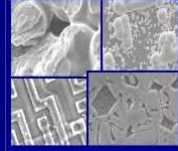




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

CARBONATAÇÃO DE BASALTO PARA ARMAZENAMENTO DE CARBONO

PATRICIA CARNEIRO DA SILVA

Químico Tecnológico

Licenciada em Química

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

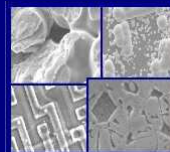
Agosto de 2009.



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

CARBONATAÇÃO DE BASALTO PARA ARMAZENAMENTO DE CARBONO

PATRICIA CARNEIRO DA SILVA

Químico Tecnológico

Licenciada em Química

Orientador: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft

Co-Orientador: Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer

Dissertação realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Agosto de 2009.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jeane Estela de Lima Dullius
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jorge Alberto Villwock
Instituto do Meio Ambiente
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

“Mesmo as noites totalmente sem estrelas podem anunciar a aurora de uma grande realização”. Martin Luther King

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meus pais que são as pessoas mais maravilhosas do mundo, ao meu marido Carlos Henrique e meus amigos. Agradeço a Deus todos os dias por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem e darem suporte para mais esta jornada em minha vida.

Ao meu marido, Carlos Henrique, por seu apoio e compreensão.

A minha amiga Lisandra pelo apoio e pelas ótimas dicas.

À Sandra Einloft pelo apoio e por ser minha orientadora.

Ao Pof.Dr. Vilwok, pelo material e direcionamento.

À Natasha pelas análises e ajuda no trabalho.

À Claudia pela confecção do mapa e pelo material.

Aos colegas do PGETEMA, em especial minha grande amiga Marta, pelo apoio.

Agradeço ao PGETEMA pela oportunidade de realizar o Mestrado.

À Capes pela bolsa, sem ela não seria possível realizar este trabalho.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Justificativa	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Captura de CO₂.....	23
3.1.1. Tecnologias de Pós- combustão	24
3.1.2. Tecnologias de Pré- combustão	25
3.1.3. Tecnologias de Combustão com Oxigênio	25
3.2. Transporte de CO₂.....	25
3.3. Armazenamento de CO₂.....	26

3.3.1. Armazenamento Oceânico.....	26
3.3.2. Armazenamento Geológico.....	27
3.3.3. Carbonatação.....	27
3.3.3.1. Carbonatação Mineral.....	28
3.3.3.2. Carbonatação Direta.....	29
3.3.3.3 Carbonatação Indireta.....	31
3.3.3.4 Carbonatação de Resíduos Alcalinos.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. Reagentes	34
4.2. Amostra.....	35
4.2.1 Preparação da amostra.....	35
4.2.2 Tamanho de partícula.....	36
4.3. Caracterização da amostra.....	37
4.3.1. Análise de ICP.....	37
4.3.2. Absorção atômica.....	37
4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura e EDS.....	38
4.4. Procedimento Experimental.....	39
4.4.1. Mapeamento.....	41
4.4.2. Carbonatação Indireta.....	39
4.4.3. Carbonatação Direta.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1. Mapeamento.....	51

5.2.Tamanho de partícula.....	42
5.3. Análise por ICP.....	43
5.4. Análises por Absorção Atômica.....	44
5.4.1. Absorção Atômica da Carbonatação Indireta.....	44
5.6. Mev e EDS.....	45
5.6.1. MEV e EDS da amostra.....	45
5.6.2. MEV- EDS da amostra após Carbonatação Indireta.....	47
5.6.3. MEV- EDS da amostra após Carbonatação direta.....	47
6. CONCLUSÕES.....	53
7. TRABALHOS FUTUROS.....	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Evolução da concentração de CO ₂ (KETZER M.J-2006).....	19
Figura 1.2. Triangulo de estabilização de Solow e Pacala (VOORMEIJ A. Danae; 2003).....	20
Figura 1.3 Tecnologias propostas para redução das emissões de CO ₂ (VOORMEIJ A. Danae; 2003).....	21
Figura 3.1 Comportamento do CO ₂ frente à escala de pH (O'CONNOR-2004).....	29
Figura 3.2 Esquema do fluxo de material e etapas da carbonatação mineral (IPCC -2005).	30
Figura 3.3 Planta de carbonatação de <i>basalto in situ</i> na Islândia(JUERG et al-2009).....	31
Figura 3.4 Esquema de carbonatação proposto por Stolaroff et al 2005.....	33
Figura 4.1Jazida de basalto da Pedreira Incopel localizada em Estância Velha RS.....	36
Figura 4.2 Moinho de Bolas.....	37
Figura 4.3 Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras	38
Figura 4.4 Esquema do sistema empregado para as etapas de lixiviação e carbonatação do basalto	40
Figura 4.5.Volume de NaOH gasto para ajuste de pH.....	41
Figura 4.6. Sistema empregado para carbonatação direta.....	42
Figura 5.1 0 Mapa da região de basalto no Brasil e fontes emissoras de CO ₂ (Fonte Carbmap).	45
Figura 5.2 MEV da amostra de basalto e as áreas onde foram realizado EDS.....	49
Figura 5.3. EDS da área A na amostra da Figura 5.2.....	50

Figura 5.4. EDS da área B na amostra da Figura 5.2.....	50
Figura 5.5. MEV da amostra após carbonatação indireta.....	51
Figura 5.6. EDS da região delimitada na Fig. 5.5.....	52
Figura 5.7. MEV da superfície da amostra após carbonatação indireta.....	52
Figura 5.8. EDS da região em vermelho na figura 5.7.....	53
Figura 5.9. MEV de um ponto de formação de precipitados na superfície da amostra.....	53
Figura 5.10. EDS da região em vermelho na figura 5.9.....	54
Figura 5.11. MEV da amostra com embutimento após reação de carbonatação direta a 10 bar de pressão.....	55
Figura 5.12. EDS da região mostrada na figura 5.11.....	55
Figura 5.13. MEV da amostra com metalização após reação de carbonatação direta a pressão de 10 bar.....	56
Figura 5.14. EDS da região do MEV da Fig 5.13 após reação de carbonatação direta a pressão de 10 bar.....	56
Figura 5.15. MEV da amostra após reação de carbonatação direta a pressão de 100 bar.....	57
Figura 5.16. EDS da área A do MEV da figura 5.15.....	58
Figura 5.17. EDS da área B mostrada na figura 5.15.....	58
Figura 5.18 MEV da amostra após reação de carbonatação direta a pressão de 100 bar.....	59
Figura 5.19. EDS da área MEV da Figura 5.18.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Descrição dos reagentes utilizados na preparação das soluções utilizadas para carbonatação direta e indireta	35
Tabela 4.2. Descrição dos reagentes utilizados para a construção das curvas de calibração para as análises no Absorção Atômica por Chama.....	36
Tabela 5.1. Emissões de CO ₂ do ponto escolhido pelo cruzamento	44
Tabela 5.2. Distribuição granulométrica nas peneiras.....	46
Tabela 5.3. Composição do Basalto	47

Lista de Gráficos

Gráfico 5.1. Percentuais de basalto retido nas peneiras e suas granulometrias.....	47
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

Unidades

atm	Pressão; atmosfera
°C	Temperatura, Celsius
ppm	Concentração; partes por milhão
M	Concentração; Molaridade
mg	Peso; Miligramas
Mt	Peso; Megatonelada
Km	Distância. quilômetros

Compostos Químicos

H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_2S	Ácido Sulfídrico
HCl	Ácido Clorídrico
HCOOH	Ácido Acético
CH_3COOH	Ácido Etanóico
NH_4Cl	Cloreto de amônio
CO_2	Dióxido de Carbono
SiO_2	Dióxido de silício

Mg(OH) ₂	Hidróxido de Magnésio
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amônio
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro
MgO	Óxido de Magnésio
MnO	Óxido de manganês
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
CaO	Óxido de Cálcio

Abreviações

CAC	Captura e armazenamento de Carbono
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change- Painel Intergovernamental em mudanças climáticas
ICP	Inductively Coupled Plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Óxido metálico
EDS	Espectrômetro de energia de raios x

RESUMO

CARNEIRO, Patrícia. **Carbonatação de basalto para armazenamento de carbono**. Porto Alegre. 2009. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As mudanças climáticas ocorridas nos últimos anos como os recordes de temperatura, furacões e tornados são consequência do que chamamos aquecimento global, que é causado, principalmente, pela alta concentração de gases, principalmente de CO₂, CH₄ que são gases resultantes da queima de combustíveis fósseis, processos industriais e outros. Para frear as previsões catastróficas, cientistas do mundo inteiro buscam soluções para estabilizar e baixar as concentrações desses gases. Uma das alternativas é a captura e armazenamento de carbono. Este trabalho descreve o uso do basalto, que é uma rocha largamente encontrada no Sul do Brasil e possui em sua composição química óxidos de cálcio, ferro e magnésio, passíveis de carbonatação por CO₂. Foi realizado o cruzamento de mapas com áreas com alta emissão de poluente e com área rica em Basalto para fins de armazenamento de carbono, assim como métodos de carbonatação mineral direta e indireta de amostras de basalto coletadas da área selecionada. A carbonatação indireta consistiu na lixiviação das amostras de basalto com HCl em concentração de 4M e posterior etapa de carbonatação através de corrente CO₂ gasoso. Por análise de absorção atômica chegou-se a um percentual de 17,76% de magnésio e 14,29% de cálcio lixiviado. Na reação de carbonatação obteve-se 93,85% de magnésio carbonatado e 97,06% de cálcio carbonatado. As análises de MEV-EDS mostraram a formação dos precipitados de carbonatos na amostra após a reação de carbonatação indireta.

Palavras-Chaves: aquecimento global, captura e armazenamento de carbono, basalto.

ABSTRACT

CARNEIRO, Patrícia. **Carbonatation of basalt for carbon storage**. Porto Alegre. 2009. Masterdegree in Materials Engineering and Tecnology. Pós-Graduation Program in Materials Engineering and Techonology. PONTIFÍCIAI CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Climatic changes that occurred in recent years as temperature records, hurricanes and tornados are consequence of what we call global warming, that are caused by high gases concentration, mainly CO₂ and CH₄, which are resultant of the fossil fuel burning, industrial processes and others. To break the catastrophic forecasts entire world scientists are searching solutions to stabilize and to lower these gases concentrations. One of the alternatives is the carbon capture and storage. This work describes the use of basalt that is a wide found rock in the south of Brazil that possesss in its chemical composition high concentrations of calcium, iron and magnesium oxides, composites that can be carbonated by CO₂. It was made a crossing of maps of areas with high emissions of pollutant and areas that are Basalt rich aiming the carbon storage, as well as direct and indirect methods of mineral carbonation of the samples extracted from the selected area. The indirect carbonation consisted of the leaching of basalt samples with HCl in a concentration of 4M and posterior carbonation by CO₂. Atomic absorption analyses showed that 17.76% of magnesium and 14.29% of calcium was leached, and 93.85% of magnesium and 97.06% of calcium were carbonated. The analysis of SEM-EDS showed the formation of carbonate precipitates in the sample after the indirect carbonation reaction.

Key-words: global heating, carbon capture and storage, basalt.

1. INTRODUÇÃO

O ano de 2008 foi marcado por vários desastres ecológicos que foram conseqüências do aquecimento global, estamos presenciando a cada ano, mudanças climáticas como, tornados, enchentes fora de épocas e recorde de temperaturas.

