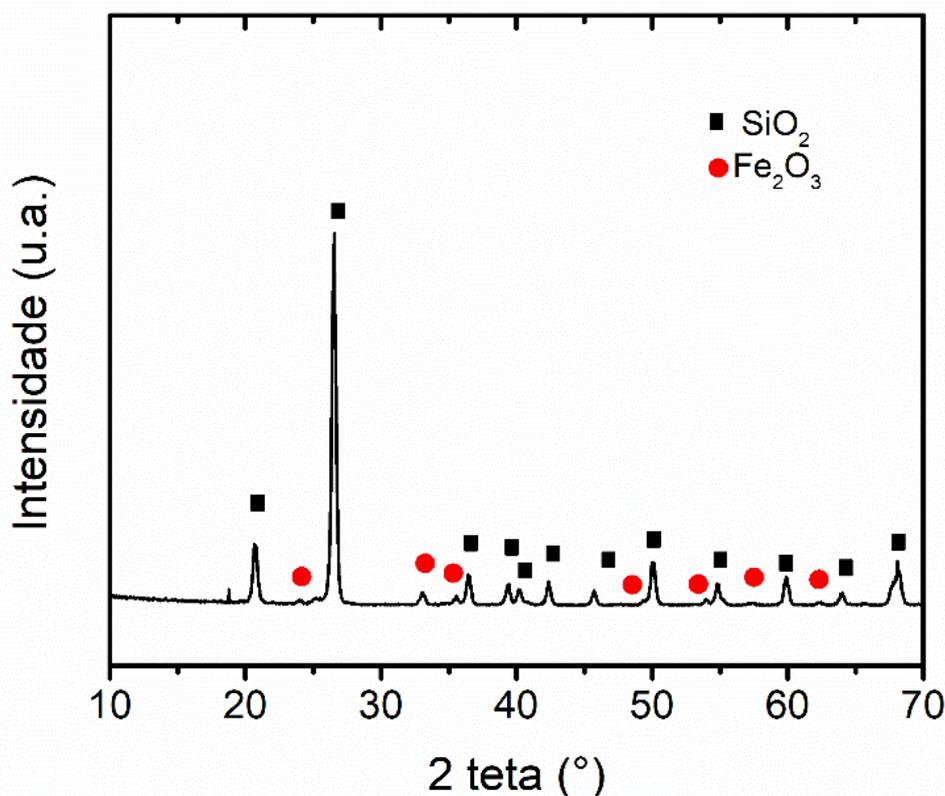


Figura 20 – Difratograma do rejeito arenoso de mineração de ferro.

O difratograma do rejeito arenoso apresentou a predominância de picos característicos de sílica (SiO₂), em forma de quartzo (JCPDS 46-1045) e hematita (Fe₂O₃) (JCPDS 33-664). Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos, como o de Izidoro et al. (2019) que também relataram o quartzo como a principal fase do rejeito da mineração de ferro da barragem de Germano da companhia da Samarco. O rejeito de mineração de ferro da mina do Complexo Serra Azul localizada no Quadrilátero Ferrífero no Brasil, apresentou fase de quartzo, hematita, goethita e magnetita (DAUCE et al., 2019).

O quartzo presente no rejeito arenoso de mineração de ferro apresentou uma estrutura cristalina hexagonal e os parâmetros de rede calculados foram $a = 4,9272$ nm e $c = 5,4279$ nm. Os valores dos parâmetros de rede foram próximos ao do quartzo P.A. (BERGER; BRADACZEK; HILDEBRANDT, 2002). O tamanho médio do cristalito do quartzo oriundo do rejeito de mineração de ferro foi de 23

nm. O rejeito de mineração de ferro foi utilizado por Ermolovich e Ermolovich (2016), e relataram um tamanho de cristalito de 150 nm este material.

As fases presentes no rejeito também foram detectadas por Espectroscopia Raman, sendo confirmada a presença de quartzo, hematita e goethita, conforme a Figura 21. A banda mais intensa em 292 cm^{-1} , é característica de hematita. As bandas em $225, 410, 494, 611, 1329\text{ cm}^{-1}$ podem estar relacionadas a hematita (DAS; HENDRY, 2011; FARIA; LOPES, 2007). Adicionalmente, bandas em $464, 815, 1076\text{ cm}^{-1}$ podem estar associadas ao quartzo (SATO; MCMILLAN, 1987). A banda em 245 cm^{-1} corresponde à presença de goethita (FIGUEIREDO, 2019).

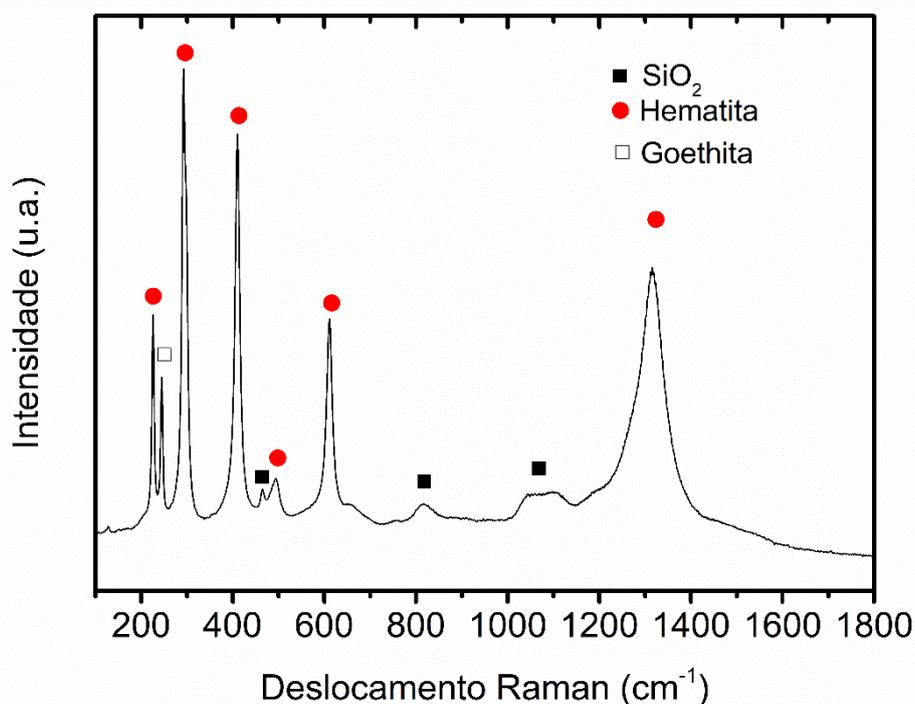


Figura 21 – (a) Espectro Raman do rejeito de mineração de ferro.

Este resultado indica que o rejeito é composto principalmente das fases de quartzo e de hematita como observado anteriormente pela análise por DRX. Resultado similar foi encontrado por Puiatti et al. (2021) que estudaram o rejeito de mineração de ferro da Mina do Pico da Companhia Vale SA localizada em

Itabirito, Minas Gerais, Brasil.

O espectro na região de Infravermelho do rejeito é apresentado na Figura 22. As bandas em 3684 e 3100 cm^{-1} podem estar associadas aos estiramentos da ligação -OH, que corresponde a hidratação destes materiais. As bandas em 1086, 1036 e 1058 cm^{-1} foram atribuídas a vibração de alongamento assimétrico de Si – O – T (T: tetraédrica Si, Al ou Fe). As bandas entre 798 e 693 cm^{-1} referem a vibração simétrica das ligações Si – O – T (T: tetraédrica Si, Al ou Fe) (FIGUEIREDO et al., 2021; MELO; LAMEIRAS; TOLENTINO, 2011). A banda em 1010 cm^{-1} corresponde ao estiramento Si -O presente no quartzo (PRATES et al., 2020). A banda 693 cm^{-1} também pode estar relacionada a vibração de flexão da ligação Fe – OH presente goethita (NKWAJU et al., 2019). Já a banda em 568 cm^{-1} pode estar associada a ligação Fe – O presente na hematita (MOHAMMED; MOHAMMED, 2018; SAKTHIVEL et al., 2011). Outra banda encontrada no rejeito em 912 cm^{-1} também indica a presença de hematita e refere a flexão O – H da ligação Fe – OH (KUMAR; MANDRE, 2016; SILVA et al., 2021).

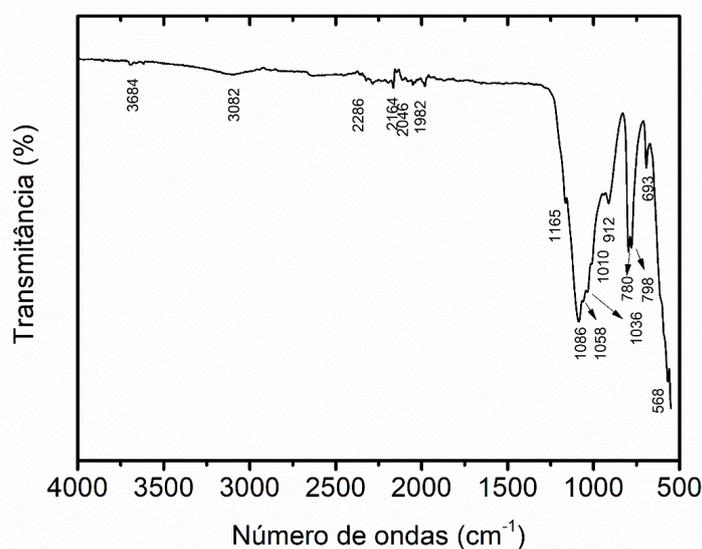


Figura 22 – Espectro de Infravermelho do rejeito de mineração de ferro.

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para caracterizar os óxidos de ferro presentes no rejeito da mineração de ferro (Figura 23). O espectro do rejeito apresentou dois sextetos, um referente a hematita e outro referente a goethita.

O sexteto vermelho (hematita) apresentou um deslocamento isomérico (δ) de 0,36 mm/s, desdobramento quadrupolar (ϵ) de -0,12 mm/s e campo hiperfino (B_{HF}) de 51,8 T. Os parâmetros hiperfinos referentes a goethita, sexteto em azul estão associados ao deslocamento isomérico (δ) de 0,39 mm/s, desdobramento quadrupolar (ϵ) de -0,16 mm/s e campo hiperfino (B_{HF}) de 38 T (Tabela 4). O rejeito é composto majoritariamente por hematita (88%) e goethita (12%), portanto este resultado confirma menor concentração de goethita, conforme os resultados da espectroscopia Raman.

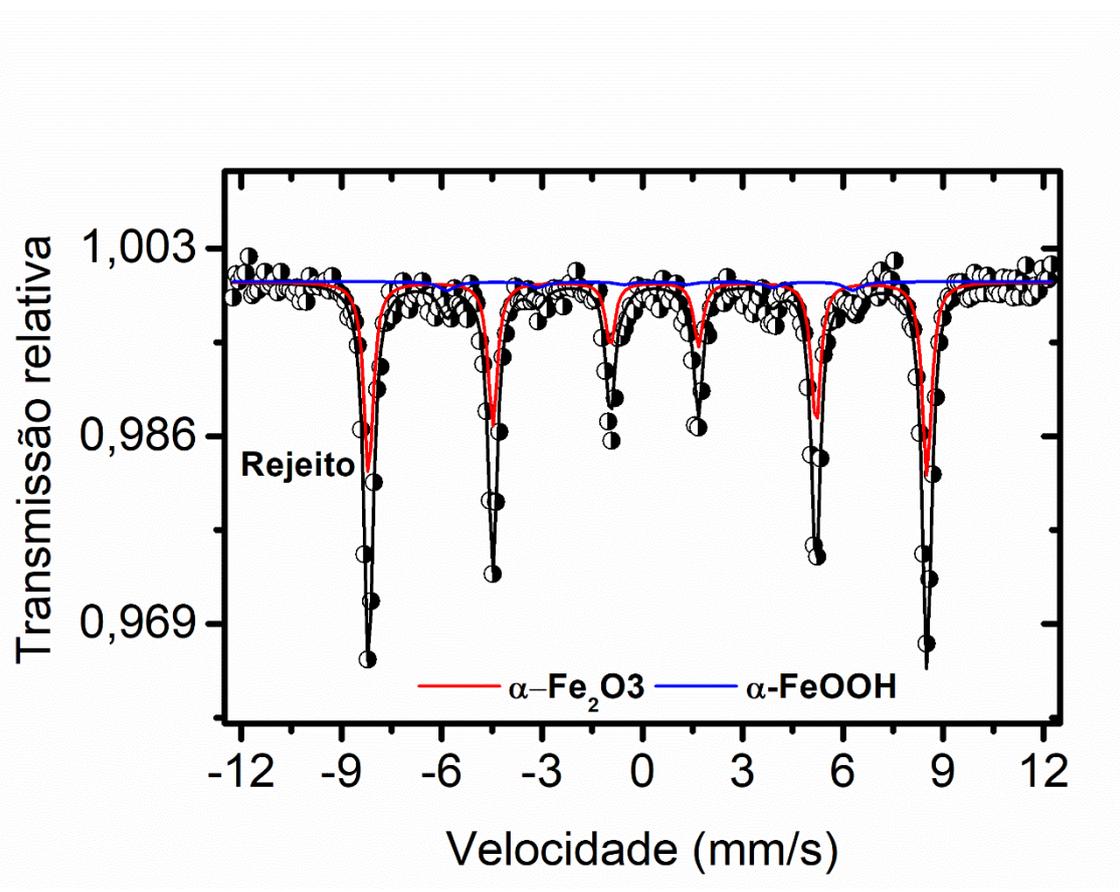


Figura 23 – Espectro Mössbauer do rejeito de mineração de ferro (rejeito arenoso).

Tabela 4 – Parâmetros Hiperfinos da espectroscopia de Mössbaue temperatura ambiente da série rejeito da mineração de ferro (rejeito arenoso)

Amostra	Sítio	$d (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\epsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$B_{HF} (\pm 0.5)$ (T)	RA (± 1) (%)
---------	-------	---	--	---------------------------	-----------------------

REJEITO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,12	51,8	88
	$\alpha\text{-FeOOH}$	0,39	-0,16	38,0	12

Os valores dos parâmetros hiperfinos da hematita foram próximos aos parâmetros do rejeito (lama) da empresa Pedreira Um Valemix, localizada em Catas Altas – Minas Gerais, Brasil (AUGUSTO et al., 2018). Já os parâmetros hiperfinos referentes a goethita são similares ao descrito para goethita natural, extraída da pedreira municipal da Vila de Antônio Pereira, Minas Gerais, Brasil (VALEZI et al., 2016).

A micrografia do rejeito arenoso da mineração de ferro está representada na

Figura 24. A morfologia é complexa com partículas irregulares e com tamanho não uniforme, e a superfície não porosa compacta. O resultado foi similar ao descrito para o rejeito de mineração de ferro da Companhia Ansteel Group Mining, localizada na China (LU et al., 2020). O tamanho das partículas estimado foi inferior a 200 μm .

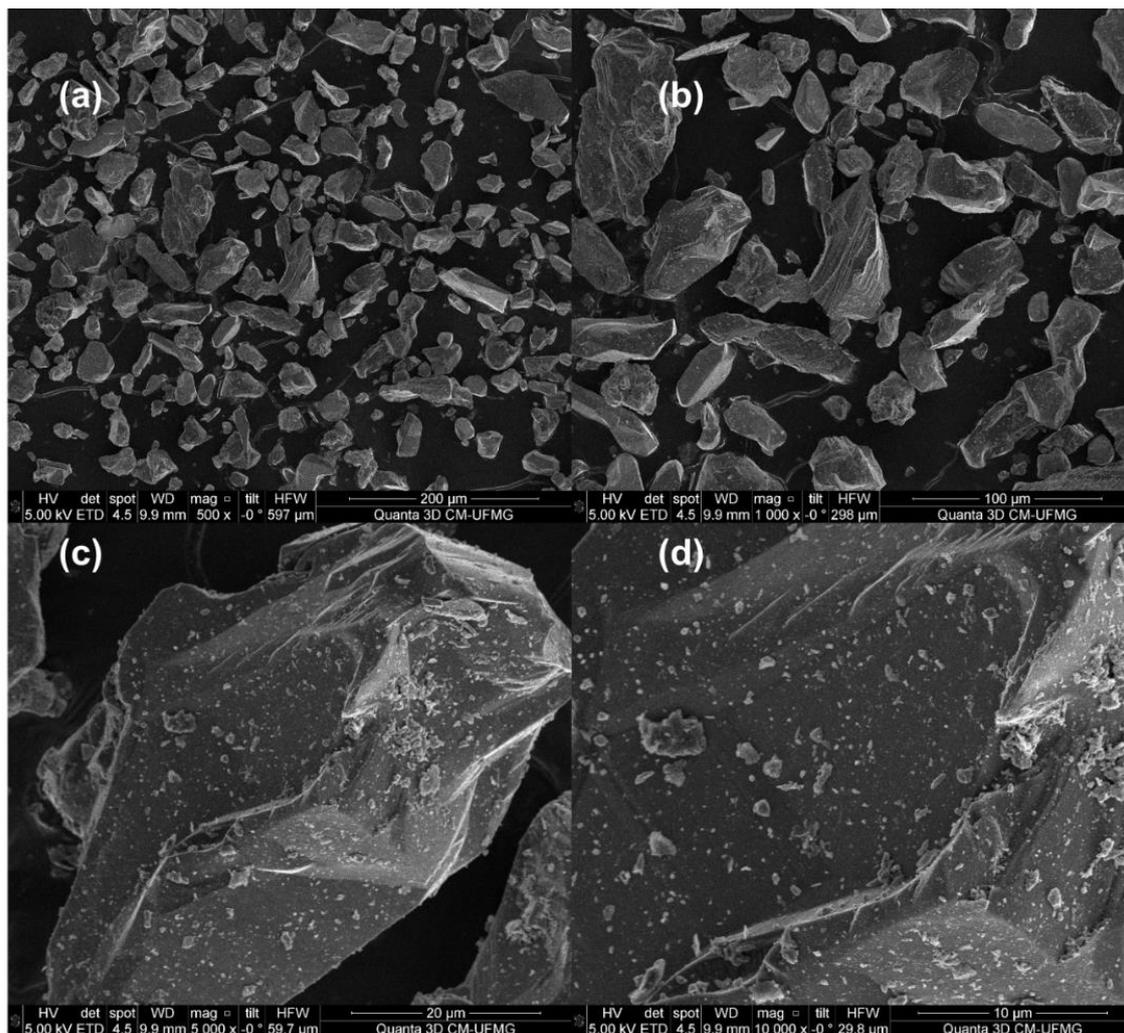


Figura 24 – Micrografia do rejeito arenoso da mineração de ferro (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

O mapeamento químico do rejeito arenoso de mineração de ferro é apresentado na Figura 25, em que a cor verde, vermelho e laranja correspondem aos elementos químicos: silício, ferro e alumínio, respectivamente.

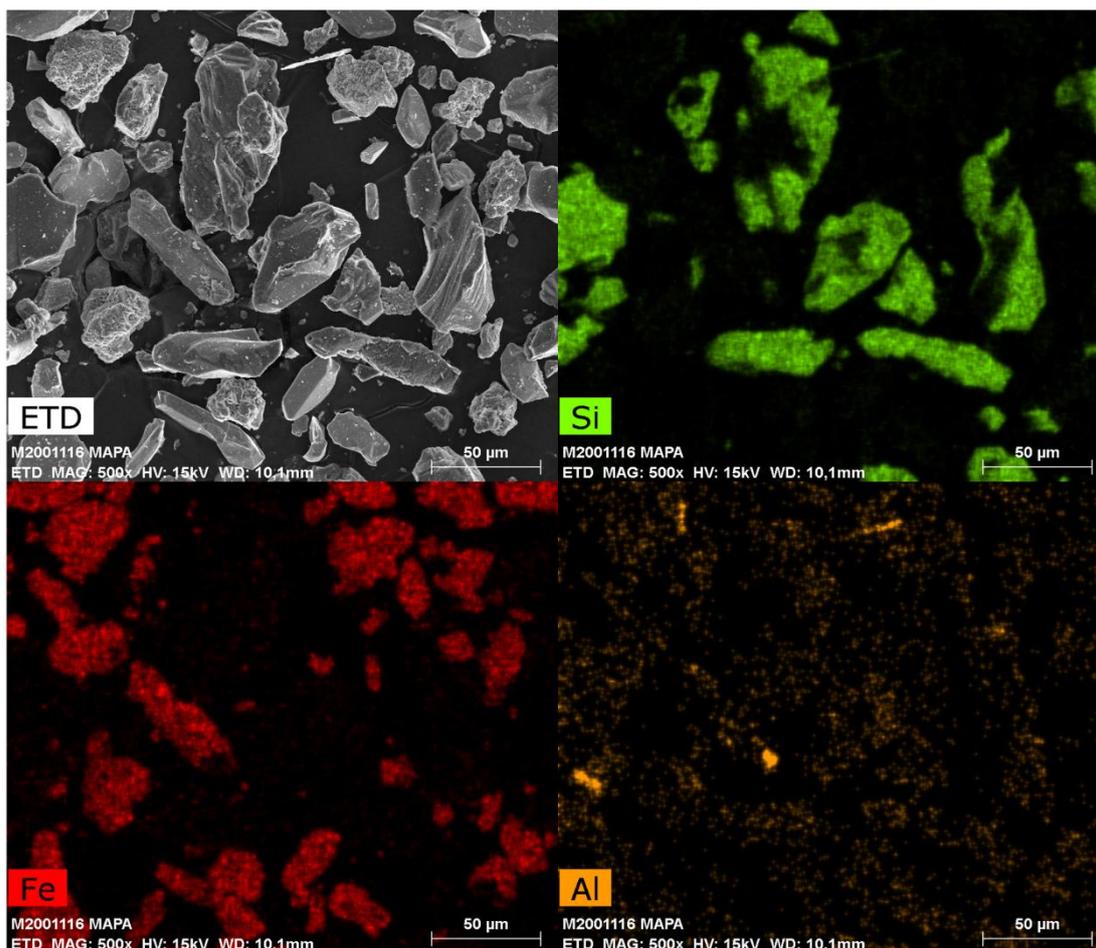


Figura 25 – Mapeamento químico do rejeito arenoso de mineração de ferro.

O mapeamento químico confirma a presença dos elementos químicos: silício, ferro e alumínio no rejeito da mineração de ferro. Algumas partículas são ricas em sílica e outras partículas são ricas em ferro. O alumínio está bem disperso nas partículas.

Os resultados sugerem também que as superfícies mais regulares e lisas são mais ricas em Si, enquanto as superfícies mais irregulares parecem conter mais Fe.

A fase composta por alumínio, não foi detectada na análise de DRX provavelmente devido à baixa concentração de alumínio ou o alumínio pode estar na fase amorfa.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do rejeito antes e após a trituração estão representadas na Figura 26. Segundo a classificação da IUPAC

para adsorção gasosa em sólidos, os materiais apresentaram isotermas semelhantes ao tipo II, características de materiais não-porosos, com histerese do tipo H3 (THOMMES et al., 2015). Este resultado também foi observado no rejeito da barragem da Mina do Pico, da Vale (PUIATTI et al., 2021).

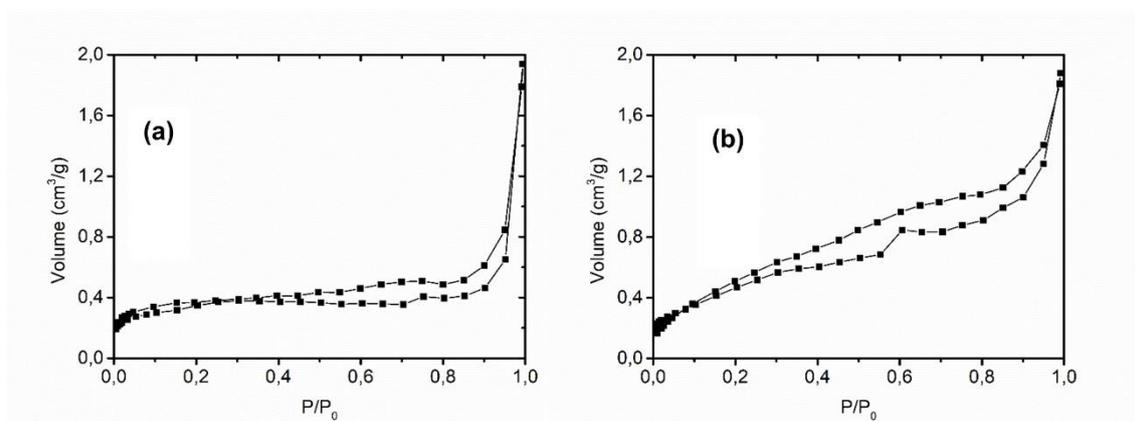


Figura 26 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para (a) rejeito e (b) rejeito triturado de mineração de ferro (rejeito arenoso).

A área superficial específica do rejeito da mineração de ferro foi de 1,2 m²/g. Após a trituração, área superficial do rejeito triturado foi de 1,8 m²/g. A área superficial específica para ambos os materiais foi baixíssima. A área superficial específica dos rejeitos da mineração de ferro variou entre 0,6 e 5,7 m²/g na literatura (ZHENG et al., 2016).

Após a trituração do rejeito arenoso da mineração de ferro, as partículas foram avaliadas usando-se a microscopia eletrônica de varredura e as micrografias são apresentadas na Figura 27.

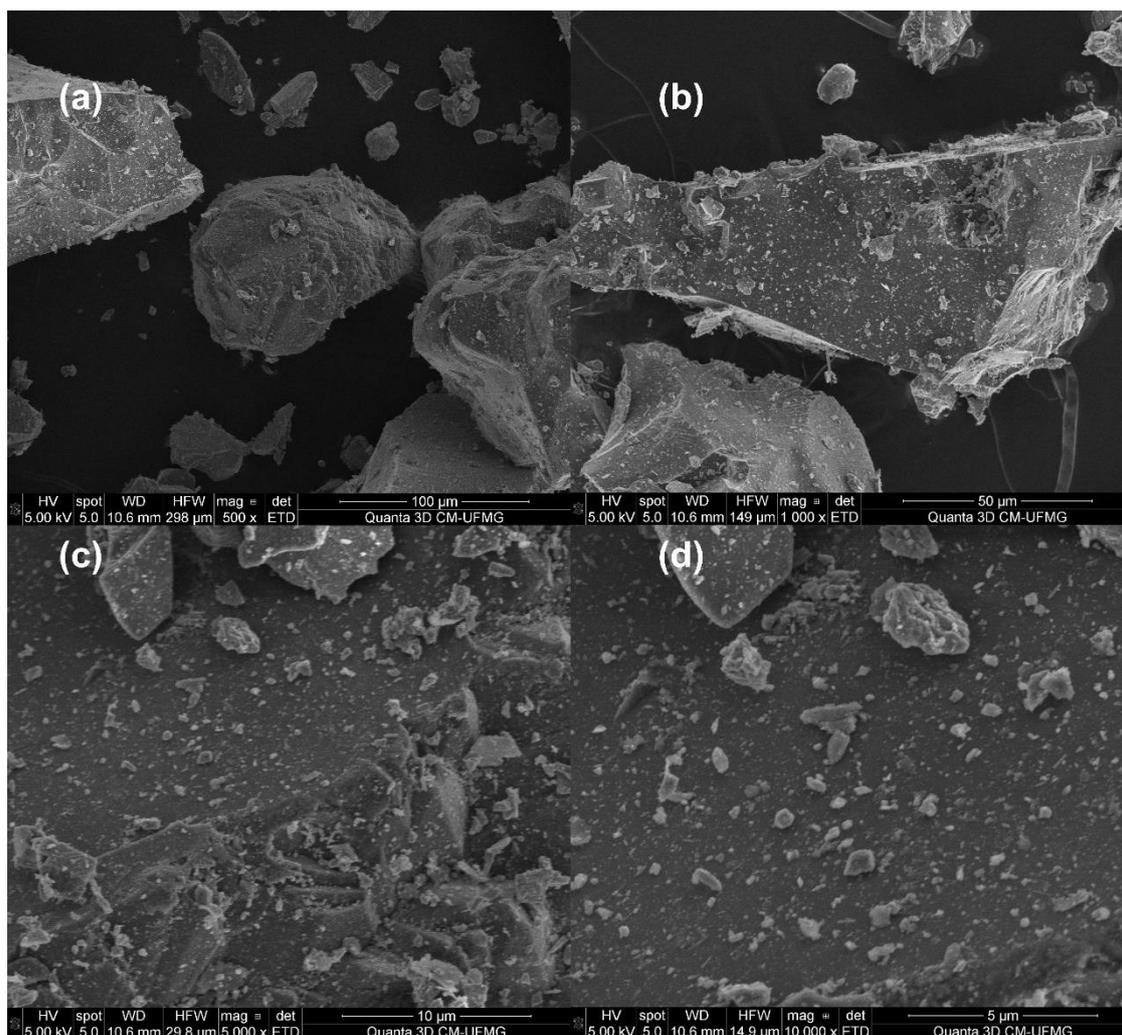


Figura 27 – Micrografia do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado (a) 500 x, (b) 1000 x, (c) 5000 x e (d) 10000 x.

A trituração não alterou a morfologia do material, permanecendo uma morfologia complexa e com partículas irregulares, superfície não porosa e compacta, com tamanho não uniforme variando até 100 µm. Notou-se que a trituração reduziu o tamanho das partículas já que o rejeito tinha um tamanho de partículas inferior a 200 µm.

A Figura 28 mostra o mapeamento químico do rejeito após a trituração. Observou que o ferro está distribuído por todas as partículas, e a distribuição do silício e do alumínio foi a mesma.

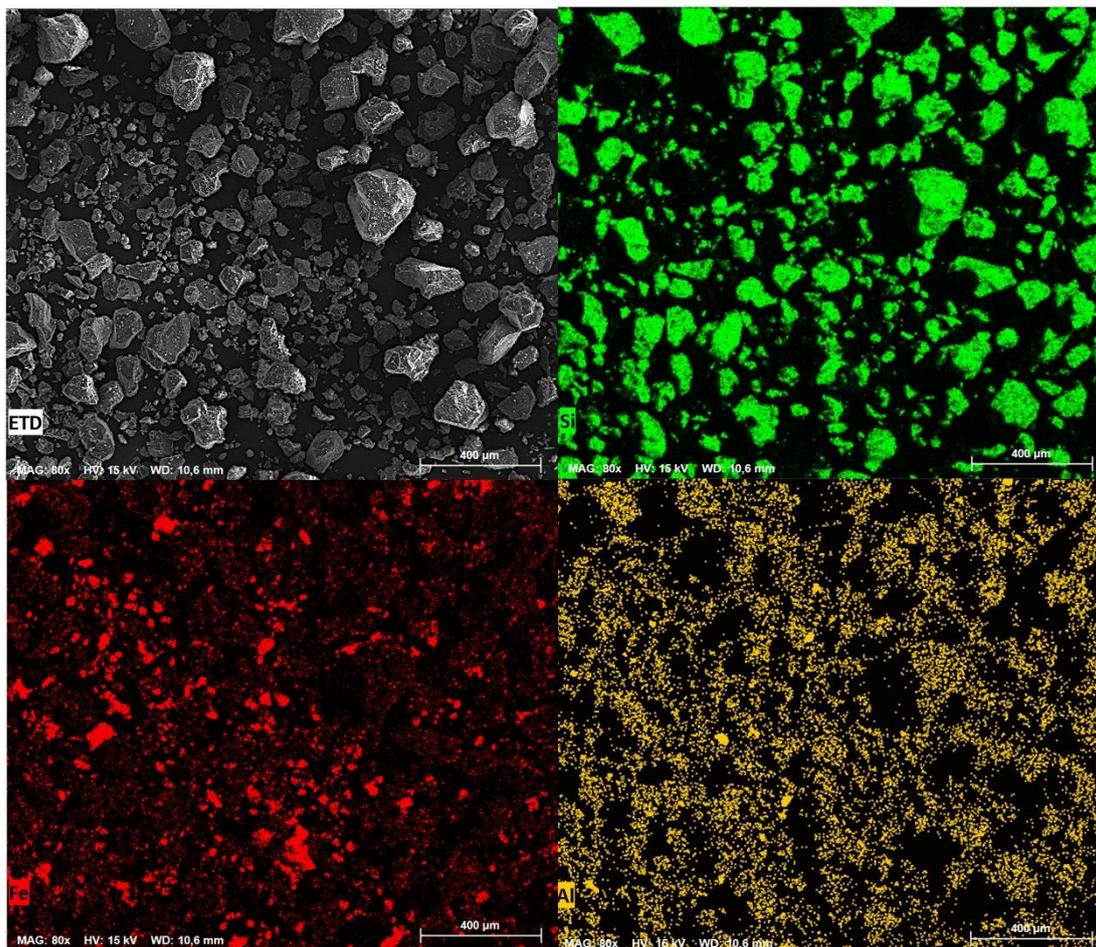


Figura 28 – Mapeamento químico do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado.

Caracterização do rejeito de mineração de ferro após reação com lítio

A modificação do rejeito arenoso da mineração de ferro feito com lítio através de dois métodos de síntese: o método de impregnação e o método de reação de estado sólido.

