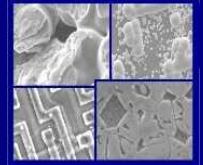




PUCRS

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

## **ESTUDO DA INTERAÇÃO CO<sub>2</sub>-ROCHA-FLUIDO NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DE AQUÍFEROS SALINOS**

**MARTA KERBER SCHÜTZ**

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

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

**Porto Alegre**

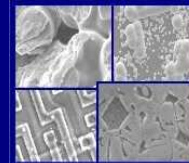
**Março, 2010**



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

## **ESTUDO DA INTERAÇÃO CO<sub>2</sub>-ROCHA-FLUIDO NO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO DE AQUÍFEROS SALINOS**

**MARTA KERBER SCHÜTZ**

Química Industrial e Licenciada

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a) ROSANE LIGABUE

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a) JEANE DULLIUS

Dissertação realizada 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.

*Trabalho vinculado ao Projeto Petrobras de Estudo da Carbonatação de Aquíferos Salinos e Rochas Reservatório e seu Efeito sobre o Processo de Seqüestro de CO<sub>2</sub> em Meio Geológico*

**Porto Alegre**

**Março, 2010**

*"A luta para ampliar o mundo da beleza, da não-violência, da tranqüilidade é uma luta pacífica. A insistência nestes valores, em restaurar a terra como meio ambiente, não é apenas uma idéia romântica, estética, poética que concerne unicamente aos privilegiados: é hoje uma questão de sobrevivência."*

*(Herbert Marcuse)*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas que são a minha razão de viver... minha *família* e meus *amigos*.

Sem vocês, eu seria apenas um ser no mundo à procura da felicidade.

Com vocês ao meu lado, a felicidade se completa.

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente quero agradecer aos meus amados Pais. Paulo e Marilda... vocês foram fundamentais para esta minha conquista. Sempre incentivaram e apoiaram o meu crescimento intelectual e profissional, pois sabem que o conhecimento é algo que ninguém nos toma. Agradeço-lhes muito, pois sei que passaram por muitos sacrifícios para que eu chegasse até aqui. Obrigada pelo amor, carinho e conselhos em todos os momentos!

Ao Vinícius. Querido... sempre me fizeste acreditar que os que se esforçam, são reconhecidos e alcançam seus sonhos. Obrigada por ser meu companheiro também nos momentos de dúvidas e angústias! Obrigada pelo constante apoio e compreensão... sei que vibra junto comigo a cada nova conquista.

Às minhas “profes” orientadoras... Rosane e Jeane. Vocês foram mais do que orientadoras para mim... são exemplos de profissionais de competência e dedicação. Com certeza aprendi e cresci muito sendo aluna e orientanda de vocês. Obrigada pelas oportunidades e por acreditarem na minha capacidade.

Às minhas amigas de longa data e também colegas de mestrado... Gracinha e Larika. Gracinha... obrigada pela amizade e paciência durante todos estes anos. Você é uma amiga para todos os momentos e que sempre tem uma palavra de carinho e apoio para dar. Sei que nossa amizade permanecerá para sempre! Larika... minha amiga desde o colégio. Nosso reencontro apenas fortaleceu a nossa amizade. Você sempre me animou com seu alto astral e com suas histórias incríveis. Obrigada pela amizade, paciência e momentos de descontração!

Às minhas companheiras de projeto... Angi e Naty. Obrigada pela dedicação e amizade! Vocês sempre estiveram dispostas a me ajudar no que fosse preciso. Sei que torceram junto comigo para que chegássemos ao final com sucesso. Muito obrigada!

A todos meus amigos e colegas do CEPAC. Quero agradecer as pessoas que sempre me ajudaram e acreditaram em meu trabalho... Vivi, Liazinha, Naná, Tantã, Dani, Leti, Cristian, Gabi, Nicole, Claudinha, Luli, Alex, Rodrigo, Anderson e Dessa. Em especial, ao Marti e Felipito pela constante ajuda com o reator. Ao Prof. João Marcelo e à Gesi pelas horas intermináveis no MEV. Muito obrigada!

Ao Centro de Microscopia e Microanálises e à Faculdade de Química da PUCRS pela realização das análises de caracterização.

Ao Hernane Barud da UNESP-Araraquara pelas análises de TGA.

À Carbonífera do Cambuí por disponibilizar as amostras de rocha utilizadas neste trabalho.

À Petrobras pelo apoio financeiro e à PUCRS pela bolsa de mestrado.

# SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>15</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>16</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>17</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>18</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>24</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Propriedades Físico-Químicas do CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>29</b>
<b>3.2. Processo de Captura, Transporte e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>....</b>	<b>33</b>
3.2.1. Aqüíferos Salinos .....	36
3.2.1.1. Bacia do Paraná - Brasil .....	39
<b>3.3. Mecanismos de Migração do CO<sub>2</sub> nos Reservatórios Geológicos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.4. Mecanismos de Aprisionamento Geológico de CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>43</b>
<b>3.5. Reações de Carbonatação em Aqüíferos Salinos .....</b>	<b>48</b>
3.5.1. Reações no sistema Água de Formação-CO <sub>2</sub> .....	48
3.5.2. Reações no sistema Água de Formação-CO <sub>2</sub> -Rocha.....	54
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>58</b>
<b>4.1. Reagentes .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. Amostras.....</b>	<b>59</b>
4.2.1. Solução Salina .....	59
4.2.2. Rocha Reservatório .....	60
<b>4.3. Caracterização dos Reagentes e Produtos da Reação de Carbonatação ...</b>	<b>60</b>
4.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FASS).....	60
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	60

4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	61
4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	62
<b>4.4. Reação de Carbonatação.....</b>	<b>62</b>
4.4.1. Reações em Condições Brandas.....	62
4.4.2. Reações em Condições Supercríticas .....	64
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1. Reações de Carbonatação em Condições Brandas .....</b>	<b>67</b>
5.1.1. Influência do Parâmetro pH .....	67
5.1.2. Influência do Parâmetro Tempo .....	86
<b>5.2. Reações de Carbonatação em Condições Supercríticas.....</b>	<b>91</b>
5.2.1. Caracterização Preliminar da Rocha Reservatório .....	102
5.2.2. Caracterização Pós Reação da Rocha Reservatório .....	103
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>109</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>112</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>113</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Projeções de mudanças da temperatura da superfície terrestre conforme cenários de estratégias globais de reduções de emissões (Modificado de IPCC, 2007).....	21
Figura 3.1. Diagrama mostrando a concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano de 2100 (Houghton <i>et al.</i> , 1997 <i>apud</i> Ketzer, 2006).....	28
Figura 3.2. Diagrama de fase do CO <sub>2</sub> (Bachu, 2000).....	29
Figura 3.3. Variação na densidade do CO <sub>2</sub> líquido em função da temperatura e pressão (Bachu, 2000). ....	30
Figura 3.4. Diagrama da profundidade versus densidade do CO <sub>2</sub> (IPCC, 2005). ....	31
Figura 3.5. Variação da solubilidade do CO <sub>2</sub> em água com a salinidade em condições comuns de reservatórios geológicos (Bachu e Adams, 2003).31	
Figura 3.6. Variação da solubilidade do CO <sub>2</sub> em água com a temperatura e pressão (Bachu e Adams, 2003).....	32
Figura 3.7. Dependência do pH com a concentração de CO <sub>2</sub> na água do mar (IPCC, 2005). ....	33
Figura 3.8. Tecnologias para captura de CO <sub>2</sub> (Medeiros, Mustafá e Neves, 2007). .	34
Figura 3.9. Opções de armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> (Machado <i>et al.</i> , 2009). .	35
Figura 3.10. CO <sub>2</sub> do Campo de Sleipner produzido com o gás natural é separado e reinjetado na Formação de Utsira (IPCC, 2005). ....	36
Figura 3.11. Armazenamento de CO <sub>2</sub> em aquíferos não confinados (a) e confinados (b) (Bentham e Kirby, 2005). ....	38
Figura 3.12. Bacias sedimentares brasileiras (CARBMAP, 2010).....	39
Figura 3.13. Mapa de localização das fontes estacionárias emissoras de CO <sub>2</sub> no Brasil (CARBMAP, 2010). ....	41
Figura 3.14. A segurança do armazenamento geológico depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamento. A segurança de armazenamento aumenta com o tempo pós-injeção (IPCC, 2005).....	43

Figura 3.15. Análise microscópica de um arenito: os grãos brancos representam quartzo e o aprisionamento residual de CO <sub>2</sub> nos poros da formação geológica está representado pelos espaços em azul (IEA, 2008).....	44
Figura 3.16. Esquema mostrando que o aprisionamento residual, iônico e mineral aumentam a sua segurança de armazenamento com o tempo (Benson, 2005).....	47
Figura 3.17. Solubilidade do CO <sub>2</sub> em função da pressão em uma solução de NaCl com força iônica de 1 e 3 m (mol.kg <sup>-1</sup> ). Cálculos de modelagem comparado com dados experimentais a 50 e 150°C (Portier e Rochelle, 2005).....	49
Figura 3.18. Efeito das cinzas de carvão no pH em solução salina a 60°C (Soong <i>et al.</i> , 2006). ....	50
Figura 3.19. Quantidade dos cátions majoritários presentes nos precipitados formados em Rxn 1 (temperatura de 155°C, pressão de 6,19 MPa, tempo de 1 h e pH igual a 3,9) e Rxn 2 (temperatura de 155°C, pressão de 4,6 MPa, tempo de 1 h e pH igual a 11) (Soong <i>et al.</i> , 2004).....	52
Figura 3.20. Estabilidade do pH das amostras de solução salina mediante ajuste para 6,3 e ajuste adicional para 8,8 da solução OH-1 (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005). ....	53
Figura 3.21. Diagrama de fases Pressão-X <sub>CO2</sub> para H <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> a 200°C. O ponto representa a composição aproximada do sistema experimental após a injeção de CO <sub>2</sub> (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003). ....	55
Figura 4.1. Representação esquemática do sistema utilizado na reação de carbonatação em condições brandas.....	63
Figura 4.2. Representação esquemática do sistema utilizado na reação de carbonatação em condições supercríticas. ....	64
Figura 5.1. Variação do pH da solução salina sintética frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas. ....	67
Figura 5.2. Quantidade de precipitado obtido nas condições em que o pH da solução salina sintética foi ajustado por NaOH 1M + NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> OH e KOH 1M + NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> OH.....	68
Figura 5.3. Micrografias dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> OH (a, c, e e g) e Espectros da análise por EDS dos precipitados (b, d, f e g).....	69

- Figura 5.4. Micrografias dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH (a, c, e e g) e Espectros da análise por EDS dos precipitados (b, d, f e g)..... 71
- Figura 5.5. Variação da morfologia do carbonato de cálcio em função da concentração inicial de OH<sup>-</sup> em solução (Jung *et al.*, 2000)..... 71
- Figura 5.6. Micrografias de MEV de precipitados obtidos em diferentes razão de Mg:Ca em solução (a) 1:1, (b) 2:1 na superfície da solução, (c) 2:1 ao fundo da solução (d) 3:1 e (e) 4:1 (Modificado de Loste *et al.*, 2003). ... 72
- Figura 5.7. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH. .... 73
- Figura 5.8. Variação da concentração de cálcio na solução salina frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas. .... 75
- Figura 5.9. Variação da concentração de magnésio na solução salina frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas. .... 75
- Figura 5.10. Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) dos padrões de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>). .... 76
- Figura 5.11. Curvas TG/DTG dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH. .... 77
- Figura 5.12. Concentração de cálcio e magnésio nos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH..... 78
- Figura 5.13. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação (b, d, f e h). Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH (a e b); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH (c e d); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH (e e f) e Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH (g e h). .... 80
- Figura 5.14. Micrografias (a, c e e) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas,

frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação (b, d e f). Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M (a e b); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M (c e d); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com CaO 0,01M (e e f).....82

Figura 5.15. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação..... 83

Figura 5.16. Variação da concentração de cálcio na solução salina, em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação. .... 84

Figura 5.17. Variação da concentração de magnésio na solução salina, em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação..... 85

Figura 5.18. Variação do pH da solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH. .... 86

Figura 5.19. Variação da concentração de cálcio na solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH..... 87

Figura 5.20. Variação da concentração de magnésio na solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH..... 87

Figura 5.21. Micrografias (a e b) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas (c e d). Micrografias (e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas (f e h)..... 89

Figura 5.22. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas. .... 89

Figura 5.23. Variação do pH da solução salina sintética frente ao ajuste por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas. .... 91