Desde a terceira revolução industrial (1960), com o rápido crescimento da população, tem aumentado drasticamente (ver figura 1) a demanda de energia sendo que 85% desta energia são provenientes de combustíveis fósseis que emitem os gases do efeito estufa. O efeito estufa não é um efeito negativo, vapor d'água, CO₂ e CH₄ impedem que parte da radiação infravermelha recebida do sol seja irradiada para o espaço, mantendo a temperatura da atmosfera confortável, mas com as altas concentrações de CO₂ e CH₄ há um aumento de temperatura, que resulta no degelo das calotas polares, recuo das geleiras e nas máximas temperaturas registradas nos últimos 80 anos. Um aumento de 4°C na média da temperatura da terra irá causar o derretimento de grande escala de geleiras do planeta e uma expansão térmica da água do mar, aumentando o volume de água nas bacias oceânicas, causando uma elevação no nível do mar de até um metro e também extinção de várias espécies de animais (KETZER M.J, 2006)

A concentração de CO₂ está 30% mais alta que na era pré-industrial (280 ppm), hoje estamos com uma concentração média de CO₂ de 380 ppm (ver figura 1) estima-se que a demanda de energia (ciclo e investigação)

cresça 1,7% ao ano, com isto em 2030 estaremos com a concentração de CO₂ 58% mais alta que o nível considerado seguro (280ppm) com conseqüências catastróficas para vida terrestre(DAMM Davis L., 2008) (KHOO H. Hsien, 2006)

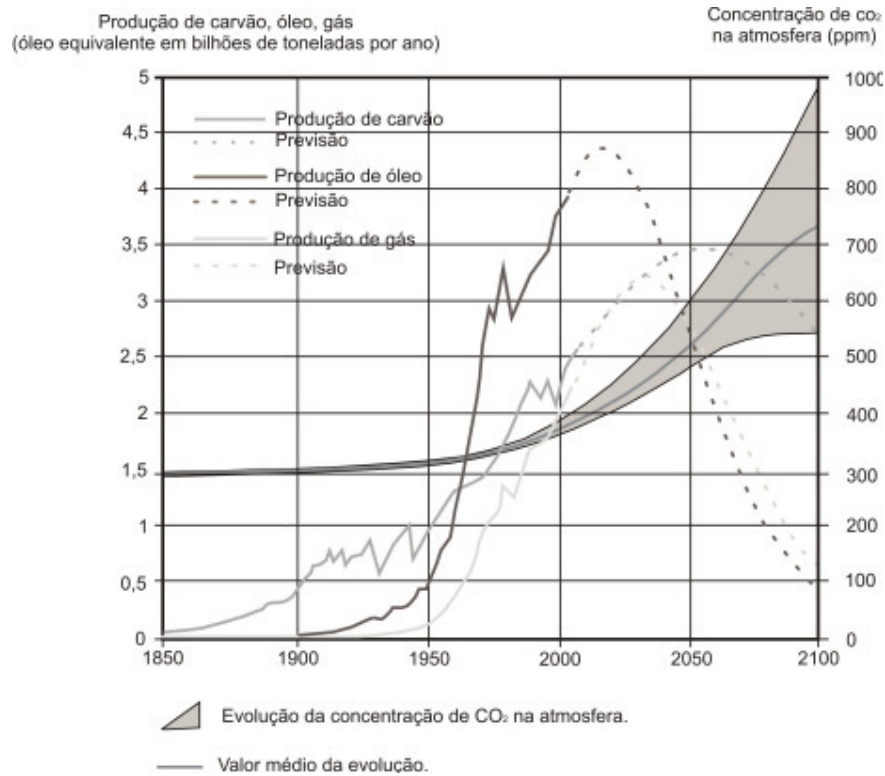


Figura 1.1. Evolução da concentração de CO₂ (KETZER M.J, 2006).

Entre as fontes geradoras de gases poluentes na atmosfera estão em primeiro lugar a geração de eletricidade 39%, Indústria 22%, transporte 23%, residencial 10%, agricultura 2% e 4% outros (BENNACEUR, Kamel et al., 2004)

A comunidade científica está a algum tempo procurando alternativas para previsões catastróficas, em 1988 houve a primeira reunião entre governantes e cientistas sobre as mudanças climáticas com projeção catastróficas, em 1990 houve o primeiro informe internacional científico IPCC (Painel Intergovernamental sobre Mudanças climáticas), onde os cientistas advertiram para os perigos dos níveis de dióxido de carbono CO₂ na atmosfera.

Em 1997 em Kyoto no Japão é assinado o Protocolo de Kyoto, que contém pela primeira vez um acordo vinculante que compromete os países do Norte a reduzir suas emissões. Os 84 países que fazem parte do protocolo se comprometeram a reduzir suas emissões em 5,7% em relação a 1990 para o período de 2008-2012 e foram firmados mecanismos de flexibilidade, entre estes mecanismos, o comércio de créditos de carbono (GREENPEACE.)

Como alternativas para o problema do aquecimento global Socolow e Pacala (2006) criaram um “Triângulo de Estabilização” (figura 1.2), formado entre a reta de emissão de CO₂ estabilizada a níveis atuais e a reta da tendência histórica considerando uma ação adiada para 2056.

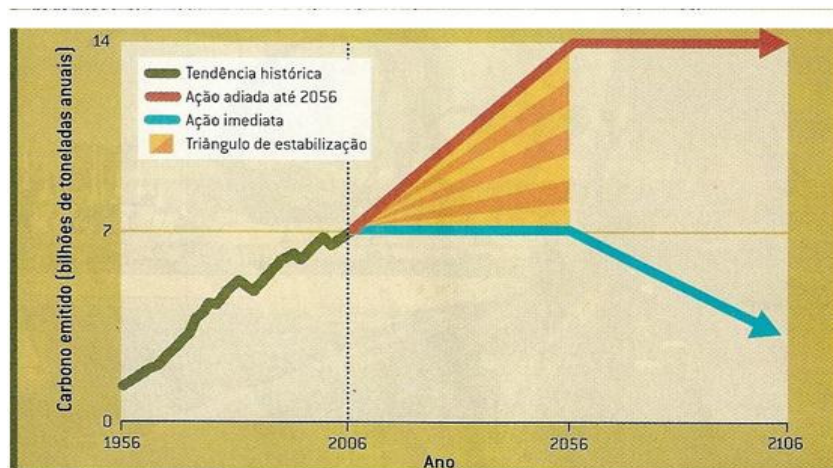


Figura 1.2. Triângulo de estabilização de Socolow e Pacala (VOORMEIJ A. Danae; 2003).

O “Triângulo de Estabilização”, pode ser dividido em sete estratos, cada um representa a redução de 25 bilhões de toneladas de emissão de carbono nos próximos 50 anos. Para se conseguir um estrato Socolow e Pacala (2004) propõe 15 tecnologias que podem ajudar a preencher os sete estratos (figura 1.3) (VOORMEIJ A. Danae; 2003).

A redução das emissões de CO₂ causadas pelas mudanças propostas pelos estratos (figura 1.3) deverá ser feita em etapas compatíveis com as

tecnologias disponíveis e para torná-las viáveis teremos que ajustar os preços da captura desenvolvendo novas tecnologias e aprimorando-as.

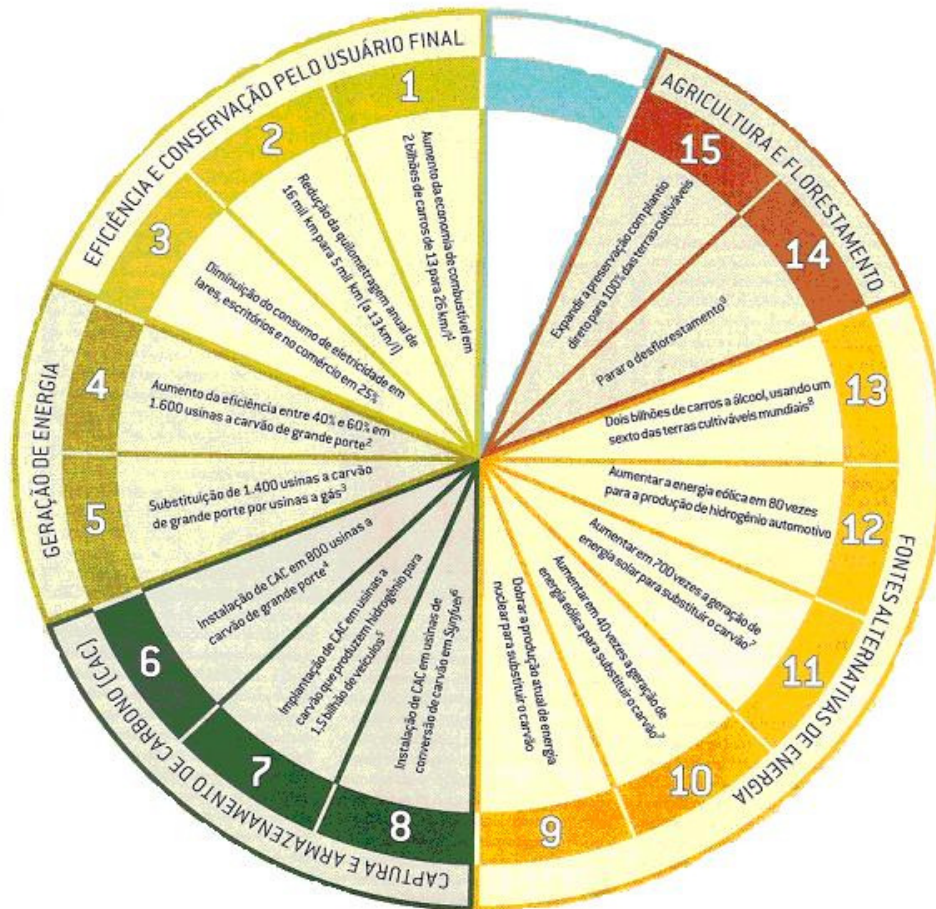


Figura 1.3. Tecnologias propostas para redução das emissões de CO₂ (VOORMEIJ A. Danae; 2003).

Entre as alternativas propostas para preencher os estratos o CAC (captura e armazenamento de carbono) esta sendo visto pela comunidade científica como uma forma eficaz para reduzir e estabilizar os níveis de gases poluentes juntamente com vastas possibilidades de armazenamento.

1.1 JUSTIFICATIVA

Uma das formas viáveis de estabilização dos níveis de CO₂ é a captura e armazenamento de carbono, levando-se em consideração que é uma forma

efetiva por tempo indeterminado de armazenamento de CO₂. Isso nos leva a desenvolver novas tecnologias com custos energéticos favoráveis a CAC.

O basalto é uma rocha ígnea vulcânica largamente encontrada no Rio Grande do Sul, cerca de 50% de sua área é composta por basalto, sua composição química é muito constante e possui elevados teores de cálcio, ferro e magnésio. A classificação do basalto encontrado na região de Estância Velha- RS é basalto tipo gramado e caracteriza-se por apresentar baixa concentração de Ti. Sua abundância, proximidade de regiões com altas emissões de CO₂ e composição química nos levam a propor sua utilização como forma de armazenamento de carbono.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal testar duas vias de carbonatação direta e indireta, sugerindo um método eficiente de armazenamento de CO₂, utilizando basalto.

2.1 Objetivos específicos

- Construir um mapa identificando pontos de emissão de CO₂, com o cruzamento de regiões que possuem jazidas de rochas basálticas passíveis de carbonatação;
- caracterizar o basalto, para identificar composição química passível de carbonatação;
- realizar reações de carbonatação direta e indireta;
- identificar precipitados obtidos da carbonatação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Mesmo com todas as previsões catastróficas mostradas, não podemos frear o crescimento econômico de países em desenvolvimento, pois todos devem ter acesso a condições básicas de existência como acesso a luz elétrica, água encanada, etc. Seria utopia simplesmente querer que o mundo parasse de utilizar combustíveis fósseis, primeiramente porque são, hoje em dia, formas eficientes de energia e ainda temos reservas para pelo menos 100 anos, sendo assim precisamos encontrar formas de gerar tecnologias limpas que permitam o crescimento econômico com responsabilidade ecológica. Há várias sugestões para a redução dos níveis de CO₂ a Captura e Armazenamento de Carbono (CAC) é uma forma eficaz de diminuir a concentração de CO₂. (IPCC; 2007)

Captura e armazenamento de dióxido de carbono é um processo que consiste separar o CO₂ emitido por indústrias e de fontes geradoras de energia, transportar para um local de armazenamento e isolá-lo da atmosfera por um longo período. Existem diversas etapas para CAC, iremos discutir cada uma delas detalhadamente.

3.1- Captura de CO₂

Muitas pesquisas têm se dedicado à avaliação de desenvolvimento de tecnologias para separação de CO₂ de correntes industriais gasosas, buscando métodos efetivos e economicamente viáveis para a captura e armazenamento de emissões de CO₂. As tecnologias para captura de CO₂ podem ser divididas em tecnologias de pós-combustão, de pré-combustão e de combustão com oxigênio. (MEDEIROS, 2007).

3.1.1 Tecnologias de Pós-combustão

Nas tecnologias de pós-combustão, o CO₂ é separado dos gases exaustos após a combustão. Fontes de CO₂ provenientes de combustão em turbinas a gás, fornos e caldeiras totalizam um grande montante deste gás lançado na atmosfera, portanto melhorar a economicidade de processos de captura em pós-combustão tem um papel crítico no esforço para mitigação das emissões (MEDEIROS G. Ana C.; 2007).

As tecnologias de captura em pós-combustão são a absorção, a adsorção, separação criogênica e as membranas semipermeáveis (MEDEIROS G. Ana C.; 2007).