Método de impregnação

No método de impregnação, o rejeito arenoso de mineração de ferro foi misturado à solução contendo lítio utilizando diferentes razões molares de Li: Si.

A Figura 29 mostra o detalhamento para compreensão da nomenclatura utilizada neste trabalho, temos como exemplo, a amostra 2,5 Li: Si 850 3 (I).

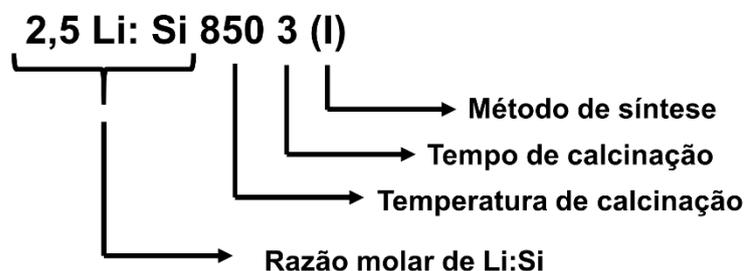


Figura 29 – Esquema da nomenclatura das amostras.

A Tabela 5 mostra a nomenclatura das amostras preparadas em diferentes razões molares de Li: Si assim como as correspondentes razões mássicas.

Tabela 5 – Nomenclatura dos materiais preparados a partir do rejeito e as proporções de Li: Si.

Amostras	Razão molar Li: Si	Razão mássica Li: Si
Li: Si 850 3 (I)	1	0,25
2,5 Li: Si 850 3 (I)	2,5	0,63
4 Li: Si 850 3 (I)	4	1

Os difratograma de raios X do rejeito arenoso e dos materiais sintetizados pelo método de impregnação entre rejeito arenoso e hidróxido de lítio em diferentes razões molares de Li: Si (1, 2,5 e 4) correspondentes aos materiais Li: Si 850 3 (I), 2,5 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 3 (I) são mostrados na Figura 30.

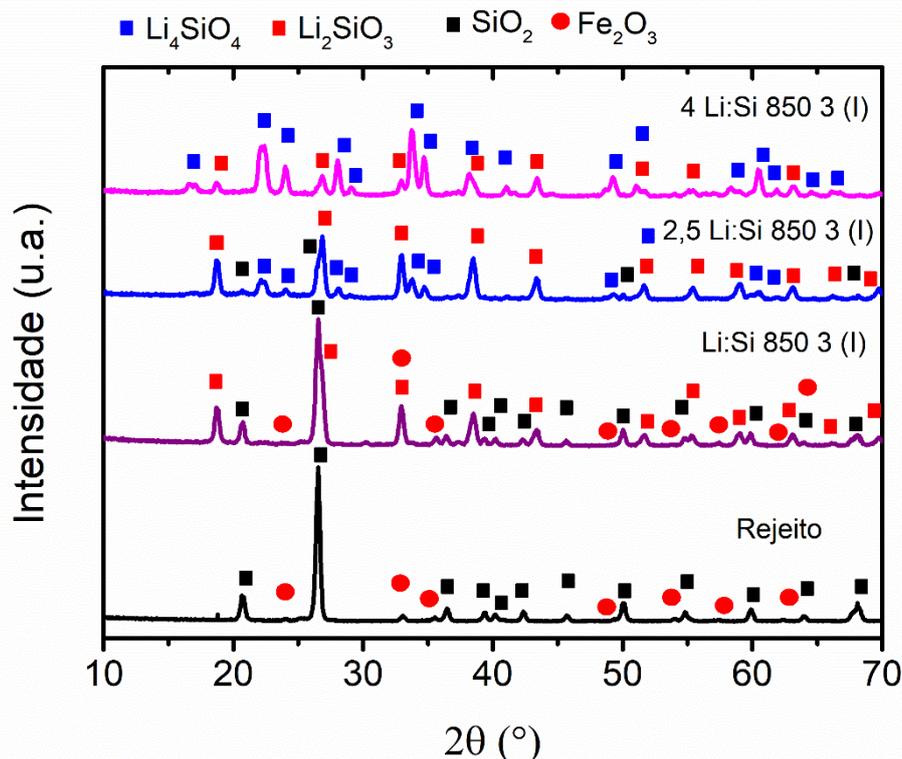
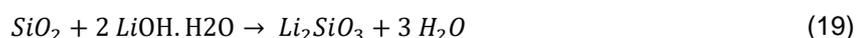
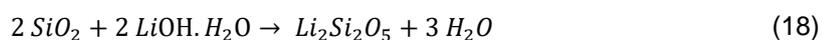


Figura 30 – Difratomogramas de Raios X do material obtido a partir rejeito arenoso e modificado com lítio em diferentes razões molares Li: Si.

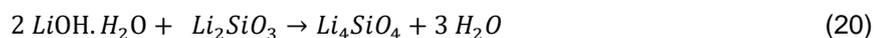
Após a modificação do rejeito utilizando uma razão molar de Li: Si = 1 e calcinado a 850°C durante 3h, denominada como Li: Si 850 3 (I), observou-se o surgimento do metasilicato de lítio. Ainda foi observada a presença de quartzo e de hematita neste material. Os picos mais intensos da fase de Li_2SiO_3 (JCPDS 83-1517) foram identificados em $2\theta = 32,9^\circ$. Os picos de difração de quartzo se tornaram menos intensos, no difratograma da amostra Li: Si 850 3 (I) em relação ao pico de difração do rejeito, o que indica que o quartzo reagiu com os íons de lítio, no entanto, ainda há a presença da fase de quartzo. Portanto, evidenciou que a reação entre o quartzo e o hidróxido de lítio foi incompleta.

Pfeiffer, Bosch e Bulbulian (1998) também identificaram as fases de Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e quartzo a uma razão molar Li: Si = 1 utilizando a sílica amorfa e LiOH calcinado a 900°C durante 4h pelo método de reação de estado sólido, sendo que a principal fase encontrada também foi o Li_2SiO_3 .

Teoricamente, caso a reação fosse completa, ao utilizar-se uma razão molar Li: Si de 1, seria obtido somente como produto a fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Equação (18), (TANG et al., 2009). No entanto, como mencionado anteriormente a reação que ocorreu neste trabalho foi incompleta, obtendo-se principalmente a fase Li_2SiO_3 , equação (19), e ainda foi possível observar SiO_2 . Uma justificativa para esse resultado pode estar relacionada ao fato de nem toda a sílica presente no rejeito reagiu com o precursor de lítio, devido à elevada estabilidade desse mineral. Finalmente não foi observada nenhuma fase remanescente relacionada ao hidróxido de lítio, o que indica que todo hidróxido de lítio reagiu com a sílica.



Ao utilizar-se uma razão molar de Li: Si = 2,5, amostra denominada como 2,5 Li: Si 850 3 (I) foi possível observar a formação de duas novas fases: o metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) como fase principal e o silicato de lítio (Li_4SiO_4) (JCPDS 37-1472) como fase secundária. A formação das fases obtidas pode ser representada pela equação (19) e (20) (LIU et al., 2019).

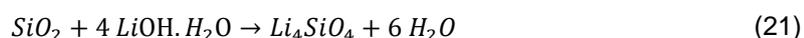


Ainda foi possível observar na amostra 2,5 Li: Si 850 3 (I) reflexões de baixa intensidade referentes à fase de quartzo, esse fato pode ser atribuído à reação incompleta entre o SiO_2 (quartzo) e o precursor de lítio.

No difratograma do material obtido utilizando-se a razão molar de Li: Si = 4 (4 Li: Si 850 3 (I)), observou-se que houve predominância da fase de silicato de lítio (Li_4SiO_4), mas também a presença de picos menos intensos referentes à fase de metassilicato de lítio (Li_2SiO_3). A presença destas fases também foi observada por Xu et al. (2013), que utilizaram como fonte de sílica o quartzo comercial.

Diante dessa razão molar de Li: Si de 4, seria esperada, apenas a formação da fase de Li_4SiO_4 conforme a equação (21) como encontrada por

Pfeiffer, Bosch e Bulbulian (1998), no qual o silicato de lítio foi preparado utilizando sílica amorfa e hidróxido de lítio pelo método de impregnação.



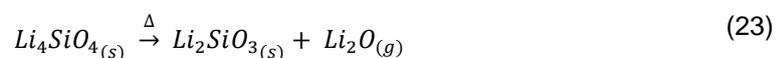
A seguir são apresentadas algumas hipóteses para a presença de fase de metassilicato de lítio.

De acordo com a literatura, a formação da fase de Li_2SiO_3 pode ser atribuída a reação entre o Li_4SiO_4 e o CO_2 presente na atmosfera (SUBHA et al., 2014), conforme a equação (22).



No difratograma do material 4Li:Si 850 3 (I) não foi observada a presença de carbonato de lítio. Portanto, sugere que no presente trabalho, a presença de Li_2SiO_3 não se justifica pela hipótese apresentada por Subha et al. (2014). De fato, em um recente trabalho da literatura, uma amostra de silicato de lítio sem trituração foi exposta ao ar por 30 dias e não foi observada captura de CO_2 significativa (somente 5% de ganho de massa em 50 dias de exposição) (GRASSO; ARNEODO LAROCLETTE; GENNARI, 2020).

A formação da fase Li_2SiO_3 pode estar relacionada também ao processo de sublimação do lítio em materiais cerâmicos em temperaturas superiores a 800°C , no qual o lítio sublima na forma de LiO_2 conforme a equação (23) (CRUZ et al., 2006).



O Li_2SiO_3 é uma fase intermediária geralmente formada durante a síntese de Li_4SiO_4 (YANG et al., 2019), conforme equação (22). Alguns fatores como o tempo e a temperatura de calcinação podem influenciar nessa reação química. Apesar disso, de acordo com a literatura, a presença da fase Li_2SiO_3 é importante para prevenir o crescimento do tamanho da partícula e a agregação do material (KWON et al., 2019).

A Tabela 6 mostra a estrutura cristalina, a fase cristalina, os parâmetros de rede e o tamanho do cristalito dos materiais sintetizados a partir do rejeito da mineração de ferro.

Tabela 6 – Estrutura cristalina, fase cristalina, parâmetro de rede e tamanho do cristalito dos materiais sintetizados a partir do rejeito da mineração de ferro.

Materiais	Fase cristalina	Estrutura cristalina	Parâmetro de rede (nm)	Tamanho de cristalito (nm)
1 Li: Si 850 3 (I)	Li ₂ SiO ₃	Ortorrômbico	a = 9,4576 b = 5,4137 c=4,6161	19
	Quartzo	Hexagonal	a = 4,9272 c= 5,3868	-
2,5 Li: Si 850 3 (I)	Li ₄ SiO ₄	Monoclínico	a = 5,2870 b = 6,1530 c= 5,1620	13
	Li ₂ SiO ₃	Ortorrômbico	a = 9,4574 b = 5,3209 c=4,7309	13
	Quartzo	Hexagonal	a = 4,9507 c = 5,0780	-
4 Li: Si 850 3 (I)	Li ₄ SiO ₄	Monoclínico	a = 5,3361 b = 6,1095 c= 5,1662	17
	Li ₂ SiO ₃	Ortorrômbico	a = 9,4574 b = 5,3506 c=4,6413	10

Os parâmetros de rede do Li₄SiO₄ em diferente razão molar de Li: Si foram próximos, portanto, observou que a razão molar Li: Si não afetou significativamente esse parâmetro de rede. Os parâmetros de rede do metassilicato de lítio foram similares ao metassilicato de lítio obtido a partir de hidróxido de lítio e do ácido silícico (CRUZ et al., 2006). Os parâmetros de rede da fase silicato de lítio para as diferentes amostras também foram similares entre si e semelhantes ao reportado por (CRUZ et al., 2006; RAO et al., 2017; TANG et al., 2009). Por outro lado, a razão molar de Li: Si influenciou no tamanho do cristalito da fase de Li₂SiO₃ e de Li₄SiO₄, conforme a Figura 31.

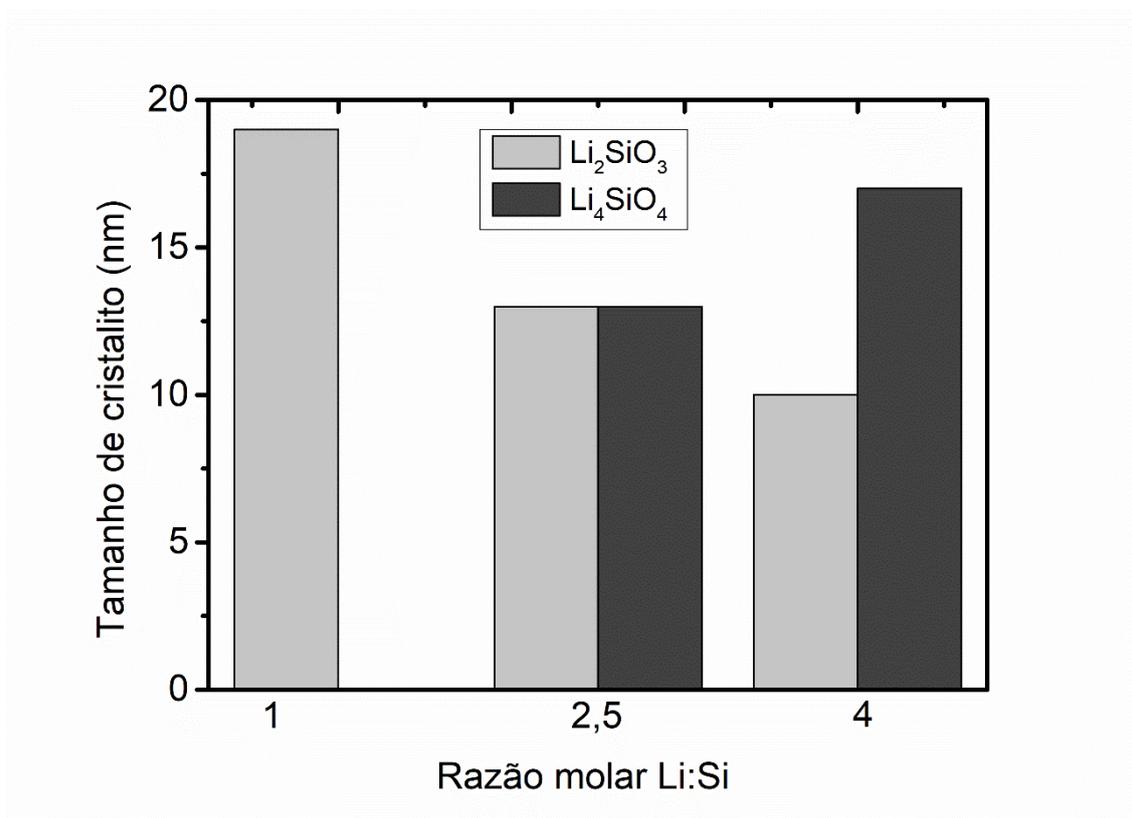


Figura 31 – Efeito da razão molar de Li: Si sobre o tamanho do cristalito do Li_2SiO_3 e do Li_4SiO_4 dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio.

O tamanho do cristalito da fase do Li_2SiO_3 diminuiu com o aumento da razão molar Li: Si enquanto o tamanho do cristalito da fase Li_4SiO_4 aumentou. Um fator que pode ter influenciado nesses valores é a concentração relativa dessas fases, uma vez que a quantidade da fase Li_4SiO_4 aumenta com o aumento da concentração de lítio e a quantidade da fase Li_2SiO_3 diminui com o aumento da concentração de lítio.

O tamanho do cristalito da fase Li_2SiO_3 do material 4Li:Si 850 3 (I) foi próximo ao Li_2SiO_3 obtido a partir de ácido silícico (H_2SiO_3) e de carbonato de lítio (razão molar Li: Si = 4:1) de 8 nm (MONDRAG-GUTIÉRREZ et al., 2008).

O tamanho de cristalito de silicato de lítio do material 4Li:Si 850 3 (I) foi de 17 nm. O silicato de lítio obtido a partir da SiO_2 (Degussa) ou SiO_2 (Spectrum Chemical Mfg. Corp.) e nitrato de lítio calcinado a 900 °C durante 4h, e utilizando uma razão molar de Li: Si de 4, e apresentou um tamanho de cristalito de 68 e

de 60 nm, respectivamente (BRETADO et al., 2005). O silicato de lítio a partir de quartzo e hidróxido de lítio obtido a 900 °C durante 4h, e a uma razão molar de Li: Si = 4,2:1, e apresentou um tamanho de cristalito de 45 nm (YANG et al., 2019). O silicato de lítio a partir de serpentinito, e calcinado a 700 °C durante 3h utilizando uma razão molar de Li: Si = 4:1, e obtido pelo método de impregnação apresentou um tamanho de cristalito de 18 nm (VIEIRA et al., 2018).

Diante desses trabalhos, pode-se concluir que a fonte de sílica influencia diretamente no tamanho de cristalito. O tamanho do cristalito de Li_4SiO_4 a partir de rejeito de mineração de ferro apresentou menor tamanho comparado ao Li_4SiO_4 obtido a partir do SiO_2 e do LiNO_3 , sendo quatro vezes inferior (BRETADO et al., 2005). Quando comparado ao silicato de lítio do serpentinito os valores são próximos (VIEIRA et al., 2018). Ainda apresentou menor tamanho comparado com o silicato de lítio obtido quartzo comercial, sendo 3 vezes inferior (YANG et al., 2019). O tamanho de cristalito é uma propriedade física importante no desempenho de captura de CO_2 do adsorvente, ou seja, quanto menor tamanho de cristalito maior a capacidade de captura de CO_2 (HU et al., 2019).

A micrografia dos materiais produzidos utilizando-se diferentes razões molares Li: Si está representada na Figura 32. O material Li: Si 850 3 (I) apresentou uma morfologia complexa, com partículas irregulares e não-porosas, e com tamanho não uniforme. Os tamanhos das partículas variaram em até 100 μm . As partículas deste material obtido a partir do rejeito de mineração apresentou uma superfície rugosa e não porosa, no entanto, houve uma parte do material com superfície compacta Figura 32 (a-b). A superfície compacta evidencia que essa região não reagiu com o lítio, apresentando características semelhantes ao rejeito.

Apesar de ter sido observada a fase de Li_2SiO_3 no difratograma desse material (Li:Si 850 3 (I)), a sua morfologia foi distinta comparando-se com Li_2SiO_3 obtido pelo método de combustão modificado utilizando o ácido silícico como fonte de sílica. Cruz et al. (2006) descreveram que houve formação de aglomeração das partículas (Li_2SiO_3) de 40-50 μm . As partículas eram muita porosas. Mondrag-Gutiérrez et al. (2008) relataram que a morfologia do Li_2SiO_3

obtido a baixa temperatura utilizando como fonte de sílica: o ácido silícico foi singular. As partículas apresentaram formato de esfera oca com tamanho dos aglomerados de aproximadamente 77 μm , com aparência rugosa e porosa. A porosidade dos materiais descrito anteriormente deve-se à decomposição da ureia (template usado para síntese deste material) que produz gases. Portanto, a produção e liberação de gases a partir do núcleo das partículas impede a densificação da superfície e promove a formação de poros.

A morfologia da amostra Li: Si 850 3 (I) foi distinta comparada a literatura e esse fato pode ser justificado pelo uso da fonte de sílica, quartzo ao invés de ácido silícico, pelo método de síntese e ainda pela presença de sílica remanescente no material.

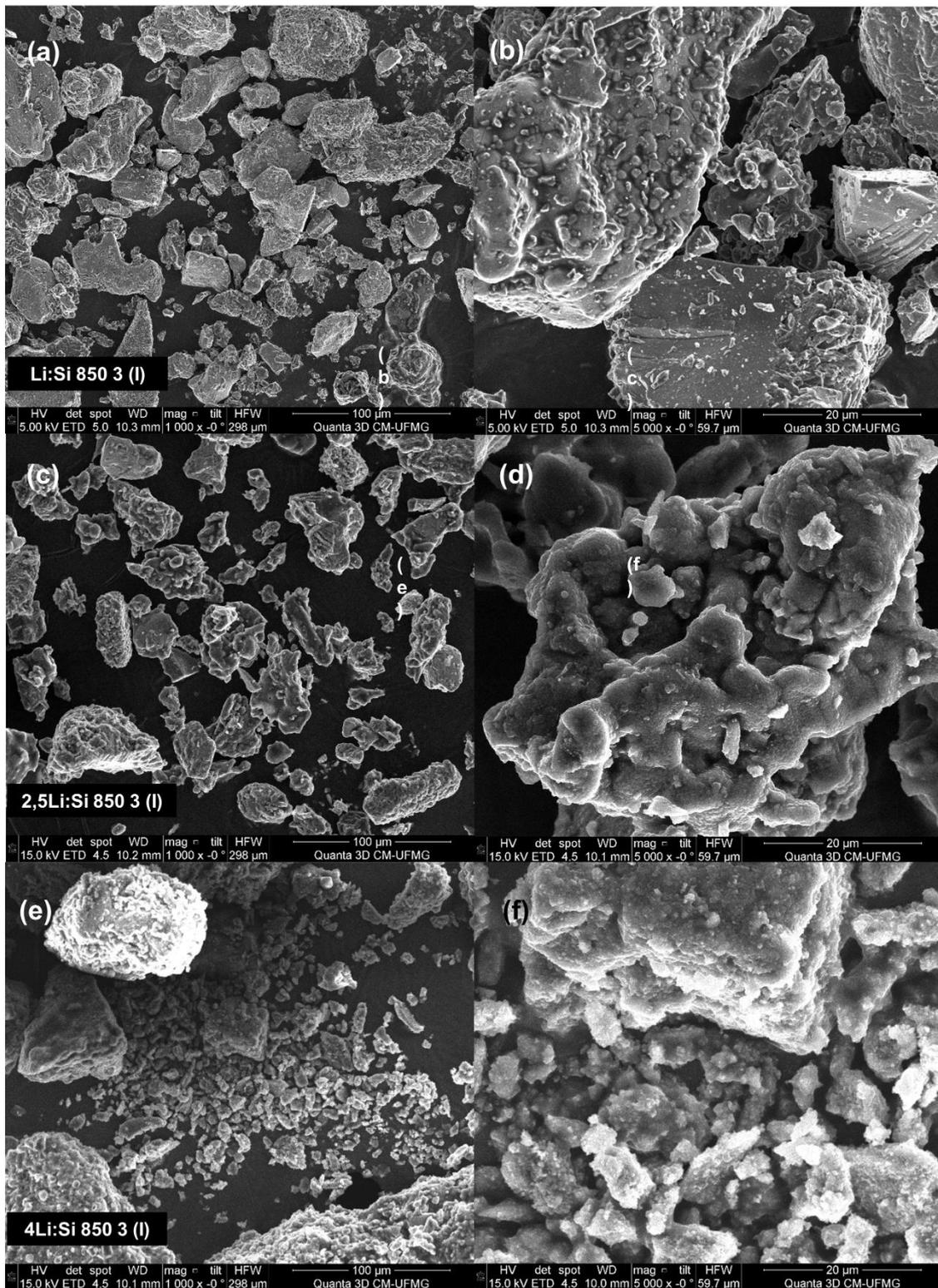


Figura 32 – Micrografia do material obtido a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio em diferente razão molar: Li: Si calcinado à 850°C durante 3h.

Por outro lado, o material 2,5 Li: Si 850 3 (I) apresentou a superfície mais rugosa quando comparado ao material Li: Si 850 3 (I), não – porosa e menos regular. Os tamanhos das partículas variaram entre 50 μm e 200 μm . A morfologia descrita por (WANG et al., 2014b) para silicato de lítio obtido a partir do quartzo comercial é similar ao material 2,5 Li: Si 850 3 (I).

O material 4 Li: Si 850 3 (I) apresentou uma morfologia totalmente diferente do material de partida e com maior aglomeração das partículas, comparada ao material 2,5 Li: Si 850 3 (I) e Li: Si 850 3 (I) conforme Figura 32. O tamanho das partículas foi menor que 100 μm . A superfície das partículas se mostrou densa e não porosa.

A Figura 33 mostra o mapeamento químico do material Li: Si 850 3 (I), no qual foi observado que as partículas que apresentam silício não apresentaram ferro, assim como as partículas que possuem ferro não possuem silício. As partículas de alumínio estavam bem dispersas na superfície da amostra.

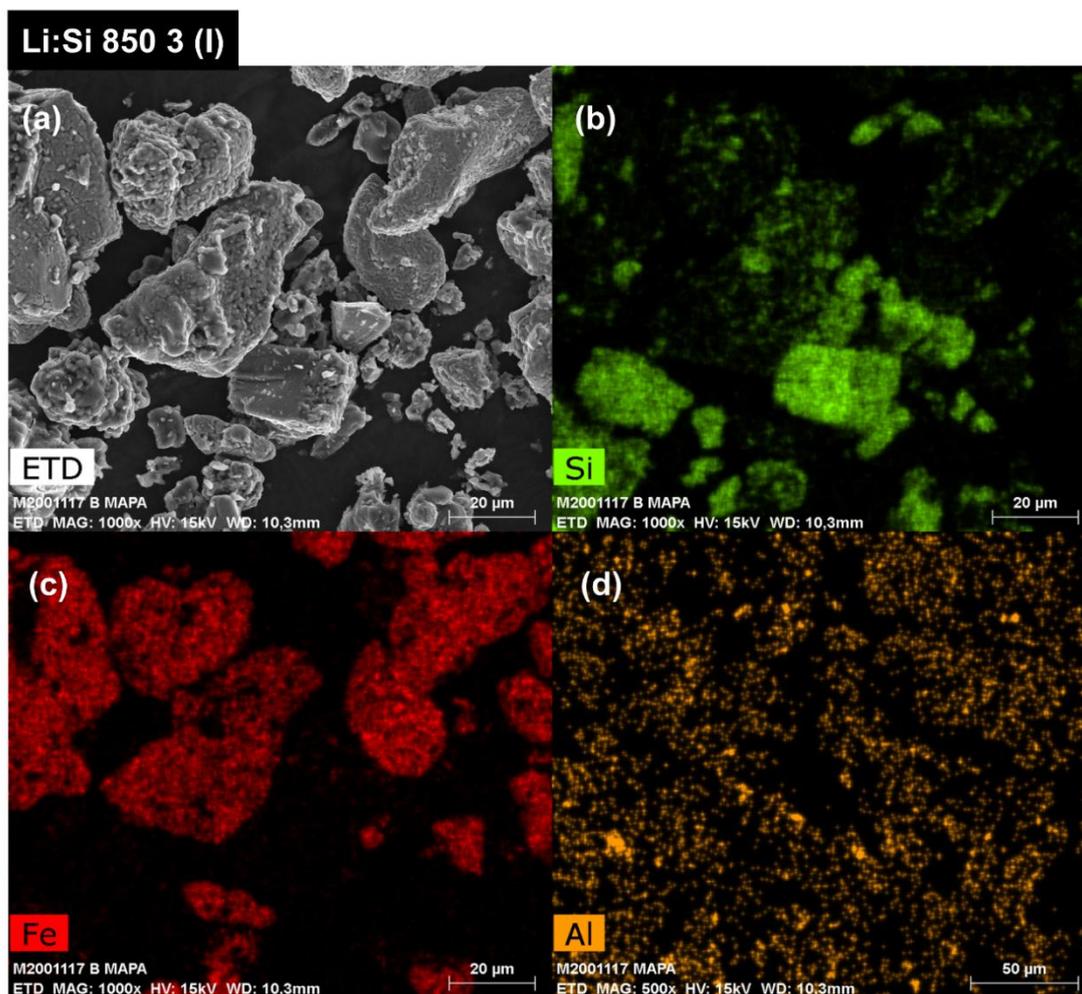


Figura 33 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar de Li: Si = 1.

O mapeamento químico do material 2,5 Li: Si 850 3 (I) está apresentado na Figura 34. O resultado observado foi o mesmo do material discutido anteriormente (Li: Si 850 3 (I)).

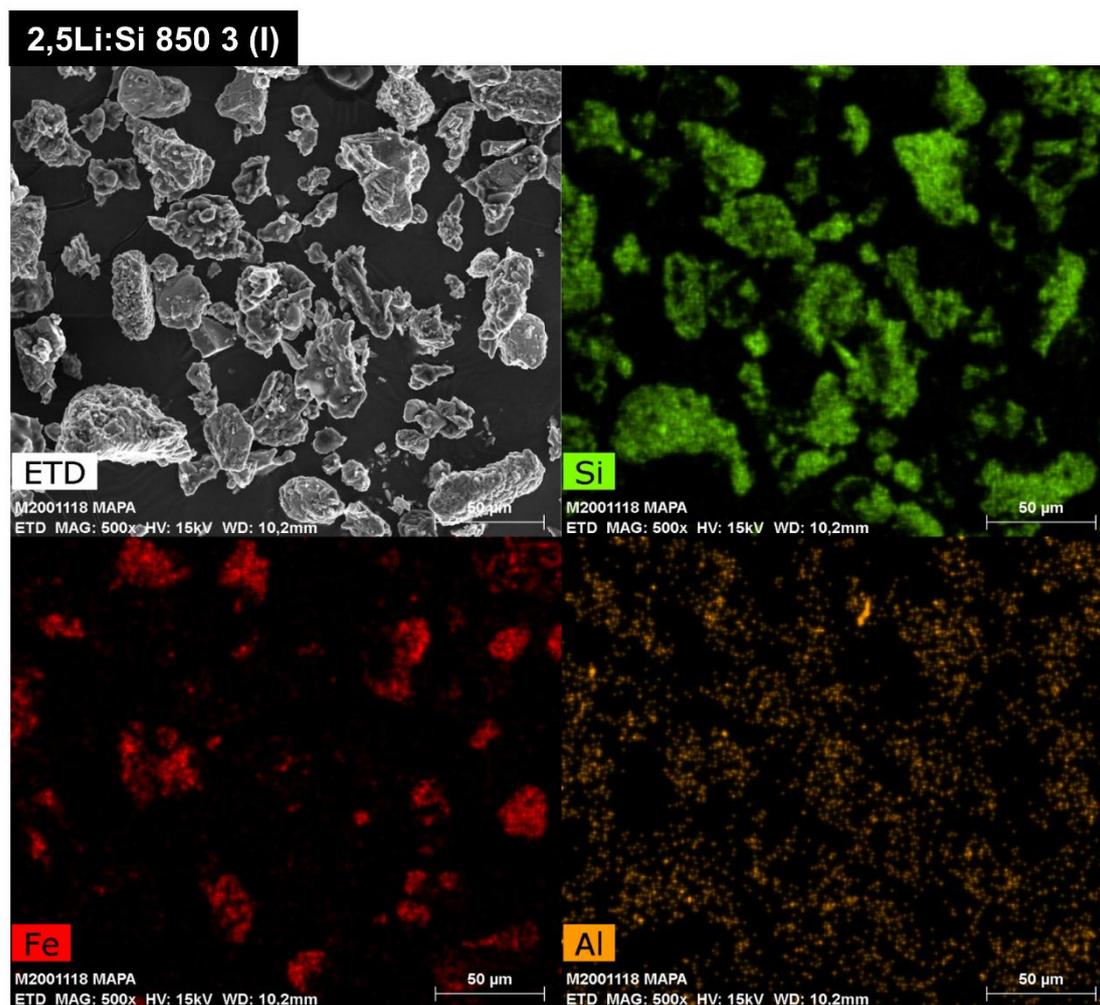


Figura 34 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 2,5.

A Figura 35 mostra o mapeamento químico do material 4Li:Si 850 3 (I). A distribuição do silício e do ferro é semelhante à descrita para o material 2,5Li:Si 850 3 (I).