Figura 5.24. Quantidade de precipitado obtido nas condições em que o pH da solução salina sintética foi ajustado por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e

KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas..... 92

Figura 5.25. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 6 horas e na ausência de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 6 horas e na ausência de rocha (e, f, g e h). ..... 94

Figura 5.26. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 6 horas e na presença de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 6 horas e na presença de rocha (e, f, g e h). ..... 95

Figura 5.27. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 120 horas e na presença de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 120 horas e na presença de rocha (e, f, g e h). ..... 96

Figura 5.28. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas..... 97

Figura 5.29. Curvas TG/DTG dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas..... 100

Figura 5.30. Concentração de cálcio e/ou magnésio nos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas. .... 101

Figura 5.31. Cimento de quartzo (a), agregados de caolinita (b), esmectita (c) e quartzo engolfando a caolinita (d). ..... 102

Figura 5.32. Agregados de carbonato recobrindo o grão de quartzo (a e b) e Espectro da análise por EDS dos agregados de carbonato (c)..... 104

Figura 5.33. Precipitação de cloreto de sódio (a e b) e Espectro da análise por EDS do cloreto de sódio (c).....	104
Figura 5.34. Carbonato recobrindo o grão de quartzo (a e c) e Espectro da análise por EDS dos carbonatos (c e d). .....	105
Figura 5.35. Ninho de cloreto de sódio sobre o argilomineral esmectita (a) e Espectro da análise por EDS do cloreto de sódio (b). .....	105
Figura 5.36. Região na amostra de rocha após reação indicando dissolução (a e b). .....	106
Figura 5.37. Carbonato recobrindo a rocha (a) e Cloreto de sódio engolfando o carbonato (b). .....	106
Figura 5.38. Carbonato recobrindo a rocha (a e c) e Espectro da análise por EDS do carbonato (b e d). .....	107
Figura 5.39. Precipitação de cloreto de sódio (indicado pela seta vermelha) e cloreto de potássio (indicado pela seta azul) (a) e Espectro da análise por EDS (b e c). .....	108

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Capacidade de armazenamento para as diferentes opções de reservatório geológico (IPCC, 2005). .....	37
Tabela 3.2. Capacidade de armazenamento para as diferentes opções de reservatório em bacias sedimentares do Brasil (CARBMAP, 2010; Ketzer <i>et al.</i> , 2007a; Ketzer <i>et al.</i> , 2007b). .....	40
Tabela 3.3. Composição da água de formação sintética de Utsira (Modificado de Portier e Rochelle, 2005). .....	49
Tabela 3.4. Concentração de cátions na solução salina antes e após adição das cinzas de carvão (Soong <i>et al.</i> , 2006). .....	51
Tabela 3.5. Composição da água de formação sintética (em mmol/kg) (Modificado de Kaszuba, Janecky e Snow, 2003). .....	54
Tabela 4.1. Reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética. ....	58
Tabela 4.2. Reagentes utilizados na preparação dos aditivos alcalinos (NaOH, KOH e CaO). .....	59
Tabela 4.3. Reagentes utilizados na preparação das soluções tampão (NaHCO <sub>3</sub> /NaOH, Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> /NaOH e NH <sub>4</sub> Cl/NH <sub>4</sub> OH). .....	59
Tabela 4.4. Concentração teórica dos íons da solução salina sintética utilizada nas reações de carbonatação (mg/L). .....	59

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Impactos para o aquecimento global médio de 2°C e 3°C (Modificado de WWF-Brasil, 2006). .....	26
---	----



## LISTA DE SÍMBOLOS

CBM	Recuperação de Metano
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
CEMM	Centro de Microscopia e Microanálises
CEPAC	Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono
CI	Cromatografia Iônica
DOC	Carbono Orgânico Dissolvido
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Análise Termogravimétrica Derivada
ECBM	Recuperação Avançada de Metano
EDS	Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersa
EGR	Recuperação Avançada de Gás
EOR	Recuperação Avançada de Óleo
FASS	Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
GEEs	Gases de Efeito Estufa
ICP-AES	Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima
LAMAT	Laboratório Multiusuário de Análise Térmica
MDL	Mecanismos de Desenvolvimento Limpo
MEA	Monoetanolamina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Ótica
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
TAR	Terceiro Relatório de Avaliação do IPCC
TDS	Sólidos Totais Dissolvidos
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

## RESUMO

SCHÜTZ, Marta Kerber. **Estudo da Interação CO<sub>2</sub>-Rocha-Fluido no Processo de Carbonatação de Aquíferos Salinos**. Porto Alegre. 2010. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As mudanças climáticas, causadas pelas emissões antrópicas de gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), são uma preocupação atual, sendo necessária a diminuição da concentração destes gases. O armazenamento geológico de carbono vem se apresentando como uma tecnologia promissora para redução de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Entre as opções de locais de armazenamento, os aquíferos salinos têm grande potencial devido à grande capacidade de armazenamento e profundidade adequada. Além disso, possuem água subterrânea com alta salinidade, sendo imprópria para o consumo humano. Portanto, este trabalho tem como objetivo estudar experimentalmente a adição de CO<sub>2</sub> em soluções salinas e no sistema solução salina-rocha, em condições variadas (brandas e supercríticas), visando estabelecer as melhores condições reacionais de carbonatação e, conseqüentemente, uma maior eficiência no armazenamento geológico. Os resultados obtidos mostraram que as reações de carbonatação em condições brandas são seletivas para o íon cálcio (Ca<sup>+2</sup>), favorecendo a precipitação predominante de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). A precipitação só foi alcançada mediante ajuste de pH da solução salina sintética pelos aditivos alcalinos hidróxido de sódio (NaOH) 1M e hidróxido de potássio (KOH) 1M associados a solução tampão de cloreto de amônio/hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH). Os resultados das reações de carbonatação em condições supercríticas, no qual, utilizaram-se os mesmos aditivos alcalinos e solução tampão, evidenciaram que sem a presença de rocha a precipitação de CaCO<sub>3</sub> também é predominante. Por outro lado, quando há a presença da rocha, ocorre a precipitação de carbonato de cálcio magnésiano (CaCO<sub>3</sub>(Mg)) ou de carbonato de cálcio e magnésio (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). A rocha reservatório utilizada neste trabalho apresentou integridade mineralógica frente à adição de CO<sub>2</sub> indicando seu potencial para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Palavras-Chaves: dióxido de carbono, armazenamento geológico, aquífero salino.

## ABSTRACT

SCHÜTZ, Marta Kerber. **Study of the Interaction CO<sub>2</sub>-Rock-Fluid in the Process of Carbonation of Saline Aquifers**. Porto Alegre. 2010. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The climate change caused by anthropogenic emissions of greenhouse gases in the atmosphere, mainly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), is a current concern, being necessary the reduction of the concentration of these gases. The geologic carbon storage is a promising technology in the reduction CO<sub>2</sub> to the atmosphere. Among the storage options, saline aquifers have the greatest potential owing to their common occurrence at appropriate depths and great capacity of storage. Furthermore, the saline aquifers have high salinity groundwater, being improper for human consumption. Therefore, this work aims to experimentally study the CO<sub>2</sub> brine-rock system, in different conditions (mild and supercritical), aiming to establish best reactions conditions and, consequently, a bigger efficiency in the geologic carbon storage. The results showed that the carbonation reactions in mild conditions are selective for calcium ion (Ca<sup>+2</sup>), favoring the predominant precipitation of calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>). The precipitation was only achieved by adjusting the pH of the brine with alkaline additives sodium hydroxide (NaOH) 1M and potassium hydroxide (KOH) 1M associated with buffer solution of ammonium chloride/ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH). The results of the carbonation reactions in supercritical conditions, which were used the same alkaline additives and buffer solution, showed that, without the presence of rock, the precipitation of CaCO<sub>3</sub> is also predominant. On the other hand, when there is the presence of rock, occurs the precipitation of magnesian calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>(Mg)) or calcium magnesium carbonate (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The reservoir rock used in this study showed mineralogical integrity front of the addition of CO<sub>2</sub> indicating its potential for geological storage of CO<sub>2</sub>.

Key-words: carbon dioxide, geological storage, saline aquifer.

## 1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas, ocasionadas pelo aquecimento global, são provavelmente o desafio mais significativo do século XXI. Provocado por padrões não-sustentáveis de produção e consumo, o aquecimento global decorre do acúmulo de GEEs (Gases de Efeito Estufa) na atmosfera ao longo dos últimos 150 anos (Brasil, 2007).

Estudos realizados pelos Grupos de Trabalho do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (IPCC, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) indicam, inequivocamente, que as atividades humanas são responsáveis pelo aumento na concentração de GEEs na atmosfera (Brasil, 2007).

Tais estudos também indicam que o aumento da temperatura média global será ainda maior no futuro e que esse aquecimento é causado pelas emissões antrópicas acumuladas de GEEs, principalmente o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), responsável por 75% das emissões dos GEEs e oriundo da queima de combustíveis fósseis, o metano ( $\text{CH}_4$ ) e o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), sobretudo provenientes das atividades agropecuárias (CGEE, 2008; IPCC, 2007).

A Figura 1.1 mostra a evolução da temperatura média da superfície no século passado e a previsão para os próximos 300 anos.

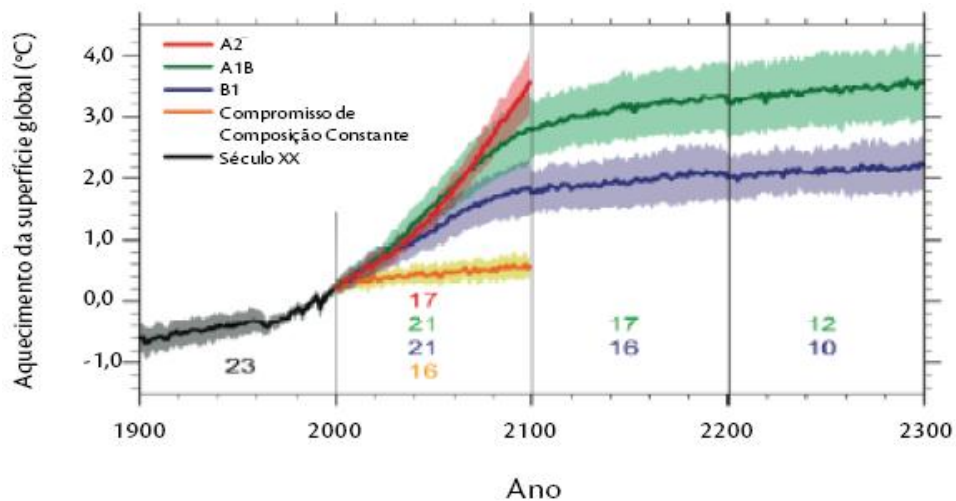


Figura 1.1. Projeções de mudanças da temperatura da superfície terrestre conforme cenários de estratégias globais de reduções de emissões (Modificado de IPCC, 2007).

Cada uma das quatro curvas é acompanhada de uma indicação da incerteza associada. As diferentes curvas não correspondem a uma incerteza de previsão, mas ao resultado do arbítrio humano em termos de escolha das emissões no futuro (CGEE, 2008).

A curva inferior (cor laranja) corresponde a uma situação hipotética em que a concentração atmosférica dos GEEs fosse mantida constante no futuro, em seu valor atual. Percebe-se que a temperatura continuaria subindo, embora lentamente, porque os GEEs já presentes na atmosfera ainda continuarão seu efeito por pelo menos 100 anos (CGEE, 2008).

As outras curvas correspondem aos cenários de emissões futuras, desenvolvidos pelo IPCC, com base em certas premissas sobre o crescimento populacional, intensidade de uso de energia e intensidade de uso de combustíveis fósseis. A primeira curva (cor vermelha) corresponde à simples extrapolação da trajetória de emissões que vem sendo seguida pelo mundo hoje, na ausência de medidas para conter tais emissões. A terceira curva (cor azul) corresponde à proposta da União Européia de um consenso mundial, visando limitar o aquecimento até 2°C em meados do século XXI. A segunda curva (cor verde) corresponde a um cenário intermediário (CGEE, 2008).

Frente a estes cenários é notável a necessidade de se evitar o aumento da temperatura média da Terra e, conseqüentemente, os efeitos do aquecimento global. No caso do Brasil, a vulnerabilidade climática pode se manifestar em diversas áreas: aumento da freqüência e intensidade de enchentes e secas; perdas na agricultura e ameaças à biodiversidade; mudança do regime hidrológico, com impactos sobre a capacidade de geração hidrelétrica; expansão de vetores de doenças endêmicas como a malária e dengue. Além disso, a elevação do nível do mar pode afetar regiões da costa brasileira, em especial as metrópoles litorâneas (CGEE, 2008).