Nos processos de absorção um ou mais componentes de uma mistura gasosa é dissolvido em um líquido, a absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou pode envolver a solubilização da substância no líquido seguida por uma reação com uma ou mais substâncias de um constituinte do líquido, a operação inversa denominada dessorção é usada para transferir um ou mais componentes voláteis de uma mistura líquida para um gás. O método mais utilizado é a absorção com o MEA, monoetanolamina, devido sua alta capacidade de absorver CO₂ e produzir um produto com alto grau de pureza (99%) (MEDEIROS G. Ana C.; 2007).

Nos processos de adsorção as moléculas de fluido são atraídas para uma superfície sólida em função de uma força resultante decorrente da descontinuidade existente nas moléculas desta mesma superfície, a adsorção pode ser física ou química (IPCC, 2005).

Sob certas condições com respeito à temperatura e pressão, componentes de uma mistura gasosa podem coexistir em diferentes fases, este fenômeno pode ser usado para separar CO₂ de emissões gasosas industriais e este processo é chamado separação criogênica (MEDEIROS G. Ana C. et al; 2007).

A tecnologia de membranas seletivas é largamente utilizada em diversos sistemas industriais, em casos em que a corrente de CO₂ está a altas pressões como de corrente de gás de poços provenientes da produção de petróleo e gás natural. A separação em membranas baseia-se no princípio que a estrutura de poro da membrana permite preferencialmente que certos constituintes permeiem através dela, assim a separação de gases por membrana só é possível porque gases diferentes atravessam a membrana a diferentes taxas. As membranas comerciais para separação de gases são fabricadas com celulose modificada, polissulfona tratada ou policarbonato substituído (IPCC, 2005).

3.1.2 Tecnologias de Pré-combustão

Nas tecnologias de pré-combustão o gás natural ou combustível gaseificado é convertido em hidrogênio e CO₂ em uma reforma a vapor seguido de uma conversão de CO a CO₂. O CO₂ a alta pressão é separado do hidrogênio e comprimido para armazenamento, enquanto o hidrogênio é enviado para a combustão com o ar, gerando apenas nitrogênio e água (MEDEIROS G. Ana C.; 2007).

3.1.3 Tecnologias de combustão com oxigênio

Na combustão com Oxigênio, o oxigênio puro é obtido de processo de separação do ar e queimado juntamente com o combustível fóssil. O gás exausto é constituído apenas de CO₂ e água, da qual o CO₂ é facilmente separado por condensação de água (MEDEIROS G. Ana C.; 2007).

3.2. Transporte de CO₂

Após a captura na maioria dos casos o CO₂ deve ser transportado para lugares onde é possível seu armazenamento. O transporte de CO₂ pode ser realizado em três estados, sólido, líquido e gasoso. Em escala comercial podem ser usados tanques, tubulações e navios para dióxido de carbono em estado líquido ou gasoso. O gás em pressão atmosférica ocupa um grande

volume, para diminuir esse volume o gás é comprimido. O volume do gás pode ser diminuído por liquefação, solidificação ou hidratação. O processo de liquefação já é bastante utilizado para gases como GLP, tornando-se uma forma bastante viável para transporte de CO₂, neste processo o CO₂ gasoso é comprimido a uma pressão acima de 80 atm, já a solidificação requer mais custos e energia (IPCC, 2005).

3.3. Armazenamento de Carbono

Existem várias tecnologias de armazenamento de carbono sendo estudadas e algumas já sendo utilizadas, podemos citar o armazenamento oceânico, armazenamento geológico, carbonatação mineral e de resíduos alcalinos.

3.3.1 Armazenamento Oceânico

O CO₂ puro pode ser aprisionado por dissolução na água do mar ou aprisionado por gravidade a profundidades superiores a 3 km. Nestas profundidades a pressão e a temperatura fazem com que o CO₂ esteja na forma de um líquido mais denso que a água e o armazenamento ocorre através de um lago de CO₂ imiscível no fundo do mar (KETZER M.J, 2006).

O oceano possui um enorme potencial para armazenamento, mas estudos recentes mostram que o armazenamento oceânico pode causar desequilíbrio no ecossistema marítimo além deste fato sabe-se que os oceanos são suscetíveis a mudanças climáticas e com as alterações climáticas previstas, como o aumento da temperatura, poderia ocorrer liberação do CO₂ armazenado (KETZER M.J, 2006).

3.3.2 Armazenamento geológico

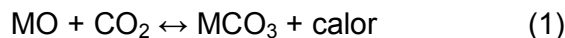
O armazenamento geológico está baseado no princípio de “devolver o carbono para o subsolo”, que é uma tecnologia já usada em empresas

exploradoras de petróleo em um processo conhecido por EOR (Enhanced Oil Recovery-recuperação avançada de petróleo). Neste processo injeta-se CO₂ em campos de petróleo a baixa pressão, para que possa ser retirado mais petróleo do reservatório. O armazenamento geológico torna-se mais eficiente em condições supercríticas para se chegar a estas condições deve-se armazenar CO₂ no mínimo a 600 metros de profundidade. O CO₂ é estocado na litosfera e nos espaços porosos. Existem três tipos de reservatórios geológicos, campos de petróleo maduros e depletados, aquíferos salinos profundos e camadas de carvão (VOORMEIJ A. Danae. 2003).

O armazenamento geológico é uma das alternativas mais viáveis economicamente e possui uma capacidade de armazenamento alta, mas trás como principal problema o vazamento, pois após ter sido utilizado o poço é lacrado, mas a acidez pode corroer tubulações e degradar o cimento.

3.3.3 Carbonatação

Carbonatação é uma reação química que envolve a adição de CO₂, ou seja, a passagem de um fluxo do gás CO₂ numa solução que contenha uma concentração elevada de hidróxidos de metais alcalinos e ferro, que precipitam na forma de carbonatos, pois são pouco solúveis. A reação de carbonatação é exotérmica e a energia liberada depende diretamente do metal a ser carbonatado, conforme mostra a reação 1 (SIPALÄ J.; Teir S. 2007).



A reação de carbonatação para fins de seqüestro de carbono é uma das formas mais eficaz e o grande desafio científico é baixar seus custos energéticos. A carbonatação se divide em carbonatação mineral ou de resíduos industriais, iremos discutir cada um detalhadamente posteriormente. (SIPALÄ J.; Teir S., 2007).

3.3.3.1. Carbonatação Mineral

Silicatos naturais como olivinas, serpentinas, basalto, wollastonita e outros, são largamente encontrados na crosta terrestre e são estáveis a milhões de anos. Sua composição química possui metais alcalinos principalmente Ca, Mg, ferro, etc, na forma de óxidos e de silicatos.

O processo de carbonatação mineral ocorre normalmente na natureza, fazendo parte do ciclo do carbono, é uma das formas naturais de seqüestro de carbono, estima-se que 100 Mt de CO₂ sejam seqüestrados por ano (SEIFRITZ, W., 1990). Segundo estimativas (Lackner, 3003 e Zevenhoven, 2004) o armazenamento mineral tem capacidade para mais de 10.000 Gt de CO₂ por um tempo de armazenamento acima de 100.000 anos.

A precipitação de carbonatos minerais é dependente do pH da solução, a acidez da solução controla a concentração de íons na solução (Juerg, 2009). Segundo estudos o pH ótimo para a dissolução de carbonatos é em pH=2 (Lackner 2003), porém necessita-se realizar a neutralização para ocorrer a precipitação de carbonatos. A Fig 3.1 mostra o comportamento do CO₂ frente ao pH, onde pode-se notar que o pH ideal para a etapa de carbonatação encontra-se entre 8-13. Esta etapa de neutralização dos íons H⁺ torna-se problemática por seu custo de reagentes e energético (O'Connor, 2004).

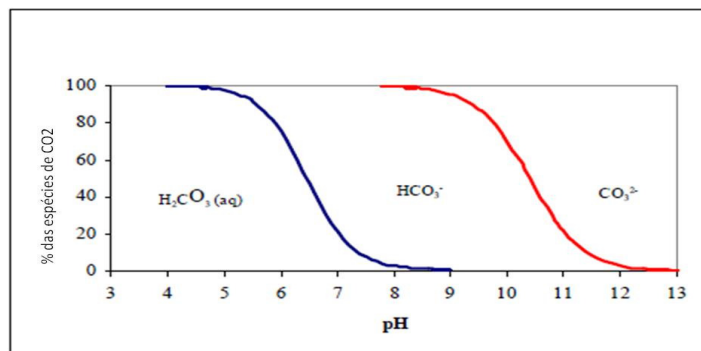


Figura 3.1. Comportamento do CO₂ frente à escala de pH (O'Connor- 2004).

O esquema abaixo demonstra a carbonatação mineral com diferentes fontes de matérias-primas, com seus possíveis destinos após a reação de carbonatação Figura 3.2.

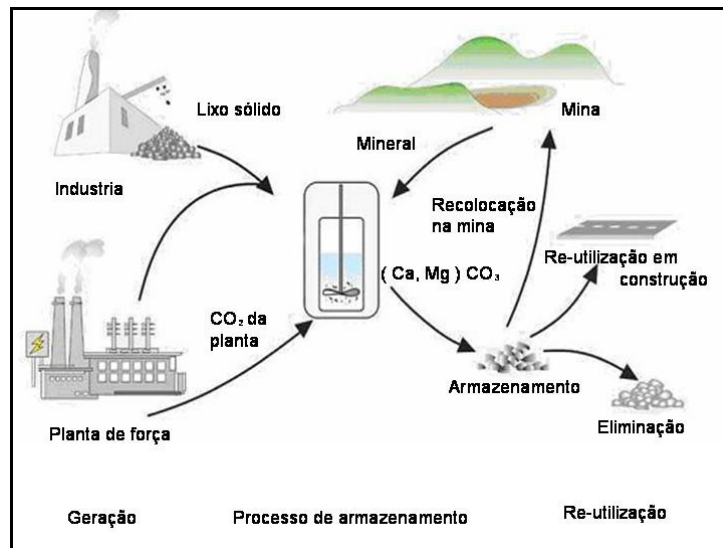


Figura 3.2. Esquema do fluxo de material da carbonatação mineral (IPCC, 2005).

A carbonatação pode ser realizada em duas rotas direta ou indireta. As carbonatações serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

3.3.3.1.1 Carbonatação direta

Nas rotas diretas, o mineral é carbonatado somente numa etapa, tanto a extração dos metais do mineral como a reação com dióxido de carbono dissolvido ocorrem em um mesmo reator (SIPALÄ J.; Teir S).

A carbonatação direta foi desenvolvida em 1990 por Seifritz e investigada em mais detalhes por Lackner, 2003.

Na Carbonatação *in situ* o CO_2 é seqüestrado e armazenado diretamente nas rochas no subsolo. A integração com as atividades da mina pode ser muito vantajosa para a economia e o custo energético da carbonatação direta, infelizmente a reação tem uma termodinâmica limitada e bastante lenta à temperatura ambiente por isto estudam-se métodos de via úmida e seca, com aditivos, calor e pressão de reator, pré- tratamento (SIPALĂ J.; Teir S.;

Juerg M, et al, estão realizando seqüestro e armazenamento de carbono *in situ* na cidade de Hellisheid na Islândia em um projeto chamado Carbfix, onde CO_2 é retirado de uma usina geotérmica que produz 30.000 t/ CO_2 ano. O CO_2 com 2% de H_2S são injetados com temperatura entre 30- 50°C a 400 e 800 m de profundidade em uma jazida de basalto. A figura 3.3 mostra a planta de captação e injeção de CO_2 em basalto.

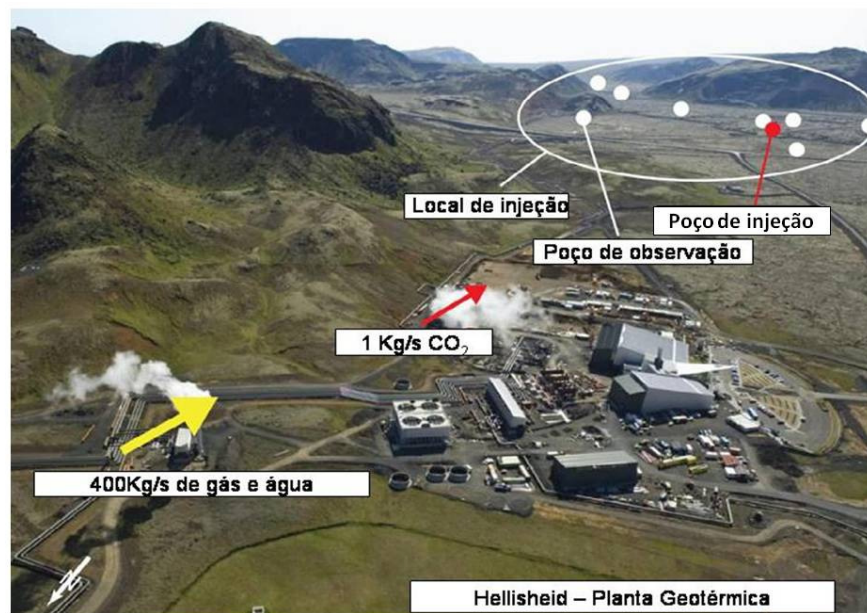


Figura 3.3. Planta de carbonatação de *basalto in situ* na Islândia (JUERG - 2009).