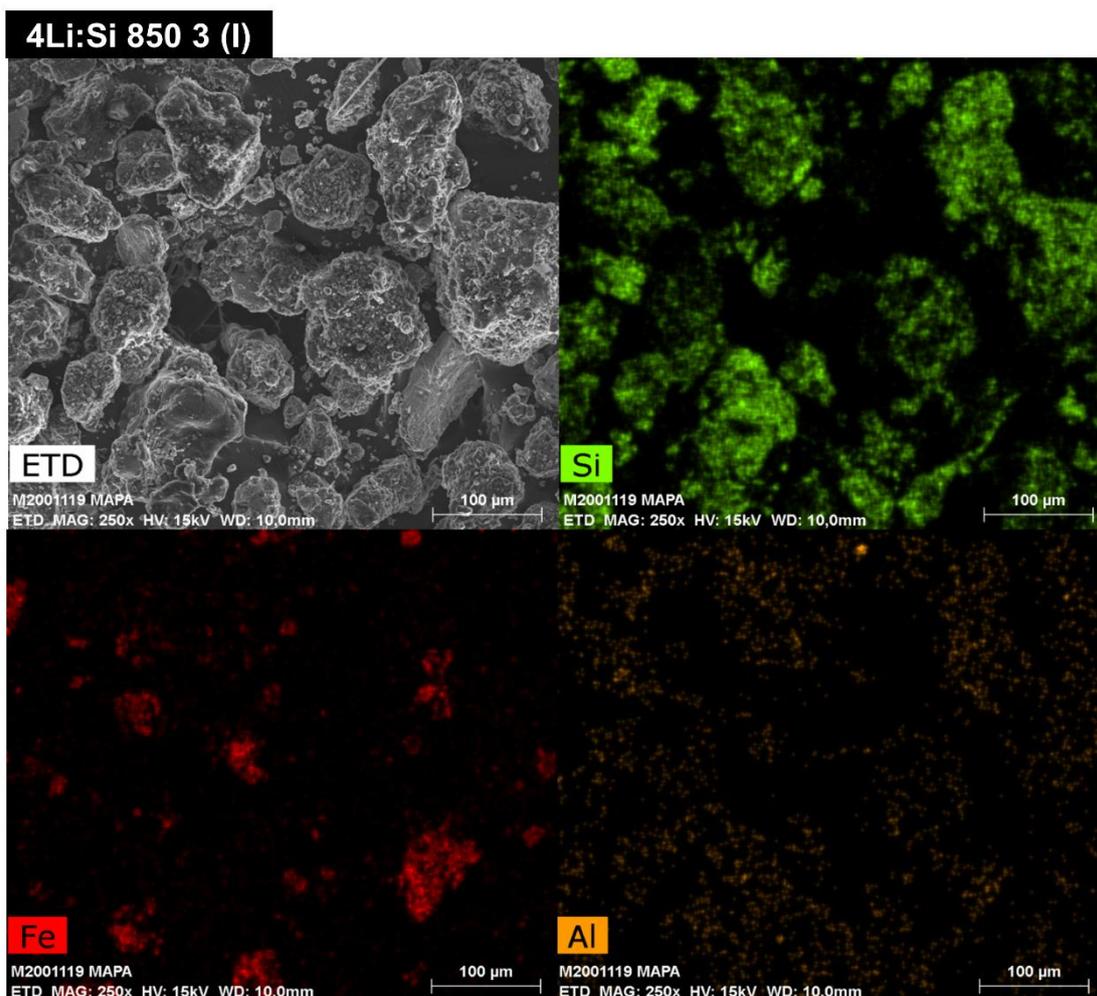


Figura 35 – Mapeamento químico do material obtido do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4.

Efeito do tempo de calcinação

Os difratogramas de raios X do rejeito arenoso modificado com lítio (4 Li: Si 850 3 (I)) e (4 Li: Si 850 12 (I)) através do método de impregnação e calcinados em diferentes tempos de calcinação são mostrados na Figura 36.

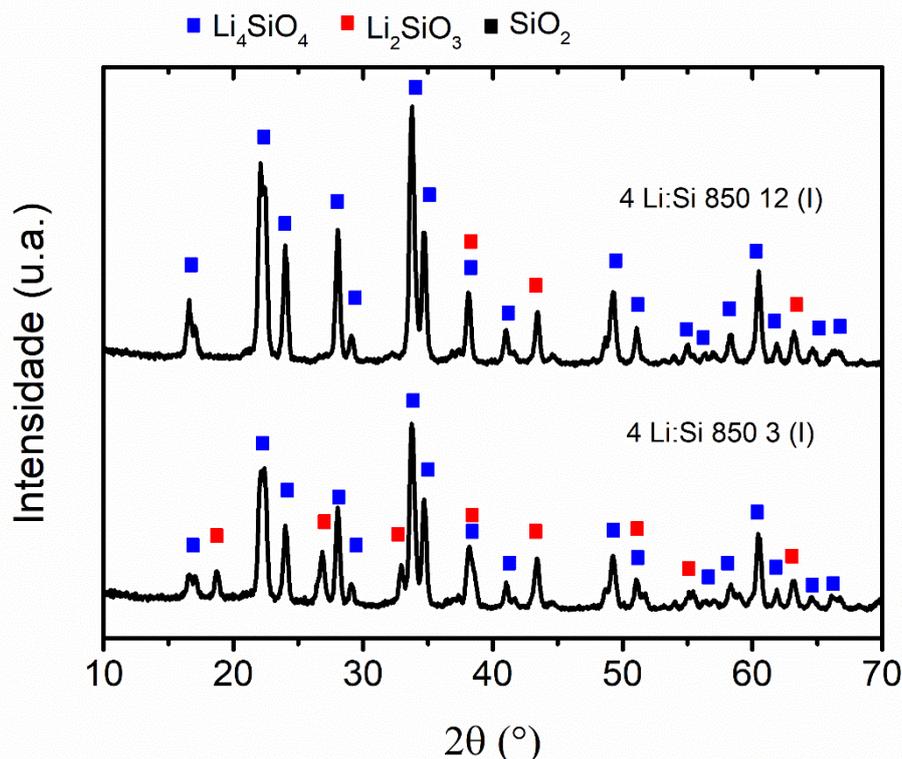


Figura 36 – Difratoogramas de Raios X do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio em diferentes tempos de calcinação pelo método de impregnação.

É possível observar que o aumento no tempo de calcinação intensificou a formação da fase de Li_4SiO_4 , e diminuiu a presença do Li_2SiO_3 , indicando maior grau de transformação do metassilicato de lítio em silicato de lítio.

A presença de Li_2SiO_3 pode ser devido à incompleta transformação dessa fase em Li_4SiO_4 conforme a equação (19) nessa temperatura, ou mesmo pode estar relacionada à decomposição do Li_4SiO_4 em elevada temperatura (acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$), no qual ocorre a sublimação do Li_2O . (CRUZ et al., 2006).

O aumento do tempo de calcinação também influenciou no tamanho de cristalito do silicato de lítio, que teve uma tendência de aumento de 17 para 19 nm, respectivamente, de 3h para 12h, ou seja, o aumento no tempo de calcinação aumentou a aglomeração das partículas, portanto, aumentou o tamanho do cristalito, conforme já evidenciado na literatura (ZUBBRI; MOHAMED; MOHAMMADI, 2018).

Os parâmetros de rede de Li_4SiO_4 sofreram alterações apenas nos parâmetros b e c, em que foi observado um leve aumento com o aumento do

tempo de calcinação no parâmetro b enquanto houve uma redução do parâmetro c, conforme apresentado na Tabela 7. Sendo assim, pode-se concluir que o tempo de calcinação alterou a estrutura de rede do Li_4SiO_4 .

Tabela 7 – Parâmetros de rede e os tamanhos do cristalito dos silicatos de lítio obtido do rejeito da mineração de ferro, e calcinados a 850°C em diferentes tempos de calcinação pelo método de impregnação.

Materiais	Tempo de calcinação (h)	Parâmetro de rede	Tamanho de cristalito (nm)
4 Li: Si 850 3 (I)	3	a = 5,3361 b = 6,1095 c = 5,1662	17
4 Li: Si 850 12 (I))	12	a = 5,3361 b = 6,1322 c = 5,1590	19

As micrografias dos materiais 4 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 12 (I) em diferentes tempos de calcinação são apresentadas na Figura 37.

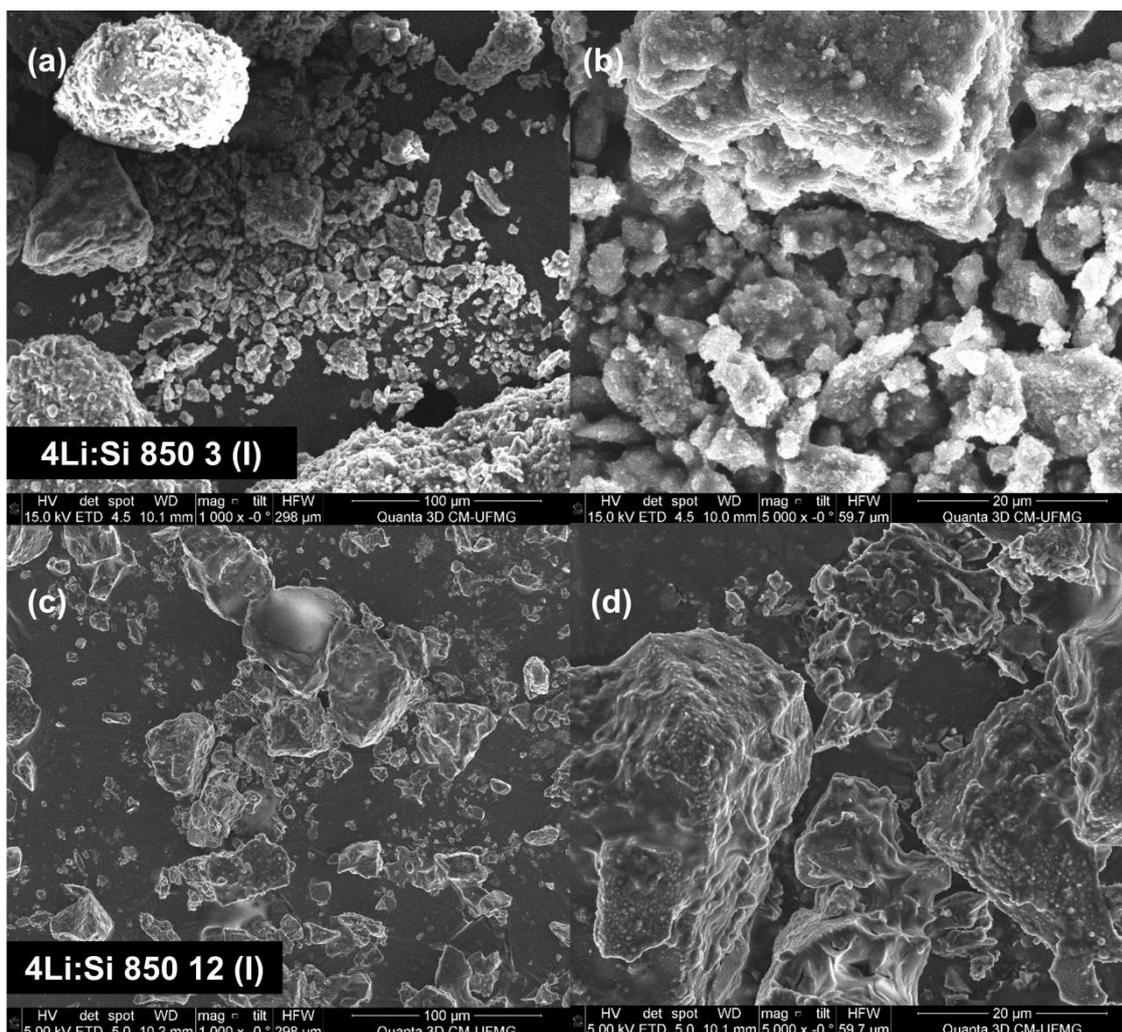


Figura 37 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C em diferentes tempos de calcinação.

Após um longo tempo de calcinação (12h), observou que houve crescimento do tamanho das partículas e aglomeração das mesmas, como relatado por Zubbri; Mohamed; Mohammadi (2018). A superfície das partículas não pareceu mais “esponjosa”, como visto na Figura 37b, e houve redução da rugosidade, sendo que a superfície das partículas se tornou mais compacta (Figura 37d). Essa mudança evidenciou que pode ter ocorrido a sinterização do material.

O mapeamento químico do material 4 Li: Si 850 12 (I) é apresentado na Figura 38, o silício está presente na maior parte das partículas enquanto o ferro

está pontualmente em algumas partículas. O alumínio permanece distribuído ao longo de toda a superfície.

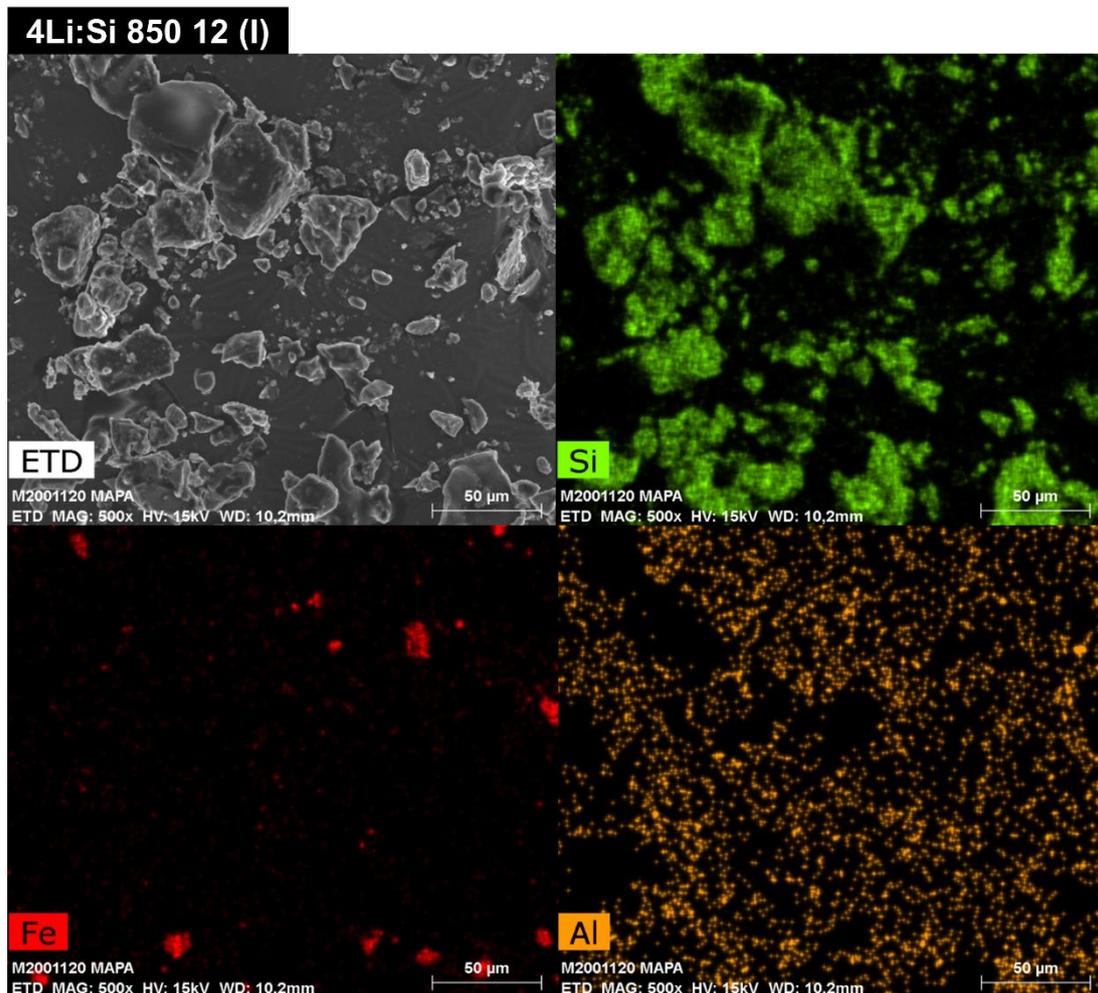


Figura 38 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio, e preparado utilizando uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de impregnação calcinado a 850°C durante 12h.

Método de reação de estado sólido

Efeito do método de síntese

Os difratogramas de raios X dos materiais 4 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 3 (ES) obtidos por diferentes métodos de síntese são mostrados na Figura 39. O resultado da amostra 4Li:Si 850 3 (I) é mostrado novamente para comparação com a amostra 4Li:Si 850 3 (ES).

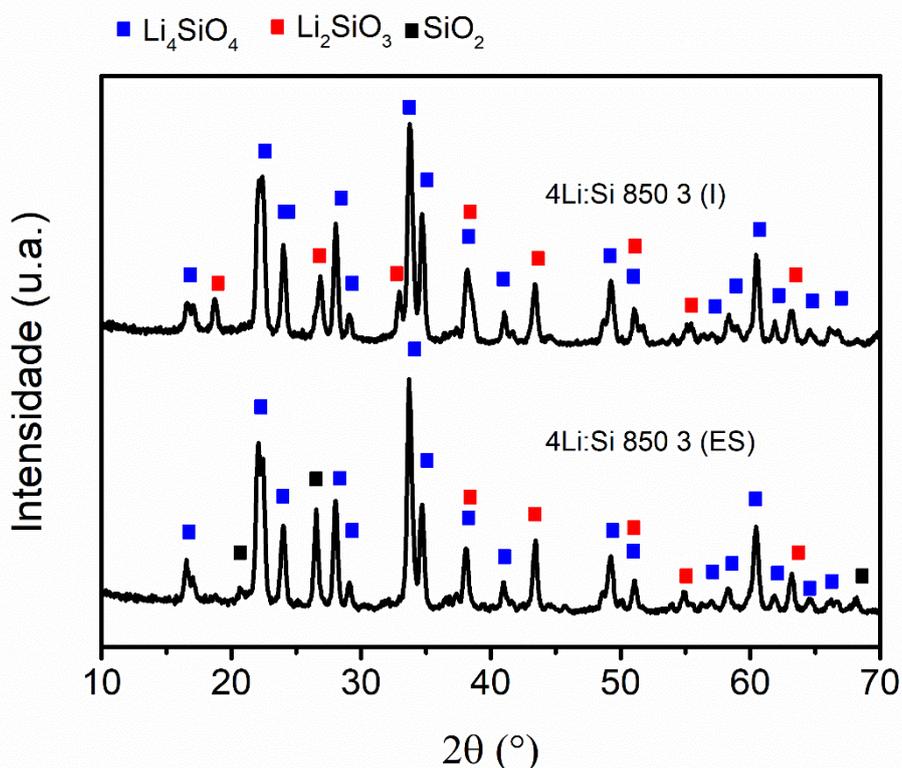


Figura 39 – Difratograma dos materiais obtidos a partir do rejeito modificado com lítio a 850°C durante 3h através de diferente método de síntese.

O Li_4SiO_4 é a fase predominante na amostra 4 Li: Si 850 3 (ES), mas também é possível observar reflexões referentes às fases de Li_2SiO_3 e de SiO_2 . A presença de SiO_2 confirma que nem toda sílica reagiu com o hidróxido de lítio. Comparando com o método de impregnação (4 Li: Si 850 3 (I)), observou que houve menor quantidade de picos característicos da fase de Li_2SiO_3 . O método de síntese não exerceu influência no tamanho de cristalito. Este resultado difere

da literatura, que relata para a síntese de silicato de lítio pelo método de reação de estado sólido e pelo método de precipitação, os tamanhos de cristalito são distintos, 40nm e 30 nm, respectivamente (VENEGAS et al., 2007).

O efeito do método de síntese foi avaliado através da micrografia eletrônica de varredura para os materiais 4Li: Si 850 12 (I) e 4Li: Si 850 12 (ES).

As micrografias do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C durante 12h utilizando diferentes métodos de síntese que consiste nos materiais 4Li: Si 850 12 (I) e 4Li: Si 850 12 (ES) estão representadas na Figura 40. A morfologia dos materiais produzidos por ambos os métodos é semelhante.

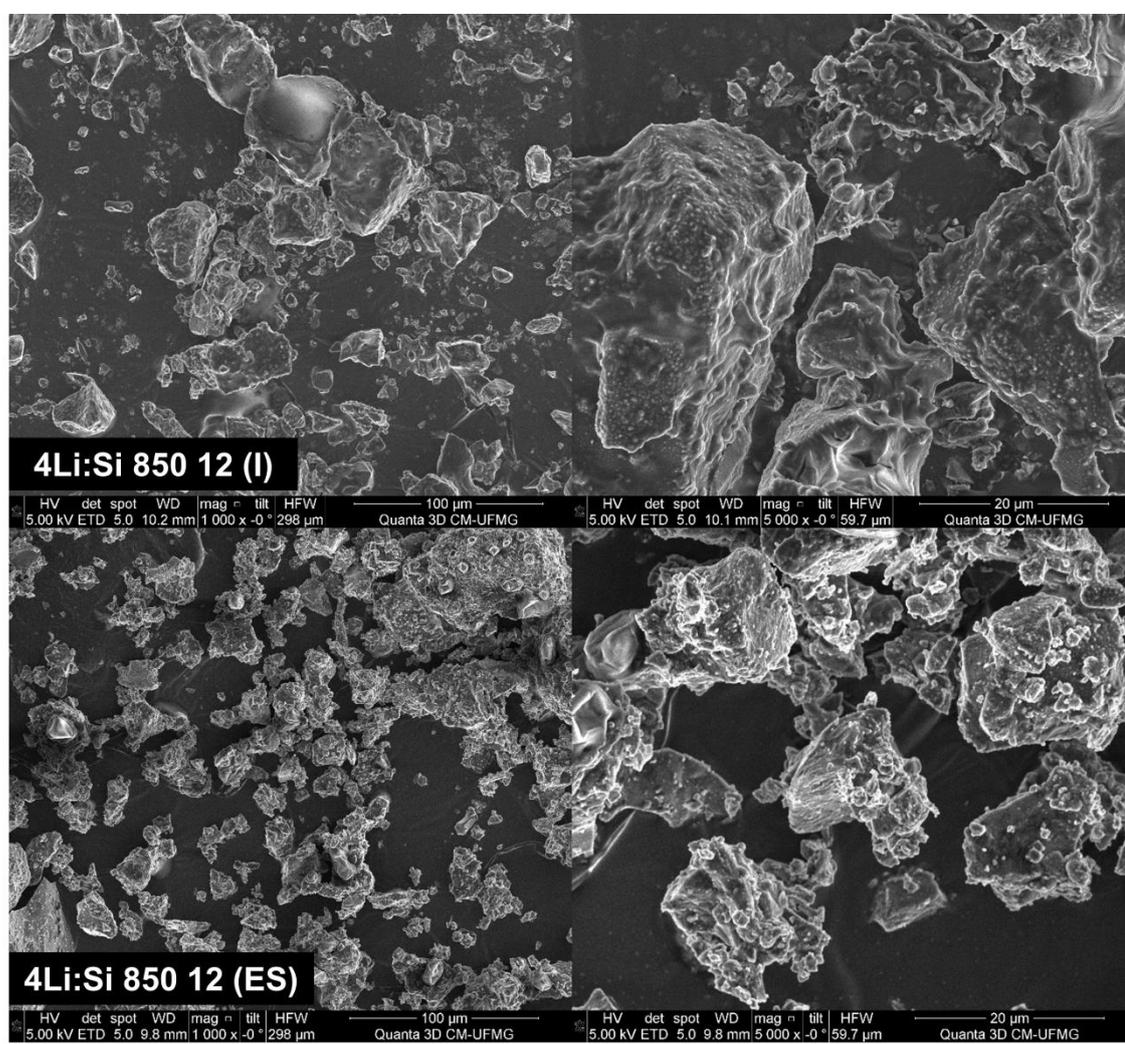


Figura 40 – Micrografia do material obtido a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C durante 12h em diferentes métodos de síntese.

O mapeamento químico da amostra 4Li: Si 850 12 (ES) é apresentado na Figura 41. Não foi possível notar uma diferença significativa em relação as imagens dos materiais produzidos a partir de diferentes métodos de síntese comparando as Figura 41 e Figura 38.

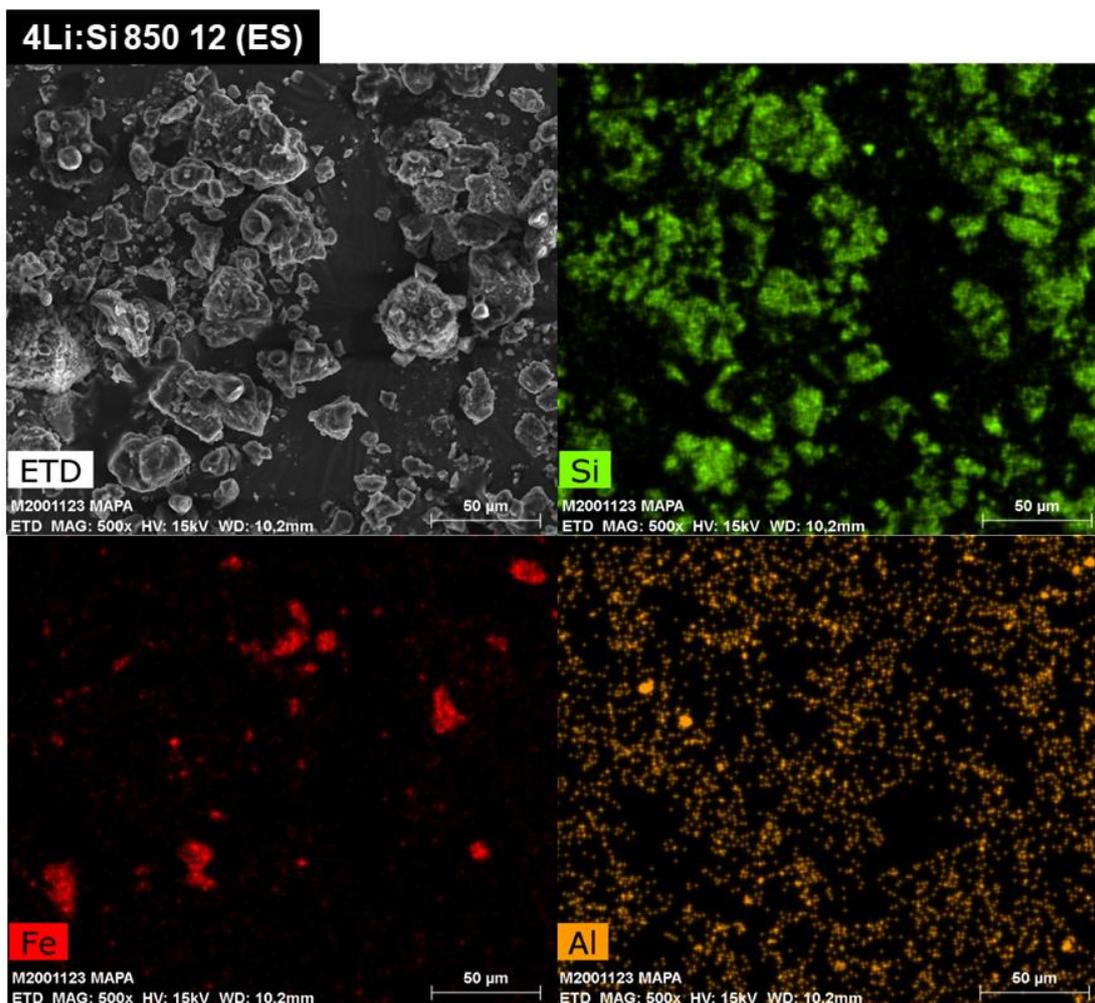


Figura 41 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 12h.

Efeito do tempo de calcinação

Os difratogramas do rejeito arenoso modificado com lítio através do método de reação de estado sólido e calcinados em diferentes intervalos de tempo de calcinação (4 Li: Si 850 3 (ES) e 4 Li: Si 850 5 (ES)), são mostrados na Figura 42.

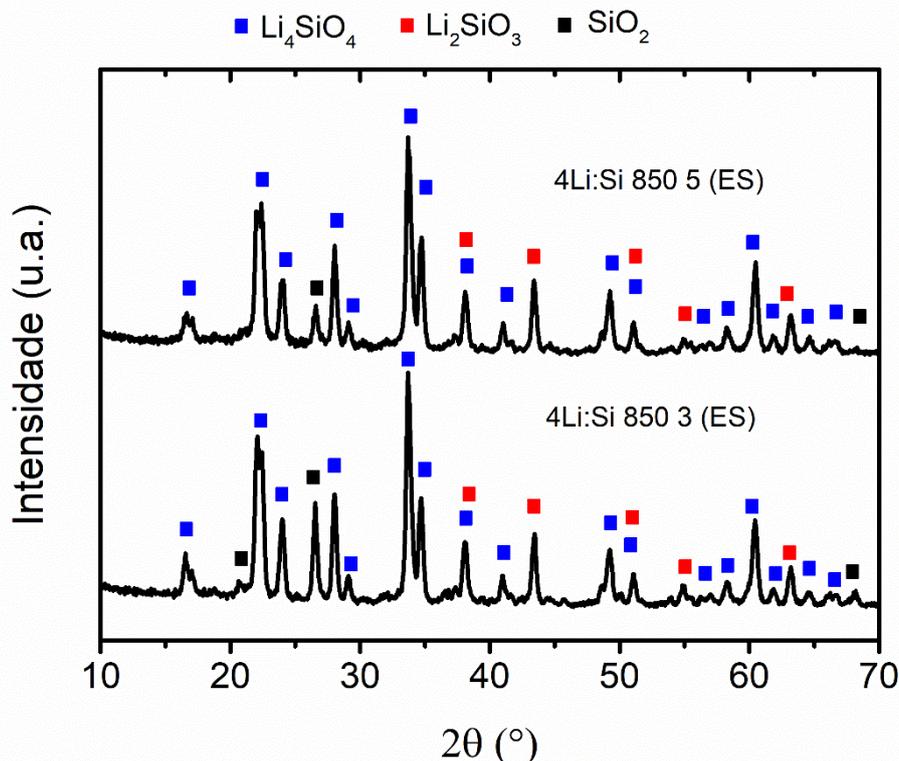


Figura 42 – Difratogramas de raios X do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio em diferente tempo de calcinação pelo método de reação de estado sólido

A fase predominante observada para ambos os materiais foi o Li_4SiO_4 , contudo, ainda foi possível observar reflexões referentes às fases de Li_2SiO_3 e de quartzo. A intensidade do pico de quartzo diminuiu com o aumento do tempo de calcinação, mas ainda houve quartzo remanescente. A presença de Li_2SiO_3 e de quartzo, como reportado anteriormente, revelou que o tempo de calcinação foi insuficiente para que ocorresse a reação completa da formação de silicato de lítio. Como mencionado anteriormente, o tempo de calcinação exerceu influência no tamanho de cristalito. O tamanho de cristalito e os parâmetros de rede do

Li_4SiO_4 obtidos em diferentes intervalos de tempo de calcinação estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito dos materiais obtido a partir do rejeito da mineração de ferro, e calcinado 850°C em diferentes tempos de calcinação, e obtidos pelo método de reação do estado sólido

Materiais	Tempo de calcinação	Parâmetro de rede	Tamanho de cristalito (nm)
4 Li: Si 850 3 (ES)	3	a = 5,3521 b = 6,1324 c = 5,1662	17
4 Li: Si 850 5 (ES)	5	a = 5,3316 b = 6,1236 c = 5,1588	19

O efeito do tempo de calcinação foi avaliado através da microscopia eletrônica de varredura dos materiais produzidos 4Li: Si 850 3 (ES), e 4Li: Si 850 5 (ES).

As micrografias do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C em diferentes tempos de calcinação 4Li: Si 850 5 (ES), e 4Li: Si 850 12 (ES) estão representadas na Figura 43. Não houve evidência de mudança da morfologia entre as amostras.

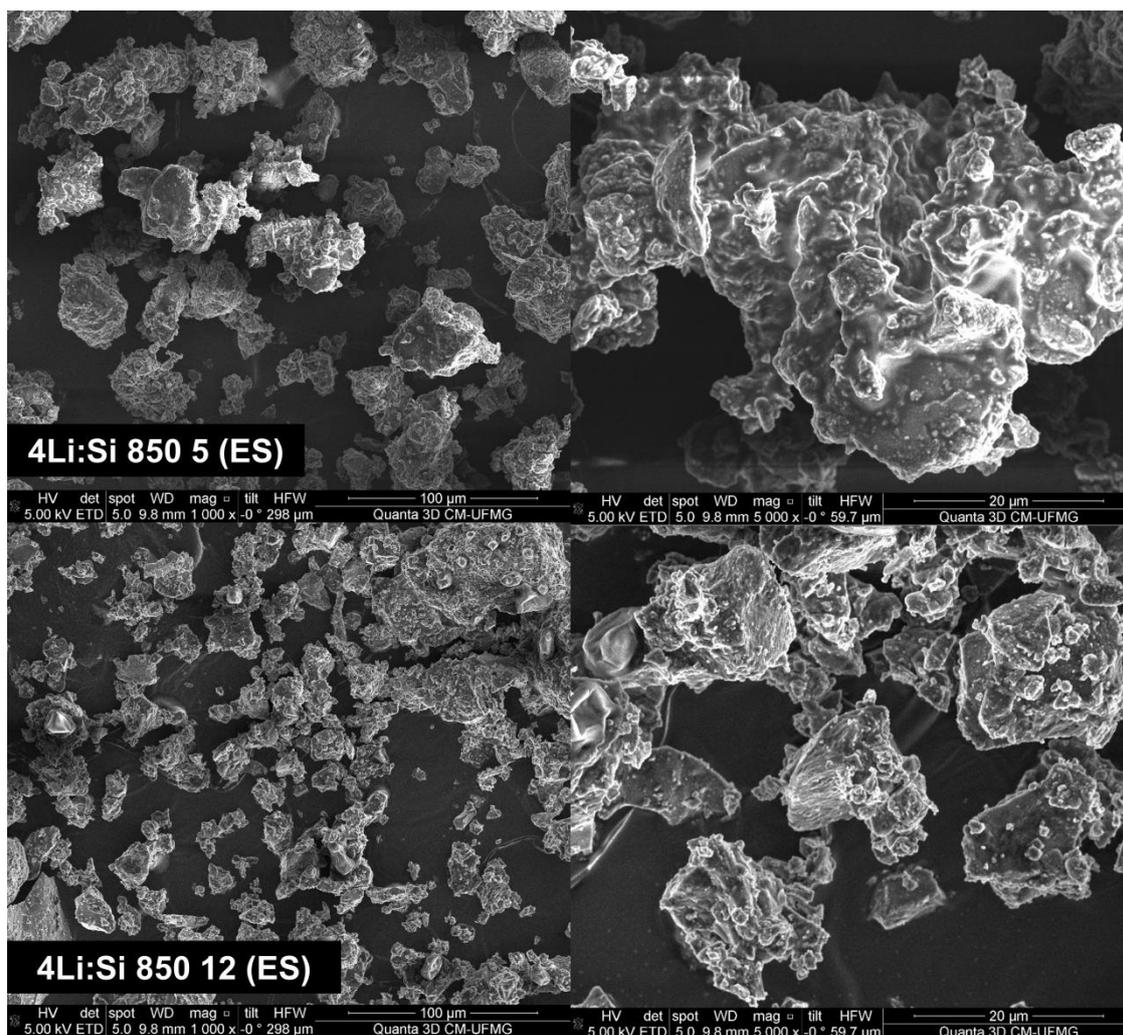


Figura 43 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação pelo método de reação de estado sólido.