Um estudo realizado em parceria entre a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) e a Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) mostra que se nada for feito para conter o aquecimento global, a produção de alimentos no Brasil pode sofrer um prejuízo de R\$ 7,4 bilhões já em 2020. A situação fica ainda mais grave cinquenta anos depois: em 2070, as perdas devem quase dobrar e atingir R\$ 14 bilhões (Ambiente Brasil, 2008).

Por estas razões, muitas alternativas vêm sendo propostas para reduzir e estabilizar a concentração de GEEs na atmosfera, principalmente o CO<sub>2</sub>. Entre elas está o seqüestro geológico de carbono, que consiste na captura de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias, seu transporte e armazenamento em camadas de carvão, campos de petróleo e/ou aquíferos salinos.

Os aquíferos salinos, por sua vez, têm grande potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por possuírem ampla distribuição e grande capacidade de armazenamento (mundialmente, aproximadamente 10.000 Gt (giga tonelada) de CO<sub>2</sub>), além da profundidade adequada, água de formação com alta salinidade, imprópria para o consumo humano, e estabilidade durante longo tempo na forma de carbonatos minerais (Bachu e Adams, 2003).

Neste contexto, o presente trabalho propôs o estudo experimental do sistema CO<sub>2</sub>-rocha-fluido com o objetivo de estabelecer as melhores condições reacionais de carbonatação, visando assim, uma maior eficiência no armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos. A fim de simular a água de formação destes aquíferos,

utilizou-se uma solução salina sintética e como amostra de reservatório geológico utilizou-se uma rocha reservatório proveniente da área da Carbonífera do Cambuí (Paraná), Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná, Brasil.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o estudo experimental da adição de CO<sub>2</sub> em soluções salinas e no sistema solução salina-rocha, em condições brandas e supercríticas. Através deste estudo se avaliará as melhores condições reacionais (pH, temperatura, pressão e tempo) a fim de obter uma maior eficiência no armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> por carbonatação/mineralização em aquíferos salinos.

### 2.1. Objetivos Específicos

- \* estudar o efeito do pH (utilização de aditivos alcalinos e soluções tampão) e do tempo na precipitação de carbonatos, através de reações entre CO<sub>2</sub>-solução salina em condições brandas, visando uma maior eficiência no armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos;
- \* aplicar as condições reacionais estabelecidas no sistema CO<sub>2</sub>-solução salina para o sistema CO<sub>2</sub>-rocha-solução salina através de reações em condições supercríticas;
- \* avaliar a integridade mineralógica da amostra de rocha reservatório da Carbonífera do Cambuí (PR), Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná através de reações em condições supercríticas com CO<sub>2</sub>-solução salina.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O ser humano vem alterando o meio ambiente que o cerca, devido a sua incondicional necessidade de crescimento, seu modelo de desenvolvimento econômico e seu padrão cultural de consumo. Mais especificamente desde o início da revolução industrial, no século XVIII, a intensificação dos processos produtivos, a crescente demanda por energia elétrica, provedora de conforto e segurança, e o conseqüente aumento de nossa expectativa de vida levaram a humanidade a habitar quase todas as regiões do globo, proporcionando um crescimento populacional exponencial. Como conseqüência desta expansão, o homem passa a interferir nos ciclos naturais da Terra, alterando assim, o seu equilíbrio natural.

Por sua vez, a atmosfera vem demonstrando uma enorme suscetibilidade às interferências antrópicas - fruto da constante emissão de gases e partículas provenientes da queima de combustíveis fósseis, de queimadas e das atividades agropecuárias, - o que provoca o desequilíbrio dos ciclos biogeoquímicos da Terra. Estes ciclos, uma vez alterados, passam a se rearranjar visando a um novo equilíbrio, e a resposta sentida por nós se traduz pela alteração, por exemplo, da temperatura média da Terra. Somente a partir da metade do século passado, a humanidade despertou para essa questão. A comunidade científica começou a monitorar as concentrações atmosféricas dos GEEs e observou um drástico aumento destas concentrações desde então, atingindo valores inéditos durante mais de 650.000 anos. Mais recentemente, a Organização das Nações Unidas (ONU) criou um grupo de estudos composto por cientistas do mundo inteiro, o IPCC, que concluiu recentemente, de maneira irrefutável, que estamos diante do maior desafio imposto sobre a raça humana: as mudanças climáticas provocadas pelo aquecimento global (IPCC, 2007).

Conforme o Terceiro Relatório de Avaliação (TAR, do inglês *Third Assessment Report*) do IPCC, as temperaturas mundiais podem sofrer, até o final do século, um aumento de 1,4°C a 5,8°C. Estudos indicam que é preciso limitar o aquecimento global a menos de 2°C acima do nível pré-revolução industrial para evitar impactos perigosos sobre a natureza, a humanidade e a economia global, conforme mostra o Quadro 3.1 (WWF-Brasil, 2006).

Quadro 3.1. Impactos para o aquecimento global médio de 2°C e 3°C (Modificado de WWF-Brasil, 2006).

	<b>Impactos a 2°C</b>	<b>Impactos a 3°C</b>
<b>Saúde humana</b>	90 - 200 milhões de pessoas correrão o risco de serem contaminadas por malária e outras doenças transmissíveis por insetos ou pela água. Aumentos nas taxas de diarreia e subnutrição em países de baixa renda.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais de 300 milhões de pessoas correrão o risco de serem contaminadas por malária no mundo.</li> <li>• 5 - 6 bilhões de pessoas correrão o risco de serem contaminadas por dengue.</li> </ul>
<b>Agricultura</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A agricultura brasileira será negativamente afetada, sobretudo no Centro Oeste e no Nordeste. A produção de cereais poderá diminuir em 50%, a de milho em 25% e a de soja em 10%.</li> <li>• Aumentos das desigualdades e dos conflitos devido ao efeito da escassez da água e da pouca previsibilidade das colheitas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 50 - 120 milhões de pessoas em áreas de risco de fome. A agricultura será duramente atingida e os preços mundiais dos alimentos aumentarão.</li> <li>• O Nordeste do Brasil será uma das regiões mais afetadas do Mundo.</li> </ul>
<b>Água</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• De 662 milhões a 3 bilhões de pessoas ameaçadas pela escassez de água.</li> <li>• Escassez global de água.</li> </ul>	Entre 3,1 a 3,5 bilhões de pessoas sofrendo risco de escassez de água com possíveis migrações por causa da seca.
<b>Gelo e geleiras</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 60% de perda do gelo no Ártico durante o verão.</li> <li>• Derretimento completo e irreversível do gelo da Groenlândia com um aquecimento de 1,5°C.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perda completa do gelo oceânico durante o inverno no Ártico.</li> <li>• Perda completa da camada de gelo da Groenlândia e das geleiras da Antártida.</li> </ul>
<b>Ecossistemas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perda de 95% da maioria dos corais até meados do século com impactos adversos sobre pesca comercial e de subsistência, proteção costeira e perdas econômicas.</li> <li>• 43% de risco de transformação de florestas para sistemas não-florestais, expansão das florestas para o Ártico e para as savanas semi-áridas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Risco de 88% de transformação de florestas para sistemas não-florestais. Riscos de perdas florestais na Eurásia, Amazônia e no Canadá.</li> <li>• Risco bem maior de uma alteração permanente dos sumidouros terrestres de carbono para fontes de carbono.</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Riscos de uma alteração permanente dos sumidouros de carbono para fontes de carbono em áreas tropicais chaves como a Amazônia e o Ártico.</li> <li>• Perda de mais de 40% de angiospermas na Amazônia.</li> <li>• 25% de espécies extintas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perda de vários <i>habitats</i> de pássaros migratórios.</li> <li>• Perda maciça e possível extinção de espécies dependentes de gelo como ursos polares e várias espécies no México e África do Sul.</li> <li>• Mais de 40% da Amazônia se transformará em Cerrado.</li> <li>• 33% de espécies extintas.</li> </ul>
<b>Aumento do nível do mar</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 25 - 50 milhões em risco devido ao aumento dos níveis dos mares e às inundações costeiras. Os custos às nações serão de centenas de bilhões de dólares.</li> <li>• O Norte e o Nordeste do Brasil serão as regiões mais afetadas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 180 milhões de pessoas em risco devido às inundações costeiras, stress hídrico e aumento dos níveis dos mares.</li> <li>• Centenas de milhares de pessoas terão que migrar para outras regiões ou mesmo países.</li> </ul>
<b>Eventos climáticos extremos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumentos na frequência e intensidade de inundações, secas, tempestades, ondas de calor, ciclones tropicais e outros eventos climáticos extremos.</li> <li>• O Sul e o Sudeste do Brasil sofrerão mais episódios de eventos climáticos extremos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento maciço na frequência e intensidade de incêndios, secas, tempestades e ondas de calor.</li> <li>• Perdas sócio-econômicas decorrentes dos danos globais: de 3% a 5% para os países em desenvolvimento e uma média mundial de 1% a 2% para um aquecimento de 2,5°C a 3°C.</li> </ul>

Dentro deste contexto, a atitude mais importante no sentido de tentar amenizar o problema do aquecimento global foi o Protocolo de Quioto. De acordo com este documento, países industrializados, os quais contribuíram com dois terços dos GEEs acumulados desde a revolução industrial, deverão reduzir e estabilizar suas emissões em 5% referentes aos níveis de 1990. As emissões globais devem, portanto, serem estabilizadas em cerca de 21 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> anuais (emissão atual é de aproximadamente 24 bilhões de toneladas). Entretanto, os mecanismos de redução da emissão de GEEs reconhecidos pelo Protocolo de Quioto, como por exemplo, Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL), não serão suficientes para conter o aquecimento global (Ketzner, 2006).

A humanidade irá aumentar as emissões de GEEs entre 50% e 250% até 2050 e se as emissões não forem estabilizadas aos níveis atuais, mantendo a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera próxima de 380 ppm (parte por milhão), o aquecimento global e as mudanças climáticas serão irreversíveis por volta do ano de

2050. A curva de evolução da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> (cor azul) da Figura 3.1 mostra que o CO<sub>2</sub> alcançará uma concentração próxima de 550 ppm no ano de 2050 (Ketzer, 2006).

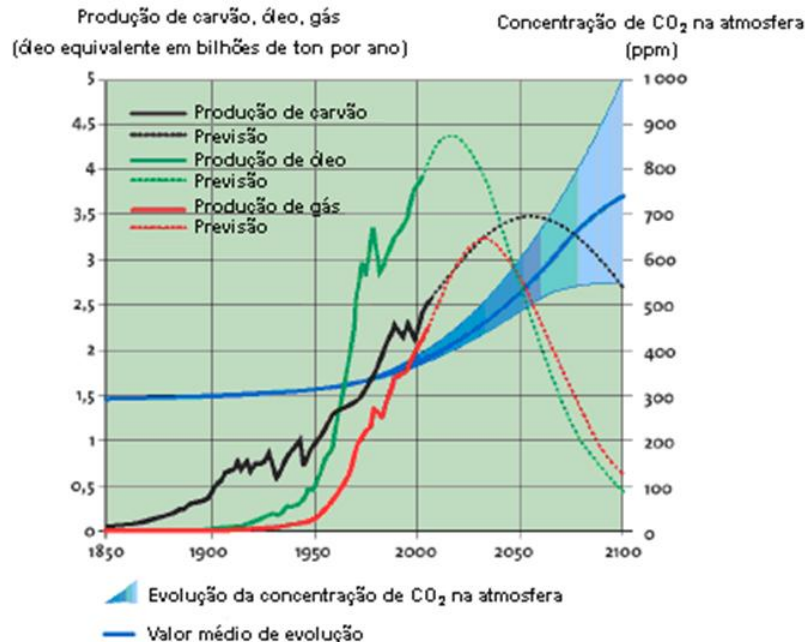


Figura 3.1. Diagrama mostrando a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano de 2100 (Houghton *et al.*, 1997 *apud* Ketzer, 2006).

Além disso, na Figura 3.1, também se observa que as curvas históricas e previstas de gás natural (cor vermelha) e carvão (cor preta) se encontram próximas ao seu pico de produção no ano de 2050, o que torna indispensável a adoção em escala global de tecnologias capazes de viabilizar a utilização destas fontes de energia de maneira limpa.

Para manter as emissões a níveis atuais e assumindo um aumento de 100% nas emissões futuras até a metade deste século, será necessário impedir que 20 - 25 bilhões toneladas de CO<sub>2</sub> sejam emitidas a cada ano (Ketzer, 2006).