A carbonatação direta em meio aquoso é muito lenta, por este motivo são utilizados aditivos, como soluções salinas de 0,64 M NaHCO_3 + 1,00M NaCl , estas soluções foram testadas para aumentar a velocidade de reação,

mas o uso de aditivos requer outra etapa que é a reciclagem dos mesmos. (O'CONNOR, 2005), com este fato criou-se várias etapas de carbonatação, chamada então carbonatação indireta que iremos ver a seguir.

3.3.3.1 Carbonatação Indireta

A carbonatação indireta está dividida em várias etapas e baseia-se no fato que os componentes reativos são em sua maioria solúvel em soluções aquosas de ácidos fortes e $Mg(OH)_2$ (hidróxido de magnésio) e formam precipitados insolúveis na forma de carbonatos (SIPALÄ J.S., 2007)

Kakizawa (2001) propôs a carbonatação em dois passos com solução aquosa de ácido acético (ácido fraco), que causou a aceleração da dissolução de silicatos. Utilizando o mineral wollastonita pulverizada, com $60^\circ C$ de temperatura e a uma pressão de 30 bar, obteve uma conversão de 100% em 60 minutos de extração, com um preço estimado de \$10 por tonelada de CO_2 seqüestrado.

Na primeira etapa os componentes reativos (Ca, Mg e Fe) são extraídos dos minerais, onde estão na forma de óxidos ou hidróxidos, por um processo chamado de lixiviação, para extração estão sendo testadas várias soluções aquosas ácidas assim como H_2SO_4 , HCl, HCOOH, CH_3COOH , em diferentes concentrações geralmente 2M e 4M. Após a lixiviação os componentes reativos são separados dos silicatos por filtração (ZEVENHOVEN, R, 2006).

Na etapa posterior os compostos lixiviados são colocados para reagir com CO_2 gasoso formando carbonatos, a pressão e temperatura de reação variam conforme natureza do ácido utilizado para a extração e da composição mineral.

Teir 2006, testou os ácidos acima mencionados chegando a conclusão que para a serpentina o processo de lixiviação mais eficiente é o do HCl 4M, onde obteve uma extração de 88- 93% de extração do magnésio, a solubilidade nos diferentes ácidos é relativa a composição química do mineral .

A carbonatação indireta está sendo vista como uma das soluções de CAC mais promissoras, pela abundância de minerais na crosta terrestre e sua estabilidade após seqüestro (SIPALÄ J, 2008)

3.3.3.2 Carbonatação de resíduos Alcalinos

Uma alternativa de CAC é a carbonatação de resíduos das indústrias de aço, cimento e carvão. Onde seria realizado um tratamento dos resíduos diminuindo impacto ambiental e ainda realizando seqüestro de carbono.

A indústria de carvão produz uma grande quantidade de resíduos, cinzas, que possuem alta concentração de óxidos de metais alcalinos, passíveis de CAC. Bachiocchi et al. investigou a carbonatação direta gás/sólido de resíduos APC (Air Pollution Control) coletados de incineradores. Realizou a carbonatação de cinzas rica em oxido de cálcio de resíduos sólidos incinerados, conseguindo uma conversão máxima de 57% (BACHIOCCHI, 2006).

Os resíduos de concreto possuem alta concentração de Ca. Para carbonatação de resíduos de concreto Stolaroff et al. avaliou a dissolução do cálcio da escória em determinado pH, onde foi obtida a alta taxa de dissolução em pH baixo, figura 3.4. Em 160 h 230 mg de cálcio de escória foi dissolvido correspondendo a 84% do cálcio total da escória (STOLAROFF-2005).

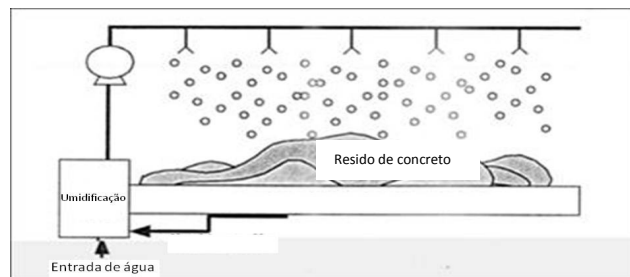


Figura 3.4. Esquema de carbonatação proposto por Stolaroff, 2005.

As escórias de aciaria são resíduos da produção do aço compostas basicamente por SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , MnO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , carbono, dentre outros com grande geração anual e que obtém pouca destinação, por exemplo, 1 tonelada de aço produz 150 kg de escórias de aciaria e o Brasil produz cerca de 31,1 milhões de toneladas por ano gerando, em 2004, aproximadamente 4,6 milhões de toneladas deste resíduo.

Yogo et al, propôs uma rota indireta para carbonatação usando amônia e concluiu que o cloreto de amônio (NH_4Cl) é mais seletivo para Cálcio que o nitrato de amônio (NH_4NO_3). O processo de dissolução de óxido e magnésio do aço pode agregar valores para a reutilização de escórias de aço (YOGO, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Mapeamento

Foi realizado primeiramente um mapeamento de altas concentrações de emissão de CO₂ direcionado ao Estado do Rio Grande do Sul, com o cruzamento do mapa geológico do Rio Grande do Sul, foi localizado um ponto de altas concentrações de emissões que se encontram a um raio de menos de 100 km de rochas passíveis de carbonatação.

4.2 Reagentes

As tabelas a seguir (Tabela 4.1, 4.2) mostram os reagentes empregados na preparação das soluções utilizadas neste estudo. Na preparação de todas as soluções usou-se água deionizada produzida pelo Laboratório de Carbonatação do CEPAC.

Tabela 4.1. Descrição dos reagentes utilizados na preparação das soluções utilizadas para carbonatação direta e indireta.

	Concentração	Especificação	Marca
HCl	4M	37%	FMaia
NaOH	50% p/v	99%	Merck

Tabela 4.2. Descrição dos reagentes utilizados para a construção das curvas de calibração para as análises na Absorção Atômica por Chama.

Elemento	Quantidade	Especificação	Marca
Cálcio	1000mg	CaCl ₂ em HCl	Merk/Tritisol
Ferro	1000mg	FeCl ₃ em HCl	Merk/Tritisol
Magnésio	1000mg	MgCl ₃ em HCl	Merk/Tritisol

4.3 Amostra

A amostra de basalto foi doada pela mineradora Incopel localizada à 45 Km de Porto Alegre, na cidade de Estância Velha onde encontram-se basaltos com diversas granulometrias. A amostra foi coletada dia 25/04/2009 e acondicionada em sacos plásticos. A Fig. 4.1 mostra o local de extração de Basalto.



Fig.4.1. Jazida de basalto da Pedreira Incopel localizada em Estância Velha-RS.

4.3.1 Preparação da amostra

Após a coleta, para evitar erros durante a pesagem das amostras para a realização das reações, realizou-se a secagem de toda a amostra recebida, deixando-a em estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 10h.

A fim de se obter uma amostragem representativa, realizou-se um quarteamento de todo o material. A partir disto, separou-se uma fração para cada teste específico.

Uma fração da amostra foi moída em moinho de bolas todo em aço inox AISI 304. O moinho (figura 4.2) é composto de um jarro de 200 mm de comprimento por 200 mm de diâmetro e por um total de 100 esferas (50 de 9,52 mm, 15 de 15,05 mm, 20 de 19,05 mm, 5 de 31,75 mm e 5 de 40 mm e 5 de 50 mm de diâmetro). O tempo de moagem foi de 6h.



Figura 4.2. Moinho de Bolas.

4.2.2 Tamanho de partícula

Com a amostra seca, após a redução de tamanho realizou-se uma distribuição granulométrica. Para isso utilizaram-se peneiras de 60, 100 e 200 mesh, conforme a figura 4.3. Utilizou-se como referência o procedimento expresso na norma ASTM D 422, onde o tempo de peneiramento é alcançado quando não mais de 1% em massa do material numa peneira não ultrapassa essa peneira durante 1 minuto de peneiramento. O tempo total foi de 120 minutos.



Figura 4.3. Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras.

Após a distribuição granulométrica foi escolhida a amostra em tamanho específico para a realização das reações de extração.

4.3. Caracterização da Amostra

4.3.1 Análise de ICP

Na análise de ICP, um gás, geralmente o argônio, se ioniza em um campo elétrico forte, a ionização ocorre por corrente direta ou por rádio frequência, ambos produzem o plasma. As fontes operam a elevadas temperaturas 7000- 15000 K. Nestas temperaturas geralmente há energia suficiente para a dissociação de compostos com elevada energia de dissociação como carbetos, óxidos refratários etc., gerando átomos e íons necessários para que ocorra a transição eletrônica.

Esta técnica possui uma elevada sensibilidade (ppb) e permite análise multielementar em apenas uma operação.

A análise de ICP foi realizada no Laboratório ALAC, em triplicata. O equipamento utilizado foi o ICP-OES (Inductively Coupled Plasma- *Optical Emission Spectrometry*) 2100 DV marca Perkin Elemer.

4.3.2 Absorção Atômica

Para análise de absorção atômica utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica por chama (AA), Varian SpectrAA 55, com lâmpada de cátodo-oco (cálcio,ferro e magnésio), disponibilizado pela Faculdade de Química da PUCRS.

Para as análises de cálcio em solução utilizou-se chama redutora com óxido nitroso/acetileno, comprimento de onda de 422,7 nm, fenda de 0,5nm e corrente de lâmpada de 10 mA, para magnésio foi utilizada chama oxidante de ar/acetileno, o comprimento de onda foi de 285,2, fenda de 0,5 e corrente de lâmpada de 4,0 mA e para o ferro o comprimento de onda foi de 248,3 nm de a fenda de 0,2 nm e lâmpada de 5 mA tempo de leitura de dois segundos. Todas as amostras foram realizadas em triplicata. A curva de calibração foi preparada com as soluções padrão da Tabela 4.3.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.

A técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a amostra e para os produtos das reações de carbonatação direta e indireta.

O MEV com o EDS acoplado é fundamental, pois nos permite determinar a composição química pontual da amostra e uma caracterização morfológica elementar.

As análises de MEV com EDS (Espectrômetro a Dispersão de Energia de Raio- X- Energy Dispersive X-ray Spectrometer) foram realizadas no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM) por meio de microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS para análises elementares qualitativas.

4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Carbonatação indireta

Para a etapa de lixiviação utilizou-se 2g de amostra com uma granulometria de 75-150 μm . Como solução ácida utilizou-se 100 mL de ácido clorídrico (HCl) 4M. Para a etapa de carbonatação utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 50% p/v para o ajuste de pH da solução lixiviada. O fluxo de CO_2 utilizado foi $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com 99,99% de pureza.

Tanto para o processo de lixiviação como de carbonatação utilizou-se um reator de vidro, com agitação magnética e à temperatura ambiente, conforme figura 4.4.

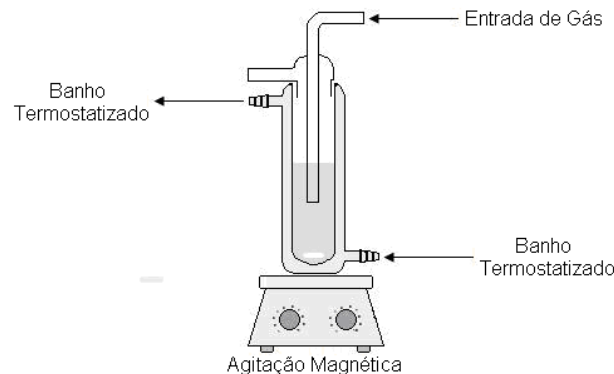


Figura 4.4. Esquema do sistema empregado para as etapas de lixiviação e carbonatação do basalto.