O mapeamento químico da amostra 4Li: Si 850 5 (ES) é apresentado na Figura 44. Não foi observada mudança significativa da morfologia com o tempo de calcinação comparando a Figura 44 e Figura 41.

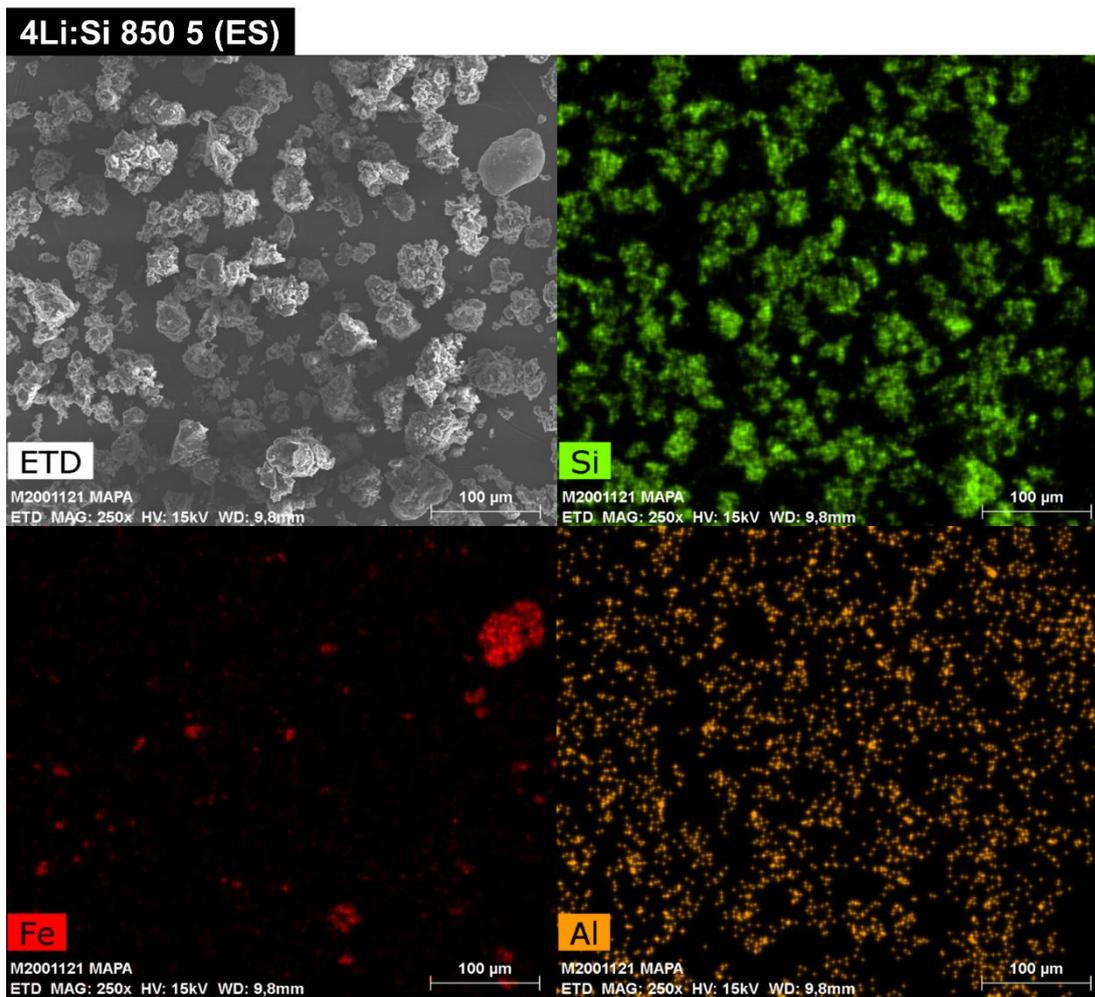


Figura 44 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 5h.

Efeito da temperatura de calcinação

Os difratogramas de raios-X do rejeito arenoso modificado com lítio e calcinado em diferentes temperaturas por 5h denominados 4Li: Si 850 5 (ES) e 4Li: Si 900 5 (ES) estão representados na Figura 45.

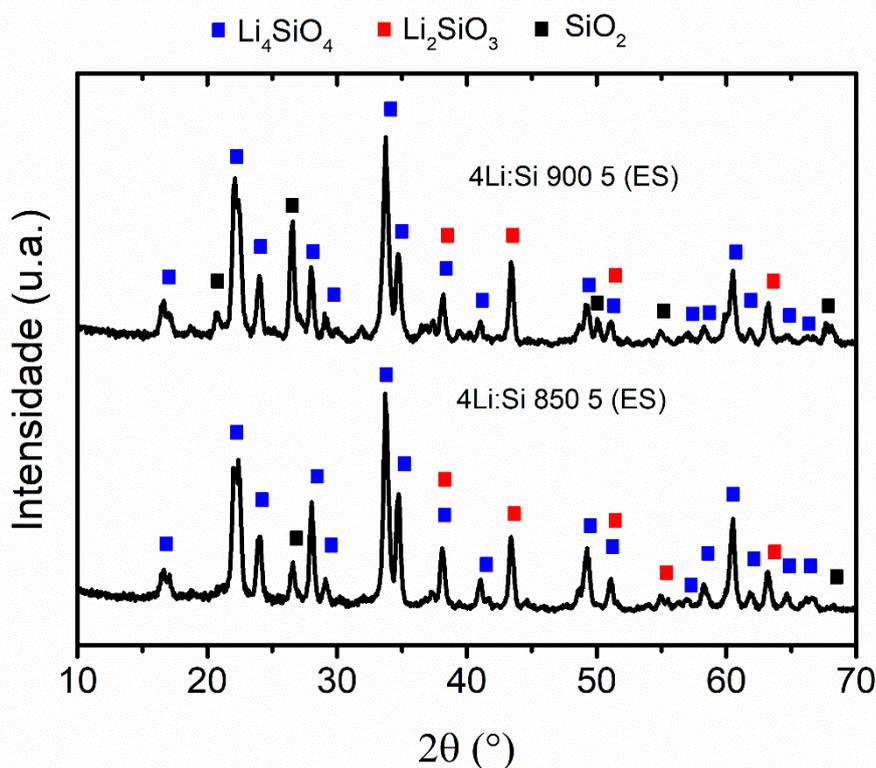


Figura 45 – Difratograma dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso modificado com lítio através do método de reação de estado sólido, e calcinados a 850°C e 900°C durante 5h.

Observa que esses materiais 4Li: Si 850 5 (ES) e 4Li: Si 900 5 (ES) são formado pela fase de silicato de lítio, metassilicato de lítio e quartzo.

A partir da intensidade relativa de $\frac{I_{SiO_2}}{I_{Li_4SiO_4}} = 0,24$ para o 4Li: Si 850 5 (ES) e $\frac{I_{SiO_2}}{I_{Li_4SiO_4}} = 0,60$ 4Li: Si 900 5 (ES), conclui que o aumento da temperatura de calcinação aumentou o teor de quartzo. O pico da difração fase de quartzo a 900°C é mais intenso quando comparado ao principal pico dessa fase no material calcinado a 850°C. Ainda é necessário um estudo mais aprimorado para

entender esse comportamento no material. Apesar disso, foram formuladas duas hipóteses.

Uma hipótese que pode explicar esse fato é a transformação da fase do quartzo, que em temperatura ambiente está na forma de α -quartzo, e quando submetido a elevada temperatura pode transformar na fase β -quartzo (DAPIAGGI et al., 2015). Outra hipótese consiste na possibilidade de existência de sílica na fase amorfa presente no material de partida, e sob aquecimento na presença de íon metal alcalino como lítio em quantidade moderada pode transformar em sílica cristalina (VENEZIA et al., 2001).

Os tamanhos de cristalito e os parâmetros de rede da fase do Li_4SiO_4 obtidos em diferentes temperaturas de calcinação estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de rede e o tamanho do cristalito dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso da mineração de ferro, e calcinados em diferentes temperaturas durante 5h obtidos pelo método de reação do estado sólido.

Materiais	Temperatura de calcinação (°C)	Parâmetro de rede	Tamanho de cristalito (nm)
4 Li: Si 850 5 (ES)	850	a = 5,3316 b = 6,1236 c = 5,1588	19
4 Li: Si 900 5 (ES))	900	a = 5,3521 b = 6,1426 c = 5,1662	17

É possível observar que o tamanho de cristalito do Li_4SiO_4 reduziu com o aumento da temperatura de calcinação. Esse efeito também foi observado quando o silicato de lítio foi obtido da cinza de casca de arroz a 600°C e 1000°C (WANG et al., 2014c).

Também se observou um leve aumento dos valores referentes aos parâmetros de rede do Li_4SiO_4 no material tratado a 900°C. Essa tendência também foi observada por Sun et al. (1998) para a fase do tipo espinélio $\text{Li}_{1,03}\text{Mn}_2\text{O}_4$.

A micrografia dos materiais 4Li: Si 850 5 (ES) e 4Li: Si 900 5 (ES) foi avaliada conforme ilustrado na Figura 46.

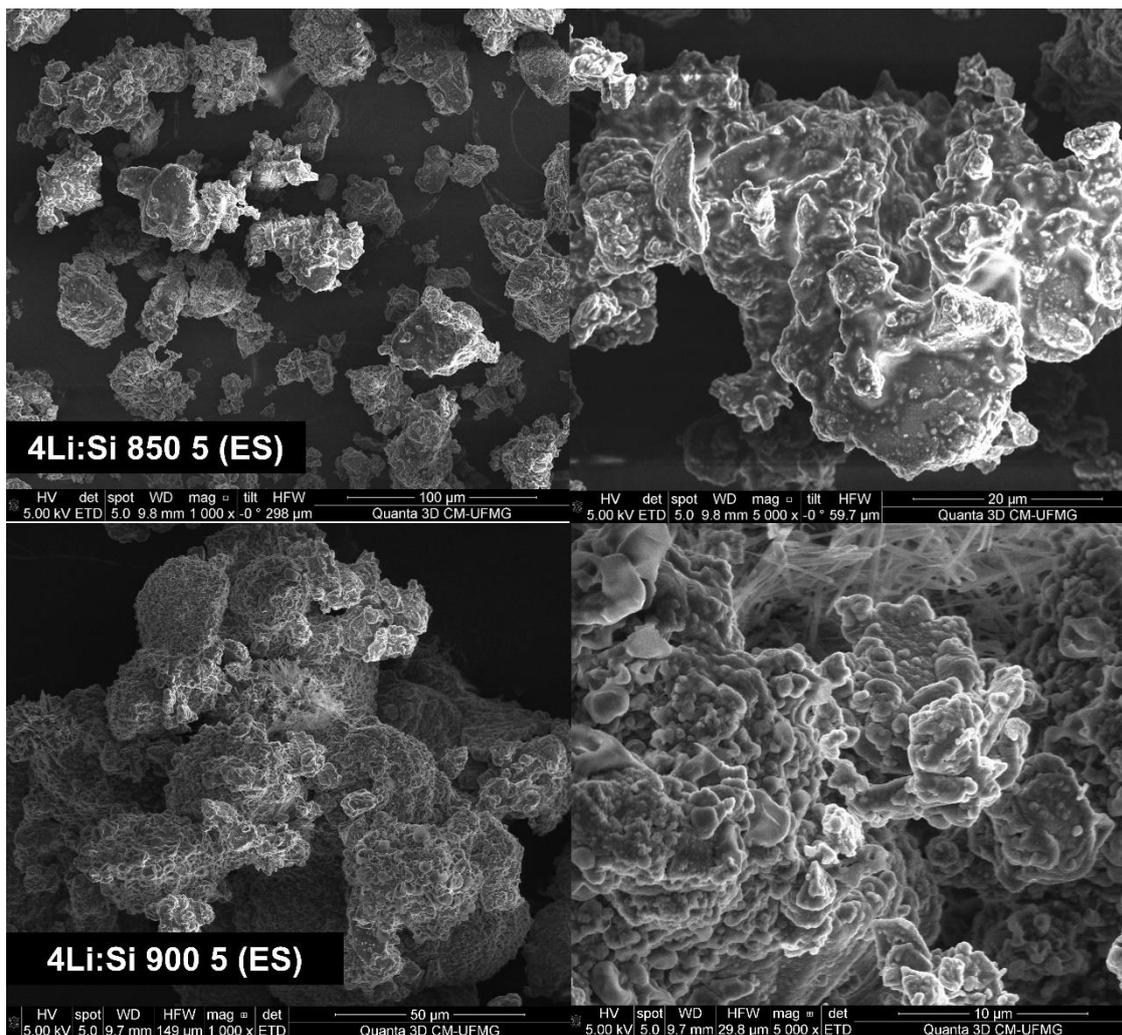


Figura 46 – Micrografia dos materiais obtidos do rejeito arenoso da mineração de ferro triturado modificado com lítio em diferentes temperaturas de calcinação.

O aumento na temperatura de calcinação deste material favoreceu a aglomeração das partículas e o material apresentou rugosidade mais significativa.

O mapeamento químico do material 4Li: Si 900 5 (ES) é mostrada na Figura 47 e comparado com a Figura 46.

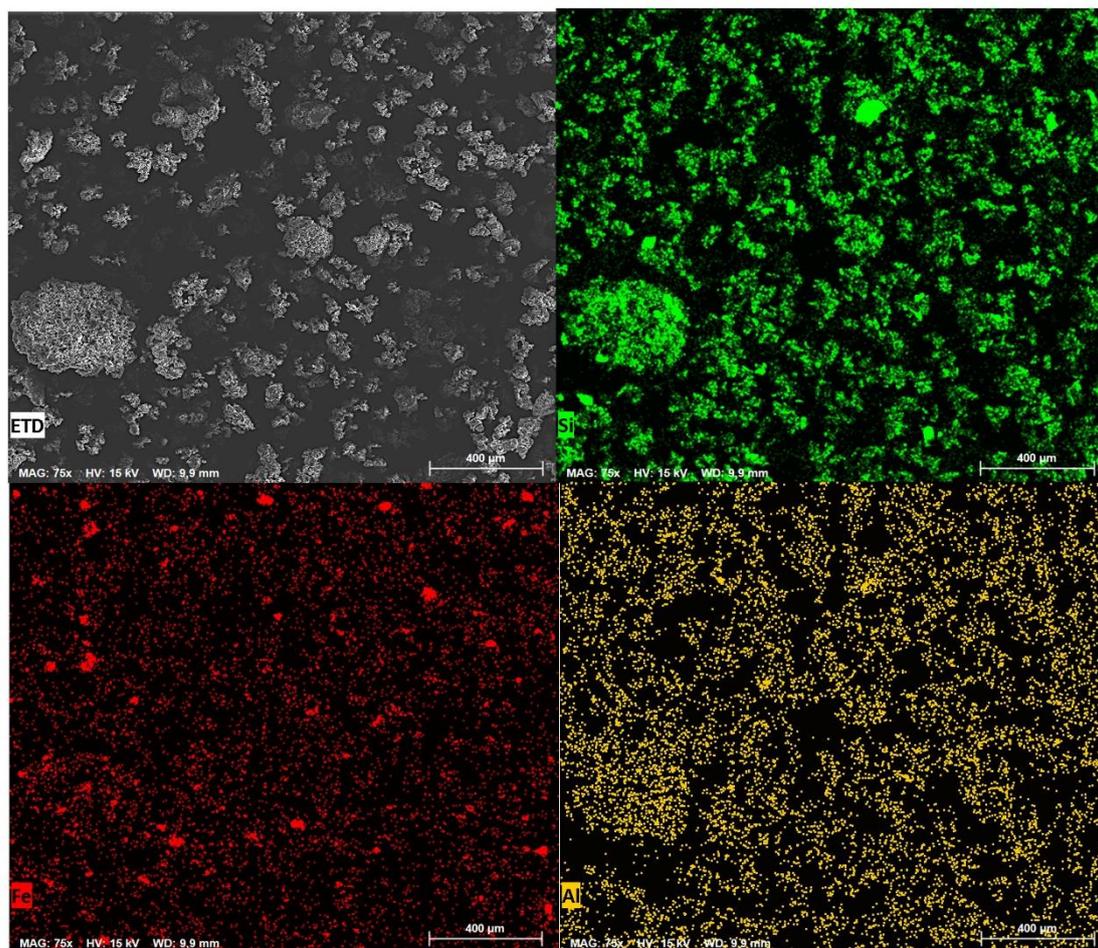


Figura 47 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 900°C durante 5h.

Ao contrário da amostra 4Li: Si 850 5 (ES) que apresentou o ferro pontualmente pela amostra, no material 4Li: Si 900 5 (ES), o ferro está disperso por toda amostra.

Efeito da trituração

Os difratogramas do rejeito arenoso triturado e sem trituração modificado com lítio através do método de reação em estado sólido e calcinados a 850°C

durante 3h nomeado como 4Li: Si 850 3 (ES) e 4Li: Si 850 3 (ES – T) são mostrados na Figura 48.

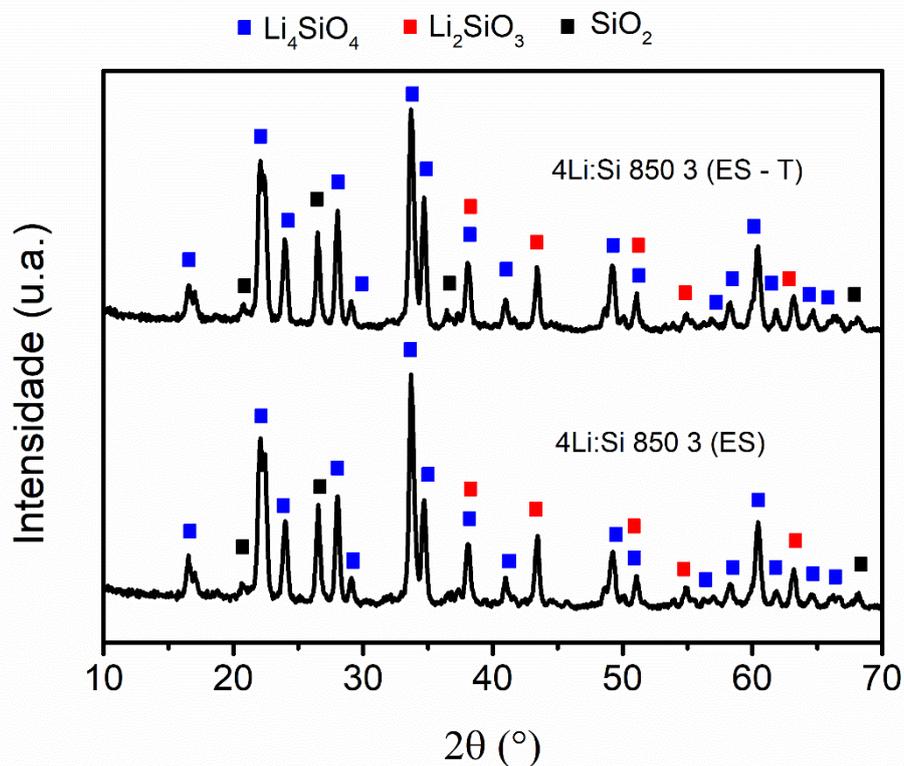


Figura 48 – Difratogramas de raios X dos materiais obtido a partir do rejeito arenoso triturado e sem trituração modificado com lítio calcinado a 850°C durante 3h através do método de reação de estado sólido.

A trituração do rejeito arenoso não afetou significativamente a modificação das fases. A fase de silicato de lítio foi preservada (ROMERO-IBARRA; ORTIZ-LANDEROS; PFEIFFER, 2013) assim como a fase de quartzo e de metassilicato de lítio. O tamanho de cristalito e os parâmetros de rede de Li_4SiO_4 obtido a partir do rejeito arenoso antes e após a trituração estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de rede e os tamanhos do cristalito do Li_4SiO_4 obtido a partir do rejeito antes e após a trituração e calcinado a 850°C durante 3h obtido pelo método de reação do estado sólido

Materiais	Moagem (°C)	Parâmetro de rede	Tamanho de cristalito (nm)
4 Li: Si 850 3 (ES)	-	a = 5,3521 b = 6,1324 c = 5,1662	19
4 Li: Si 850 3 (ES-T)	Sim	a = 5,3521 b = 6,1324 c = 5,1662	17

Após a moagem, houve uma pequena redução do tamanho de cristalito do silicato de lítio. Esse resultado condiz com a afirmação de Romero-Ibarra, Ortiz-Landeros e Pfeiffer (2013), no qual o silicato de lítio derivado de sílica pirolisada antes da moagem apresentava um tamanho de cristalito de 50 nm, e posteriormente foi triturado em um moinho de bola durante 60 min e observou-se a redução do tamanho do cristalito para 17,5 nm. Portanto, essa redução significativa comparada ao resultado do silicato de lítio de rejeito arenoso de mineração ferro (4 Li: Si 850 3 (ES-T)) pode estar relacionada à introdução da etapa de moagem no processo de síntese de silicato de lítio. Neste trabalho, o rejeito arenoso de mineração de ferro passou pela etapa de cominuição para realizar a síntese de silicato de lítio, enquanto no estudo de Romero-Ibarra, Ortiz-Landeros e Pfeiffer (2013) realizaram a trituração do silicato de lítio.

Na literatura, o tamanho do cristalito do espinélio de $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$ diminuiu com o aumento do tempo de trituração (AL-TABBAKH et al., 2019). Essa redução no tamanho do cristalito ocorre devido à deformação severa provocada pela trituração e também pode promover o aumento da probabilidade de sítios de nucleação durante a cristalização (SAKHER et al., 2018).

Os parâmetros de rede do silicato de lítio não sofreram alteração com a moagem do rejeito arenoso, provavelmente, o tempo de moagem utilizado não foi suficiente para provocar alteração na estrutura da célula unitária.

As micrografias do rejeito de mineração de ferro sem e com trituração modificado com lítio calcinado a 850°C durante 5h denominadas 4Li: Si 850 5 (ES) e 4Li: Si 850 5 (ES – T) estão apresentadas na Figura 49.

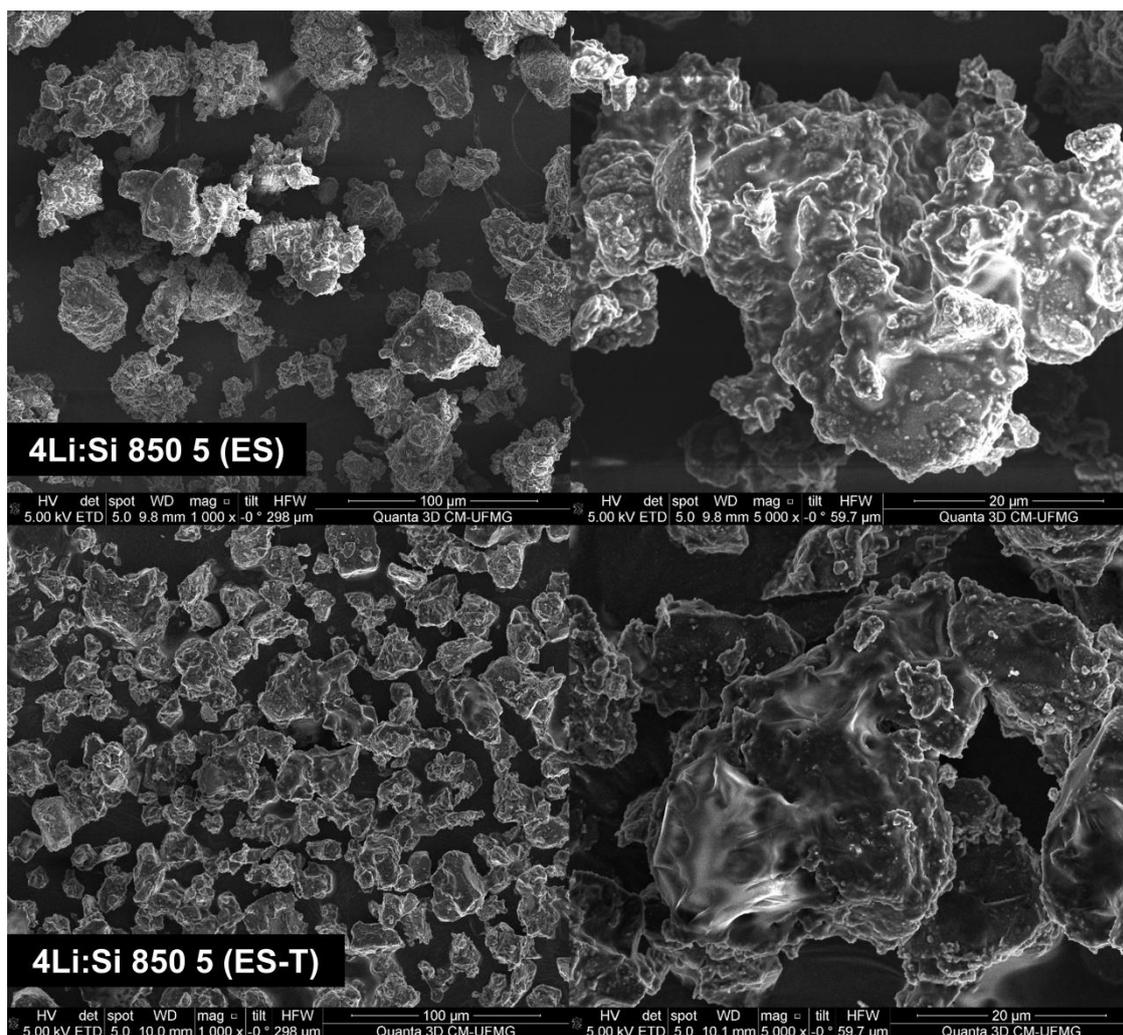


Figura 49 – Micrografia dos materiais obtidos a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado ou não modificado com lítio calcinado a 850°C durante 5h.

No material obtido a partir do rejeito não triturado, é possível observar a formação de aglomerados densos e partículas desagregadas, e após a trituração houve redução dos tamanhos das partículas, o que evidencia mudança na morfologia com o processo mecânico.

Na literatura, foi realizada a trituração dos precursores: SiO_2 e carbonato de lítio em um moinho de bola planetário. A distribuição do tamanho de partículas do material sem trituração variou entre 10 e 200 μm . Após a trituração, o tamanho de partícula foi reduzido para 20 μm (GRASSO; ARNEODO LAROCLETTE; GENNARI, 2020).

O mapeamento químico dos materiais 4Li: Si 850 5 (ES-T) é mostrado na Figura 50 e comparado com material 4Li: Si 850 5 (ES) mostrado anteriormente Figura 44. Não é possível notar uma diferença significativa de distribuição dos elementos em relação ao material triturado.

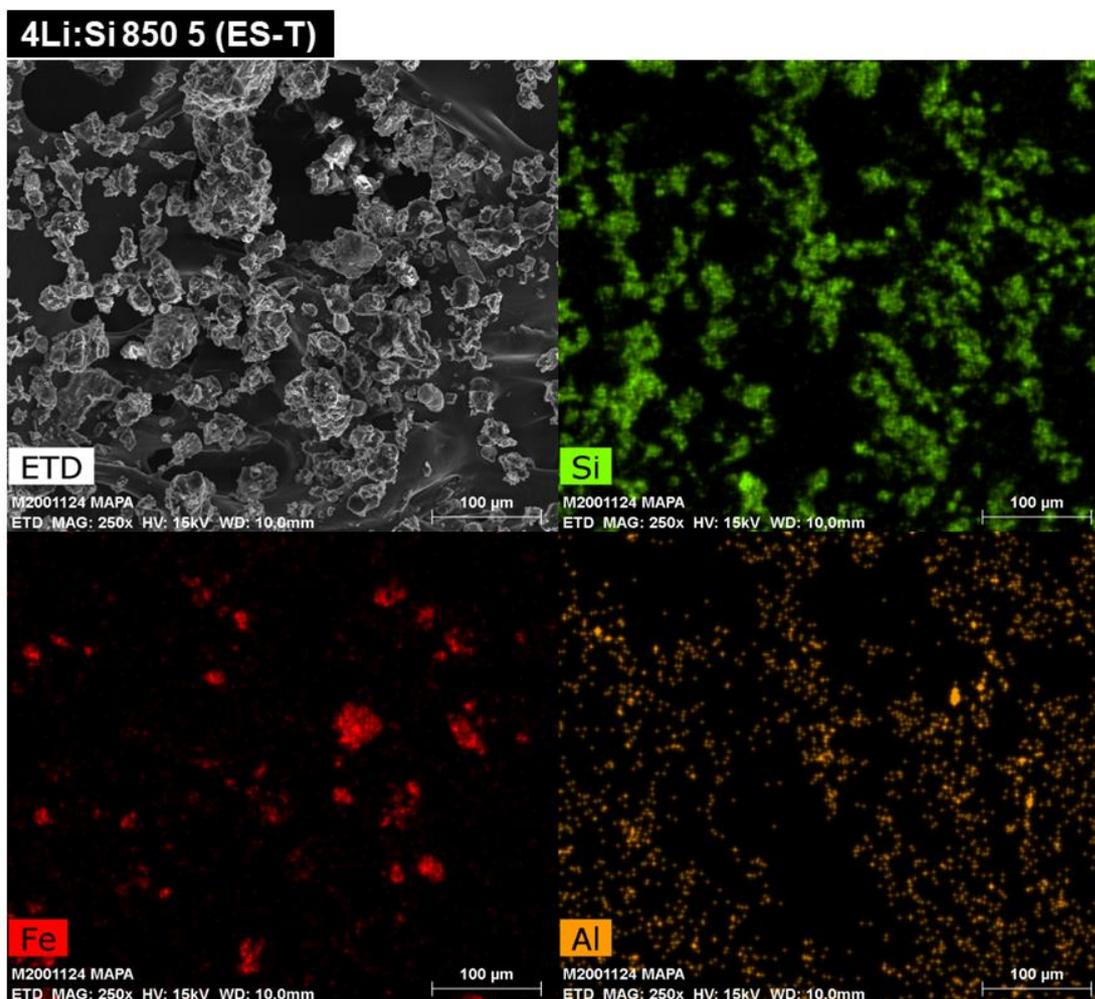


Figura 50 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio à uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 5h.

Efeito do tempo de calcinação sobre os materiais triturados

O efeito do tempo de calcinação na morfologia do material foi analisado através das micrografias conforme consta na Figura 51. Após longo tempo de calcinação foi possível observar que a morfologia do material modificou, no qual a superfície ficou menos regular e mais suave.