Muitas alternativas têm sido propostas para reduzir e estabilizar as emissões de GEEs e, portanto, mitigar as mudanças climáticas. Entre estas alternativas destacam-se:

- \* Tecnologias mais eficientes para conversão e utilização de energia em todos os setores de uso final (transporte, indústria, edificações, agricultura);
- \* Tecnologias novas ou melhoradas para a utilização de fontes alternativas de energia com emissões mais baixas, ou mesmo nulas, de GEEs;
- \* Tecnologias para processos industriais de larga-escala para captura (separação, purificação e compressão) e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) (Schaeffer, 2007).

No que diz respeito ao sistema CCS, o armazenamento oceânico e geológico de CO<sub>2</sub> são os mais importantes em termos de capacidade. Ambas as opções estão relacionadas com a captura de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias e seu armazenamento, evitando que o mesmo retorne para a atmosfera por milhares de anos (Ketzer, 2006).

### 3.1. Propriedades Físico-Químicas do CO<sub>2</sub>

Nas condições atmosféricas normais o CO<sub>2</sub> é um gás termodinamicamente muito estável e mais denso que o ar. A temperaturas maiores que 31,1°C e pressões maiores que 7,38 MPa (mega Pascal) (ponto crítico), o CO<sub>2</sub> encontra-se na fase supercrítica conforme Figura 3.2 (Bachu, 2000).

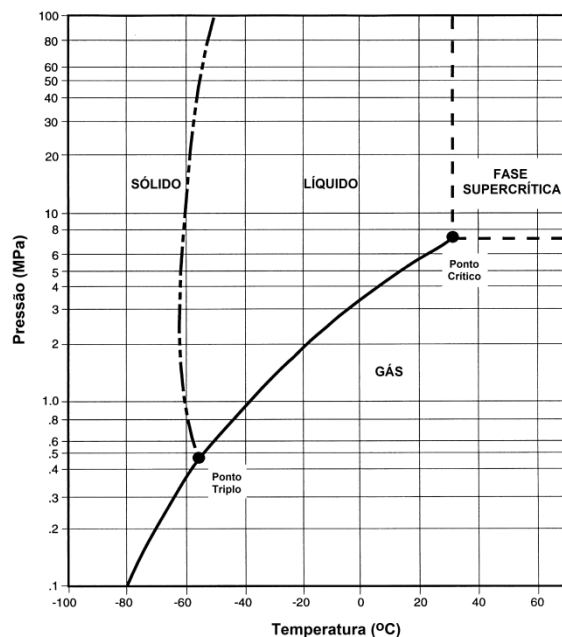


Figura 3.2. Diagrama de fase do CO<sub>2</sub> (Bachu, 2000).

Na fase supercrítica o CO<sub>2</sub> se comporta como gás, porém sua densidade aumenta muito, chegando a ser maior que a densidade do CO<sub>2</sub> líquido. Devido a esta característica, o CO<sub>2</sub> na fase supercrítica torna-se extremamente atrativo para o armazenamento geológico, pois permite que uma massa muito maior seja armazenada em um mesmo volume.

Além disso, a passagem de fase entre o estado supercrítico e os estados líquido e gasoso não absorvem ou liberam calor, o que é extremamente relevante na construção de estações de compressão do CO<sub>2</sub> no processo de captura (IPCC, 2005).

Sob as condições mais comuns - temperatura (superior a 30°C) e pressão (superior a 80 bar) - no armazenamento geológico o CO<sub>2</sub> pode adquirir uma densidade entre 600 e 800 kg/m<sup>3</sup> conforme Figura 3.3 (Ketzer, 2006; Bachu, 2000).

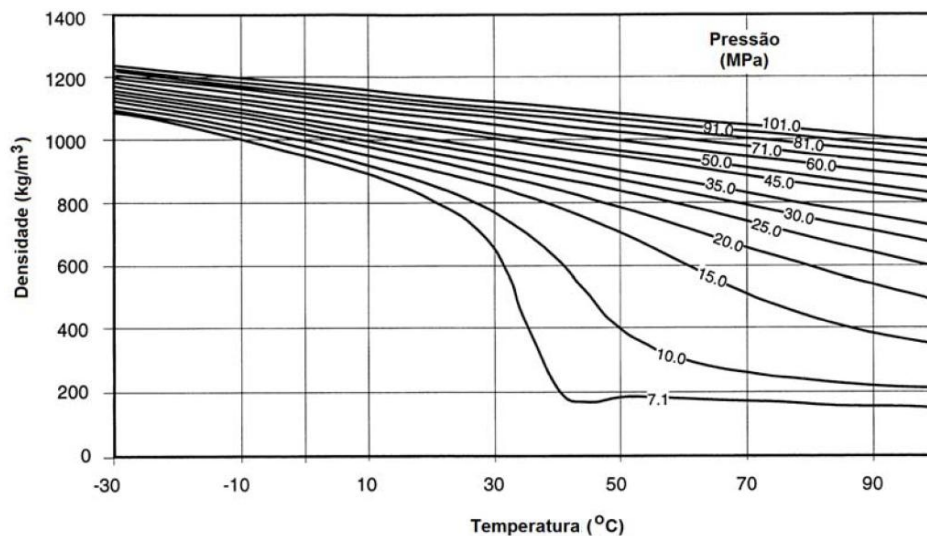


Figura 3.3. Variação na densidade do CO<sub>2</sub> líquido em função da temperatura e pressão (Bachu, 2000).

Supondo uma condição hidrostática e gradiente térmico de 25°C/km, a partir de 15°C na superfície, a Figura 3.4 ilustra como a densidade do CO<sub>2</sub> aumenta de maneira assintótica a partir de 800 m de profundidade, quando atinge cerca de 80 bar e fase supercrítica.

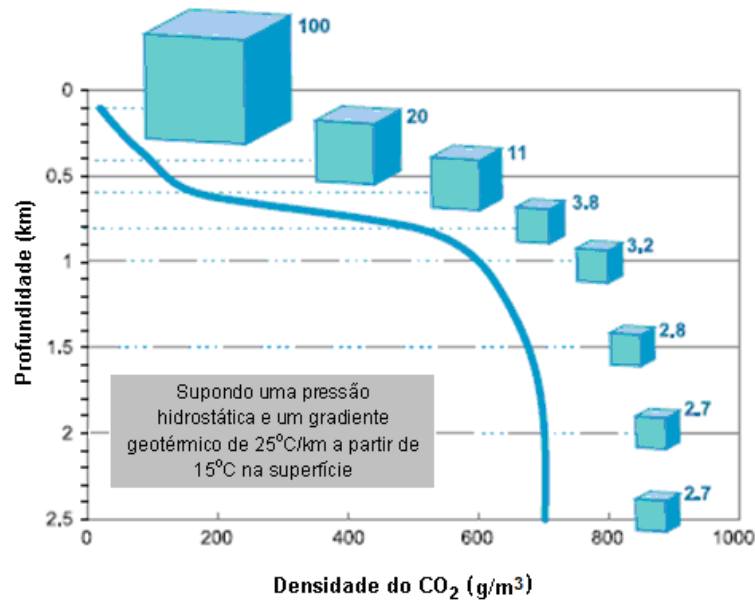


Figura 3.4. Diagrama da profundidade versus densidade do CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

Os cubos da Figura 3.4 representam o volume relativo ocupado pelo CO<sub>2</sub>. É importante ressaltar que, a partir de 1,5 km de profundidade, a densidade e o volume específico do CO<sub>2</sub> passam a ser praticamente constante (IPCC, 2005).

A solubilidade do CO<sub>2</sub> em água aumenta com a pressão e diminui com a temperatura e salinidade da água, conforme mostram as Figuras 3.5 e 3.6, sendo que na fase supercrítica é imiscível (Bachu, 2000; Bachu e Adams, 2003).

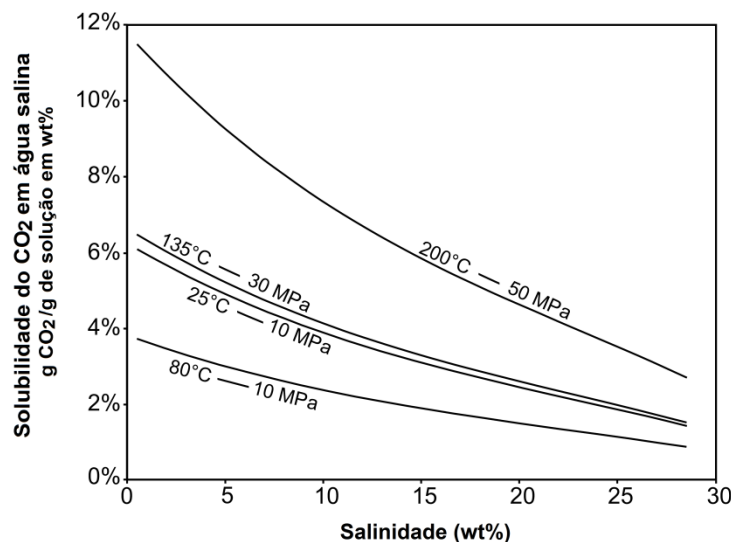


Figura 3.5. Variação da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água com a salinidade em condições comuns de reservatórios geológicos (Bachu e Adams, 2003).

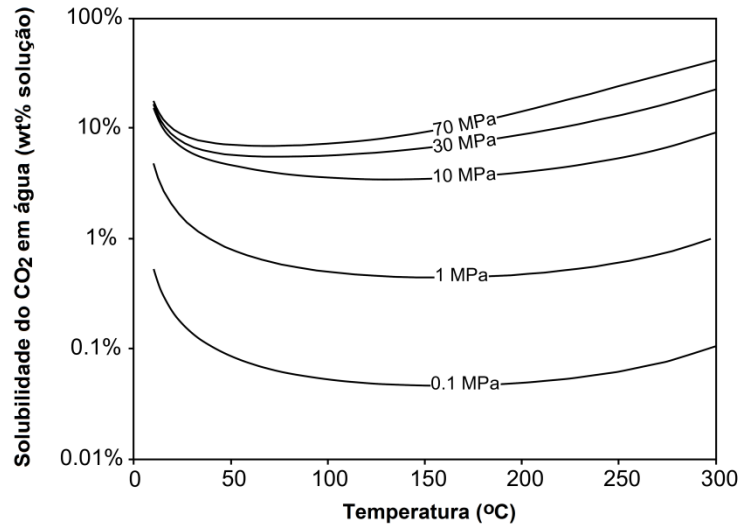


Figura 3.6. Variação da solubilidade do CO<sub>2</sub> em água com a temperatura e pressão (Bachu e Adams, 2003).

A adição de CO<sub>2</sub> em água inicialmente conduz a um aumento na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido. O CO<sub>2</sub> dissolvido, por sua vez, reage com a água formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). As reações químicas do CO<sub>2</sub> em meio aquoso estão representadas conforme as equações abaixo (Equações 3.1 - 3.4):



Quando forma-se o ácido carbônico, o mesmo se dissocia para formar íons bicarbonatos (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Estes íons serão posteriormente dissociados para formar íons carbonatos (CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>). Ao final das reações teremos o aumento de íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) em solução, reduzindo o pH da água de formação do reservatório (IPCC, 2005; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005).

A Figura 3.7 mostra a dependência do pH com o CO<sub>2</sub> dissolvido na água do mar em temperaturas de 0°C e 25°C com base em cálculos teóricos. Obtêm-se valores de pH para a água do mar de 7,8 a 8,1 em 25°C e de 8,1 a 8,4 em 0°C. Estes valores, que são fortemente dependentes do tampão carbonato/bicarbonato,



estão de acordo com dados típicos para a água de mar (a Figura 3.7 mostra dois pontos de dados experimentais relatados por Nishikawa e colaboradores, 1992).