A razão líquido/sólido utilizada na lixiviação foi de 50/1. Para esta etapa a amostra de basalto foi colocada no interior do reator junto com a solução ácida, mantidas com agitação magnética durante 30 minutos. Após, a solução lixiviada foi filtrada em funil de büchner (com papel Whatman n° 42) e tanto o sólido quanto o líquido foram separados e guardados para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama respectivamente. Para a etapa de carbonatação foi

necessário realizar um ajuste do pH, pois a precipitação de carbonatos é favorecida em um meio básico - o pH inicial estava igual a 1 (ácido) e ajustou-se para pH igual a 12 (básico) com a solução de NaOH mencionada anteriormente. Após o ajuste do pH foi iniciada a etapa de carbonatação, onde foi borbulhado o CO_2 com um fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ durante o tempo de 10 minutos. Durante a carbonatação, foi necessário adicionar NaOH para manter o pH igual 12. A figura 4.5 mostra que o volume NaOH gasto para ajuste de pH foi de 20 mL para obter-se o pH= 12. Após este procedimento, filtrou-se em funil de büchner (com papel Whatman n° 42) e tanto o sólido quanto o líquido foram separados e guardados para análise em MEV e Absorção Atômica, respectivamente.

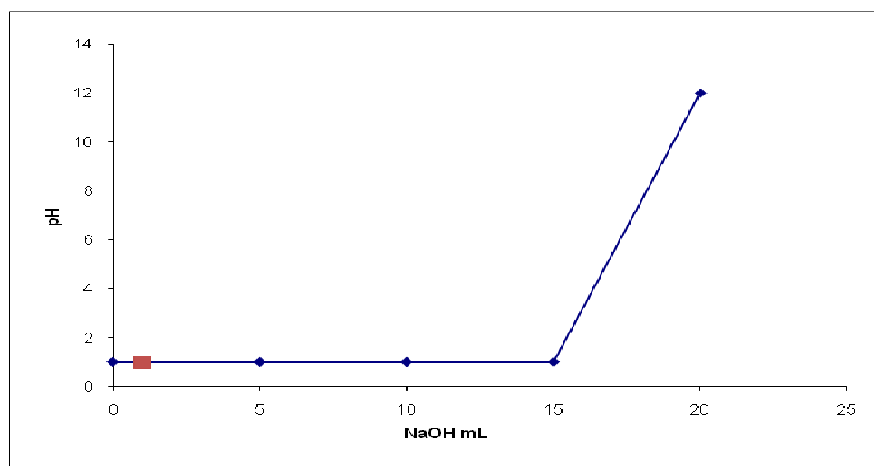


Figura 4.5. Volume de NaOH gasto para ajuste de pH.

4.3.2 Carbonatação direta

Em um sistema composto de um reator de aço inoxidável AISI 304, com volume de 100 mL, revestido internamente com filme de teflon (PTFE) industrial, utilizado como alternativa para evitar a corrosão, acoplado nele um manômetro analógico e um controlador de temperatura (figura 4.6), foi procedida a reação de carbonatação direta. Uma massa de 25g de basalto, com granulometria de 75- 150 μm foi pesada em um recipiente de teflon® que foi inserido dentro do reator e adicionado uma quantidade de 12 mL água

deionizada para hidratar a amostra. As reações foram realizadas num tempo de 24h, à temperatura de 100 °C as pressões testadas foram de 10 bar e 100 bar.

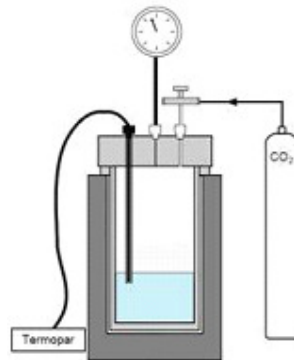


Figura 4.6. Sistema Empregado para carbonatação direta.

O resultado da carbonatação direta será analisado por, MEV e EDS, pois a quantidade de amostra não nos permitiu a realização de absorção atômica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.5 Mapeamento

Foi realizado um estudo detalhado das fontes emissoras em toda região sul e sudeste do Brasil. Os dados das fontes emissoras foram coletados nos sites da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e International Energy Agency (IEA). Com os dados das plantas industriais brasileiras, foi realizado o mapa com as coordenadas geográficas e atribuído símbolos de menor e maior valor.

Com as coordenadas e os dados das plantas industriais foram localizadas diversas fontes com grande potencial de emissão. Algumas das maiores fontes poluidoras que estão localizadas a uma distância do raio de 100 km do ponto de referência foram no Município de Triunfo, como característica desta fonte temos a queima de combustível fóssil, a quantidade de CO₂ emitida é de 2431 Kt/ano. Na cidade de Montenegro uma fonte emissora, que utiliza o carvão mineral emite 1839 Kt CO₂/ano. Na cidade de Canoas temos uma fonte também de combustível fóssil com emissão de 1690 Kt CO₂/ano. No Município de Guaíba foi localizada uma fonte de Lícór negro com emissões de 1409 Kt CO₂/ano. Na cidade de Porto Alegre uma fonte de combustível fóssil com emissão de 1226 Kt CO₂/ano. Na cidade de Dom Pedrito foi localizado uma fonte onde a matéria prima para emissão é a casa de arroz, sua emissão é de 1134 CO₂/ano. Estas entre outras fontes encontradas estão listadas na tabela 5.1, os nomes das empresas das fontes emissoras foram preservados.

Tabela 5.1. Emissões de CO₂ do ponto escolhido pelo cruzamento.

Fonte de emissão	Localização	CO2 Kt/ano
Resíduo de madeira	Piratini	17,52
Resíduos de madeira	Encruzilhada do Sul	3,15
Licor Negro	Guaíba	1409,00
Carvão Mineral	Charqueadas	126,14
Gás natural	Cachoeirinha	7,24
Gás Natural	Canoas	393,85
Combustível fóssil	Triunfo	2431,00
Combustível fóssil	Porto Alegre	1226,00
Carvão Mineral	Montenegro	1839,00
Combustível fóssil	Canoas	1690,00

Foi realizado um estudo do mapa geológico do Rio Grande do Sul, para encontrarmos rochas em abundância no estado e passíveis de reação de carbonatação mineral. Encontrou-se abundância de rochas basálticas, cerca de 50% do estado é composto por basalto, essas rochas que possuem concentrações de Ca, Fe e Mg compatíveis com reações de carbonatação.

Realizando o cruzamento de informações das fontes emissoras com regiões ricas em basalto, obtivemos pontos de alta emissão a um raio de menos de 100 km esta distância é adequada para a viabilidade econômica de CAC das áreas de basalto. A figura 5.1 mostra o mapa resultante do cruzamento destas informações e o ponto de viabilidade para CAC.

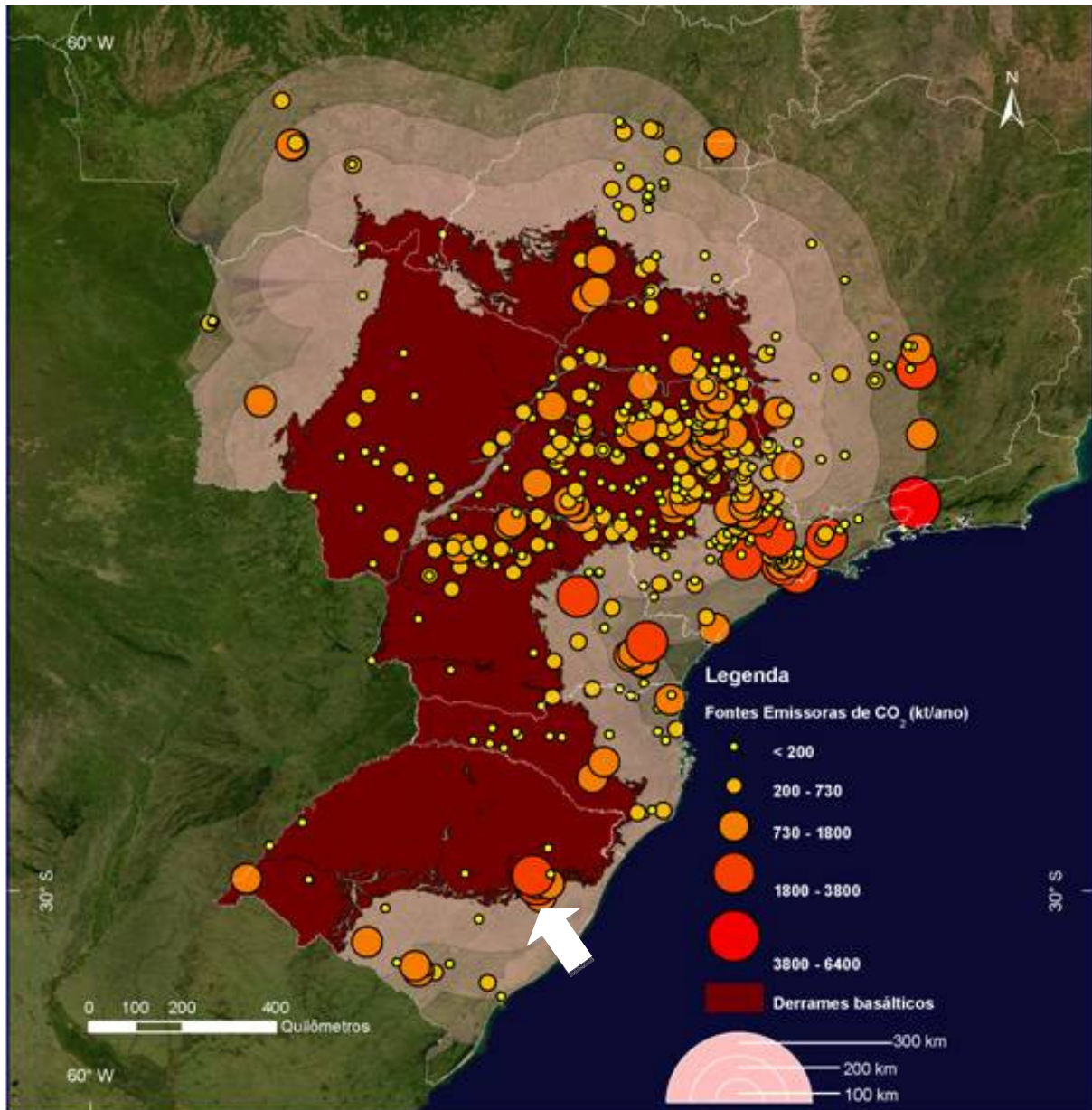


Figura 5.1. Mapa da região de basalto no Brasil e fontes emissoras de CO₂ (Fonte Carbmap).

Após este estudo foram coletadas as amostras de basalto e realizados alguns testes que evidenciam a possibilidade de usar estas rochas para armazenamento de carbono, que serão descritos a seguir.

5.1. Tamanho de Partícula

A amostra de basalto depois de colocada em estufa para eliminação de umidade foi colocada no moinho de bolas e após a moagem apresentou a seguinte distribuição granulométrica. A amostra de basalto já estava britada, ou seja, estava em pequenos fragmentos. A tabela 5.2 mostra a Distribuição granulométrica retida na peneira após passagem por moinho de bolas e peneiras.

Tabela 5.2. Distribuição granulométrica nas peneiras.

Tamanho de partícula (μm)	Fração retida na peneira (%)
<250	39,13
250 -150	16,74
150 – 75	34,32
>75	9,80

O gráfico 5.1 ilustra que um percentual de 34,32%, colocou-se entre a distribuição de 150- 75 μm . O tamanho de partícula ideal para carbonatação mineral segundo diversos autores é de 150- 75 μm (JOHAN, 2009). Como obtivemos um percentual de 34,32% desta fração, conclui-se que o método foi eficiente para redução do tamanho da partícula.

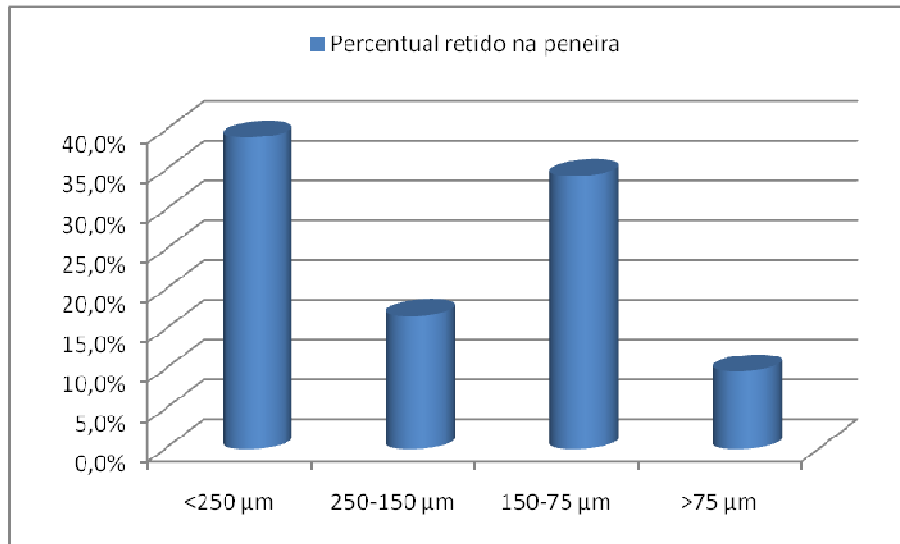


Gráfico 5.1. Percentuais de basalto retido nas peneiras e suas granulometrias.