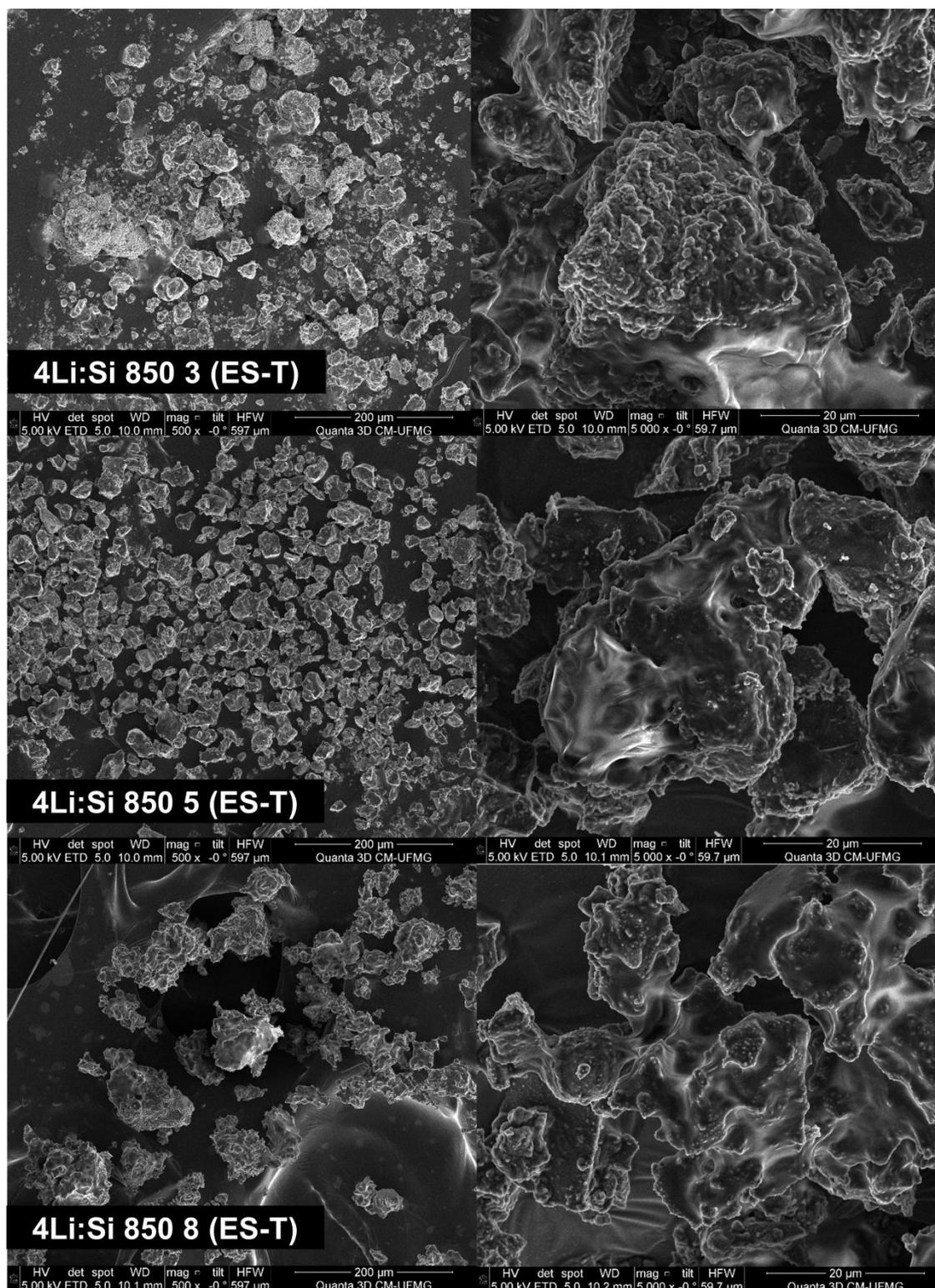


Figura 51 – Micrografia dos materiais obtido a partir do rejeito arenoso de mineração de ferro triturado modificado com lítio em diferente tempo de calcinação.

Os mapeamentos químicos dos materiais 4Li: Si 850 3 (ES-T) e 4Li: Si 850 8 (ES-T) estão representados na Figura 52 e Figura 53, enquanto o mapeamento

químico do material 4Li: Si 850 5 (ES-T) foi apresentado anteriormente na Figura 44.

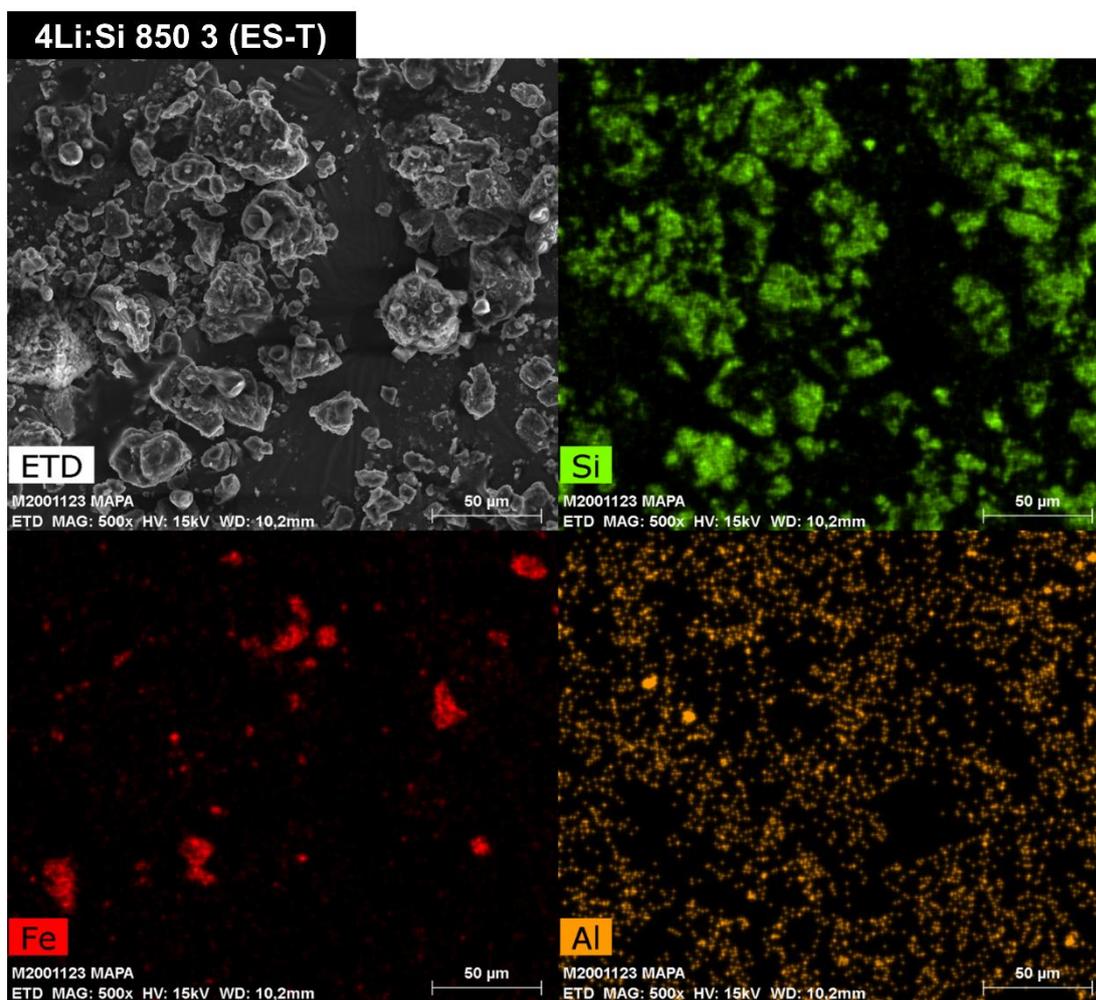


Figura 52 – Mapeamento químico dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 3h.

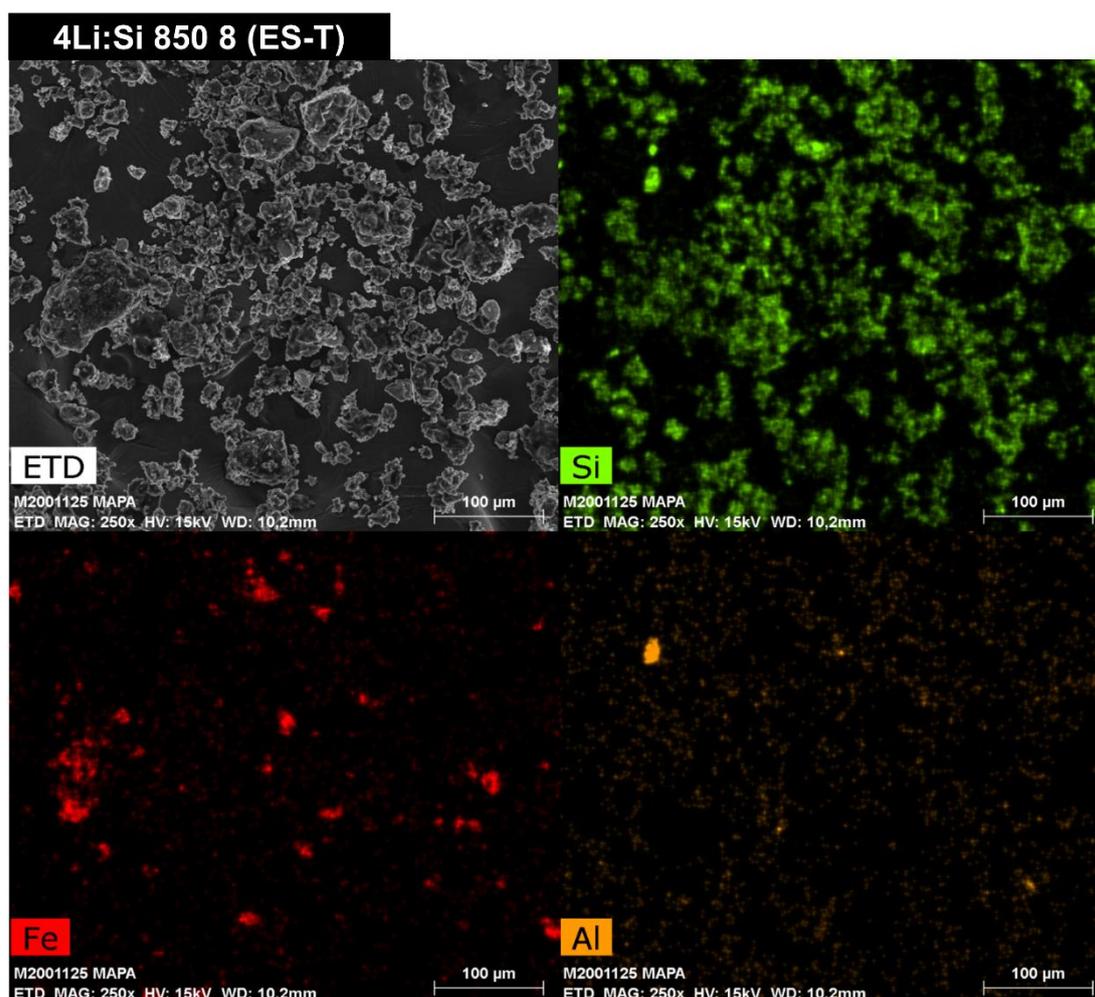


Figura 53 – Mapeamento químico do material obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado modificado com lítio a uma razão molar Li: Si = 4 pelo método de reação de estado sólido calcinado a 850°C durante 8h.

Após 8 h de calcinação, o alumínio passou de uma distribuição mais homogênea ao longo da superfície para uma concentração mais expressiva numa dada área. O material com melhor desempenho para captura de CO₂ (4Li: Si 850 5 (ES-T)) foi caracterizado pelas análises de Brunauer–Emmett–Teller (BET), espectroscopia Raman, espectroscopia no Infravermelho, espectroscopia Mössbauer e difração de Raios – X.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ do rejeito antes e após a trituração são apresentadas na Figura 54. De acordo a classificação da IUPAC para adsorção gasosa em sólidos, os materiais apresentaram isotermas

semelhantes ao tipo II, características de materiais não-porosos, com histerese do tipo H3 (THOMMES et al., 2015). Este resultado é similar ao silicato de lítio a partir de escória (ALCÁNTAR-VÁZQUEZ; RAMÍREZ-ZAMORA, 2020).

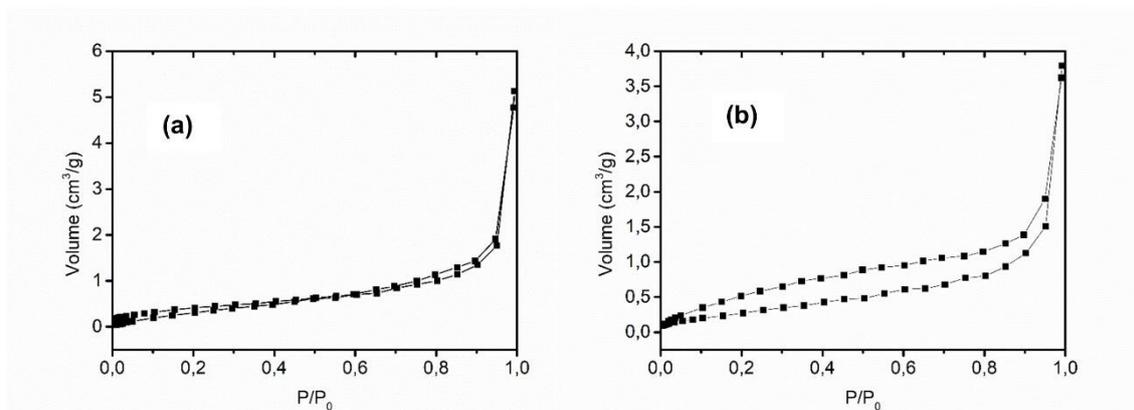


Figura 54 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para (a) silicato de lítio obtido a partir do rejeito não-triturado e (b) silicato de lítio a partir do rejeito triturado.

A área superficial específica do silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro foi de 1,5 m²/g, enquanto para o silicato de lítio a partir do rejeito triturado não houve aumento significativo na área superficial específica, e foi de 1,2 m²/g. Portanto, as áreas superficiais específicas para ambos os materiais foram próximas e são relativamente baixas. Uma área superficial específica similar foi encontrada por Izquierdo et al. (2018b) que investigaram o silicato de lítio obtido a partir das cinzas volantes pelo método de reação de estado sólido e a área superficial específica foi de 1,7 m²/g. As áreas superficiais específicas do silicato de lítio obtido a partir do rejeito triturado e do rejeito não triturado foram próximas ao rejeito com e sem trituração. A área superficial específica foi muito baixa tanto para o silicato de lítio quanto para o rejeito.

O espectro Raman (Figura 55) mostra as bandas em 127, 203, 263, 356, 394, 402, 465, 696 e 1161 cm⁻¹ referentes ao quartzo, especificamente a ligação Si-O (SATO; MCMILLAN, 1987)(SANTOS et al., 2019). Outras bandas identificadas em 806, 825, 866, 952 cm⁻¹ são referentes ao Li₄SiO₄ (LI et al., 2021; NODA et al., 1993; SUBHA et al., 2018). Já as bandas em 293 e 610 cm⁻¹ pode ser atribuídas a hematita ou ao metassilicato de lítio (RICHTER; MYSEN;

ANDRAULT, 1996). As bandas em 982 e 1089 cm^{-1} referem ao metassilicato de lítio (HOYOS; FAROLDI; CORNAGLIA, 2021).

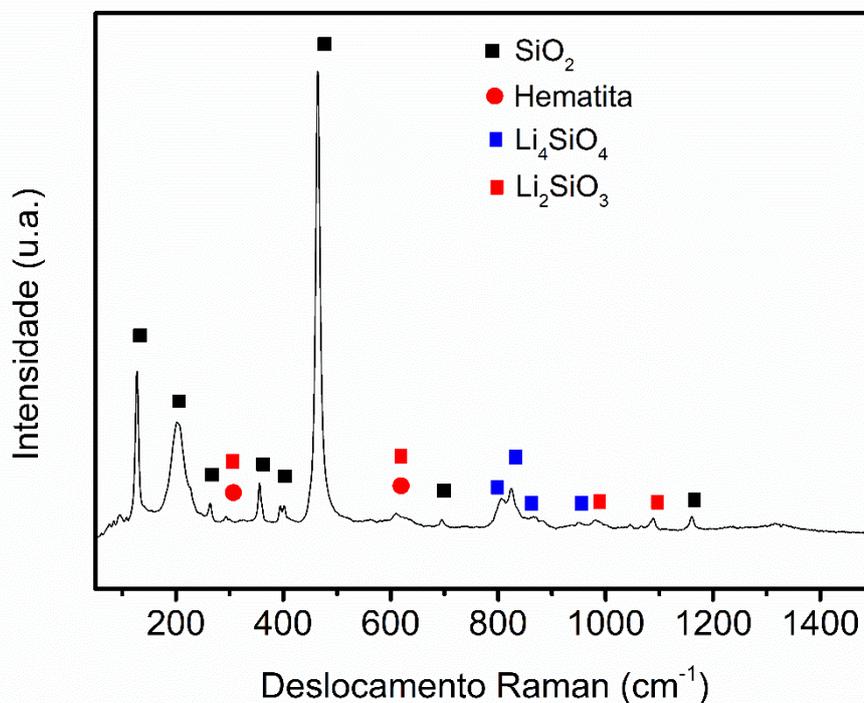


Figura 55 – Espectro de Raman para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito triturado.

O espectro na região do infravermelho (Figura 56) mostra as bandas em 953, 902, 866, 828, 794 cm^{-1} . A banda em 953 cm^{-1} refere-se às vibrações de alongamento assimétrico dos grupos Si–OH (GRASSO; ARNEODO LAROCLETTE; GENNARI, 2020). Já as bandas em 902 e 866 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações assimétricas de ligações Si–O em tetraedros SiO_4 , enquanto as bandas em 828 e 794 cm^{-1} podem estar relacionadas as vibrações de alongamento holo-simétrico Si–O (BA et al., 2021). A banda em 734 cm^{-1} pode corresponder à vibração assimétrica da ligação Si–O–Si na estrutura $[\text{SiO}_3]^{2-}$, portanto referente ao metassilicato de lítio (YANG et al., 2021).

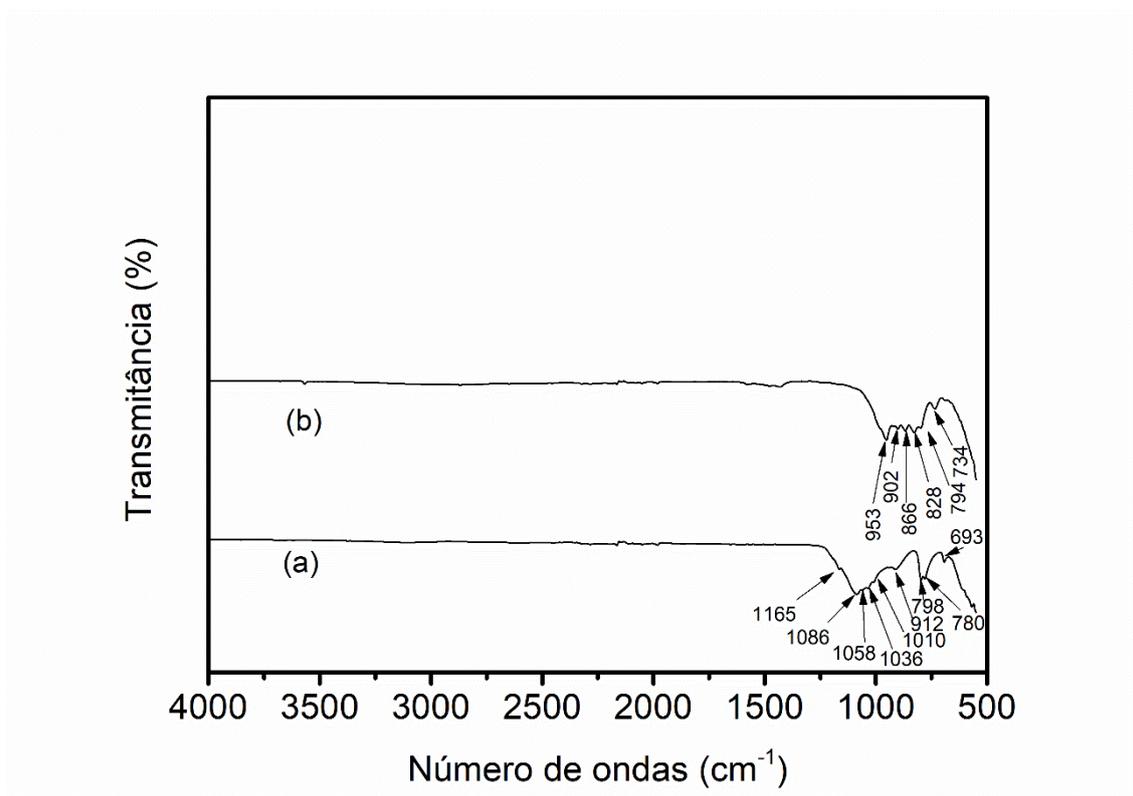


Figura 56 – Espectro no Infravermelho para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito triturado.

O espectro Mossbauer é mostrado na Figura 57, o silicato de lítio apresentou um duplete, característico de ferro III. O espectro é similar ao espectro de silicato de lítio e ferro (ZHOU et al., 2014). Os parâmetros hiperfinos são relacionados ao deslocamento isomérico (δ) de 0,34 mm/s e desdobramento quadrupolar (ϵ) de 0,60 mm/s, conforme a Tabela 11. A área do ferro presente no silicato de lítio é composta basicamente por Fe^{3+} .

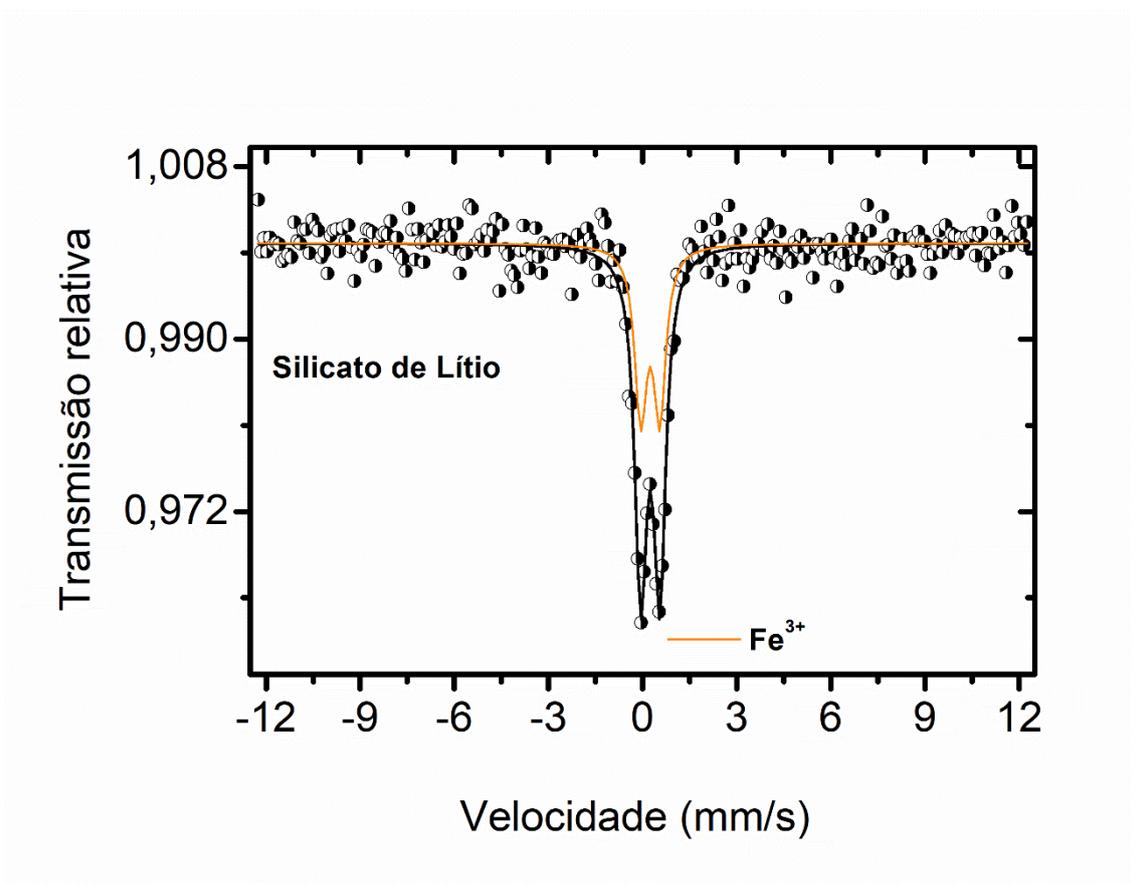


Figura 57 – Espectro Mössbauer para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito de mineração de ferro triturado.

Tabela 11 – Parâmetros hiperfinos a temperatura ambiente da série do silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro triturado.

Amostra	Sítio	$d (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$\varepsilon (\pm 0.05)$ (mm s ⁻¹)	$B_{HF} (\pm 0.5)$ (T)	RA (± 1) (%)
Silicato de lítio	Fe ³⁺	0,34	0,60	-	100

5.3 APLICAÇÃO: CAPTURA DE CO₂

Os materiais obtidos pelo método de impregnação utilizando diferentes razões molares Li: Si e diferentes intervalos de tempo foram testados para captura de dióxido de carbono.

Efeito da razão molar de Li: Si

Na Figura 58 são apresentados os resultados da capacidade de captura de CO₂ do teste dinâmico para as amostras Li: Si 850 3 (I), 2,5 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 3 (I).

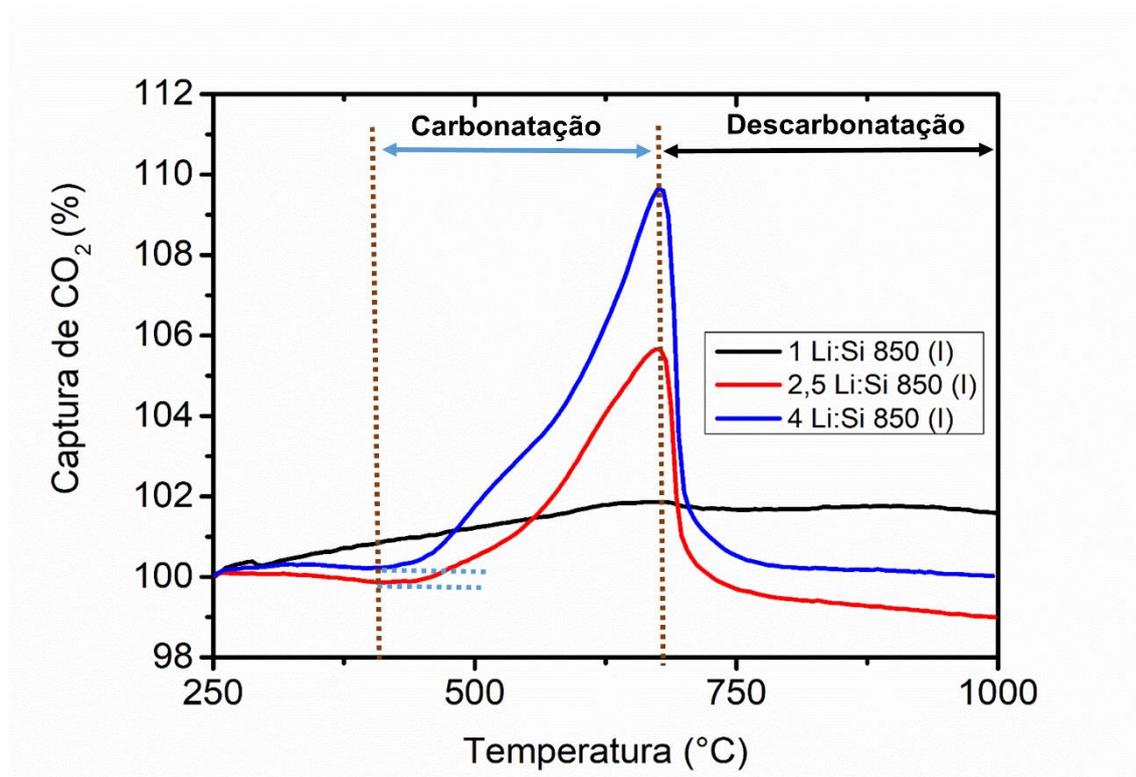
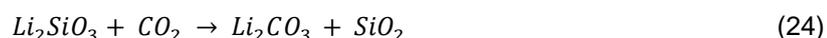


Figura 58 – Teste dinâmico de captura de CO₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C durante 3h pelo método de impregnação em diferentes razões molares Li: Si (1, 2,5 e 4).

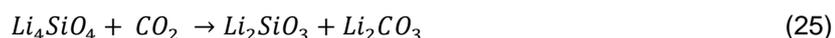
Todos os termogramas apresentaram uma pequena perda de massa (3,5%) entre a temperatura ambiente e 250°C, referente ao processo de desidratação da água adsorvida pelo Li_4SiO_4 (VENEGAS et al., 2007). Todas as amostras, com exceção do material Li: Si 850 3 (I), apresentaram ganho de massa referentes a captura de CO_2 , iniciaram em 400°C e terminaram em aproximadamente 675°C. Resultados semelhantes foram observados por (YANG et al., 2019).

Essa amostra (Li: Si 850 3 (I),) não apresentou capacidade significativa de captura de CO_2 , provavelmente devido ao fato dela não conter em sua composição a fase de Li_4SiO_4 . O material Li: Si 850 3 (I) é composto majoritariamente pela fase de Li_2SiO_3 , que não apresenta capacidade de captura de CO_2 em elevada temperatura (ZHANG et al., 2018b). De acordo com a literatura, o Li_2SiO_3 possui uma pequena capacidade de captura de CO_2 , justificando a baixa captura de CO_2 deste material (1,86%). A reação entre o Li_2SiO_3 e o CO_2 está representada na equação (24) (LEE et al., 2019).



Como observado anteriormente no difratograma, o material 2,5 Li: Si 850 3 (I) é formado pelas fases Li_4SiO_4 e Li_2SiO_3 , portanto a captura de CO_2 em elevada temperatura está relacionado ao Li_4SiO_4 . A captura de CO_2 máxima observada para esse material foi de 5,79%.

O material 4 Li: Si 850 3 (I) apresentou um leve aumento da capacidade de captura de CO_2 , em relação ao material 2,5 Li: Si 850 3 (I), apresentando uma capacidade de captura de CO_2 máxima de 9,40%. A reação entre o CO_2 e o Li_4SiO_4 é representada pela equação (25).



A capacidade de captura de CO_2 obtida neste trabalho pode ser considerada baixa quando comparada com o valor máximo teórico de captura pela fase Li_4SiO_4 (36,7%). Vários fatores podem influenciar na capacidade de

captura de CO₂ por um material tais como a fonte de sílica utilizada, tamanho de partícula, cristalinidade das fases, presença de impurezas, etc.

A baixa capacidade de captura de CO₂ relatada neste trabalho coincide com a capacidade de captura de CO₂ do Li₄SiO₄ derivado do quartzo comercial obtido pelo método de impregnação, que foi inferior a 5% (YANG et al., 2019).

A temperatura de captura de CO₂ máxima foi de 672°C e 675°C respectivamente, para os materiais 2,5 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 3 (I). Os valores foram próximos ao reportado por Yang et al. (2019), 650°C para o Li₄SiO₄ derivado do quartzo comercial, sugerindo que a razão molar não afeta significativamente a temperatura de carbonatação.

Efeito do tempo de calcinação

A capacidade de captura de CO₂ no teste dinâmico da amostra 4 Li: Si 850 3 (I) e da amostra 4 Li: Si 850 12 (I) em diferentes tempos de calcinação (3h e 12h) está apresentada na Figura 59.

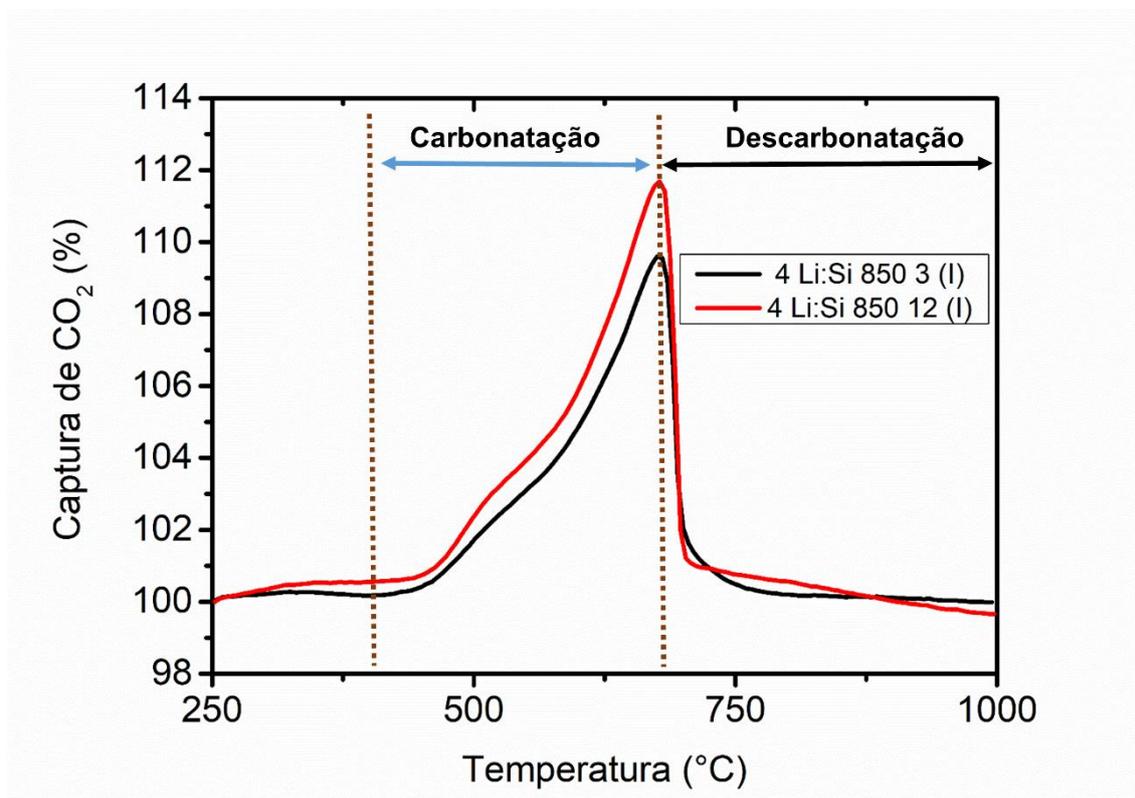


Figura 59 – Teste dinâmico de captura de CO₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado à 850°C pelo método de impregnação em diferente tempo de calcinação (3h e 12h).