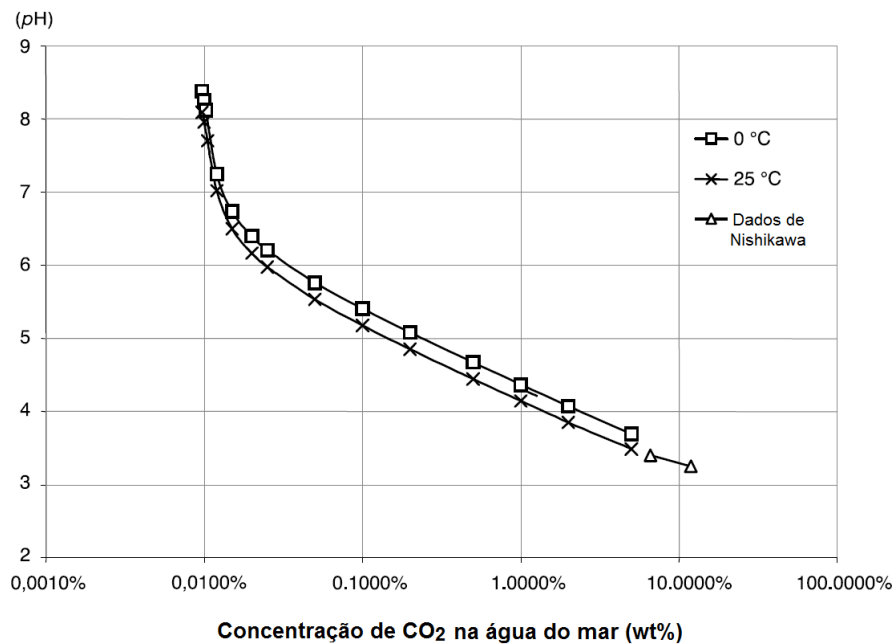


Figura 3.7. Dependência do pH com a concentração de CO<sub>2</sub> na água do mar (IPCC, 2005).

A Figura 3.7 mostra também que há um efeito pequeno da temperatura na redução do pH nos resultados da dissolução de CO<sub>2</sub> (IPCC, 2005).

### 3.2. Processo de Captura, Transporte e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>

A etapa de captura do CO<sub>2</sub> consiste em separar este gás de correntes gasosas provenientes de fontes estacionárias (plantas industriais).

Existem quatro tipos principais de processos para a captura, sendo eles: pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão e em processos industriais, conforme a Figura 3.8 (Herzog, 2004).

Atualmente, o processo de pós-combustão, que se baseia na absorção química do CO<sub>2</sub> por meio de um solvente (geralmente o monoetanolamina (MEA)), é o mais utilizado (Herzog, 2004).

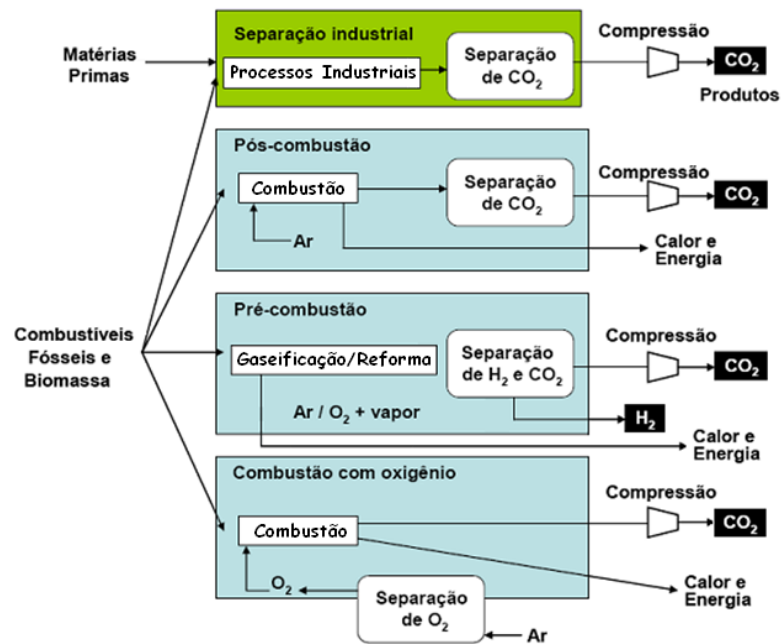


Figura 3.8. Tecnologias para captura de CO<sub>2</sub> (Medeiros, Mustafá e Neves, 2007).

É importante salientar que o custo da captura do CO<sub>2</sub> é um dos grandes desafios atualmente nos processos de CCS. Usando as tecnologias existentes, capturar 1 tonelada de CO<sub>2</sub> custa cerca de US\$ 100,00. Este valor é considerado excessivamente alto se bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> deverão ser seqüestrados anualmente para impedir o aquecimento global (Ketzer, 2006).

Após a captura, o CO<sub>2</sub> deve ser comprimido e transportado aos locais de armazenamento. O transporte de CO<sub>2</sub> pode ser feito a partir de dutos (carbodutos), navios, trens e, quando a distância entre a fonte emissora e o local de armazenamento for pequena, até por caminhões-tanque. Atualmente, o sistema de dutos é o mais eficiente dentre as alternativas para lidar com médias e longas distâncias (IPCC, 2005).

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> pode ser considerado como a melhor opção para o seqüestro a longo prazo de CO<sub>2</sub>, devido ao fato de que a capacidade dos reservatórios geológicos é seis vezes maior que a quantidade de emissões acumuladas até o ano 2050. Entre as opções de reservatório para o armazenamento geológico destacam-se: os campos de petróleo, as camadas de carvão, cuja

exploração seja inviável devido à sua profundidade ou à qualidade do carvão e os aquíferos salinos profundos (Ketzer, 2006). A Figura 3.9 mostra de forma esquemática as opções de armazenamento geológico.

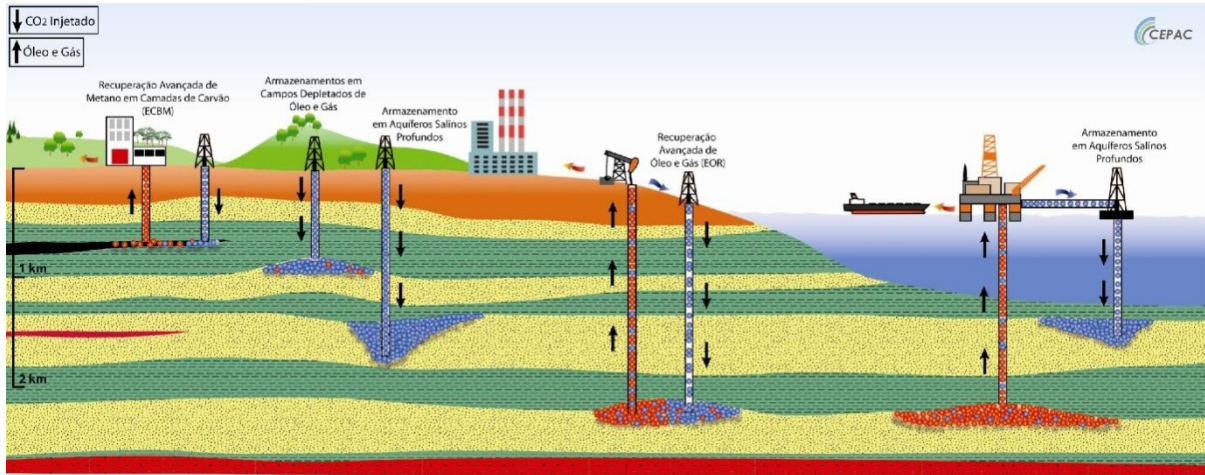


Figura 3.9. Opções de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (Machado *et al.*, 2009).

Do ponto de vista econômico, a injeção de CO<sub>2</sub> em campos de petróleo e em camadas de carvão pode ser uma atividade atrativa, pois é possível a Recuperação Avançada de Óleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*), no caso dos campos de petróleo, e a Recuperação Avançada de Metano (ECBM, do inglês *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*), no caso das camadas de carvão (Ketzer, 2006).

É importante salientar que para escolher o local de armazenamento de CO<sub>2</sub>, existem diferentes critérios que devem ser levados em consideração, tais como: as características geológicas e hidrodinâmicas do reservatório, a maturidade da bacia e o potencial de extração de hidrocarbonetos, e ainda questões econômicas, políticas e sociais (Bachu, 2000).

Existem mundialmente diferentes projetos de armazenamento de CO<sub>2</sub>, em andamento ou planejamento, tanto em escala piloto como em escala comercial. No momento, a maioria dos projetos comerciais está associada com a captura de CO<sub>2</sub> contido no gás natural explorado, como é o caso do Projeto Sleipner na Noruega. Este é o primeiro projeto em escala comercial dedicado ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em uma formação salina. O CO<sub>2</sub> (em torno de 9%) contido no gás

natural produzido no Campo de Sleipner é separado e injetado na Formação de Utsira a 800 m abaixo do fundo do Mar do Norte. Aproximadamente 1 Mt (mega tonelada) de CO<sub>2</sub> é removido e injetado anualmente. Espera-se que com este projeto 20 Mt de CO<sub>2</sub> sejam armazenados (IPCC, 2005). A Figura 3.10 mostra de forma simplificada o Campo de Sleipner.

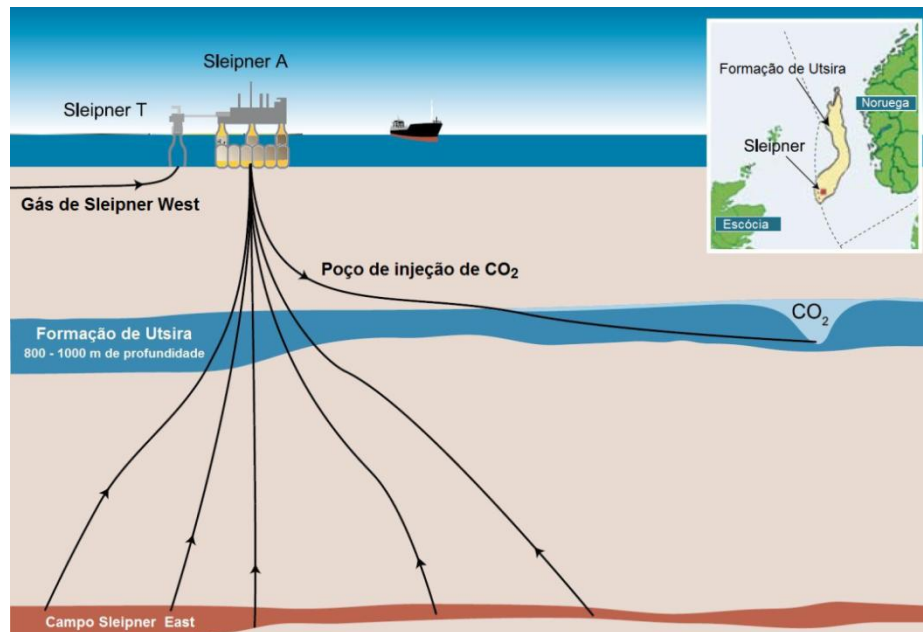


Figura 3.10. CO<sub>2</sub> do Campo de Sleipner produzido com o gás natural é separado e reinjetado na Formação de Utsira (IPCC, 2005).

### 3.2.1. Aquíferos Salinos

Define-se aquífero como uma formação do subsolo constituída por rochas permeáveis que armazenam água em sua matriz ou em fraturas e falhas. Aquíferos salinos, por sua vez, armazenam água subterrânea de alta salinidade, ou seja, imprópria para o consumo humano. De acordo com a Resolução n<sup>o</sup>. 357 do CONAMA (Brasil, 2005), as águas brasileiras classificadas como salinas possuem salinidade igual ou superior a 30‰, no qual, a salinidade se refere à quantidade de Sólidos Totais Dissolvidos (TDS) na água (Kharaka e Hanor, 2003).

As formações salinas são mais comuns do que as camadas de carvão e os reservatórios de hidrocarbonetos e apresentam um enorme potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, como mostra a Tabela 3.1 (IPCC, 2005).

Tabela 3.1. Capacidade de armazenamento para as diferentes opções de reservatório geológico (IPCC, 2005).

Reservatório	Capacidade de Armazenamento Mínima estimada (Gt CO <sub>2</sub> )	Capacidade de Armazenamento Máxima estimada (Gt CO <sub>2</sub> )
<i>Campos de Óleo e Gás</i>	675 <sup>a</sup>	900 <sup>a</sup>
<i>Camadas de Carvão</i>	3 - 15	200
<i>Formações Salinas Profundas</i>	1.000	Incerto, mas possivelmente 10 <sup>4</sup>

<sup>a</sup> Estes valores podem aumentar em 25% se campos de óleo e gás ainda não descobertos, forem incluídos nesta avaliação.

Entretanto, sabe-se ainda muito pouco a respeito destes reservatórios. Até o presente momento, as indústrias estavam voltadas para a exploração dos recursos disponíveis nos reservatórios de petróleo e em camadas de carvão, por meio das atividades de EOR e de Recuperação de Metano (CBM, do inglês *Coal Bed Methane Recovery*), respectivamente (NETL, 2008). Ainda é necessária a caracterização e a construção de modelos desses reservatórios que simulam as condições de armazenamento do CO<sub>2</sub>. Estes estudos visam garantir a eficácia e a segurança do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos (Bentham e Kirby, 2005).