5.2. Análise por ICP

Os metais mais importantes para realização de reação de carbonatação foram analisados por ICP no laboratório ALAC conforme descrito. A tabela 5.3 mostra os resultados da análise.

Tabela 5.3. Composição do basalto

Elemento (Símbolo)	Quantidade (%)	Limite de detecção
Al	6,31	0,0000007
Ca	5,26	0,0000004
Fe	6,35	0,0000002
Mg	2,34	0,0000001
Mn	0,11	0,0000001
K	1,94	0,0000004
Si	31,2	0,0000022
Na	1,91	0,0000004
Ti	0,53	0,0000001

Existem diversas classificações de derrames basálticos, ocorrendo variações em sua composição química. A análise de ICP mostra, teores de Ti de 0,53% que é classificado como baixos teores de Titânio (>0,7 – 2,0%), (MICHAEL-2000) sendo o basalto classificado como basalto gramado.

A concentração de aproximadamente 14% de cálcio, ferro e magnésio mostram que o basalto possui concentração apropriada de metais passíveis de carbonatação, justificando sua utilização para CAC.

5.3 Análises por Absorção Atômica

5.3.1 Absorção Atômica para Carbonatação Indireta

Foram realizadas análises por Absorção Atômica da solução após a reação de lixiviação com HCl 4M. Foi calculada uma média dos resultados de extração dos íons.

Para o magnésio conseguiu extrair 18,76% de um total de 2,34% existente na amostra, e na etapa de carbonatação foi carbonatado 93,85% de íons magnésio.

Para o cálcio conseguiu-se extrair 14,29% de um total de 5,26% de Ca presente na amostra, e na etapa de carbonatação foi carbonatado 97,06% de íons de cálcio.

Johan conseguiu uma taxa de lixiviação de 17-24% de extração de Magnésio utilizando HCl 2M com tempo de reação de 1hora como mineral serpentina. Reações com HCl 4M, e tempos de reação de 1-2 horas, foram realizados em olivinas e serpentinas, que são rochas ricas em magnésio, e mostram taxas de extração de Mg até 100% (LACKNER, 2003; JOHAN,2009).

Os resultados da Absorção Atômica mostram que íons metálicos do basalto foram lixiviados. Acredita-se que o tempo de reação de 30 minutos em

contato com a solução de HCl 4M não tenha sido suficiente para um maior taxa de extração.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrômetro de Dispersão

As análises de MEV-EDS foram realizadas no laboratório da PUCRS e a preparação da amostra para a análise foi realizado a metalização das amostras com Ouro em pó. Os picos de EDS onde não estão identificados os elementos são picos do elemento Au.

5.4.1 MEV-EDS da amostra

A Figura 5.2 mostra uma imagem de MEV da amostra de basalto antes das reações, e os pontos onde foram realizados análise de EDS (Figura 5.3).

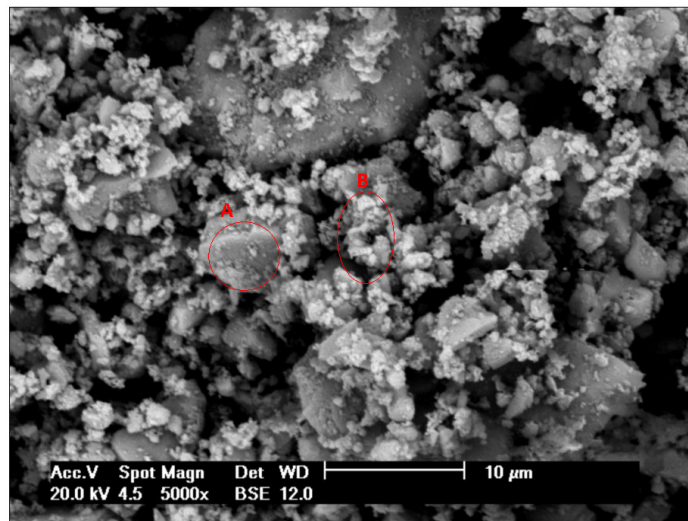


Figura 5.2. MEV da amostra de basalto e as áreas onde foi realizado EDS.

Nas áreas marcadas em vermelho na Figura 5.2 foram realizadas análises de EDS a Figura 5.3 mostra a composição química da área A, onde se encontra grande concentração de silício e de Al provavelmente pela presença de alumino silicatos na rocha de basalto.

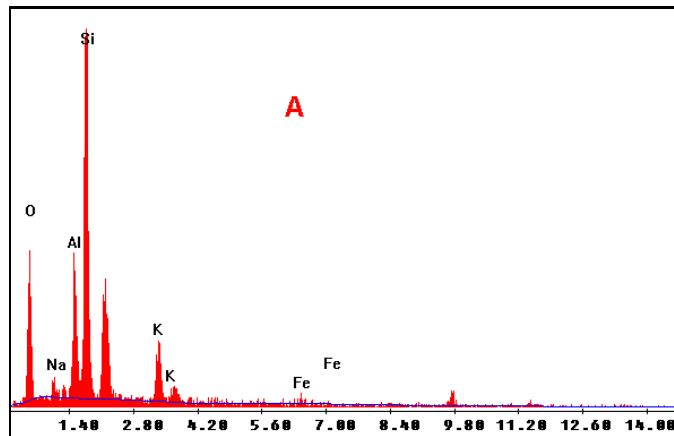


Figura 5.3. EDS da área A mostrado na Figura 5.2 na amostra de basalto.

A figura 5.4 mostra o EDS da região marcada como B na figura 5.2, na região analisada agora encontramos cálcio que não existia na região anterior.

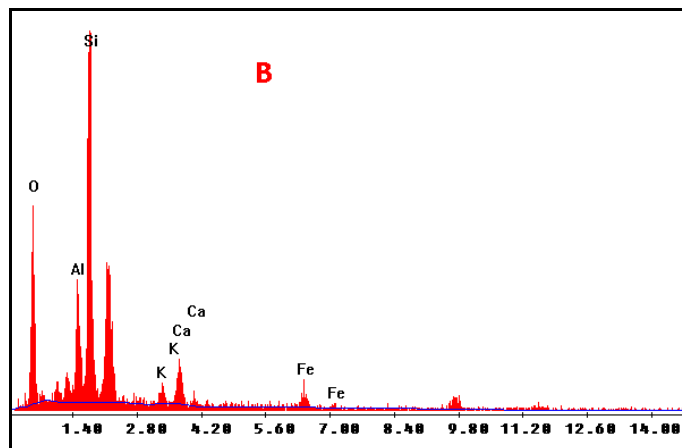


Figura 5.4. EDS da área B mostrado na figura 5.2 na amostra de basalto.

5.4.2 MEV e EDS após carbonatação Indireta

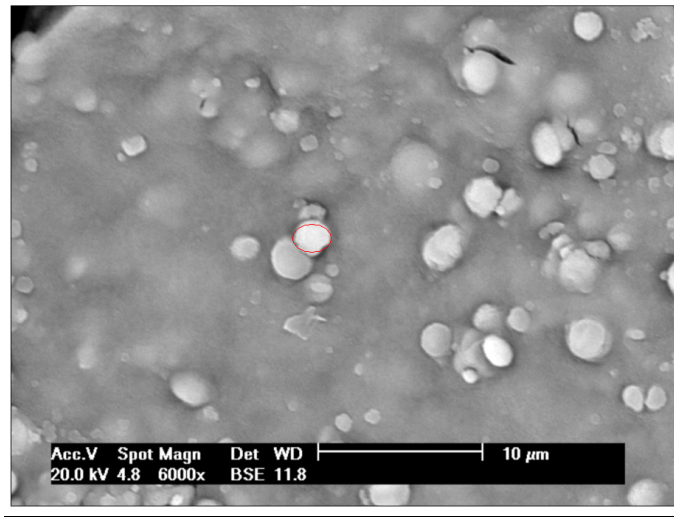


Figura 5.5. MEV da amostra após carbonatação indireta.

Após a reação de carbonatação observa-se a formação de materiais precipitados na superfície da amostra, que provavelmente trata-se de carbonatos. Foi realizado análise de EDS na área marcada no MEV para verificar a formação dos carbonatos.

O EDS da amostra, Figura 5.6, mostra o aparecimento de concentração maiores de Na, Mg, Ca, Fe com presença de grande concentração de Oxigênio, o que demonstra que a reação de lixiviação do basalto foi eficientes. A presença de cloro deve-se ao fato da etapa de lixiviação ter sido realizada com HCl.

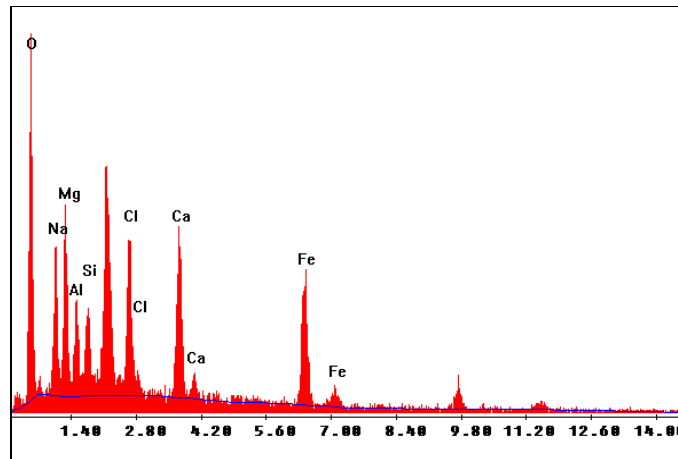


Figura 5.6. EDS da região delimitada na Fig. 5.5 encontradas na superfície da amostra.

A figura 5.7, mostra o MEV de uma região da amostra onde aparecem alguns precipitados de forma irregular.

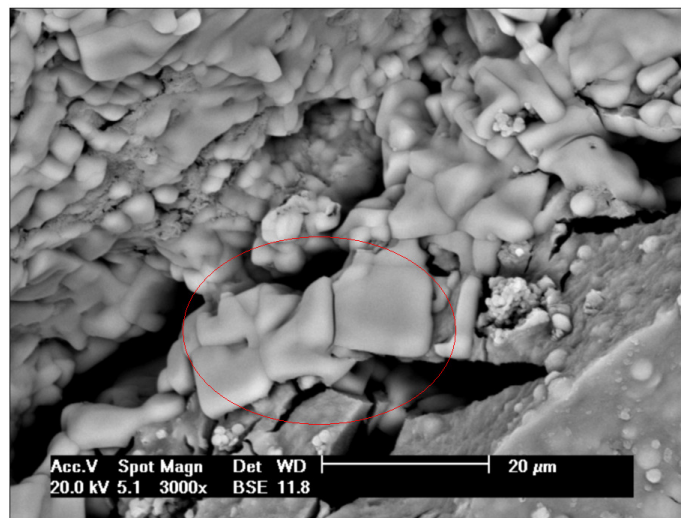


Figura 5.7. MEV da superfície da amostra após carbonatação indireta.

Após a realização do EDS, figura 5.8, verifica-se o aparecimento de precipitados de NaCl, sal formado pela adição de HCl no processo de lixiviação da amostra e do posterior ajuste de alcalinidade, com NaOH, para precipitação de carbonatos.

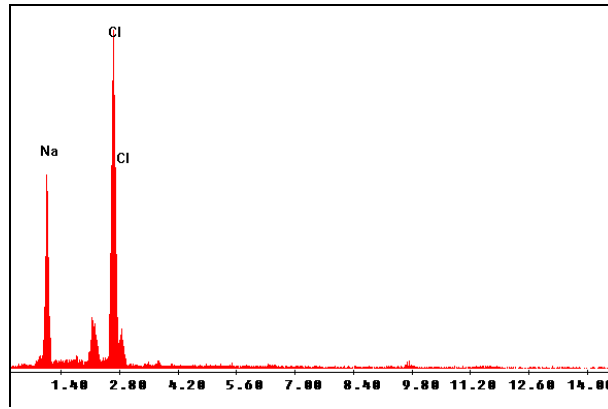


Figura 5.8. EDS da região em vermelho da figura 5.7.