O comportamento das curvas de captura de CO₂ para materiais produzidos utilizando diferentes de tempos de calcinação foi similar. Houve um leve aumento na capacidade de captura de CO₂ máxima de 9,40% para 11,12% ao aumentar o tempo de calcinação do material de 3h para 12h.

A temperatura de captura de CO₂ máxima de ambas as amostras foram próximas 675 °C e 677°C correspondentes aos materiais produzidos a 3h e 12h, respectivamente. O tempo de calcinação não afetou significativamente a temperatura de carbonatação.

Método de reação de estado sólido

A capacidade de captura de dióxido de carbono dos materiais foi avaliada através do efeito da temperatura de calcinação, do tempo de calcinação, do método de síntese e da trituração do rejeito.

Efeito da temperatura de calcinação

Os resultados do teste dinâmico da capacidade de captura de CO₂ para os materiais 4 Li: Si 850 5 (ES) e 4 Li: Si 900 5 (ES) são apresentados na Figura 60.

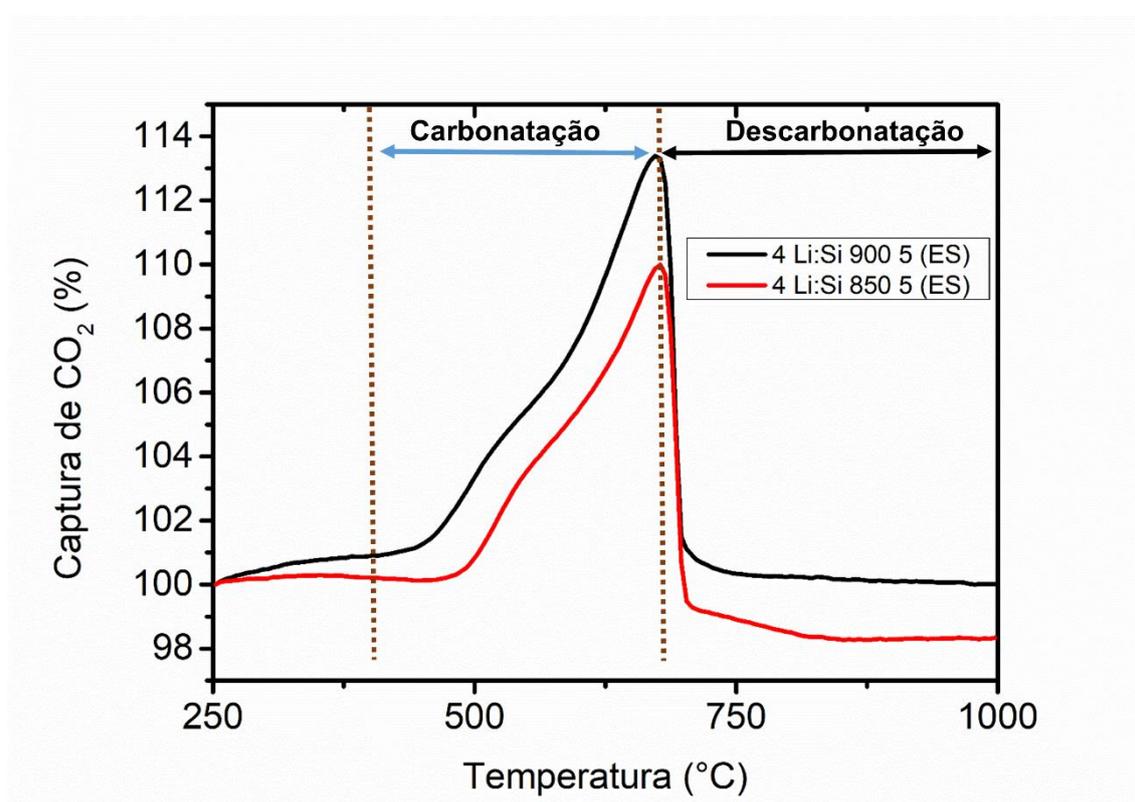


Figura 60 – Teste dinâmico de captura de CO₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro modificado com lítio calcinado em diferente temperatura de calcinação durante pelo método de reação de estado sólido.

O aumento da temperatura de calcinação do material aumentou a capacidade de captura de CO₂ de 9,83 % para 12,58% para os materiais 4 Li: Si 850 5 (ES) e 4 Li: Si 900 5 (ES), respectivamente. Esse resultado coincide com a tendência de redução do tamanho de cristalito observada para esses materiais ao aumentar a temperatura de calcinação. De acordo com a literatura, quanto menor o tamanho de cristalito da fase de silicato de lítio, melhor o desempenho do material para a captura de CO₂.

Este resultado diverge com a capacidade de captura de CO₂ obtido pelo silicato de lítio a partir da vermiculita em que foram utilizadas diferentes temperaturas de calcinação (650°C, 750°C e 850°C) durante 6h. Nesse trabalho, observou-se uma redução da capacidade de captura de CO₂ quando as temperaturas de 650°C ou 850°C foram usadas (ZHANG et al., 2018b).

A capacidade de captura de CO₂ dos materiais 4 Li: Si 850 5 (ES) e 4 Li: Si 900 5 (ES) foi próxima à capacidade de captura de CO₂ do silicato de lítio produzido a partir do quartzo e Li₂O (aproximadamente de 12,5%) preparado pelo método de reação de estado sólido à uma razão molar Li: Si de 4 (LIU et al., 2019).

O aumento na temperatura de calcinação reduziu a temperatura de carbonatação. A temperatura de carbonatação passou de 677°C para 672 °C, ao se aumentar a temperatura de calcinação de 850°C para 900°C.

Efeito da trituração

Os testes dinâmicos da capacidade de captura de CO₂ para os materiais 4Li:Si 850 5 (ES-T) e 4Li:Si 850 5 (ES) são mostrados na Figura 61.

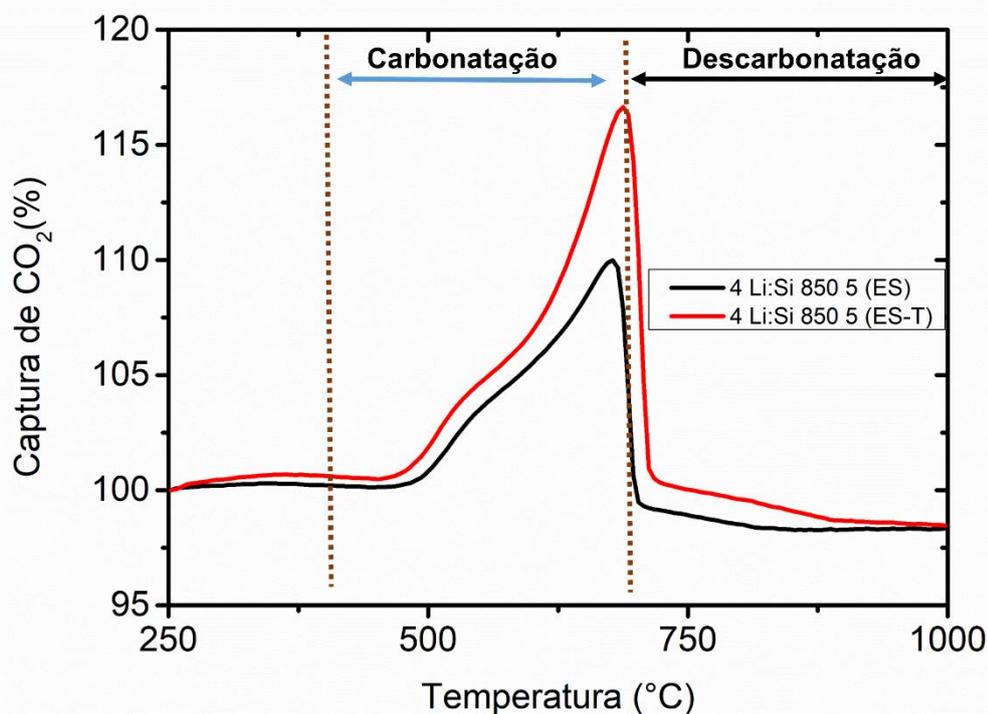


Figura 61 – Teste dinâmico de captura de CO₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro antes e após a trituração e posteriormente modificado com lítio calcinado a 850°C durante 5h calcinação pelo método de reação de estado sólido.

Após a trituração do rejeito, é evidente o efeito da mesma no desempenho de captura de CO₂ do silicato de lítio. O material obtido do rejeito triturado alcançou uma captura de CO₂ de 16,11%. De acordo com a literatura, a diminuição do tamanho de quartzo provoca o aumento no teor de silicato de lítio e reduz a aglomeração de grãos (XU et al., 2013).

A trituração também exerceu efeito na temperatura de carbonatação deste material. Após a trituração, foi observado um aumento de 10°C, isto é, de 677°C para 687°C, nos testes para os materiais antes e após a trituração, respectivamente. Na literatura, foi observada uma variação na temperatura de carbonatação entre 668°C até 715°C para Li₄SiO₄ obtido a partir de quartzo com diferentes tamanhos de partículas (XU et al., 2013).

Efeito do tempo de calcinação após a trituração.

Os resultados dos testes dinâmicos da capacidade de captura de CO₂ do rejeito de mineração de ferro triturado, e modificado com lítio pelo método de reação de estado sólido, e calcinado em diferentes intervalos de tempo a 850°C são apresentados na Figura 62.

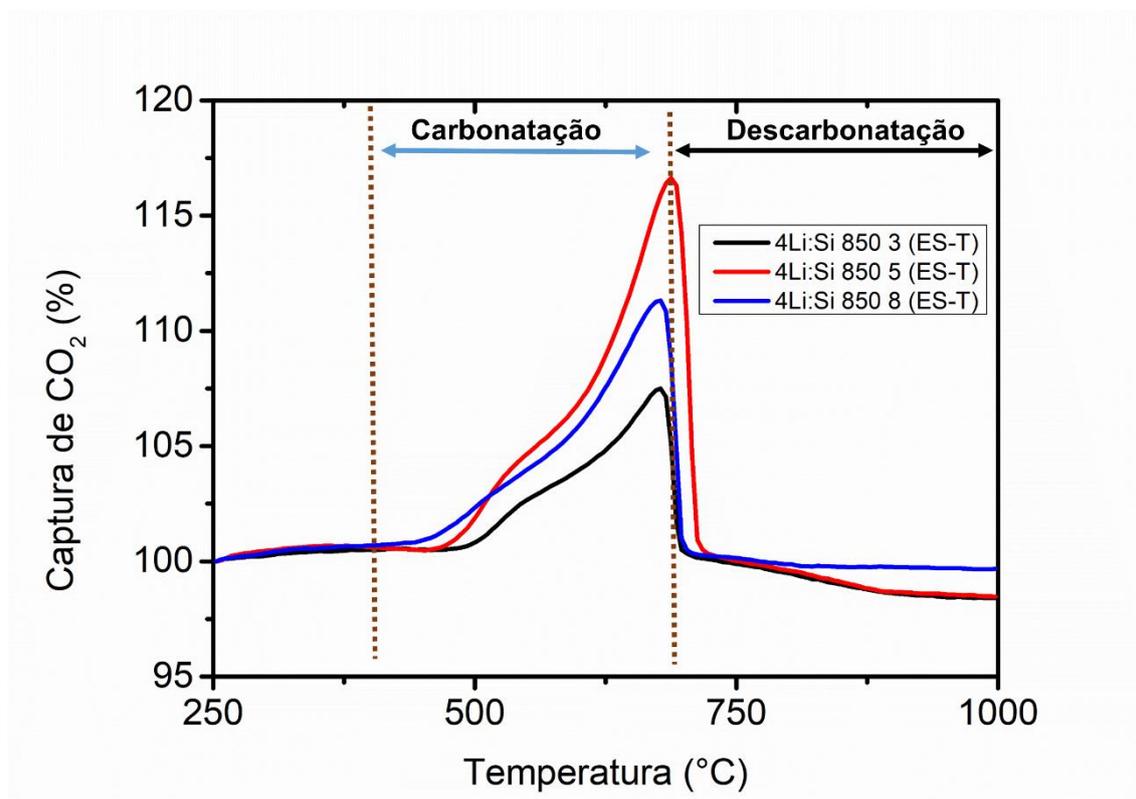


Figura 62 – Teste dinâmico de captura de CO₂ dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro arenoso triturado e modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação 3h, 5h e 8h.

Foi possível observar um aumento da capacidade de captura de CO₂ de 6,81% para o material 4 Li: Si 850 3 (ES-T) e de 16,11% para o material 4 Li: Si 850 5 (ES-T). Contudo, observou-se uma queda na capacidade de captura de CO₂ para o material 4 Li: Si 850 8 (ES-T) (10,54%). Essa tendência também foi observada para o silicato de lítio obtido a partir da vermiculita utilizando diferentes tempos de calcinação (5, 6 e 7h)(ZHANG et al., 2018b). De acordo com a literatura, longos tempos de calcinação podem provocar a sinterização do

material e, conseqüentemente, afeta o desempenho do mesmo na captura de CO_2 (IZQUIERDO et al., 2018b).

O tempo de calcinação também influenciou a temperatura máxima de carbonatação apresentado pelos materiais (**Figura 59**Figura 63), visto que houve um aumento de 10°C na temperatura de carbonatação, e depois houve uma redução para 677°C , com o aumento do tempo de calcinação.

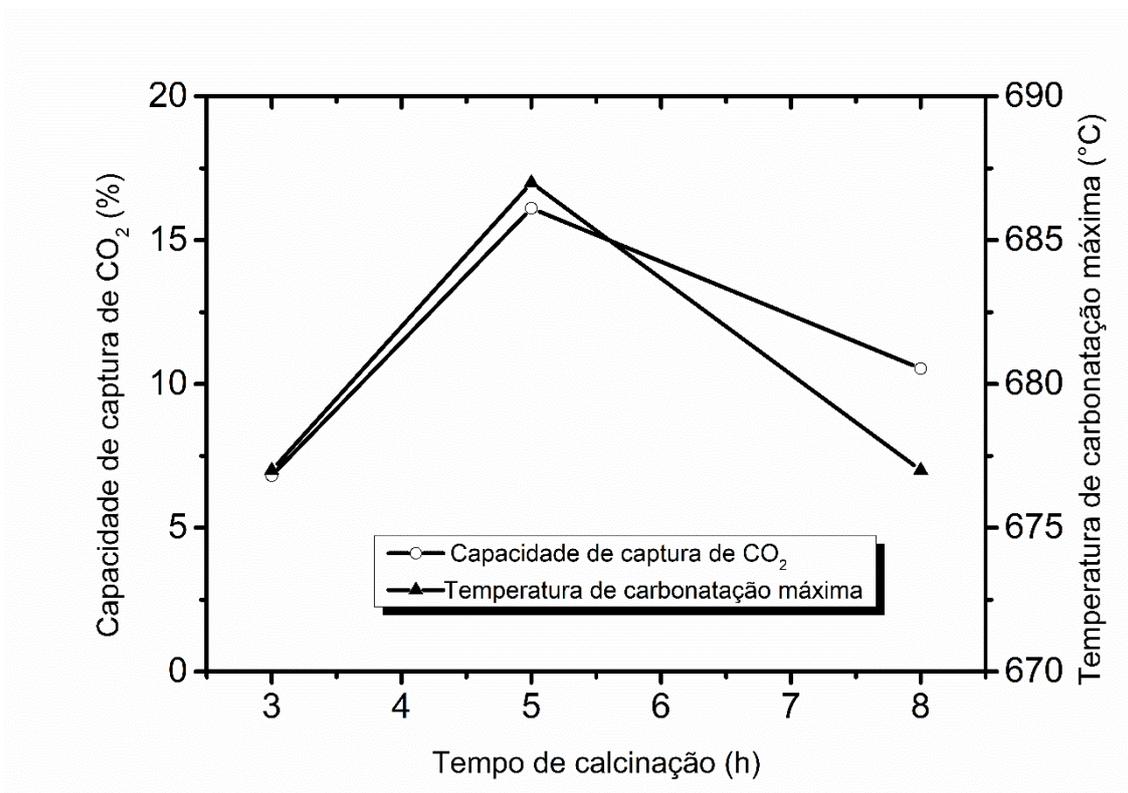


Figura 63 – O efeito do tempo de calcinação sobre a carbonatação de CO_2 e sobre a temperatura de carbonatação dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro arenoso triturado e modificado com lítio calcinado a 850°C em diferente tempo de calcinação 3h, 5h e 8h.

Para melhor entendimento, a Figura 64 mostra o resultado de captura de CO_2 dos diferentes materiais preparados.

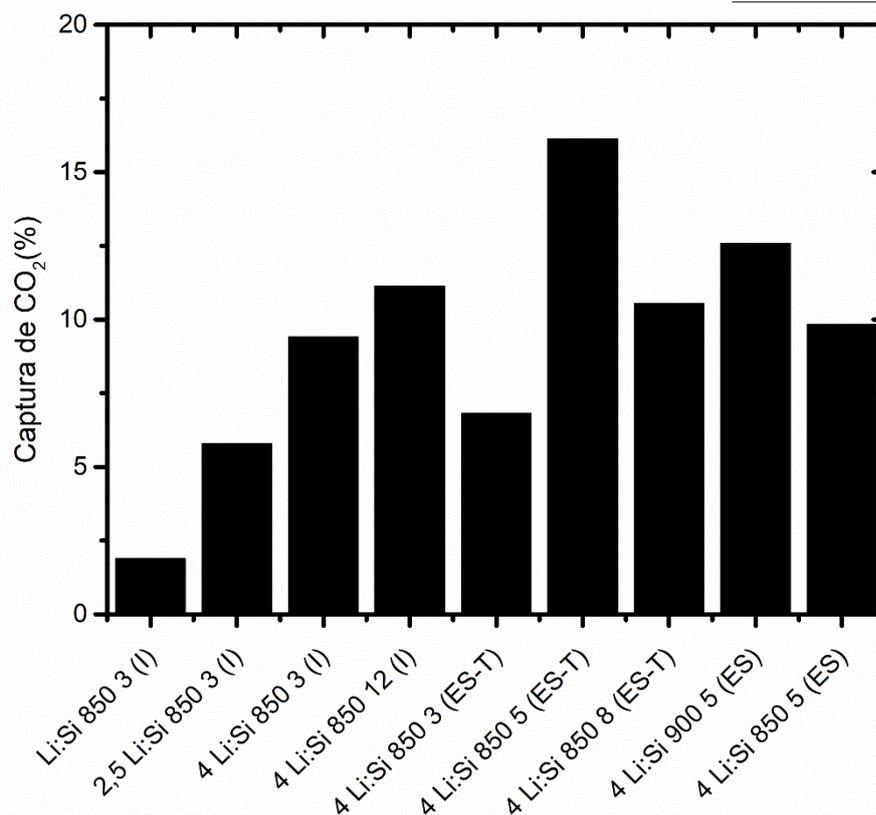


Figura 64 – Capacidade de captura de CO₂ pelo teste dinâmico dos materiais obtidos a partir do rejeito de mineração de ferro em diferentes condições de síntese.

Para os materiais Li: Si 850 3 (I), 2,5 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 3 (I) observou-se uma tendência de aumento na capacidade de captura de CO₂ com o aumento do teor de lítio, o que era esperada em razão das fases formadas nesses materiais. A razão molar de Li: Si é o fator chave para formação do silicato de lítio, que já esse composto é responsável pela captura de CO₂. Quando utilizada a razão molar de Li:Si de 4 foi possível observar a formação de picos de difração mais intenso de silicato de lítio e uma redução da fase de metassilicato de lítio, o que permitiu uma maior captura de CO₂ para o material 4 Li: Si 850 3 (I).

Comparando-se a capacidade de captura de CO₂ dos materiais 4 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 12 (I) observou uma tendência crescente de captura de CO₂. Isso pode ser justificado pelo difratograma desses materiais, que após longo tempo de calcinação observou-se a presença de picos mais intensos de silicato de lítio.

O material 4 Li: Si 850 3 (ES-T) apresentou uma capacidade de captura de CO₂ inferior ao material 4 Li: Si 850 3 (I), mesmo com a trituração do rejeito não favoreceu melhoria na captura de CO₂, provavelmente devido ao fato dos métodos de síntese utilizados serem diferentes. Essa diferença na capacidade de captura de CO₂ pode ser atribuída a presença de SiO₂ remanescente no material.

Os materiais preparados a partir da trituração do rejeito 4 Li: Si 850 3 (ES-T), 4 Li: Si 850 5 (ES-T) e 4 Li: Si 850 8 (ES-T) mostraram uma tendência de aumento na capacidade de captura de CO₂ com o aumento do tempo de calcinação de 3h para 5h, que coincide com o comportamento dos materiais 4 Li: Si 850 3 (I) e 4 Li: Si 850 12 (I). No entanto, quando se aumentou drasticamente o tempo de calcinação notou-se um decréscimo na capacidade de captura de CO₂ (4 Li: Si 850 8 (ES-T)), provavelmente devido a sinterização do material.

O material 4 Li: Si 850 5 (ES) apresentou uma capacidade de captura de CO₂ próxima ao material 4 Li: Si 850 3 (I), no entanto esse material necessitou de maior tempo de calcinação já que o método de síntese difere e ainda havia sílica remanescente do material. O material 4 Li: Si 900 5 (ES) apresentou uma capacidade de captura de CO₂ superior ao material 4 Li: Si 850 5 (ES). Esse aumento pode estar relacionado a redução do tamanho de cristalito desse material.

Entre os materiais testados, o material 4 Li: Si 850 5 (ES-T) apresentou melhor desempenho de captura de CO₂, em relação aos demais devido a trituração do material de partida, já que a trituração promove a redução do tamanho de cristalito. De acordo com o mencionado anteriormente, quanto menor for o tamanho de cristalito maior será a capacidade de captura de CO₂.

A Figura 65 mostra as capacidades de captura de CO₂ para o material 4 Li: Si 850 5 (ES) obtidas pelo teste dinâmico para o silicato de lítio oriundo do rejeito arenoso da mineração de ferro e que apresentou o melhor desempenho dentre as amostras obtidas, e para outros materiais baseados em silicato de lítio derivado de biomassa e de minerais.

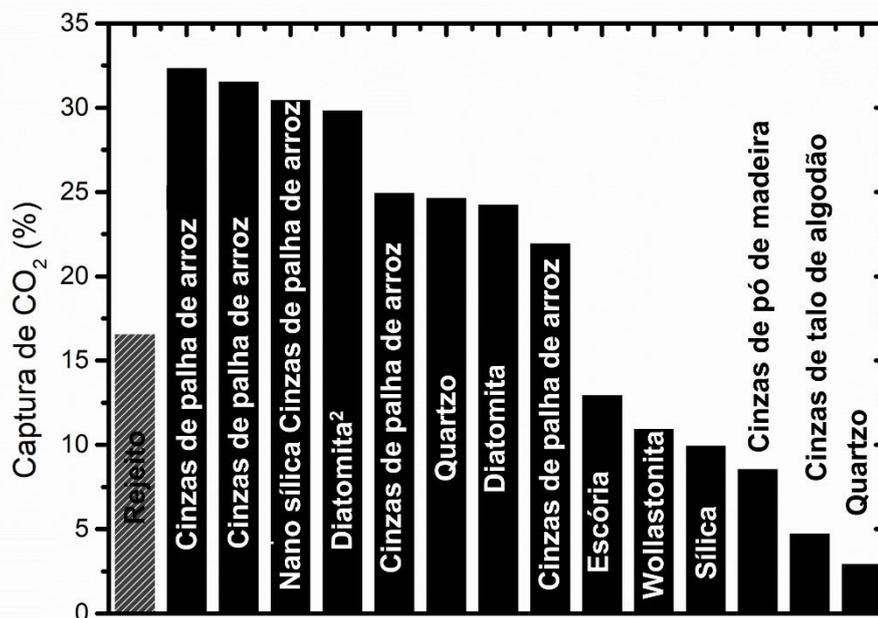


Figura 65 – Capacidade de captura de CO₂ pelo teste dinâmico do silicato de lítio derivado de diferentes materiais e comparada com o silicato de lítio obtido a partir do rejeito de mineração de ferro

Fonte: Wang et al. (2011); Shan et al. (2013b); Wang et al. (2014b); Wang et al. (2015); Yang et al. (2019); Alcántar-Vázquez; Ramírez-Zamora (2020)

É possível observar que a captura de CO₂ varia de acordo com o tipo de sílica utilizada na síntese de Li₄SiO₄. Alguns estudos apresentaram uma baixa capacidade de captura de CO₂ como no Li₄SiO₄ obtido do quartzo, das cinzas de talo de algodão e de pó de madeira (WANG et al., 2015); (YANG et al., 2019);

O Li₄SiO₄ obtido de resíduo agrícola de cinzas de casca de arroz, de palha de casca de arroz e dos minerais: diatomita e quartzo cristalino apresentaram maior capacidade de captura de CO₂ comparado ao silicato de lítio derivado do rejeito arenoso de mineração de ferro.

A elevada captura de CO₂ do silicato de lítio derivado de cinzas de casca de arroz pré – tratadas com água destilada deve-se a presença de potássio e sódio.

A diferença da captura de CO₂ entre o silicato de lítio de rejeito de mineração e de cinzas de casca de arroz, pode estar relacionada também ao

teor de sílica, já que as cinzas de casca de arroz sem e com pré-tratamento apresentaram 98,84% e 94,71% de SiO₂, respectivamente (WANG et al., 2011) enquanto o rejeito de mineração de ferro possui um teor de sílica de 84%. Além disso, a sílica proveniente do rejeito é uma sílica cristalina enquanto a sílica oriunda das cinzas de casca de arroz é amorfa. A sílica amorfa permite melhor interação com lítio e, conseqüentemente, a maior formação de silicato de lítio para capturar dióxido de carbono.

O silicato de lítio obtido da diatomita pelo método da reação de estado sólido e pelo método de impregnação apresentou maior captura de CO₂, comparada com o silicato de lítio derivado de rejeito arenoso de mineração de ferro (SHAN et al., 2013b). Acredita-se que este resultado pode ser atribuído a morfologia da diatomita (estrutura porosa) e à sílica na forma amorfa.

Teste isotérmico

A capacidade de captura de CO₂ do material 4 Li: Si 850 5 (ES) foi avaliada em diferentes temperaturas conforme a Figura 66.

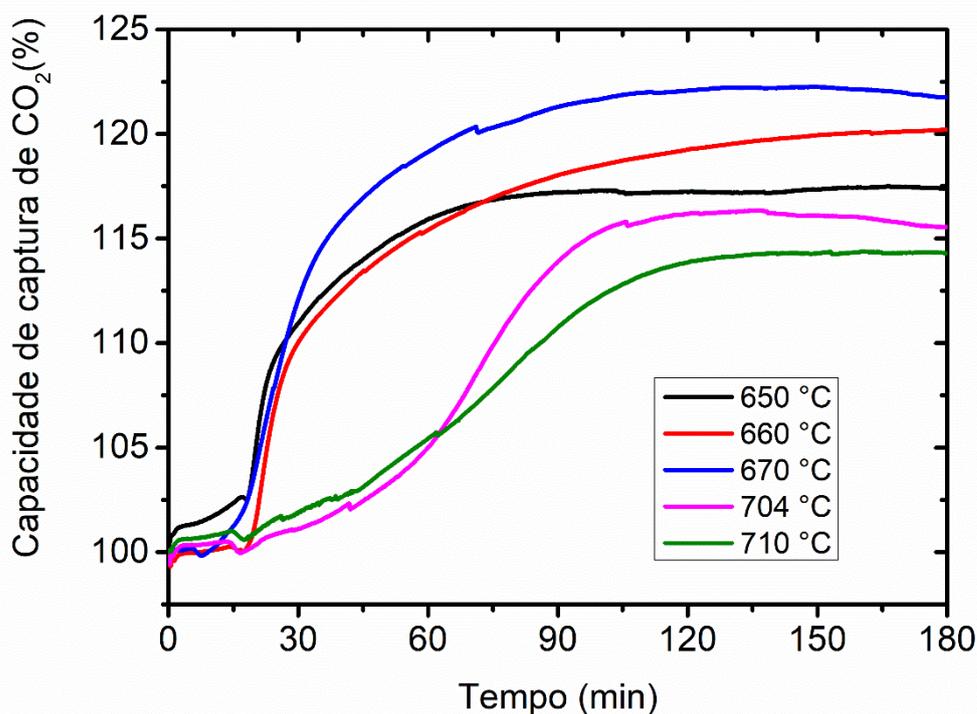


Figura 66 – Isotermas de capacidade de captura de CO₂ do Li₄SiO₄ a partir do rejeito de mineração de ferro em diferentes temperaturas.

O aumento da temperatura favoreceu o aumento na capacidade de captura de CO₂ de 17%, 20% para 22%, respectivamente 650, 660 e 670 °C. No entanto, quando aumentou a temperatura de 704°C para 710°C, houve uma redução na captura de CO₂ de 16% para 14%, respectivamente. Essa redução na capacidade de captura de CO₂, já era prevista devido a temperatura de 704°C corresponder a temperatura máxima para captura de CO₂ deste material. Após esta temperatura, o material formado começa a sofrer decomposição (descarbonatação). Dentre os materiais avaliados, observou que a temperatura de 680°C foi a temperatura que favoreceu a maior capacidade de captura de CO₂ do material 4 Li: Si 850 5 (ES-T) de 22%.

O material atingiu o equilíbrio em 103 min, 107 min, 118 min e 129 min para 650 °C, 670 °C, 704 °C e 710 °C, respectivamente, porém o equilíbrio não foi alcançado em 180 min à 660°C.

O comportamento das isotermas é similar ao obtido para o silicato de lítio produzido a partir de quartzo descrito por Wang et al. (2015). Os resultados de capacidade de captura de CO₂ para o silicato de lítio são similares neste trabalho e no trabalho de Wang et al. (2015).

Teste de estabilidade cíclica

O teste de estabilidade cíclica do material 4Li: Si 850 5 (ES-T) foi avaliada através de quatro ciclos de carbonatação e decarbonatação, conforme Figura 67. No primeiro ciclo, o material capturou 16% de CO₂. Após a regeneração, a captura de CO₂ se manteve constante, no entanto no terceiro ciclo reduziu para 15%. No quarto ciclo, houve uma redução de 2% em relação ao valor inicial. Essa pequena redução de captura de CO₂ ocorre devido a sinterização do material e decomposição do Li₄SiO₄.

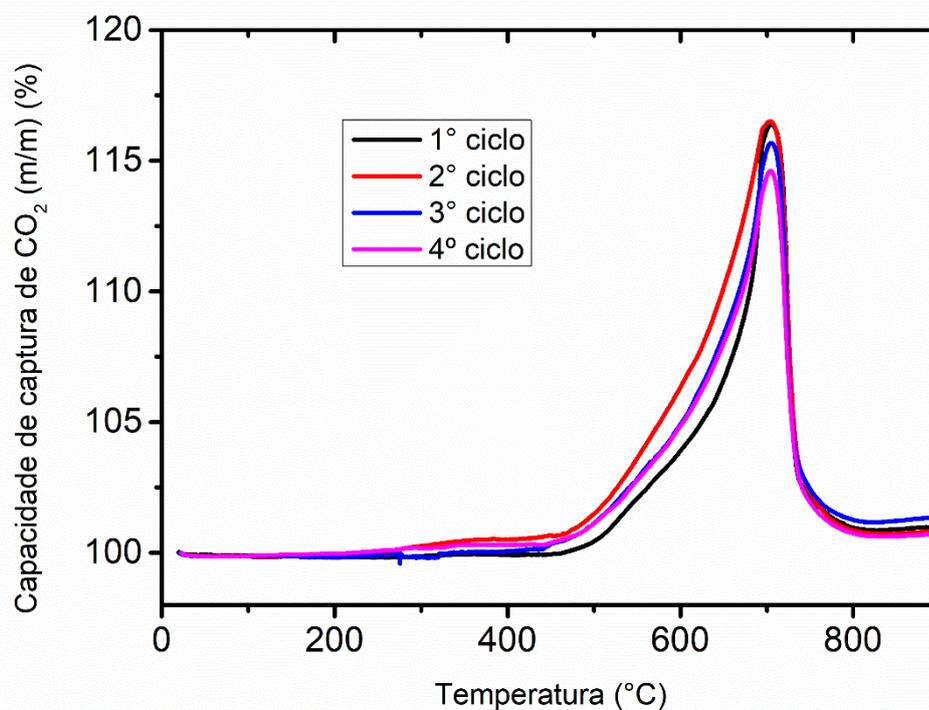


Figura 67 – Ciclos múltiplos de carbonatação e decarbonatação para silicato de lítio a partir do rejeito de mineração de ferro.