Para o armazenamento de CO<sub>2</sub> é de extrema importância que os aquíferos salinos estejam em regiões estáveis geologicamente, isto é, regiões sem a presença, por exemplo, de atividades tectônicas que possam favorecer o escape de CO<sub>2</sub> para fora do reservatório (Bachu, 2000).

Logo, para que o reservatório tenha potencialidade para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, algumas propriedades devem ser levadas em consideração (Bentham e Kirby, 2005), tais como:

\* Capacidade e porosidade: o reservatório deve ser grande o suficiente para armazenar quantidades de CO<sub>2</sub>, por exemplo, emitidos durante o tempo de vida de uma planta industrial. A capacidade de armazenamento de um reservatório é o volume dos espaços porosos na rocha que pode ser ocupado por CO<sub>2</sub>.

\* Permeabilidade (ou injetividade): é a habilidade da rocha em transmitir fluidos. Quando se injeta  $\text{CO}_2$  em um reservatório, o mesmo passa a ocupar os poros da rocha deslocando a água salina. Se a permeabilidade da rocha for baixa ou se existirem barreiras para o fluxo do fluido, a injeção de  $\text{CO}_2$  no reservatório causará um aumento na pressão no ponto de injeção. Isto limitará a taxa com que o  $\text{CO}_2$  poderá ser injetado e conseqüentemente a quantidade de  $\text{CO}_2$  armazenado.

\* Profundidade: usualmente apenas os aquíferos abaixo de 800 m do nível do mar são considerados para o armazenamento de  $\text{CO}_2$ . Com as temperaturas e pressões encontradas a esta profundidade o  $\text{CO}_2$  está na fase supercrítica (pluma de  $\text{CO}_2$ ) e ocupa um menor volume dos poros do que na fase gasosa, por exemplo, 1 tonelada de  $\text{CO}_2$  ocupa  $509 \text{ m}^3$  nas condições de  $0^\circ\text{C}$  e 1 bar, a mesma massa de  $\text{CO}_2$  ocupa apenas  $1,39 \text{ m}^3$  a 1.000 m de profundidade a  $35^\circ\text{C}$  e 102 bar (Bentham e Kirby, 2005).

O armazenamento de  $\text{CO}_2$  pode ocorrer em aquíferos confinados ou não confinados, conforme a Figura 3.11. O armazenamento em aquíferos confinados baseia-se no aprisionamento por armadilhas estruturais e/ou estratigráficas. Quando se tem estas armadilhas estruturais simples, o volume e o trajeto de migração do  $\text{CO}_2$  injetado podem ser preditos e modelos do reservatório podem ser construídos com um grau elevado de exatidão. Já para os aquíferos não confinados isto não é possível, pois os limites laterais do reservatório não são bem conhecidos.

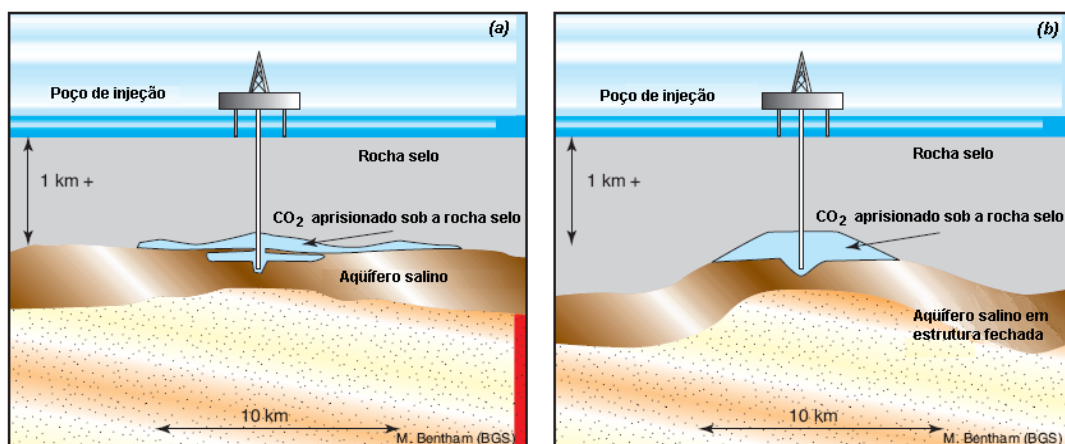


Figura 3.11. Armazenamento de  $\text{CO}_2$  em aquíferos não confinados (a) e confinados (b) (Bentham e Kirby, 2005).



### 3.2.1.1. Bacia do Paraná - Brasil

As bacias sedimentares brasileiras representam cerca de 50% da área do território nacional (Ketzer *et al.*, 2007a).

A Figura 3.12, elaborada pelo Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC) através do Projeto CARBMAP, apresenta as bacias sedimentares brasileiras (CARBMAP, 2010).



Figura 3.12. Bacias sedimentares brasileiras (CARBMAP, 2010).

O Projeto CARBMAP teve como objetivo principal realizar o cruzamento espacial entre as fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> e as bacias sedimentares brasileiras. Para o cruzamento foi considerado um raio de até 300 km, ou seja, uma distância máxima considerada para o transporte de CO<sub>2</sub> em projetos de CCS. De acordo com este estudo realizado pelo CEPAC, apenas cinco bacias sedimentares

apresentaram resultados satisfatórios para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, sendo elas: bacia de Campos, Santos, Solimões, Recôncavo e Paraná (CARBMAP, 2010).

Este estudo também gerou valores de capacidade de armazenamento para os campos de petróleo e gás, aquíferos salinos e para as camadas de carvão, apenas para as bacias sedimentares de Campos, Santos, Solimões e Paraná, conforme a Tabela 3.2. Cabe salientar que todos os dados apresentados a seguir sobre a capacidade de armazenamento não incluem a descoberta do Pré-sal (CARBMAP, 2010; Ketzer *et al.*, 2007a; Ketzer *et al.*, 2007b).

Tabela 3.2. Capacidade de armazenamento para as diferentes opções de reservatório em bacias sedimentares do Brasil (CARBMAP, 2010; Ketzer *et al.*, 2007a; Ketzer *et al.*, 2007b).

<b>Bacia Sedimentar</b>	<b>Capacidade de Armazenamento em Aquíferos Salinos (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Capacidade de Armazenamento em Campos de Petróleo e Gás (Mt CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Capacidade de Armazenamento em Camadas de Carvão (Mt CO<sub>2</sub>)</b>
<i>Bacia de Solimões</i>	252.000	163 <sup>a</sup>	-
<i>Bacia de Campos</i>	48.000	1.700 <sup>b</sup>	-
<i>Bacia de Santos</i>	148.000	167	-
<i>Bacia do Paraná</i>	462.000	-	200

<sup>a</sup> Na Bacia de Solimões a capacidade de armazenamento estudada é apenas para os campos de gás.

<sup>b</sup> Esse valor corresponde à capacidade total de armazenamento na Bacia de Campos, considerando-se as reservas provadas de petróleo e gás.

Conforme a Tabela 3.2, observa-se que a Bacia do Paraná, na qual, a amostra de rocha reservatório utilizada neste trabalho é oriunda, tem a maior capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos quando comparada as demais bacias sedimentares brasileiras.

Além disso, é na região da Bacia do Paraná que se encontra o maior número (total de 188) de fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> (Figura 3.13), o que para o processo de CCS é extremamente atrativo (CARBMAP, 2010).



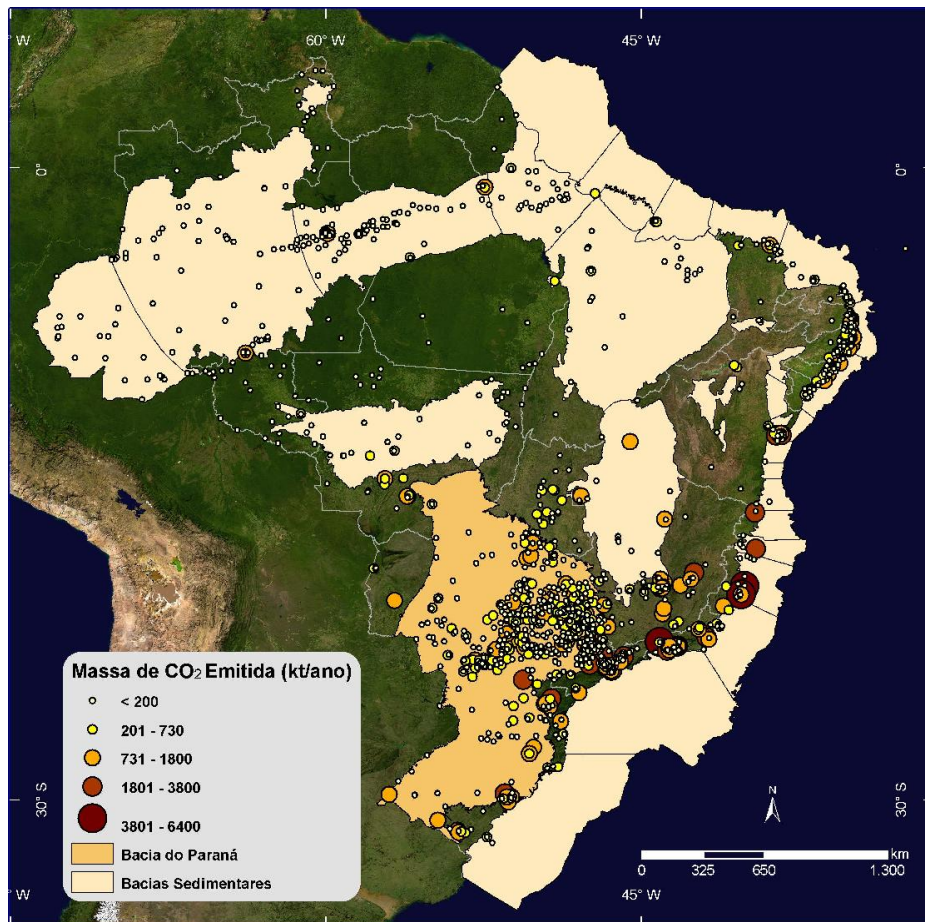


Figura 3.13. Mapa de localização das fontes estacionárias emissoras de CO<sub>2</sub> no Brasil (CARBMAP, 2010).

### 3.3. Mecanismos de Migração do CO<sub>2</sub> nos Reservatórios Geológicos

A injeção de fluidos em formações rochosas profundas é obtida bombeando-se através de um poço. O aumento da pressão no interior do reservatório, ocasionada pela injeção de CO<sub>2</sub>, dependerá da taxa de injeção, da permeabilidade e espessura da formação rochosa que se está injetando, bem como, da presença ou ausência de barreiras impermeáveis, e por fim, da água de formação do reservatório (IPCC, 2005).

Uma vez injetado no reservatório, os mecanismos que controlam a migração do CO<sub>2</sub> compreendem:

- \* Migração do fluido devido ao gradiente de pressão criado pelo processo de injeção;
- \* Migração do fluido devido aos gradientes hidráulicos naturais;

- \* Migração do fluido devido à diferença de densidade entre o CO<sub>2</sub> e a água de formação;
- \* Difusão;
- \* Dissolução na água de formação;
- \* Mineralização.

A taxa de migração do CO<sub>2</sub> depende do número e das propriedades dos fluidos presentes no reservatório. Quando dois ou mais fluidos se misturam em qualquer proporção, estes são considerados como miscíveis. Se não se misturam são considerados como imiscíveis. A presença de fluidos distintos no reservatório pode diminuir a permeabilidade tornando a migração do CO<sub>2</sub> lenta (IPCC, 2005).

Quando o CO<sub>2</sub> é injetado em um reservatório de gás, predominantemente se formará uma única fase (fluidos miscíveis). Quando é injetado em uma formação salina profunda, na fase supercrítica, o mesmo passa a ser imiscível (pluma de CO<sub>2</sub>) na água salina. No caso de reservatórios de óleo, o CO<sub>2</sub> pode ser tanto miscível como imiscível, dependendo da composição do óleo e da temperatura e pressão do sistema (IPCC, 2005).

A magnitude das forças que provocam uma migração vertical do CO<sub>2</sub> depende do tipo de fluido presente no reservatório. Em formações salinas, devido à grande diferença de densidade (30 - 50%) entre o CO<sub>2</sub> e a água salina, cria-se uma grande força que fará o CO<sub>2</sub> migrar em direção ao topo do reservatório (IPCC, 2005). Em reservatórios de óleo, a diferença de densidade não é tão grande, logo, estas forças também serão menores. Já em reservatórios de gás ocorre o efeito oposto, o CO<sub>2</sub> tende a migrar para a parte inferior do reservatório pelo fato do CO<sub>2</sub> ser mais denso que o gás natural (Oldenburg, Pruess e Benson, 2001).