Ao analisar a superfície da amostra por MEV após a reação de carbonatação foram encontrados alguns precipitados de carbonatos a Figura 5.9 mostra o aparecimento de precipitados, provavelmente de carbonato de cálcio.

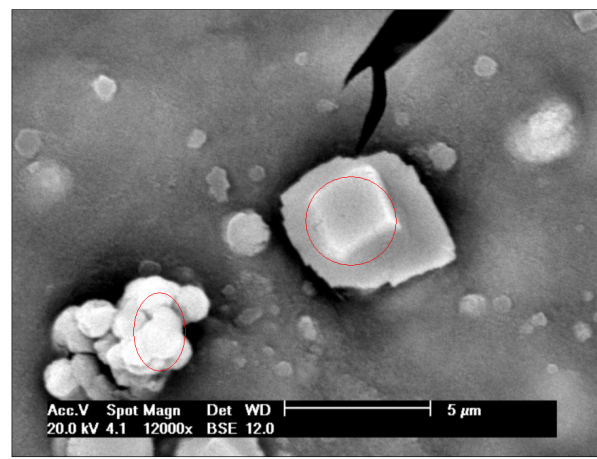


Figura 5.9. MEV de um ponto de formação de precipitados na superfície da amostra.

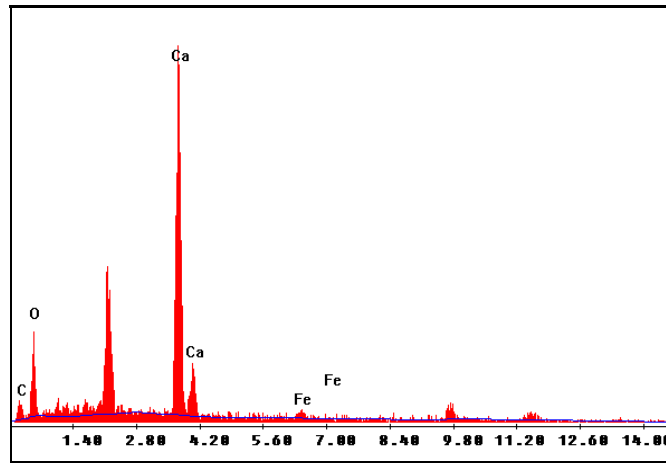


Figura 5.10. EDS do ponto mostrado na figura 5.9.

A figura 5.10 mostra o EDS da superfície da amostra após a reação de carbonatação, confirmando a existência de carbonato de cálcio, pelo aparecimento de picos de Fe, conclui-se que trata-se de uma calcita ferrosa.

5.4.3 MEV- EDS da carbonatação Direta.

5.4.3.1 - MEV – EDS 10bar

O MEV da figura 5.11 foi realizado na amostra após a reação de carbonatação direta a 10 bar. Para realização da análise, a amostra foi embutida em resina epóxi, pois com o embutimento conseguiu-se uma melhor área de amostragem sem necessidade de triturar a amostra, o que iria prejudicar a visualização dos possíveis cristais de carbonatos formados.

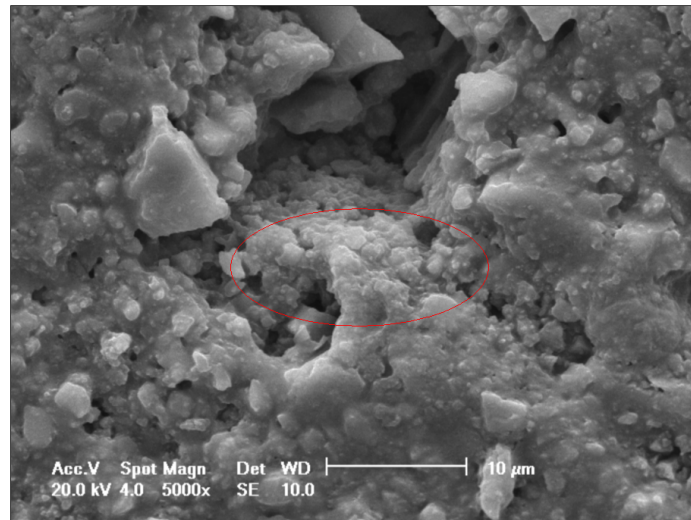


Figura 5.11. MEV da amostra com embutimento após reação de carbonatação direta a 10 bar de pressão.

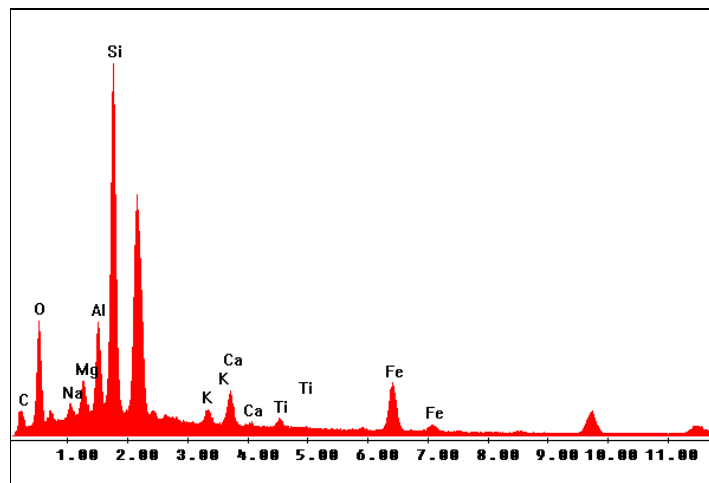


Figura 5.12. EDS da região mostrada na figura 5.11

O MEV da figura 5.13 foi realizado com a técnica de metalização da superfície, pois como não se obteve imagens de formações de carbonatos com a técnica de embutimento, realizou-se nova análise.

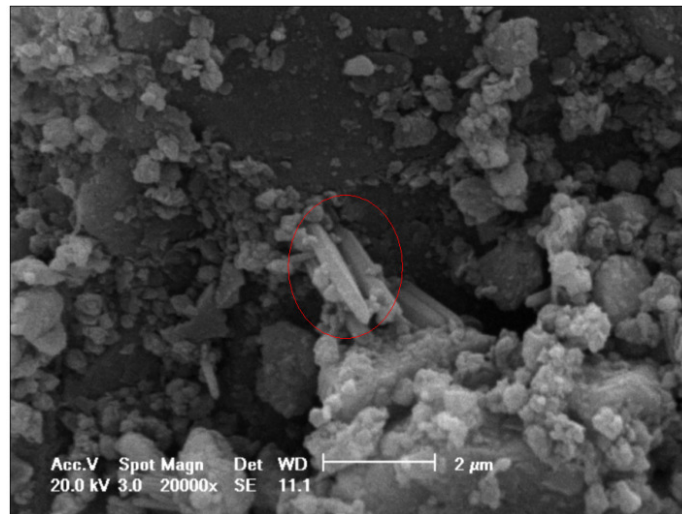


Figura 5.13 MEV da amostra com metalização após reação de carbonatação direta a pressão de 10 bar.

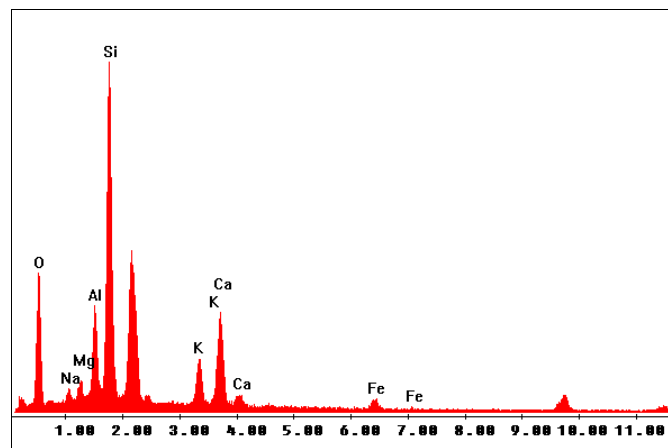


Figura 5.14. EDS da região do MEV da Fig 5.13 após reação de carbonatação direta a pressão de 10 bar.

Como pode ser observado nas figuras 5.11 e 5.13, não houve alteração no mineral após a reação de carbonatação, possivelmente seja devido ao tempo de contato com o CO_2 e as condições reacionais que são de gás-sólido, em um meio levemente umidificado.

Conclui-se que um tempo maior de reação se faz necessário para a precipitação de carbonatos, reações em meio aquoso alteram a termodinâmica da reação aumentando a velocidade da reação, pois facilita a interação do gás com os íons que se encontram no sólido estudado. A pressão utilizada neste experimento foi relativamente baixa em comparação a alguns estudos de carbonatação mineral direta (O'Connor, 2005).

Alguns experimentos mostram que a carbonatação direta de basalto após reação de 2000 horas não havia atingido o equilíbrio, as concentrações de Ca, Fe e Magnésio na solução estavam aumentando (O'Connor, 2005).

5.4.3.2- MEV- EDS a 100 bar

O MEV da figura 5.15 foi realizado na amostra após a reação de carbonatação direta a pressão de 100 bar. Para realização da análise a amostra foi embutida em resina epóxi.

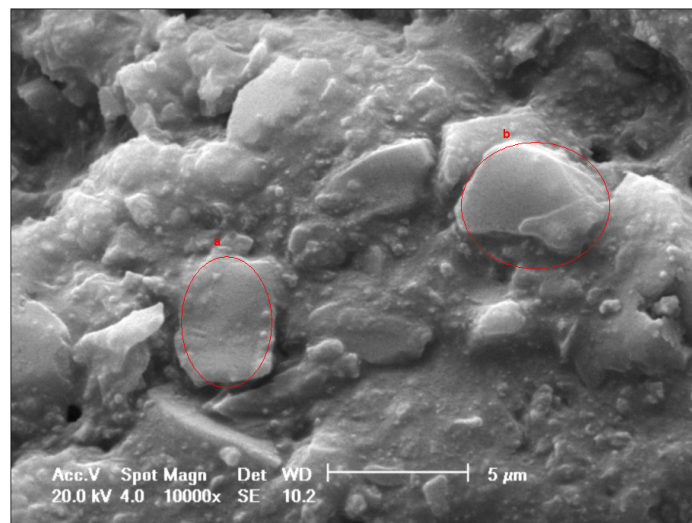


Figura 5.15. MEV da amostra após reação de carbonatação direta a pressão de 100 bar.

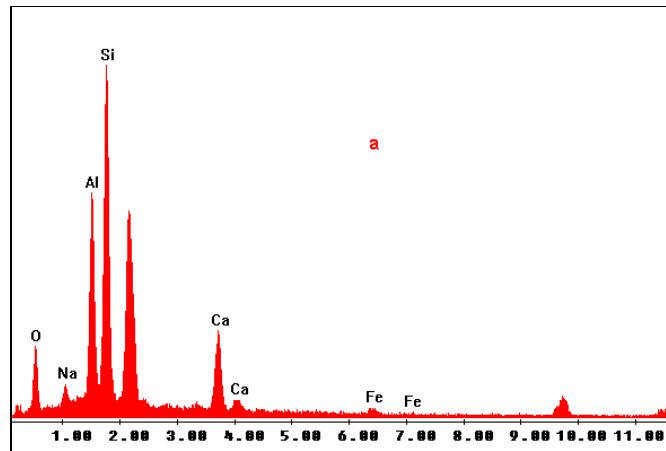


Figura 5.16. EDS da área A do MEV da figura 5.15.

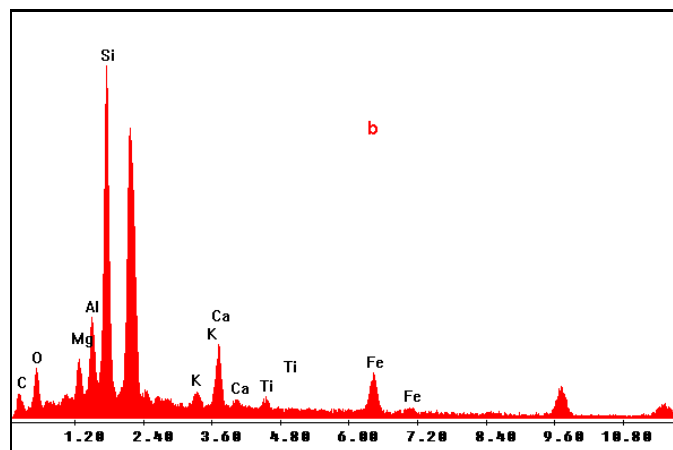


Figura 5.17. EDS da área B mostrada na figura 5.15.