Portanto, o silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro apresentou uma boa estabilidade cíclica, assim como já relatado para o silicato de lítio obtido de outras fontes de sílica como a escória de alto forno (WANG et al., 2018).

A Figura 68 mostra o espectro Raman para o silicato de lítio antes e após a captura de CO₂. Após a captura de CO₂, o silicato de lítio reagiu com as moléculas de CO₂ formando metassilicato de lítio e carbonato de lítio.

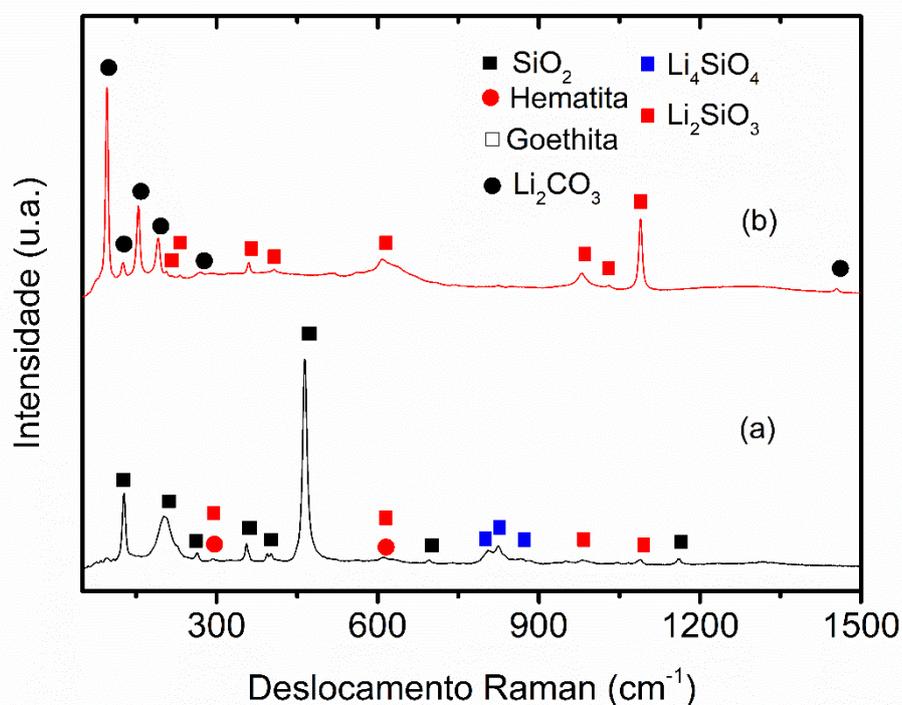


Figura 68 – Espectro Raman para o silicato de lítio obtido a partir da mineração de ferro antes (a) e (b) após a captura de CO₂.

As bandas em 95, 125, 154, 191, 267, e 1089 cm⁻¹ são características de carbonato de lítio (BROOKER; BATES, 1971; BROOKER; WANG, 1992). Outras bandas foram observadas em 205, 235, 294, 359, 403, 610, 980 e 1029 cm⁻¹ e correspondem ao metassilicato de lítio (RICHET; MYSEN; ANDRAULT, 1996). A banda em 980 cm⁻¹ é associada aos movimentos simétricos de alongamento

silício-oxigênio do metassilicato de lítio (HOYOS; FAROLDI; CORNAGLIA, 2019).

O espectro no infravermelho antes e após captura de CO₂ é mostrado na Figura 69. Notou-se a mudança no espectro do silicato após a captura de CO₂ em razão da reação entre o Li₄SiO₄ e CO₂, como observado anteriormente na espectroscopia Raman.

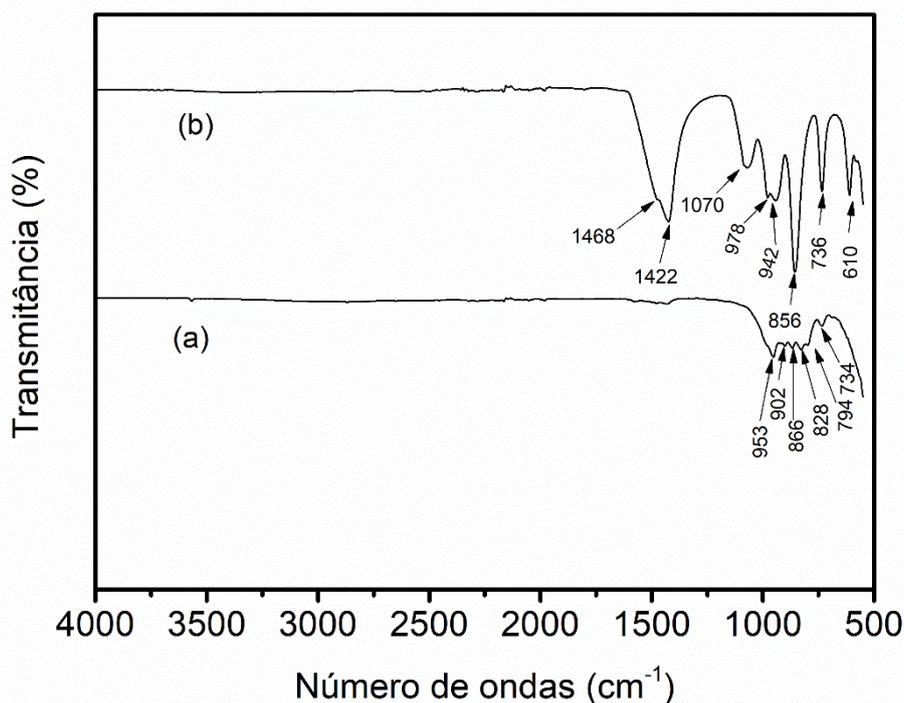


Figura 69 – Espectro no Infravermelho para o silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro antes (a) e b) após a captura de CO₂.

As bandas em 1476, 1422, 736 cm⁻¹ correspondem ao carbonato de lítio (BROOKER; WANG, 1992; LI et al., 2021; ORTIZ-LANDEROS et al., 2011). Outras bandas identificadas foram 1070, 980, 856, 736 e 610 cm⁻¹ correspondente ao metassilicato de lítio (HOYOS; FAROLDI; CORNAGLIA, 2021, 2019; LI et al., 2021).

5.4 ESTUDO DOS MODELOS CINÉTICOS ENVOLVENDO REDE NEURAL

Diante dos resultados foi realizado um estudo cinético dessas isothermas utilizando redes neurais para melhor entendimento dos mecanismos envolvidos. Os dados experimentais foram convertidos em grau de conversão, conforme a Figura 70.

Na Figura 66, observou-se um comportamento semelhante das isothermas de 650 a 670 °C com um comportamento desaceleratório. A partir de 704°C, a isoterma mudou seu comportamento apresentando um formato sigmóide, logo esta alteração indica uma mudança de cinética. Portanto, justifica que para temperaturas acima de 704°C, o material inicia o processo de descarbonatação.

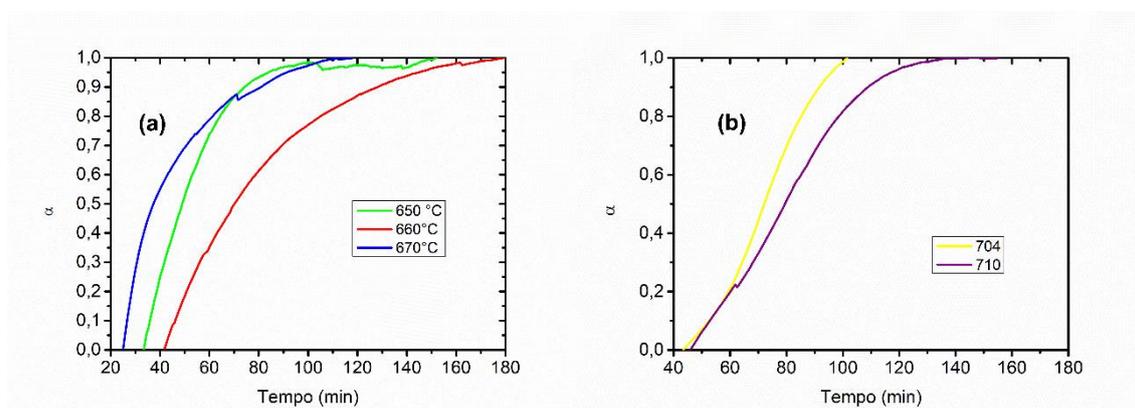


Figura 70 – Dados experimentais da fração de conversão referentes a diferentes temperaturas (a) 650°C (verde), 660°C (vermelho), 670°C (azul) e (b) 704°C (amarelo) e 710°C (roxo) da captura de CO₂ pelo silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro.

Para o ajuste cinético, primeiro são feitos os ajustes individuais dos modelos cinéticos. Em seguida, a rede neural MLP calcula a contribuição desses modelos para um melhor ajuste. A rede MLP tem como critério zerar as contribuições dos modelos que apresentam um erro residual elevado que podem interferir no seu cálculo de contribuição. A Figura 71 apresenta o ajuste da rede MLP para as isothermas estudadas.

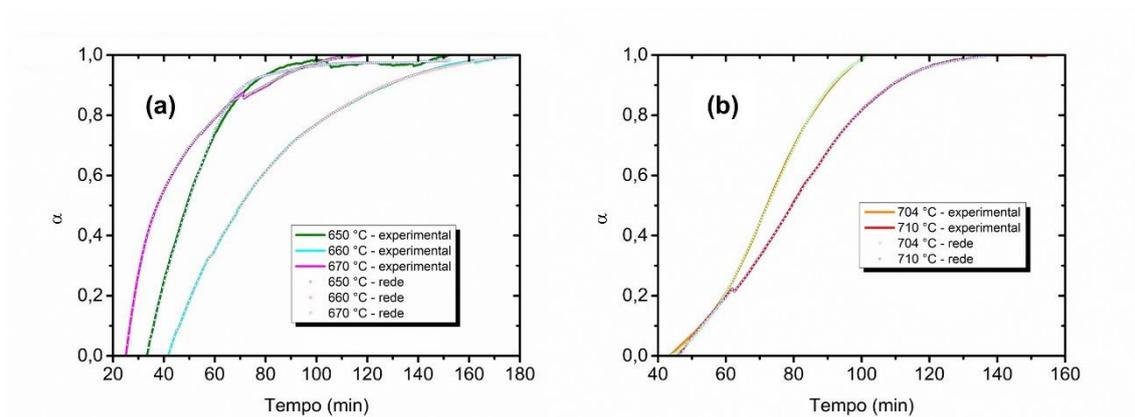


Figura 71 – Dados experimentais da fração de conversão referentes a diferentes temperaturas ajustado a rede MLP (a) 650°C (verde), 660°C (azul), 670°C (rosa) e (b) 704°C (laranja) e 710°C (vermelho) da captura de CO₂ pelo silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro.

A Figura 72 mostra os erros residuais dos modelos cinéticos.

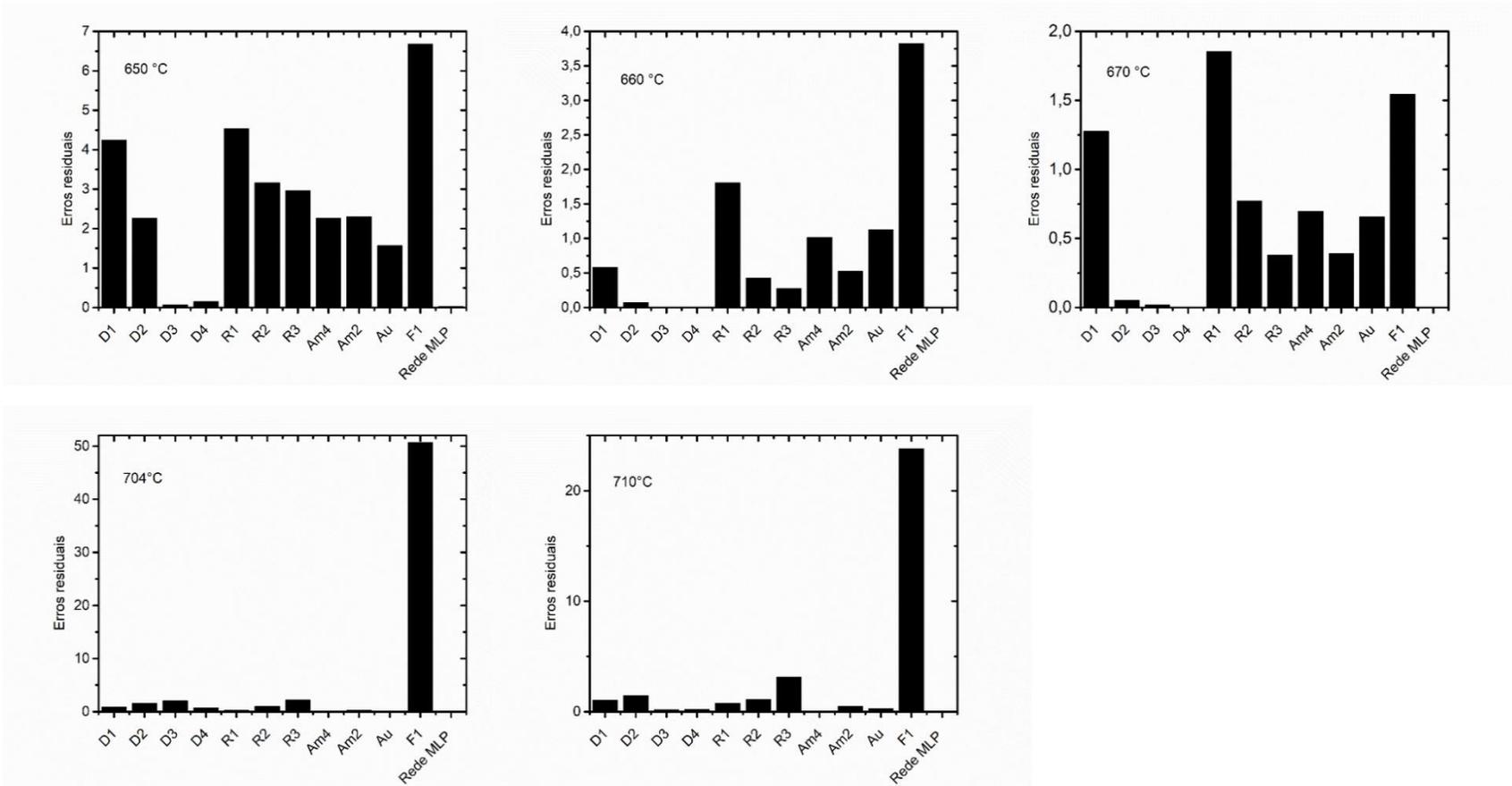


Figura 72 – Erros residuais dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Independente da temperatura, a rede MLP apresentou o menor erro residual comparado com os modelos individuais.

A Figura 73 mostra a contribuição de modelos para cada uma das curvas isotérmicas. Este resultado confirma a mudança de comportamento da cinética das temperaturas na faixa de carbonatação (azul) com as temperaturas na faixa de descarbonatação (amarelo).

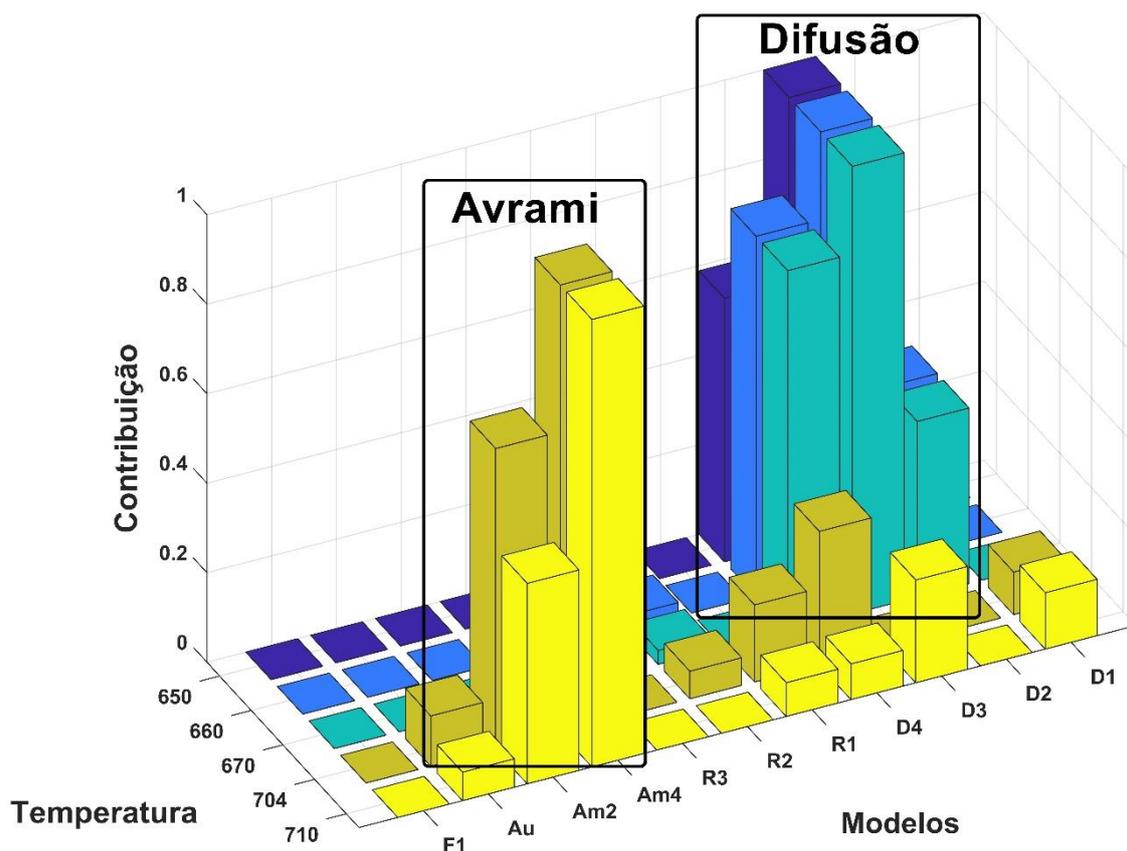


Figura 73 – Contribuição normalizada para os modelos de reação calculadas a partir da rede MLP em cada isoterma.

As isotermas de 650 a 670°C mostraram que os modelos de difusão D3 e D4 são os que mais contribuem para descrever a cinética de adsorção nestas temperaturas. Os dois modelos representam um processo de difusão tridimensional ocorrendo no material e pode estar relacionado com a difusão de entre o íon Li^+ e a molécula CO_2 .

Para as isotermas a 704 e 710°C, os modelos que mais contribuem para descrever o comportamento cinético são os modelos de Avrami-Erofeev que

consistem em modelos de nucleação. A diferença de mecanismo está associada com o material iniciar o processo de descarbonatação.

A energia de ativação foi obtida apenas para as isotermas referentes as temperaturas de 650 a 670°C (Figura 74).

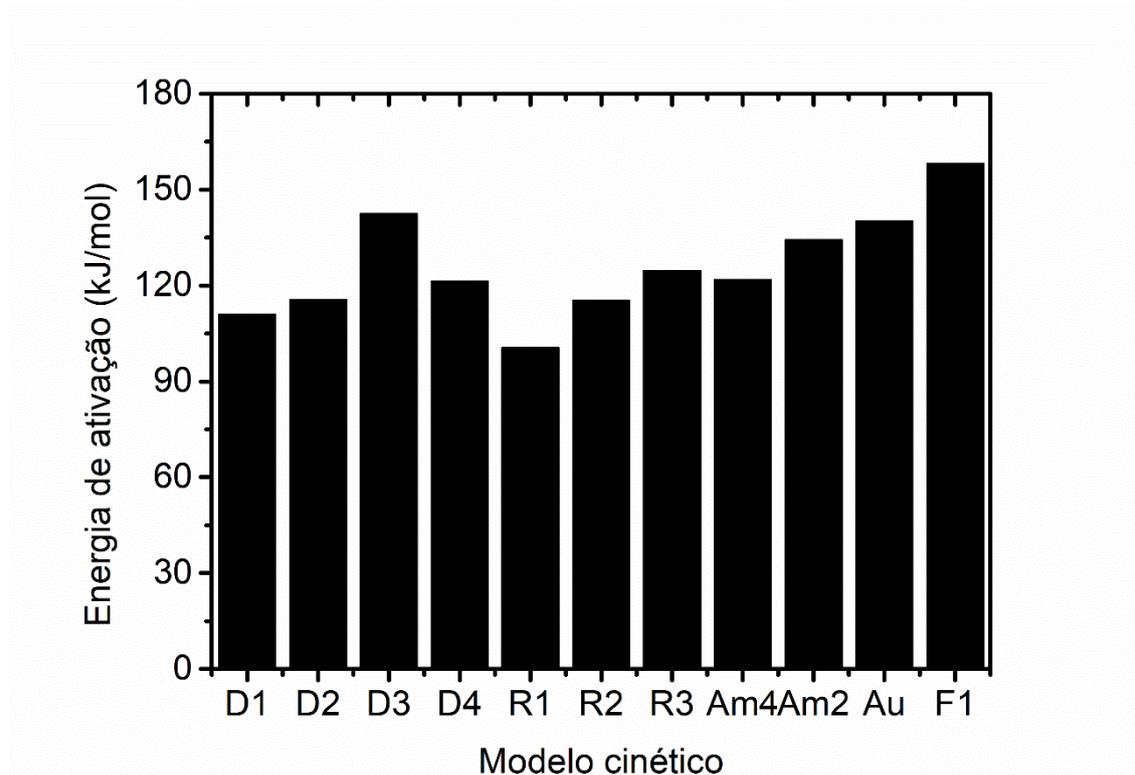


Figura 74 – Energia de ativação para os modelos cinéticos.

A energia de ativação da reação de carbonatação do silicato de lítio a partir do rejeito de mineração variou de 100 a 158 kJ/mol. Portanto, esta energia foi superior a energia de ativação para o processo de difusão pelo silicato de lítio a partir da vermiculita e do silicato puro foram de 50,18 e 63,67 kJ/mol, respectivamente (ZHANG et al., 2018b). Esse resultado foi próximo ao relatado na literatura para a reação do CO₂ com silicato de lítio, que apresentou uma energia de ativação de 139 kJ/mol 139 kJ/mol (QUDDUS; CHOWDHURY; DE LASA, 2015).

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, avaliou-se a aplicação do rejeito da mineração de ferro, o rejeito arenoso, como precursor de sílica para síntese de silicato de lítio, um material versátil e promissor para processos envolvendo captura e armazenamento de CO₂.

O rejeito da mineração de ferro apresentou sílica na forma de quartzo, óxido de ferro (hematita) e alumínio, e ainda apresentou uma morfologia complexa e com tamanhos de partículas não uniforme. O silicato de lítio foi obtido do rejeito da mineração de ferro usando-se os métodos de impregnação e reação do estado sólido.

Foi observado que as variáveis tempo e temperatura de calcinação, a razão molar de Li: Si, a trituração do rejeito e o método de síntese influenciaram na formação do silicato de lítio.

O silicato de lítio foi obtido com êxito quando se utilizou uma razão molar de Li: Si = 4:1, independentemente do método de síntese, no entanto, também foi detectada a presença de metassilicato de lítio no produto obtido. O método de reação de estado sólido é o método simples e mais prático, no qual se evita uma perda de material significativo durante o processo de síntese.

O aumento do tempo de calcinação favoreceu a formação do silicato de lítio e contribuiu para aumentar o tamanho do cristalito. Para o silicato de lítio obtido pelo método do estado sólido utilizando uma razão molar Li: Si de 4 e com tempo de calcinação de 5 h, e o aumento da temperatura de calcinação de 850°C para 900°C houve um aumento da captura de CO₂. A trituração foi a variável mais influente na captura de CO₂ em virtude na melhoria no desempenho do material.

O silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro apresentou uma excelente atividade para captura de CO₂, principalmente após a trituração do rejeito de mineração de ferro. No teste dinâmico, o silicato de lítio obtido do rejeito arenoso de mineração triturado pelo método de reação do estado sólido calcinado a 850°C durante 5h obteve uma capacidade de captura de CO₂ de 16 % m/m. Já no teste isotérmico, o silicato de lítio alcançou 22% de capacidade de captura de CO₂ em 100 min. Além disso, o silicato de lítio a partir do rejeito de

mineração apresentou uma excelente estabilidade cíclica com uma redução de apenas 2% do primeiro ciclo para quarto ciclo.

Os modelos de difusão, especialmente a difusão tridimensional, descrevem a cinética de captura de CO₂ pelo silicato de lítio a partir do rejeito da mineração de ferro nas isotermas referentes as temperaturas de 650 a 680 °C, e podem estar relacionados com a difusão. Já para temperaturas de 704 a 710°C, os modelos que mais contribuem para descrever a cinética de captura do CO₂ pelo silicato de lítio são os modelos de Avrami-Erofeev, que consistem em modelos de nucleação.

A energia de ativação da reação de carbonatação do silicato de lítio a partir do rejeito de mineração de ferro foi de 100 a 158 kJ/mol.

A utilização do rejeito de mineração de ferro como precursor para a obtenção de silicato de lítio é uma alternativa de agregar valor a esse subproduto da mineração de ferro, além de contribuir para a redução do passivo ambiental.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a melhoria da capacidade de captura de CO₂ pelo silicato de lítio obtido a partir do rejeito da mineração de ferro sugere os seguintes estudos futuros:

- Realizar a trituração de rejeito da mineração de ferro por meio de moinho de bola;
- Aumentar a razão molar de Li: Si;
- Realizar a síntese do lítio a partir de outras rotas de síntese;
- Utilizar uma fonte de lítio que seja rejeito.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, S.; NSIAH, C. Reducing carbon dioxide emissions; Does renewable energy matter? **Science of the Total Environment**, v. 693, p. 133288, 2019.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Principais Substâncias Metálicas**. 1. ed. Brasília: ANM, 2018.

AHMED, R., LIU G., YOUSAF, B, ABBAS, Q., ULLAH, H. UBAID-ALI, M. Recent advances in carbon-based renewable adsorbent for selective carbon dioxide capture and separation-A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, p. 118409, 2020.

AL-TABBAKH, A. A.; KARATEPE, N.; AL-ZUBAIDI, A. B.; BENCHAAABANE, A.; MAHMOOD, N. B. Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel material for rechargeable battery by X-ray diffraction peak-broadening analysis. **International Journal of Energy Research**, v. 43, n. 5, p. 1903–1911, 2019.

ALCÁNTAR-VÁZQUEZ, B.; HERRERA, P. R. D.; GONZÁLEZ, A. B.; DUAN, Y.; PFEIFFER, H. Analysis of the CO₂-H₂O chemisorption in lithium silicates at low temperatures (30–80 °C). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 27, p. 6884–6892, 2015.

ALCÁNTAR-VÁZQUEZ, B. C.; RAMÍREZ-ZAMORA, R. M. Lithium silicates synthesized from iron and steel slags as high temperature CO₂ adsorbent materials. **Adsorption**, v. 26, p. 687–699, 2020.

ALMEIDA, C. A.; OLIVEIRA, A. F.; PACHECO, A. A.; LOPES, R. P.; NEVES, A. A.; QUEIROZ, M. E. L. R. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. **Chemosphere**, v. 209, p. 411–420, 2018.

ALMEIDA, V. O.; SCHNEIDER, I. A. H. Production of a ferric chloride coagulant by leaching an iron ore tailing. **Minerals Engineering**, v. 156, p. 106511, 2020.

AMORIM, S. M.; DOMENICO, M. D.; DANTAS, T. L.P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F.P.M. Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 388–396, 2016.

ARAÚJO, C. B. **Contribuição ao estudo do comportamento de barragens de rejeito de mineração de ferro**. 2009. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

AUGUSTO, T. D. M.; CHAGAS, P.; SANGIORGE, D. L.; MAC LEOD, T. C. O.; OLIVEIRA, L. C.A.; CASTRO, C. S. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 6545–6553, 2018.

BA, J.; ZENG, R.; YAN, X.; LI, R.; WU, W.; LI, F.; XIANG, X.; MENG, D.; TANG, T. Long-term helium bubble evolution in sequential He⁺ and H⁺ irradiated Li₄SiO₄. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 32310–32317, 2021.

- BAI, S.; TIAN, G.; GONG, L.; TANG, Q.; MENG, J.; DUAN, X.; LIANG, J. Mesoporous manganese silicate composite adsorbents synthesized from high-silicon iron ore tailing. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 159, p. 543–554, 2020.
- BEDI, A.; SINGH, B. R.; DESHMUKH, S. L. K.; ADHOLEYA, A.; BARROW, C. J. An *Aspergillus aculeatus* strain was capable of producing agriculturally useful nanoparticles via bioremediation of iron ore tailings. **Journal of Environmental Management**, v. 215, p. 100–107, 2018.
- BEN-MANSOUR, R.; HABIB, M. A.; BAMIDELE, O. E.; BASHA, M.; QASEM, N. A.A.; PEEDIKAKKAL, A.; LAOUI, T.; ALI, M. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225–255, 2016.
- BERGER, H.; BRADACZEK, H.; HILDEBRANDT, G. **Lattice-parameter determination of quartz by means of the Ω -Scan Method**. Proceedings of the Annual IEEE International Frequency Control Symposium. **Anais...New Orleans: IEEE**, 2002
- BHATTA, S.; LAKSHMINARAYANA K.G, SEETHARAMU, S.; OLIVERA, S. Lithium ceramics for high temperature CO₂ capture : a review. **The Journal of CPRI**, v. 10, p. 395–408, 2015.
- BRETADO, M. E.; VELDERRAIN, V. G.; GUTIÉRREZ, D. L.; COLLINS-MARTÍNEZ, V.; ORTIZ, A. L. A new synthesis route to Li₄SiO₄ as CO₂ catalytic/sorbent. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 863–867, 2005.
- BRODA, M.; MANOVIC, V.; ANTHONY, E. J.; MÜLLER, C. R. Effect of pelletization and addition of steam on the cyclic performance of carbon-templated, CaO-based CO₂ sorbents. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 9, p. 5322–5328, 2014.
- BROOKER, M. H.; BATES, J. B. Raman and infrared spectral studies of anhydrous Li₂CO₃ and Na₂CO₃. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 11, p. 4775–4787, 1971.
- BROOKER, M. H.; WANG, J. Raman and infrared studies of lithium and cesium carbonates. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 48, n. 7, p. 999–1008, 1992.
- CARELLA, E.; HERNANDEZ, M. T. High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis. **Ceramics International**, v. 40, p. 9499–9508, 2014.
- CARMIGNANO, O. R.; VIEIRA, S. S.; TEIXEIRA, A. P. C.; LAMEIRAS, F. S.; BRANDÃO, P. R. G.; LAGO, ROCHEL M. Iron ore tailings: characterization and applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 10, p. 1895–1911, 2021.
- CARMO, F. F.; KAMINO, L. H. Y.; JUNIOR, R. T.; CAMPOS, I. C.; CARMO, F. F.; SILVINO, G.; CASTRO, K. J. S. X.; MAURO, M. L.; RODRIGUES, N. U. A.; MIRANDA, M. P. S.; PINTO, C. E. F. Fundão tailings dam failures: the

environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 145–151, 2017.

CARVALHO, P. S. L.; SILVA, M. M.; ROCIO, M. A. R.; MOSZKOWICZ, J. Minério de ferro. **Bndes Setorial**, v. 39, p. 197–234, 2014.

CHOUDHARY, A.; SAHU, B. S.; MAZUMDER, R.; BHATTACHARYYA, S.; CHAUDHURI, P. Synthesis and sintering of Li_4SiO_4 powder from rice husk ash by solution combustion method and its comparison with solid state method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 590, p. 440–445, 2014.

CRUZ, D.; BULBULIAN, S.; LIMA, E.; PFEIFFER, H. Kinetic analysis of the thermal stability of lithium silicates (Li_4SiO_4 and Li_2SiO_3). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 909–916, 2006.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956. v. 53

DAPIAGGI, M.; PAGLIARI, L.; PAVESE, A.; SCIASCIA, L.; MERLI, M.; FRANCESCON, F. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 16, p. 4547–4555, 2015.

DAS, S.; HENDRY, M. J. Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. **Chemical Geology**, v. 290, n. 3–4, p. 101–108, 2011.

DAS, S. K.; KUMAR, S.; RAMACHANDRARAO, P. Exploitation of iron ore tailing for the development of ceramic tiles. **Waste Management**, v. 20, n. 8, p. 725–729, 2000.

DAUCE, P. D.; CASTRO, G. B.; LIMA, M.M. F.; LIMA, R. M. F. Characterisation and magnetic concentration of an iron ore tailings. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 1, p. 1052–1059, 2019.