Sabe-se que, devido o CO<sub>2</sub> migrar através do reservatório, parte irá se dissolver na água de formação. Em sistemas em que o fluxo da água de formação é lento, simulações numéricas mostram que acima de 10 anos, uma quantidade significativa, acima de 30% do CO<sub>2</sub> injetado, irá se dissolver na água de formação (Doughty *et al.*, 2001). Tais simulações sugerem que em séculos toda a pluma de CO<sub>2</sub> será dissolvida na água de formação (McPherson e Cole, 2000). Quando o CO<sub>2</sub>

injetado permanece em uma estrutura fechada (como falhas, no reservatório), este levará mais tempo para que dissolva completamente devido a redução no contato com a água de formação insaturada (IPCC, 2005). A água saturada com CO<sub>2</sub> é ligeiramente mais densa (aproximadamente 1%) do que a água de formação original, dependendo da salinidade (IPCC, 2005; Bachu e Adams, 2003).

Uma vez que o CO<sub>2</sub> é dissolvido na água de formação, migra longitudinalmente com o fluxo regional. Em bacias sedimentares profundas, caracterizadas por baixa permeabilidade e alta salinidade, este fluxo é muito lento, tipicamente na ordem de alguns centímetros por ano. Cálculos indicam que, dependendo da profundidade e salinidade, 20 - 60 kg de CO<sub>2</sub> podem se dissolver em 1 m<sup>3</sup> da água de formação (Holt, Jensen e Lindeberg, 1995; Koide, Takahashi e Tsukamoto, 1995).

### 3.4. Mecanismos de Aprisionamento Geológico de CO<sub>2</sub>

A eficácia do armazenamento geológico depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamentos físicos e geoquímicos, conforme a Figura 3.14.

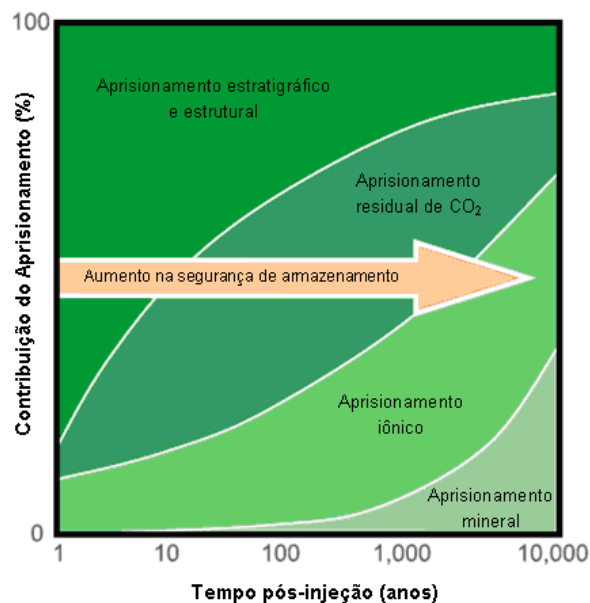


Figura 3.14. A segurança do armazenamento geológico depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamento. A segurança de armazenamento aumenta com o tempo pós-injeção (IPCC, 2005).

Um reservatório adequado para o aprisionamento de  $\text{CO}_2$  é aquele que possui uma estrutura composta por rochas selo e rochas reservatório. As rochas reservatório devem possuir elevada porosidade para fornecer espaço para o aprisionamento e elevada permeabilidade para que o fluido possa se movimentar. Por outro lado, as rochas selo devem possuir baixa porosidade e baixa permeabilidade para aprisionar o fluido no reservatório (IEA, 2008).

Inicialmente, o aprisionamento físico é o principal meio de armazenamento geológico. Por este mecanismo o  $\text{CO}_2$  é imobilizado por armadilhas estruturais (dobras ou falhas) e/ou estratigráficas (rochas selo e reservatório) da formação geológica (IPCC, 2005).

Pelo fato da pluma de  $\text{CO}_2$  migrar pelo reservatório, parte deste  $\text{CO}_2$  será retida nos poros das rochas por forças capilares, devido a uma saturação residual mínima. Este mecanismo de aprisionamento residual pode imobilizar quantidades significativas de  $\text{CO}_2$  (Figura 3.15).

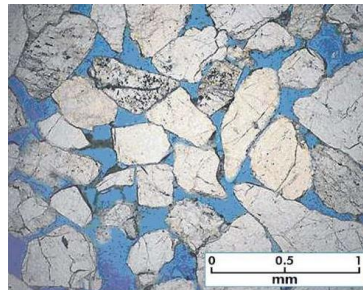
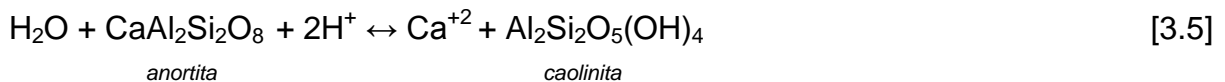


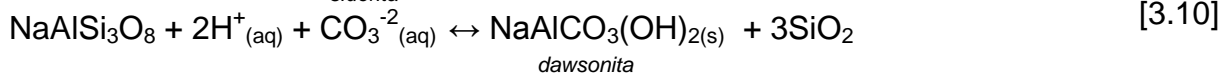
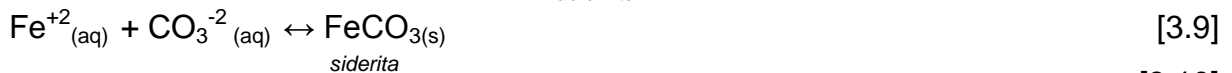
Figura 3.15. Análise microscópica de um arenito: os grãos brancos representam quartzo e o aprisionamento residual de  $\text{CO}_2$  nos poros da formação geológica está representado pelos espaços em azul (IEA, 2008).

Além disso, a pluma de  $\text{CO}_2$  também irá se dissolver na água de formação dando origem aos íons de hidrogênio, bicarbonato e carbonato, conforme Equações 3.2 a 3.4 (mostradas no item 3.1) (Ketzer, 2006). A vantagem deste tipo de aprisionamento (aprisionamento iônico) é que uma vez que o  $\text{CO}_2$  é dissolvido, já não existe a presença de duas fases ( $\text{CO}_2$  na forma de pluma), eliminando desse modo, as forças que provocam a migração vertical do  $\text{CO}_2$  no reservatório (IPCC, 2005; Kumar *et al.*, 2005).

Sabe-se que quando o CO<sub>2</sub> se dissolve na água de formação ocorre a acidificação do meio (Tsang *et al.*, 2007; Hitchon *et al.*, 1999; Dillmore *et al.*, 2008; Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006). Este meio ácido possibilita a dissolução de minerais aluminossilicatos presentes no reservatório geológico. A dissolução destes minerais, por sua vez, favorece o aumento do pH no meio, bem como, a presença de íons livres de elementos como cálcio (Ca<sup>+2</sup>), magnésio (Mg<sup>+2</sup>) e ferro (Fe<sup>+2</sup>) (Equação 3.5) (Hitchon *et al.*, 1999).



Portanto, o aprisionamento mineral do CO<sub>2</sub> ocorre por meio da precipitação de carbonatos minerais estáveis que se formam devido à interação entre os íons carbonatos e cátions presentes no reservatório (Equações 3.6 - 3.10).



É importante salientar que o aprisionamento mineral é fortemente influenciado pelo pH, como já comentado acima. A precipitação de carbonatos, na ausência de um pH tampão, é limitada pela geração de íons H<sup>+</sup> que age de maneira a diminuir o pH e a alcalinidade, resultando na solubilidade da calcita e outros carbonatos. Para que o aprisionamento seja mais eficaz, o pH do meio deve ser ajustado para valores relativamente elevados, a fim de neutralizar a produção dos íons H<sup>+</sup> durante a precipitação mineral e a dissolução do CO<sub>2</sub> (Dillmore *et al.*, 2008). Por esta razão é importante que aquíferos salinos tenham, por exemplo, em sua formação geológica abundância de minerais silicatos. Aquíferos salinos com mineralogia siliciclástica podem favorecer o aprisionamento mineral mais do que os com mineralogia carbonática, porém, a taxa de dissolução dos minerais silicatos é mais lenta em comparação aos minerais carbonáticos (Hitchon *et al.*, 1999).

Além disso, o pH também influencia na concentração das espécies carbônicas. Em um pH baixo (aproximadamente 4) a produção de ácido carbônico predomina, em um pH médio (aproximadamente 6) a produção de íons bicarbonato predomina e em um pH elevado (aproximadamente 9) a produção de íons carbonatos predomina. Por esta razão, a precipitação de carbonatos minerais é favorecida em um pH elevado devido a disponibilidade de íons carbonatos (Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006).

Segundo Soong e colaboradores (2004) um pH elevado promove a abundância de íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) que reagem com os íons  $\text{H}^+$ , facilitando o deslocamento do equilíbrio das Equações 3.3 e 3.4 (mostradas no item 3.1) para o lado direito, isto é, facilitando a formação de íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  e, conseqüentemente, a formação de carbonatos.

A formação da calcita, por exemplo, seria facilitada à medida que os íons  $\text{OH}^-$  fossem consumidos. Adotando como exemplo este mesmo mineral, a equação simplificada de equilíbrio para a sua formação pode ser descrita pelas Equações 3.11 e 3.12:



$$K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Ca}^{+2}]\text{P}_{\text{CO}_2}} \quad [3.12]$$

De acordo com a Equação 3.12, a formação da calcita é dependente da concentração do íon  $\text{H}^+$  (conseqüentemente do pH), da pressão de  $\text{CO}_2$  e da concentração do íon  $\text{Ca}^{+2}$ .

O aprisionamento mineral é considerado um processo lento em condições geológicas comuns devido à existência de barreiras químicas cinéticas (Ketzner, 2006).

Na Bacia de Alberta do Canadá, aquífero *Glauconitic Sandstone*, o processo de aprisionamento mineral foi avaliado utilizando modelagem numérica através do programa *PATHARC.94*. Para tal, considerou-se a mineralogia do aquífero e a água

de formação do reservatório, além da estimativa do tamanho de grão da formação geológica. Obtiveram-se como tempo de reação para formação de diferentes minerais os seguintes valores: 80 anos para caolinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), 100 anos para biotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH},\text{F})_2(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ), 540 anos para albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e 820 anos para K-feldspato ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). O resultado da assembléia mineral mostrou ser constituída por quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e significativas quantidades de moscovita ( $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ). Cálculos mostraram que o equilíbrio se completaria em 820 anos, resultando num aprisionamento de 6,2 mols de  $\text{CO}_2$  por 1 kg de água de formação do aquífero (Hitchon *et al.*, 1999).

A Figura 3.16 mostra a contribuição dos mecanismos de aprisionamento, bem como, a segurança de armazenamento da cada um em função do tempo.

Inicialmente, o aprisionamento físico é o mecanismo dominante para manter o  $\text{CO}_2$  armazenado na formação geológica. Simultaneamente, o  $\text{CO}_2$  é retido nos poros das rochas pelo aprisionamento residual e com o tempo passa a se dissolver na água de formação (aprisionamento iônico). De uma forma mais lenta, o aprisionamento mineral passa a ocorrer armazenando de maneira segura quantidades significativas de  $\text{CO}_2$  (Benson, 2005).

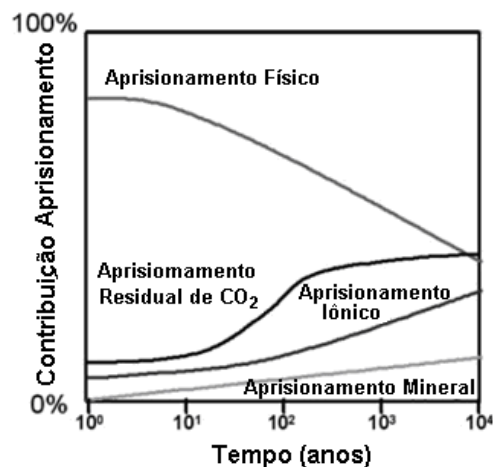


Figura 3.16. Esquema mostrando que o aprisionamento residual, iônico e mineral aumentam a sua segurança de armazenamento com o tempo (Benson, 2005).

### 3.5. Reações de Carbonatação em Aquíferos Salinos

Os reservatórios potenciais para o armazenamento de CO<sub>2</sub> possuem diferentes profundidades e, conseqüentemente, diferentes pressões e temperaturas. Além disso, a existência de água subterrânea de alta salinidade e com variadas composições e pH, influencia no processo de dissolução do CO<sub>2</sub> e na precipitação de carbonatos formados durante o processo de armazenamento. Neste contexto, o estudo de parâmetros reacionais, tais como, pressão, temperatura, composição da água subterrânea, tempo e pH, é de extrema importância para avaliar o comportamento do sistema rocha-água-CO<sub>2</sub>.