O MEV da figura 5.18 foi realizado com a técnica de metalização da superfície, pois como não se obteve imagens de formações de carbonatos com a técnica de embutimento, realizou-se nova análise.

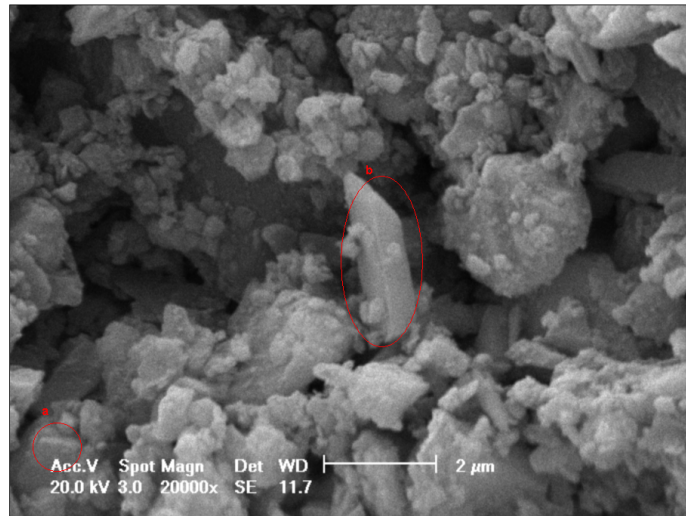


Figura 5.18. MEV da amostra após reação de carbonatação direta a pressão de 100 bar.

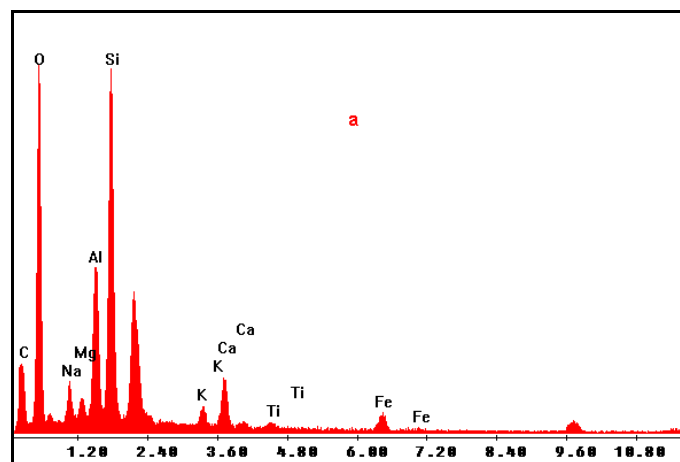


Figura 5.19. EDS da área MEV da Figura 5.18

A análise das figuras 5.15 e 5.18 mostraram que mesmo com a alteração da pressão não houve alteração no mineral. No EDS observou-se um incremento na concentração de Oxigênio devido à reação de carbonatação.

Como já havia sido dito anteriormente a reação poderia ser favorecida por um meio aquoso que auxiliaria na interação sólido-líquido, bem como seria necessário o aumento do tempo de reação, ou seja, o tempo de contato com CO_2 .

5. CONCLUSÕES

Entre os processos que visam estabilizar e diminuir as concentrações de CO₂ o CAC geológico está sendo visto como um dos mais promissores, por sua estabilidade em longo prazo e por ter custos compatíveis.

Após a análise do mapa construído do cruzamento de regiões com alta emissão e regiões onde se encontram basalto, conclui-se que o Rio Grande Sul possui um grande potencial para armazenamento geológico em basalto por possuir fontes emissoras muito próximas a área de basalto e pela disponibilidade do basalto, cerca de 50% da área do estado, viabilizando economicamente as operações de captura e armazenamento de carbono.

O trabalho analisou amostra de basalto da Pedreira Incopel da região de Estância Velha, localizada a 45 km de Porto Alegre, as amostra analisadas possuíam uma concentração de metais de aproximadamente 14%, um pouco abaixo dos valores já relatados em outros trabalhos para reação de carbonatação.

Na etapa de lixiviação dos compostos, a análise de absorção atômica mostrou que 14,29% de Ca e 18,76% de Mg haviam sido extraídos, a provável causa foi o baixo tempo de reação com o HCl 4M, que foi de 30 minutos. O ácido utilizado mostrou-se eficiente para formação de íons em solução.

A reação de carbonatação mostrou-se muito eficiente, já que após as análises de Absorção atômica, cálculos mostraram uma alta taxa de conversão de carbonatos.

As análises de MEV e EDS mostram a formação de precipitados de calcita ferrosa ressaltando a eficiência da carbonatação indireta.

A reação de carbonatação direta, com os parâmetros escolhidos, mostrou-se ineficiente. As análises de MEV-EDS não mostraram aparecimento de precipitados.

Pelo fato de já existirem plantas de CAC em basalto, onde o melhor modelo proposto foi o de carbonatação direta *in situ*, a proximidade de zonas emissoras a jazidas de basalto e a carbonatação indireta requerer mais gasto energético e financeiro, conclui-se que se necessita de um trabalho com diferentes parâmetros para carbonatação direta, em meio aquoso, maiores pressões e aumento no tempo de reação.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõem um estudo mais detalhado das etapas para carbonatação indireta, com diferentes tempos de reação e diferentes concentrações de ácidos.

Estudos de alternativas ao uso de Hidróxido de sódio para a etapa de ajuste do pH para precipitação de carbonatos, pois utiliza-se grande quantidade de reagente tornando a reação economicamente inviável.

Realização de testes de carbonatação direta com tempo maior de reação, meio aquoso e diferentes pressões.

Realização de um projeto piloto para injeção de CO₂ in situ, para testar novas metodologias de carbonatação direta.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICA

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. 2ª edição. Brasília: ANEEL. 2005. 243p. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/index.html>

ASTM D 422 - American Society For Testing And Materials, 2002. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils.

BACHIOCCHI, R.; Polentini, A; Pomi, R.; Prigiobbe, V.; Steinfield, A. **CO₂ Sequestration by Direct Gás-solid Carbonation of Air Polution Control (APC) Residues**. Energy & Fuel, v. 20, p. 1933-1940, 2006.

BACHU, S; **Sequestration Of CO₂ In Geological Media: Criteria And Approach For Site Seletion In Response To Climate Change**. Energy Conversion and Management, vol 41, p. 953-970, 2000.

BENNACEUR, Kamel; Gupta, Neeraj; Monea, Mike; et al. **CO₂ Capture and Storage – A Solution Within**. Autumn. pp 44-51. 2004.

Carbmap- CEPAC. 2009.

DAMM, Davis L.; Fedorov, G. Andrei, **Conceptual Study of Distributed CO₂ Capture and the Sustainable Carbon Economy**.Energy Convert Mangement 2008.

GREENPEACE. Campanha Energia. Protocolo de Kyoto. Disponível em http://www.greenpeace.org.br/clima/pdf/protocolo_kyoto.pdf. Acesso em 14/05/2008.

HANCHEN, Markus. **CO₂ Storage by aqueous mineral Carbonation: Olivine dissolution and precipitation of Mg- Carbonates**. Eth Zurich. Dissertation submitted to the Doctor of Science. 2007.

HONGQUN, Yang; Zhenghe, Xu; Maohong, Fan; Rajender, Gupta; RAchid B. Slimane; Alan, E. Blan. **Progress in carbon dioxide separation and capture: A review**. Science Direct. 20, p. 14-27. 2007.

HUIJGEN, W.J.J.; Comans, RNJ; Witkamp, G.J. **Cost Evaluation of CO₂ Sequestration by Aqueous Mineral Carbonation**. Energy Conversion and Management. V. 48, p. 1923- 1935, 2007.

IEA Greenhouse Gas R&D Programme (IEA GHG). UK, 2008. Disponível em: <http://www.ieagreen.org.uk/>. Acesso em: 1º de junho de 2008.

IEA Greenhouse Gas Red Programme; **Carbon Dioxide Capture From Power Stations**, 1993.

IPCC. **Climate Change 2007: The physical Science Basis. Contribution of working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Disponível em <http://ipcc.ch/>.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge University Press, Cambridge UK, New York. 2005.

JANDA B. Nicholas; Saylor. Z. Beverly; Matisoff, Gerald. **A methodology for Measuring the Rate of Reaction of CO₂ with Brine- Rock Mixtures**.

JOHAN F; Teir, Sebastian; Zevenhoven Ron. **Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressuried gas/solid process**. GHGT-9, Science Direct – 2009, p. 4907-4914.

JUERG M. Matter; Broecker, W.S.; Stute M.; Gislason S.R; Oelkers E.H.; Stefánsson A.; Wolff, Boenisch D.; Laugsson, Gunn E.; Axelsson, G.;

Bjornsson, G. **Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The Carbfix Pilot Project, Iceland.** GHGT-9, Science Direct- 2009, p 3641-3646.

KAKIZAWA M.; Yamasaki A.; and Yanagisawa Y. **A New CO₂ Disposal Process Via Artificial Weathering Of Calcium Silicate Accelerated By Acetic Acid.** Energy 26, 341-354. 2001.

KETZER M.J; **Redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂.** In: Carbono: Desenvolvimento tecnológico, aplicação e mercado global. Curitiba: UFPR- Instituto Ecoplan, 2006.

KHOO H. Hsien; Tan B.H.Reginald. **Life Cycle Investigation Recovery and Sequestration.** Environmental Science Technology, 40 p, 4016-4024. 2006.

LACKNER K.S. **A Guide to CO₂ sequestration.** Science 300, 1677- 1678. 2003.

LACKNER K.S. **Carbonate Chemistry For Sequestering Fossil Carbon.** Annu. Rev. Energy Environmental. 27, 193- 232. 2002.

MEDEIROS G. Ana C; Mustafá, S. George; Neves B. Sérgio. **Captura de CO₂-Tecnologias para separação de CO₂ de correntes industriais gasosas.** I seminário Brasileiro sobre seqüestro de carbono e mudanças climáticas. Abril 2007 p. 2-25.

MICHAEL Holz e Luiz Fernando de Ros. **Geologia do Rio Grande do Sul.** 2000, p. 354- 370.

O'CONNOR, W.K.; Rush G.E. **Aqueous mineral Carbonation: Mineral Availability, Pretreatment, Reaction Parameters, and Process Studies.** Albany Research Center, Albany, New York, 2005.

O'CONNOR, W.K.; Gerdemann, S. J.; Dahlin D.C; Penner, L.R.; Rush G.E. **Ex-situ and in-Situ Mineral Carbonation as a Meansto Sequester Carbon Dioxide**. Albany Research Center, Albany, New York, 2004.

PACALA, S.; Socolow R. **Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years With Current Technologies**. Science, v. 305, p. 968-972, 2004.

SCIENTIFIC AMERICAN. **A energia do futuro**. Ano 5-53 p.26-45.

SEIFRITZ, W.; **CO2 disposal by means of silicates**, Nature 345, p. 486. 1990.

SIPALÄ J.; Teir S.; Zevenhoven R. **Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation**. Faculty of technology. Literature Rewiew update 2005-2007.

SOCOLOW, Roberto W. **Can Be Burry Global Warming?**. Cientific American inc. 2005.

STOLAROFF, J. K.; Lowry G.V.; Keith, D.W. **Using CaO- and MgO-rich Industrial Waste Streams for Carbon Sequestration**. Energy conversion and Management, v. 46, p. 687-699, 2005.

TEIR, S. **Reduction of CO2 Emissions by Producing Calcium Carbonates from Calcium Silicates and Steelmaking Slags**. Espoo. 2006.64p. Licentiable Thesis. Departament of Mechanical Engineering, Helsinki Unoversyti of Tecnology, Finlândia.

VOORMEIJ A. Danae; Siamandl J. George. **Geological and Mineral CO2 Sequestration Options: A tecnical Review**. Geological Fieldwork, paper 2003.

YOGO, K.; Teng, Y.; Yashima, T; Yamade, K. **Development of a new CO2 fixation/utilization process(1): Recovery of calcium from steelmaking slag**

and chemical fixation of carbon dioxide by carbonation reaction, 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 5-9, Vancouver, BC, Canadá. September 2004.

ZEVENHOVEN, R.; Elonova S.; Teir S. **Chemical Fixation of CO₂ in carbonates: Routes to valuable products and long term storage**. Catalys Today, v. 115, 73-79. 2006.

ZEVENHOVEN, R.; Kavaliauskaite, I. **Mineral Carbonation For Long Term CO₂ Storage: And Energy Analysis**. International Journal Thermodynamics.7, pp 22-31. 2004.