DE FREITAS, V. A. A.; BREDER, S. M.; SILVAS, F. P. C.; ROUSE, P. R.; OLIVEIRA, L. C. A. Use of iron ore tailing from tailing dam as catalyst in a fenton-like process for methylene blue oxidation in continuous flow mode. **Chemosphere**, v. 219, p. 328–334, 2019.

DO CARMO E SILVA DEFÁVERI, K. ; SANTOS, L. F.; CARVALHO, J. M. F.; PEIXOTO, R. A. F.; BRIGOLINI, G. J. Iron ore tailing-based geopolymer containing glass wool residue: A study of mechanical and microstructural properties. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 375–385, 2019.

DONG, G.; TIAN, G.; GONG, L.; TANG, Q.; LI, M.; MENG, J.; LIANG, J. Mesoporous zinc silicate composites derived from iron ore tailings for highly efficient dye removal: Structure and morphology evolution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 305, n. April, p. 110352, 2020.

DUAN, P.; YAN, C.; ZHOU, W.; REN, D. Development of fly ash and iron ore

tailing based porous geopolymer for removal of Cu(II) from wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 12, p. 13507–13518, 2016.

ERMOLOVICH, E. A.; ERMOLOVICH, O. V. Effects of mechanical activation on the structural changes and microstructural characteristics of the components of ferruginous quartzite beneficiation tailings. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 26, n. 6, p. 1043–1049, 2016.

FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can Raman spectroscopy be used to differentiate them? **Vibrational Spectroscopy**, v. 45, n. 2, p. 117–121, 2007.

FERREIRA, B. D. D., ARAUJO, N. R. S.; LIGORIO, R. F.; PUJATTI, F. J. P.; YOSHIDA, M. I.; SEBASTIAO, R. C. O. Comparative kinetic study of automotive polyurethane degradation in non-isothermal and isothermal conditions using artificial neural network. **Thermochimica Acta**, v. 666, p. 116–123, 2018a.

FERREIRA, B. D. L.; ARAÚJO, N. R. S.; LIGÓRIO, R. F.; PUJATTI, F. J. P.; MUSSEL, W. N.; YOSHIDA, M. I.; SEBASTIÃO, R. C. O. Kinetic thermal decomposition studies of thalidomide under non-isothermal and isothermal conditions. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 134, n. 1, p. 773–782, out. 2018b.

FERREIRA, L. L. MEDEIROS, F. S.; ARAUJO, B. C.R.; GOMES, M. S.; ROCCO, M. L. M.; SEBASTIÃO, R. C.O.; CALADO, H. D.R. Kinetic study of MWCNT and MWCNT@P3HT hybrid thermal decomposition under isothermal and non-isothermal conditions using the artificial neural network and isoconversional methods. **Thermochimica Acta**, v. 676, p. 145–154, 2019.

FIGUEIREDO, M. D. **Synthesis of carbon nanotubes by CVD using tailing-based Fe-Mo catalysts and application in adsorption of atrazine**. 2019. 98f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

FIGUEIREDO, R. A. M.; BRANDÃO, P. R.G.; SOUTSOS, M.; HENRIQUES, A. B.; FOURIE, A.; MAZZINGHY, D. B. Producing sodium silicate powder from iron ore tailings for use as an activator in one-part geopolymer binders. **Materials Letters**, v. 288, p. 129333, 2021.

FONTES, W. C.; MENDES, J. C.; SILVA, S. N.; PEIXOTO, R. A. F. Mortars for laying and coating produced with iron ore tailings from tailing dams. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 988–995, 2016.

FONTES, W. C.; CARVALHO, J. M. F.; ANDRADE, L. C.R.; SEGADÃES, A. M.; PEIXOTO, R. A.F. Assessment of the use potential of iron ore tailings in the manufacture of ceramic tiles: From tailings-dams to “brown porcelain”. **Construction and Building Materials**, v. 206, p. 111–121, 2019.

GALVÃO, J. L. B.; GALVÃO, J. L.; ANDRADE, H. D.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 412–422, 2018.

GRASSO, M. L.; ARNEODO LAROCLETTE, P.; GENNARI, F. C. CO₂ capture properties of Li₄SiO₄ after aging in air at room temperature. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 38, p. 232–240, 2020.

GUERREIRO, G. G.; ANDRADE, F. V. DE; FREITAS, M. R. DE. Carbon nanostructures based-adsorbent obtained from iron ore tailings. **Ceramics International**, 2020.

HAN, Y. LONG; ZHENG, Z.; YIN, C. H.; LI, P. F.; ZHANG, H.; HU, Y. M. Catalytic oxidation of formaldehyde on iron ore tailing. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 66, p. 217–221, 2016.

HOYOS, L. A. S.; FAROLDI, B. M.; CORNAGLIA, L. M. K-doping effect in the kinetics of CO₂ capture at high temperature over lithium silicates obtained from rice husks: In situ/operando techniques. **Ceramics International**, v. 47, p. 1558–1570, 2021.

HOYOS, L. S.; FAROLDI, B.; CORNAGLIA, L. Reactivity of rice husk-derived lithium silicates followed by in situ Raman spectroscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 778, p. 699–711, 2018.

HU, Y.; LIU, W.; YANG, Y.; TONG, X.; CHEN, Q.; ZHOU, Z. Synthesis of highly efficient, structurally improved Li₄SiO₄ sorbents for high-temperature CO₂ capture. **Ceramics International**, v. 44, n. 14, p. 16668–16677, 2018.

HU, Y.; LIU, W.; YANG, Y.; QU, M.; LI, H. CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 604–625, 2019.

HUSSIN, F.; AROUA, M. K. Recent trends in the development of adsorption technologies for carbon dioxide capture: A brief literature and patent reviews (2014–2018). **Journal of Cleaner Production**, v. 253, p. 119707, 2020.

IBRAM. **Mineração expande faturamento e recolhe quase R\$ 50 bi em tributos e encargos**. Disponível em:

<<http://portaldaminerao.com.br/ibram/mineracao-expande-faturamento-e-recolhe-quase-r-50-bi-em-tributos-e-encargos/>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

IPT. **Rejeitos de mineração**. Disponível em:

<http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=1043>. Acesso em: 26 maio. 2020.

IZIDORO, J. C.; KIM, M. C.; BELLELLI, V. F.; PANE, M. C.; BOTELHO JUNIOR, A. B.; ESPINOSA, D. C.R.; TENÓRIO, J. A.S. Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. **Journal of Sustainable Mining**, v. 18, n. 4, p. 277–286, 2019.

IZQUIERDO, M. T.; GASQUET, V.; SANSOM, E.; OJEDA, M.; GARCIA, S.; MAROTO-VALER, M. M. Lithium-based sorbents for high temperature CO₂ capture: Effect of precursor materials and synthesis method. **Fuel**, v. 230, p. 45–51, 2018a.

- IZQUIERDO, M. T.; TURAN, A.; GARCÍA, S.; MAROTO-VALER, M. M. Optimization of Li_4SiO_4 synthesis conditions by a solid state method for maximum CO_2 capture at high temperature. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 7, p. 3249–3257, 2018b.
- JU, Y.; OH, H. T.; LEE, C. H. Sensitivity analysis of CO_2 capture process in cyclic fluidized-bed with regeneration of solid sorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122291, 2020.
- KATO, M.; YOSHIKAWA, S.; NAKAGAWA, K. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, n. 6, p. 485–487, 2002.
- KHAWAM, A.; FLANAGAN, D. R. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 35, p. 17315–17328, 2006.
- KIM, H.; JANG, H. D.; CHOI, M. Facile synthesis of macroporous Li_4SiO_4 with remarkably enhanced CO_2 adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 132–137, 2015.
- KORAKE, P. V.; GAIKWAD, A. G. Capture of carbon dioxide over porous solid adsorbents lithium silicate, lithium aluminate and magnesium aluminate at pre-combustion temperatures. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 5, n. 2, p. 215–226, 2011.
- KUMAR, R.; MANDRE, N. R. Characterization and beneficiation of iron ore tailings by selective flocculation. **Transactions of the Indian Institute of Metals**, v. 69, n. 7, p. 1459–1466, 2016.
- KWON, Y. M.; CHAE, H. J.; CHO, M. S.; PARK, Y. K.; SEO, H. M.; LEE, S. C.; KIM, J. C. Effect of a Li_2SiO_3 phase in lithium silicate-based sorbents for CO_2 capture at high temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 104–110, 2019.
- LEE, S. C.; KIM, M. J.; KWON, Y. M.; CHAE, H. J.; CHO, M. S.; PARK, Y. K.; SEO, H. M. KIM, J. C. Novel regenerable solid sorbents based on lithium orthosilicate for carbon dioxide capture at high temperatures. **Separation and Purification Technology**, v. 214, p. 120–127, 2019.
- LI, F.; WANG, Y.; LIU, K.; WU, Y.; AI, J.; ZHANG, J. Preparation of Li_4SiO_4 -based adsorbents with coal slag for high temperature cyclic CO_2 capture. **Fuel**, v. 310, n. August 2021, 2021.
- LI, H.; QU, M.; HU, Y. High-temperature CO_2 capture by Li_4SiO_4 adsorbents: Effects of pyroigneous acid (PA) modification and existence of CO_2 at desorption stage. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 106186, 2020.
- LIU, W.; SONG, L.; XU, C.; ROHANI, S.; CHEN, M.; LIANG, B.; LI, C. Combined synthesis of Li_4SiO_4 sorbent with high CO_2 uptake in the indirect carbonation of blast furnace slag process. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 71–80, 2019.

- LU, C.; YANG, H.; WANG, J.; TAN, Q.; FU, L. Utilization of iron tailings to prepare high-surface area mesoporous silica materials. **Science of the Total Environment**, v. 736, p. 139483, 2020.
- MARTA-ALMEIDA, M.; MENDES, R.; AMORIM, F. N.; CIRANO, M.; DIAS, J. M. Fundão dam collapse: oceanic dispersion of River Doce after the greatest Brazilian environmental accident. **Marine Pollution Bulletin**, v. 112, n. 1–2, p. 359–364, 2016.
- MARTINS, P. F. F. **Obtenção de sílica de elevada pureza a partir do rejeito de flotação de um minério itabirítico**. 2016. 128f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2016.
- MELO, V. A. R. DE; LAMEIRAS, F. S.; TOLENTINO, E. Conversion of sandy tailing from banded iron formation exploitation into glass-ceramic materials. **Materials Research**, v. 15, n. 1, p. 15–20, dez. 2011.
- MOHAMMED, S.; MOHAMMED, H. Characterization of magnetite and hematite using Infrared Spectroscopy. **Journal of Engineering Sciences & Information Technology**, v. 2, n. 1, p. 38–44, 2018.
- MONDRAG-GUTIÉRREZ, G.; CRUZ, D.; PFEIFFER, H.; BULBULIAN, S. Low temperature synthesis of Li_2SiO_3 : effect on its morphological and textural properties. **Research Letters in Materials Science**, v. 2008, p. 1–4, 2008.
- MUKHERJEE, A.; OKOLIE, J.A.; ABDELRASOUL, A.; NIU, C.; DALAI, A. K. Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 83, p. 46–63, 2019.
- NAMBO, A.; HE, J.; NGUYEN, T. Q.; ATLA, V.; DRUFFEL, T.; SUNKARA, M. Ultrafast carbon dioxide sorption kinetics using lithium silicate nanowires. **Nano Letters**, v. 17, n. 6, p. 3327–3333, 2017.
- NG, W. L. Thermal decomposition in the solid state. **Australian Journal of Chemistry**, v. 28, n. 6, p. 1169–1178, 1975.
- NIU, M.; LI, X.; OUYANG, J.; YANG, H. Lithium orthosilicate with halloysite as silicon source for high temperature CO_2 capture. **RSC Advances**, v. 6, n. 50, p. 44106–44112, 2016.
- NKWAJU, R. Y.; DJOBO, J. N.Y.; NOUPING, J. N.F.; HUISKEN, P. W.M.; DEUTOU, J. G.N.; COURARD, L. Iron-rich laterite-bagasse fibers based geopolymer composite: Mechanical, durability and insulating properties. **Applied Clay Science**, v. 183, n. April, p. 105333, 2019.
- NOAA. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- NODA, K.; NAKAZAWA, T.; ISHII, Y.; FUKAI, K.; MATSUI, H.; VOLLATH, D. Radiation damage in lithium orthosilicate. **Materials Transactions**, v. 34, n. 11, p. 1150-1154, 1993.
- OLAJIRE, A. A. CO_2 capture and separation technologies for end-of-pipe

applications - A review. **Energy**, v. 35, n. 6, p. 2610–2628, 2010.

OLIVARES-MARÍN, M.; DRAGE, T. C.; MAROTO-VALER, M. M. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO₂ capture at high temperatures. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 4, p. 623–629, 2010.

OLIVEIRA, S. J. DE. **Avaliação de briquetes de misturas de finos de minérios de ferro e rejeito de mineração para uso em altos-fornos**. 2019. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias dos Materiais), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

ORTIZ-LANDEROS, J.; MARTÍNEZ-DLCRUZ, L.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; PFEIFFER, H. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate (Li₄SiO₄). **Thermochimica Acta**, v. 515, n. 1–2, p. 73–78, 2011.

PAN, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, T.; HARE, D. O; WANG, Q. Fabrication of lithium silicates as highly efficient high-temperature CO₂ sorbents from SBA-15 precursor. **American Chemical Society**, v. 56, p. 7821–7834, 2017.

PFEIFFER, H.; BOSCH, P.; BULBULIAN, S. Synthesis of lithium silicates. **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, n. 3, p. 309–317, 1998.

PRATES, C. D.; BALLOTIN, F. C.; LIMBORÇO, H.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M.; TEIXEIRA, A. P. C. Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification. **Applied Catalysis A: General**, v. 600, p. 117624, 2020.

PUCCINI, M.; HARADA, T.; STEFANELLI, E.; VITOLO, S.; HATTON, A. T. Sol-gel synthesis of Li₄SiO₄ nanoparticles for CO₂ capture at high temperature. v. 57, p. 1147–1152, 2017.

PUIATTI, G. A.; ELERATE, E. M.; CARVALHO, J. P.; LUCIANO, V. A.; TEIXEIRA, A. P. C.; LOPES, R. P.; MATOS, A. T. Reuse of iron ore tailings as an efficient adsorbent to remove dyes from aqueous solution. **Environmental Technology**, v. 0, n. 0, p. 1–11, 2021.

QUDDUS, M. R.; CHOWDHURY, M. B. I.; DE LASA, H. I. Non-isothermal kinetic study of CO₂ sorption and desorption using a fluidizable Li₄SiO₄. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 347–356, 2015.

RAHMAN, F. A.; AZIZ, M. M. A.; SAIDUR, R.; BAKAR, W. A. W. A.; HAININ, M. R.; PUTRAJAYA, R.; HASSAN, N. A. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 71, p. 112–126, 2017.

RAO, G. J.; MAZUMDER, R.; BHATTACHARYYA, S.; CHAUDHURI, P. Synthesis, CO₂ absorption property and densification of Li₄SiO₄ powder by glycine-nitrate solution combustion method and its comparison with solid state method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 461–471, 2017.

REZENDE, V. A. **Estudo do comportamento de barragem de rejeito**

arenosos alteado por montante. 2013. 153 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013.

RICHET, P.; MYSEN, B. O.; ANDRAULT, D. Melting and premelting of silicates: Raman spectroscopy and X-ray diffraction of Li_2SiO_3 and Na_2SiO_3 . **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 23, n. 3, p. 157–172, 1996.

RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, R.; PFEIFFER, H. Thermokinetic analysis of the CO_2 chemisorption on Li_4SiO_4 by using different gas flow rates and particle sizes. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 13, p. 4535–4541, 2010.

ROMERO-IBARRA, I. C.; ORTIZ-LANDEROS, J.; PFEIFFER, H. Microstructural and CO_2 chemisorption analyses of Li_4SiO_4 : Effect of surface modification by the ball milling process. **Thermochemica Acta**, v. 567, p. 118–124, 2013.

SAI BHARGAVA REDDY, M.; PONNAMMA, D.; SADASIVUNI, K. K.; KUMAR, B.; ABDULLAH, A. M. Carbon dioxide adsorption based on porous materials. **RSC Advances**, v. 11, n. 21, p. 12658–12681, 2021.

SAKHER, E.; LOUDJANI, N.; BENCHIHEUB, M.; BOUOUDINA, M. Influence of milling time on structural and microstructural parameters of $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ prepared by mechanical alloying using Rietveld analysis. **Journal of Nanomaterials**, v. 2018, p. 1–11, 2018.

SAKTHIVEL, R.; JAYASANKAR, K.; DAS, S. K.; DAS, B.; MISHRA, B. K. Effect of planetary ball milling on phase transformation of a silica-rich iron ore. **Powder Technology**, v. 208, n. 3, p. 747–751, 2011.

SAMARCO. **Sobre o rompimento da barragem de Fundão**. Disponível em: <<https://www.samarco.com/rompimento-da-barragem-de-fundao/>>. Acesso em: 18 jul. 2020.

SAMARCO. **Aproveitamento-de-rejeitos**. Disponível em: <<https://www.samarco.com/aproveitamento-de-rejeitos/>>. Acesso em: 25 mar. 2020.

SANNA, A.; THOMPSON, S.; WHITTY, K. J.; MAROTO-VALER, M. M. Fly ash derived lithium silicate for in-situ pre-combustion CO_2 capture. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2401–2404, 2017.

SANNA, A.; RAMLI, I.; MAROTO-VALER, M. M. Development of sodium / lithium / fly ash sorbents for high temperature post-combustion CO_2 capture. **Applied Energy**, v. 156, p. 197–206, 2015.

SANTOS, A. R.; MENEZES, D. B.; ELLENA, J.; ANDRADE, M. B. Application of raman spectroscopy in the characterization of minerals belonging to a geocollection. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019.

SATO, R. K.; MCMILLAN, P. F. An infrared and Raman study of the isotopic species of α -quartz. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 13, p. 3494–3498, 1987.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S. High-temperature and low

concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, n. 4, p. 741–748, 2011.

SHAN, S.; JIA, Q.; JIANG, L.; WANG, Y. Effect of different silicon sources on CO₂ absorption properties of Li₄SiO₄ at high temperature. **Advanced Materials Research**, v. 213, p. 515–518, 2011.

SHAN, S.; JIA, Q.; JIANG, L.; LI, Q. Novel Li₄SiO₄ -based sorbents from diatomite for high temperature CO₂ capture. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 5437–5441, 2013a.

SHAN, S.; LI, S.; JIA, Q.; JIANG, L.; WANG, Y.; PENG, J. Impregnation precipitation preparation and kinetic analysis of Li₄SiO₄-based sorbents with fast CO₂ adsorption rate. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 21, p. 6941–6945, 2013b.

SHAN, S. Y.; JIA, Q. M.; JIANG, L. H.; LI, Q. C.; WANG, Y. M.; PENG, J. H.; Preparation and kinetic analysis of Li₄SiO₄ sorbents with different silicon sources for high temperature CO₂ capture. **Chinese Science Bulletin**, v. 57, n. 19, p. 2475–2479, 2012.

SILVA, K.; FILIPPOV, L. O.; PIÇARRA, A.; FLILIPPOVA, I. V.; LIMA, N.; SKLIAR, A.; FAUSTINO, L.; FILHO, L. L. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. **Minerals Engineering**, v. 170, n. August 2020, p. 107004, 2021.

SILVA, R. C. F.; ARDISSON, J. D.; COTTA, A. A. C.; ARAUJO, M. H.; TEIXEIRA, A. P. C. Use of iron mining tailings from dams for carbon nanotubes synthesis in fluidized bed for 17 α -ethinylestradiol removal. **Environmental Pollution**, v. 260, 2020.

STEFANELLI, E.; PUCCINI, M.; VITOLO, S.; SEGGIANI, M. CO₂ sorption kinetic study and modeling on doped-Li₄SiO₄ under different temperatures and CO₂ partial pressures. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122307, 2020.

SUBHA, P. V.; NAIR, B. N.; HAREESH, P.; MOHAMED, A. P.; YAMAGUCHI, T.; WARRIER, K. G.K.; HAREESH, U. S. Enhanced CO₂ absorption kinetics in lithium silicate platelets synthesized by a sol-gel approach. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 32, p. 12792–12798, 2014.

SUBHA, P. V.; NAIR, B. N.; MOHAMED, A. P.; ANILKUMAR, G. M.; WARRIER, K. G.K.; YAMAGUCHI, T.; HAREESH, U. S. Morphologically and compositionally tuned lithium silicate nanorods as high-performance carbon dioxide sorbents. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 43, p. 16928–16935, 2016.

SUBHA, P. V.; NAIR, B. N.; VISAKH, V.; SREERENJINI, C. R.; MOHAMED, A. P.; WARRIER, K. G.K.; YAMAGUCHI, T.; HAREESH, U. S. Germanium-incorporated lithium silicate composites as highly efficient low-temperature sorbents for CO₂ capture. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 17, p. 7913–7921, 2018.

SUN, Y. K.; LEE, K. H.; MOON, S. I.; OH, I. H. Effect of crystallinity on the electrochemical behaviour of spinel $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathode materials. **Solid State Ionics**, v. 112, n. 3–4, p. 237–243, 1998.

TAKASU, H.; FUNAYAMA, S.; UCHIYAMA, N.; HOSHINO, H.; TAMURA, Y.; KATO, Y. Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the shrinking core model. **Ceramics International**, v. 44, n. 10, p. 11835–11839, 2018.

TAN, Y.; NOOKUEA, W.; LI, H.; THORIN, E.; YAN, J. Property impacts on Carbon Capture and Storage (CCS) processes: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 204–222, 2016.

TANG, T.; ZHANG, Z.; MENG, J.; LUO, D. Synthesis and characterization of lithium silicate powders. **Fusion Engineering and Design**, v. 84, p. 2124–2130, 2009.

THEO, W. L.; LIM, J. S.; HASHIM, H.; MUSTAFFA, A. A.; HO, W. S. Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage. **Applied Energy**, v. 183, p. 1633–1663, 2016.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THOMPSON, F.; OLIVEIRA, B. C.; CORDEIRO, M. C.; MASI, B. P.; RANGEL, T. P.; PAZ, P.; FREITAS, T.; LOPES, G.; SILVA, B. S.; CABRAL, A. S.; SOARES, M.; LACERDA, D.; VERGILIO, C. S.; LOPES-FERREIRA, M.; LIMA, C.; THOMPSON, C.; REZENDE, C. E. Severe impacts of the Brumadinho dam failure (Minas Gerais, Brazil) on the water quality of the Paraopeba River. **Science of the Total Environment**, v. 705, p. 135914, 2020.

TIWARI, D.; GOEL, C.; BHUNIA, H.; BAJPAI, P. K. Dynamic CO_2 capture by carbon adsorbents: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 181, p. 107–122, 2017.

TÖBELMANN, D.; WENDLER, T. The impact of environmental innovation on carbon dioxide emissions. **Journal of Cleaner Production**, v. 244, p. 118787, 2020.

UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111–123, 2013.

VALEZI, D. F.; PICCINATO, M. T.; SARVEZUK, P. W.C.; IVASHITA, F. F.; PAESANO, A.; VARALDA, J.; MOSCA, D. H.; URBANO, A.; GUEDES, C. L.B.; DI MAURO, E. Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) magnetic transition by ESR, Magnetometry and Mössbauer. **Materials Chemistry and Physics**, v. 173, p. 179–185, 2016.

VENEGAS, M.; FREGOSO-ISRAEL, E.; ESCAMILLA, R.; PFEIFFER, H.; Kinetic and reaction mechanism of CO_2 sorption on Li_4SiO_4 : Study of the

particle size effect. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 8, p. 2407–2412, 2007.

VENEZIA, A. M.; LA PAROLA, V.; LONGO, A.; MARTORANA, A. Effect of alkali ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 161, n. 2, p. 373–378, 2001.

VIEIRA, S. S. PAZ, G. M.; TEIXEIRA, A. P. C.; MOURA, E. M.; CARMIGNAN, O. R.; SEBASTIÃO, R. C.O.; LAGO, ROCHEL M. Solid state reaction of serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ with Li^+ to produce Li_4SiO_4/MgO composites for the efficient capture of CO_2 . **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4189–4195, 2018.

VIEIRA, S. S.; PAZ, G. M.; ARAUJO, B. C.R.; LAGO, R. M.; SEBASTIÃO, R. C.O. Use of neural network to analyze the kinetics of CO_2 absorption in Li_4SiO_4/MgO composites from TG experimental data. **Thermochimica Acta**, v. 689, n. April, p. 178628, 2020.

VYAZOVKIN, S.; BURNHAM, A. K.; CRIADO, J. M.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; POPESCU, C.; SBIRRAZZUOLI, N. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, jun. 2011.

VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics in Solids. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 48, n. 1, p. 125–149, 1997.

WANG, H.; ZHANG, J.; WANG, G.; WANG, Q.; SONG, T. High-temperature capture of CO_2 by Li_4SiO_4 prepared with blast furnace slag and kinetic analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 133, n. 2, p. 981–989, 2018.

WANG, J.; HUANG, L.; YANG, R.; ZHANG, Z.; WU, J.; GAO, Y.; WANG, Q.; O'HARE, D.; ZHONG, Z.; Recent advances in solid sorbents for CO_2 capture and new development trends. **Energy & Environmental science**, v. 11, n. 2, p. 1–46, 2014a.

WANG, K.; GUO, X.; ZHAO, P.; WANG, F.; ZHENG, C.; High temperature capture of CO_2 on lithium-based sorbents from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1–2, p. 301–307, 2011.

WANG, K.; ZHAO, P.; GUO, X.; LI, Y.; HAN, D.; CHAO, Y. Enhancement of reactivity in Li_4SiO_4 -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature CO_2 capture. **Energy Conversion and Management**, v. 81, p. 447–454, 2014b.

WANG, K.; ZHANG, G.; ZHAO, P.; WANG, J. Effects of calcination temperature on the structure and CO_2 sorption properties of Li_4SiO_4 sorbents from rice husk ash. International Conference on Mechatronics, Electronic, Industrial and Control Engineering. **Anais...**Shenyang: Atlantis Press, 2014c.

WANG, K.; ZHAO, P.; GUO, X.; HAN, D.; CHAO, Y. High temperature capture of CO_2 on Li_4SiO_4 -based sorbents from biomass ashes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 34, n. 2, p. 526–532, 2015.

- WANG, K.; ZHOU, Z.; ZHAO, P.; YIN, Z.; SU, Z.; SUN, J. Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li_4SiO_4 -based CO_2 sorbents at low CO_2 concentrations. **Applied Energy**, v. 204, p. 403–412, 2017a.
- WANG, X.; QIN, M.; FANG, F.; JIA, B.; WU, H.; QU, X.; VOLINSKY, A. A. Effect of glycine on one-step solution combustion synthesis of magnetite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 719, p. 288–295, 2017b.
- WATANABE, M.; INOI, J.; KIM, SUN W.; KANEKO, T.; TODA, A.; SATO, M.; UEMATSU, K.; TODA, K.; KOIDE, J.; TODA, M.; KAWAKAMI, E. Synthesis of Li_2SiO_3 using novel water-assisted solid state reaction method. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 125, n. 6, p. 472–475, 2017.
- WU, X.; WEN, Z.; XU, X.; WANG, X.; LIN, J. Synthesis and characterization of Li_4SiO_4 nano-powders by a water-based sol-gel process. **Journal of Nuclear Materials**, v. 392, n. 3, p. 471–475, 2009.
- WU, X.; WEN, Z.; XU, X.; LIU, Y. Fabrication of Li_4SiO_4 pebbles by a sol-gel technique. **Fusion Engineering and Design**, v. 85, n. 2, p. 222–226, 2010.
- XU, H.; CHENG, W.; JIN, X.; WANG, G.; LU, H.; WANG, H.; CHEN, D.; FAN, B.; HOU, T.; ZHANG, R. Effect of the particle size of quartz powder on the synthesis and CO_2 absorption properties of Li_4SiO_4 at high temperature. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 5, p. 1886–1891, 2013.
- YAN, X.; LI, Y.; MA, X.; ZHAO, J.; WANG, Z. Performance of Li_4SiO_4 material for CO_2 capture: A review. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 4, p. 1–22, 2019.
- YANASE, I.; SATO, K.; KOBAYASHI, H.; DOE, T.; NAKA, T. CO_2 absorption property of Li_4SiO_4 in the presence of water vapor at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 81–90, 2018.
- YANG, G.; DENG, Y.; WANG, J. Non-hydrothermal synthesis and characterization of MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7401–7406, 2014.
- YANG, X.; LIU, W.; SUN, J.; HU, Y.; WANG, W.; CHEN, H.; ZHANG, Y.; LI, X.; XU, M. Preparation of novel Li_4SiO_4 sorbents with superior performance at low CO_2 concentration. **ChemSusChem**, v. 9, n. 13, p. 1607–1613, 2016.
- YANG, Y.; LIU, W.; HU, Y.; SUN, J.; TONG, X.; LI, Q.; ZHOU, Z. Novel low cost Li_4SiO_4 -based sorbent with naturally occurring wollastonite as Si-source for cyclic CO_2 capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 328–337, 2019.
- YANG, Y.; YAO, S.; LIU, W.; HU, Y.; LI, Q.; LI, Z.; ZHOU, S.; ZHOU, Z. Novel synthesis of tailored Li_4SiO_4 -based microspheres for ultrafast CO_2 adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 213, n. September 2020, p. 106675, 2021.
- YAO, G.; WANG, Q.; SU, Y.; WANG, J.; QIU, J.; LYU, X. Mechanical activation as an innovative approach for the preparation of pozzolan from iron ore tailings. **Minerals Engineering**, v. 145, p. 106068, 2020.

YOUNG, G.; YANG, M. Preparation and characterization of Portland cement clinker from iron ore tailings. **Construction and Building Materials**, v. 197, p. 152–156, 2019.

YU, C. H.; HUANG, C. H.; TAN, C. S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, n. 5, p. 745–769, 2012.

ZHANG, Q.; DAYING, H.; YANG, L.; QIAN, Y.; ZIBIN, Z. Analysis of CO₂ Sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li₄SiO₄. **AIChE Journal**, v. 61, n. 3, p. 857–866, 2013.

ZHANG, Q.; PENG, D.; ZHANG, S.; YE, Q.; WU, Y.; NI, Y. Behaviors and kinetic models analysis of Li₄SiO₄ under various CO₂ partial pressures. **AIChE Journal**, v. 61, n. 3, p. 2153–2164, 2017.

ZHANG, Q.; LIANG, X.; PENG, D.; ZHU, X. Development of a fly ash derived Li₄SiO₄-based sorbent for CO₂ capture at high temperatures. **Thermochemica Acta**, v. 669, p. 80–87, 2018a.

ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; YU, F.; LOUIS, B.; WANG, Q. Scalable synthesis of the lithium silicate-based high-temperature CO₂ sorbent from inexpensive raw material vermiculite. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 562–573, 2018b.

ZHANG, Y.; GAO, Y.; PFEIFFER, H.; LOUIS, B.; SUN, L.; O'HARE, D.; WANG, Q. Recent advances in lithium containing ceramic based sorbents for high-temperature CO₂ capture. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 14, p. 7962–8005, 2019a.

ZHANG, Y.; GAO, Y.; LOUIS, B.; WANG, Q.; LIN, W. Fabrication of lithium silicates from zeolite for CO₂ capture at high temperatures. **Journal of Energy Chemistry**, v. 33, p. 81–89, 2019b.

ZHAO, M.; FAN, H.; YAN, F.; SONG, Y.; HE, X.; MEMON, M. Z.; BHATIA, S. K.; JI, G. Kinetic analysis for cyclic CO₂ capture using lithium orthosilicate sorbents derived from different silicon precursors. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 27, p. 9038–9050, 2018.

ZHAO, R.; LIU, L.; ZHAO, L.; DENG, S.; LI, S.; ZHANG, Y. A comprehensive performance evaluation of temperature swing adsorption for post-combustion carbon dioxide capture. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109285, 2019.

ZHAO, S.; FAN, J.; SUN, W. Utilization of iron ore tailings as fine aggregate in ultra-high performance concrete. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 540–548, 2014.

ZHENG, J.; GAO, Z.; HE, H.; YANG, S.; SUN, C. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, v. 150, p. 40–48, 2016.

ZHOU, S.; KING, G.; SCANLON, D. O.; SOUGRATI, M. T.; MELOT, B. C. Low temperature preparation and electrochemical properties of LiFeSi₂O₆. **Journal**

of The Electrochemical Society, v. 161, n. 10, p. A1642–A1647, 2014.

ZUBBRI, N. A.; MOHAMED, A. R.; MOHAMMADI, M. Parametric study and effect of calcination and carbonation conditions on the CO₂ capture performance of lithium orthosilicate sorbent. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 3, p. 631–641, 2018.

ZUCCHERATTE, A. C. V.; FREIRE, C. B.; LAMEIRAS, F. S. Synthetic gravel for concrete obtained from sandy iron ore tailing and recycled polyethylthephtalate. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 859–865, 2017.