#### 3.5.1. Reações no sistema Água de Formação-CO<sub>2</sub>

Conforme Portier e Rochelle (2005) a quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido, no estado de equilíbrio, depende da pressão e temperatura do ponto de injeção e da composição da água de formação do reservatório. Por exemplo, no ponto de injeção em Sleipner tem-se uma temperatura de 37°C, pressão de 100 bar e água com salinidade aproximadamente igual a da água do mar.

Neste estudo foram realizadas reações de carbonatação em diferentes condições (temperatura de 18 a 80°C e pressão de 80 a 120 bar) e os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com dados de modelagem numérica. Para estas reações utilizou-se uma solução salina sintética, ou seja, preparada em laboratório, da Formação de Utsira em Sleipner (Tabela 3.3) (Portier e Rochelle, 2005).

Os resultados obtidos da solubilidade de CO<sub>2</sub>, nas diferentes condições reacionais, mostraram que a 18°C e 100 bar tem-se a maior solubilidade (1,364 mol/kg de H<sub>2</sub>O). Além disso, ao compararem os resultados experimentais com dados de modelagem numérica, verificaram que, geralmente, quando se aumenta a temperatura, há uma diminuição na solubilidade de CO<sub>2</sub>, e quando se aumenta a pressão, aumenta-se a solubilidade (Portier e Rochelle, 2005).



Tabela 3.3. Composição da água de formação sintética de Utsira (Modificado de Portier e Rochelle, 2005).

Analito	Água de formação sintética de Utsira (média) (mg/L)	Analito	Água de formação sintética de Utsira (média) (mg/L)
pH ( $\approx 20^\circ\text{C}$ )	7,77	Al	0,35
Na	10.306	Total de S	1,05
K	225	Si	0,58
Mg	633	SiO <sub>2</sub>	1,23
Ca	432	Cl	18.659
Sr	10	Br	< 2,00
Ba	0,31	SO <sub>4</sub>	< 2,00
Total de Fe	1,21	HCO <sub>3</sub>	386

Verificou-se, ainda, que a força iônica, ou seja, a salinidade da água influencia na solubilidade do CO<sub>2</sub>. Quando se aumenta a força iônica da solução, tem-se a diminuição da solubilidade de CO<sub>2</sub> no meio, conforme Figura 3.17.

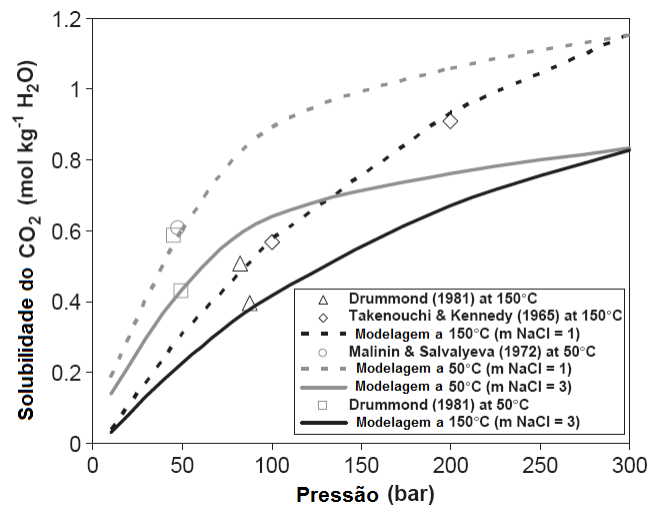


Figura 3.17. Solubilidade do CO<sub>2</sub> em função da pressão em uma solução de NaCl com força iônica de 1 e 3 m (mol.kg<sup>-1</sup>). Cálculos de modelagem comparado com dados experimentais a 50 e 150°C (Portier e Rochelle, 2005).

Um processo multi-etapas em condições brandas, desenvolvido por Soong e colaboradores (2006), demonstrou a viabilidade de seqüestrar o CO<sub>2</sub> utilizando

produtos obtidos da produção de gás e óleo (soluções salinas) e produtos secundários (cinzas de carvão) obtidos da queima de combustíveis fósseis.

As cinzas de carvão ricas em óxido de cálcio (CaO) foram adicionadas para aumentar o pH da solução salina, a fim de maximizar a eficiência da reação de carbonatação. Além disso, estas cinzas promoveram uma fonte adicional de  $\text{Ca}^{+2}$ , contribuindo para a formação de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) durante a reação. Este aumento na concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  é atribuída à conversão de CaO em hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), no qual, o  $\text{Ca(OH)}_2$  é facilmente ionizado, disponibilizando íons de  $\text{Ca}^{+2}$  para o meio aquoso (Soong *et al.*, 2006).

Atualmente, 20 a 30 bilhões de barris de solução salina são produzidas anualmente em função da exploração de gás e óleo nos Estados Unidos, por exemplo. Aproximadamente 65% desta solução é re-injetada no reservatório para o equilíbrio da pressão e o restante é tratada ou descartada como água de superfície. Algumas soluções salinas possuem alta concentração de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+2}$ , além dos íons dominantes sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cloro ( $\text{Cl}^-$ ), e, por esta razão, podem reagir com o  $\text{CO}_2$  para formar carbonatos. Entretanto, a maioria das soluções salinas são naturalmente ácidas, com um pH típico na faixa de 3 a 5, e a formação de carbonatos não ocorre nesta faixa de pH (Soong *et al.*, 2006).

A faixa favorável para a precipitação destes carbonatos é de 7,8 para valores mais elevados. Conseqüentemente, deve-se ajustar o pH destas soluções e, como alternativa, pode-se utilizar cinzas de carvão como aditivo alcalino, como mostra a Figura 3.18 (Soong *et al.*, 2006).

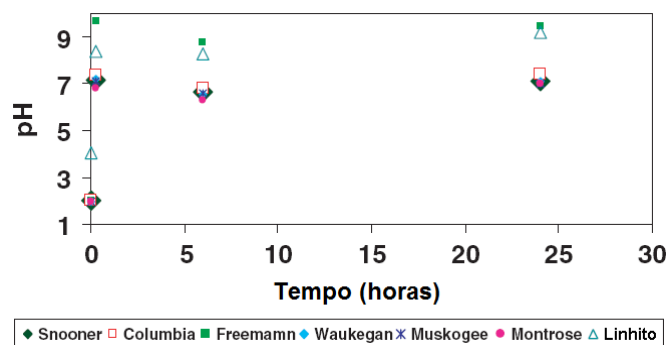


Figura 3.18. Efeito das cinzas de carvão no pH em solução salina a 60°C (Soong *et al.*, 2006).

Soong e colaboradores (2006) observaram que a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  na solução salina realmente aumenta devido à adição das cinzas de carvão ricas em CaO e que a concentração de  $\text{Na}^+$  diminui, como mostra a Tabela 3.4, sendo este último evidenciado pelo aumento na concentração de cloreto de sódio (NaCl) nas cinzas de carvão, após reação, através da análise por Difração de Raios-X (DRX). Além disso, obtiveram precipitados, no qual, a análise por DRX evidenciou que a fase predominante constituía-se de  $\text{CaCO}_3$ .

Tabela 3.4. Concentração de cátions na solução salina antes e após adição das cinzas de carvão (Soong *et al.*, 2006).

	$\text{Ca}^{+2}$ (mg/L)	$\text{K}^+$ (mg/L)	$\text{Mg}^{+2}$ (mg/L)	$\text{Na}^+$ (mg/L)	$\text{Sr}^{+2}$ (mg/L)
Solução salina crua	41.000	3.050	2.490	71.100	13.700
Solução salina / Cinzas de carvão					
Snooner	93.500	6.370	1.820	45.600	27.400
Columbia	88.700	6.110	2.010	49.200	25.000
Freeman	86.100	6.080	1.200	56.400	13.500
Waukegan	92.700	6.350	1.040	48.700	26.500
Muskogee	84.600	5.880	1.860	49.900	25.100
Montrose	97.700	6.760	2.610	37.800	28.300
Linhito	29.900	2.100	1.220	52.400	8.850

Em outro estudo realizado por Soong e colaboradores (2004), investigou-se a influência na formação de carbonatos dos parâmetros: temperatura (50 a 170°C), pressão (0,34 a 7,63 MPa), tempo reacional (1 a 6 h) e pH (3,6 e 11) da solução salina frente ao ajuste com solução de hidróxido de potássio (KOH). Neste estudo também se utilizou modelagem numérica (*PHREEQC*) para simular as reações em autoclave.

Reações utilizando solução salina tal como recebida (pH na faixa de 3,9) e com ajuste de pH por KOH (pH na faixa de 11) foram realizadas para verificar a influência deste parâmetro na reação de carbonatação. Verificou-se que quando se tem o pH na faixa de 11, aproximadamente 17% do  $\text{Ca}^{+2}$  contido em solução é convertido para  $\text{Ca}^{+2}$  sólido, como mostra a Figura 3.19, e ainda, como produto final, tem-se um total de sólidos de 11,5 g/L ao invés de 0,27 g/L (sem ajuste de pH).

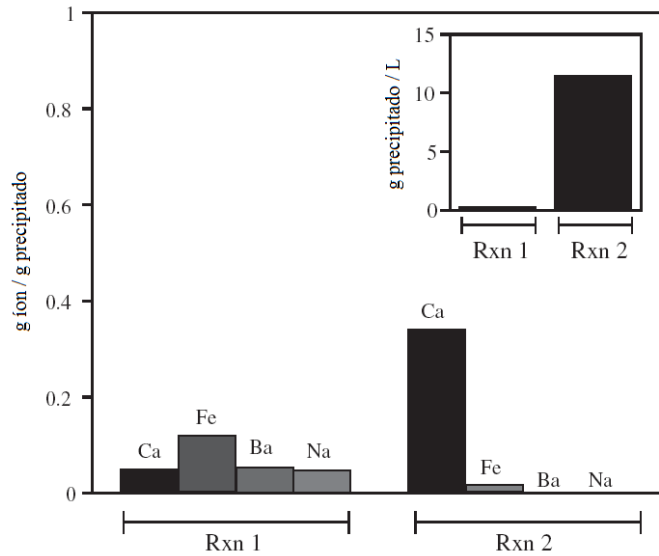


Figura 3.19. Quantidade dos cátions majoritários presentes nos precipitados formados em Rxn 1 (temperatura de 155°C, pressão de 6,19 MPa, tempo de 1 h e pH igual a 3,9) e Rxn 2 (temperatura de 155°C, pressão de 4,6 MPa, tempo de 1 h e pH igual a 11) (Soong *et al.*, 2004).

Em relação ao parâmetro tempo, verificou-se que a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  na fase aquosa sofre alterações significativas após 4 horas de reação, no qual, a sua concentração decresce em 20%. Após 6 horas, a quantidade de  $\text{Ca}^{+2}$  sólido, na forma de  $\text{CaCO}_3$ , permanece constante. Logo, o tempo ótimo encontrado para a reação de carbonatação foi entre 4 e 6 horas (Soong *et al.*, 2004).

O pH obtido após a reação, a concentração dos íons em solução, o total de precipitado e a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$  por total de precipitado não sofreram variação significativa com o aumento da pressão e variaram muito pouco com a temperatura. De acordo com os dados obtidos, observou-se que temperaturas superiores a 50°C não desempenham papel importante na precipitação de carbonatos minerais. Portanto, estes parâmetros têm pouco impacto na precipitação, ao contrário do pH, que exerce forte influência (Soong *et al.*, 2004).

A influência do pH na formação de carbonatos também foi estudada por Druckenmiller e Maroto-Valer (2005). Para tal, conduziu-se as reações por 6 horas controlando-se o pH da solução salina, a temperatura (75 e 150°C) e a pressão (600 e 1.500 psi). Primeiramente, avaliou-se a estabilidade do pH nas soluções salinas mediante ao ajuste para 6,3 com uma solução 0,24 mol/L de KOH - naturalmente as

amostras possuíam um pH entre 2,3 a 4,2. Durante as primeiras horas de reação, conduzidas a temperatura ambiente e pressão atmosférica, mediu-se o pH das soluções salinas a cada 5 - 10 minutos. Após, as medidas foram feitas a cada 12 horas em um período de 12 dias. Como resultado, observou-se que apenas uma das soluções salinas (amostra OH-1) manteve o pH estável em 6,3. Esta mesma amostra foi, então, ajustada para 8,8 e monitorada por um período adicional de 6 dias, como mostra a Figura 3.20.

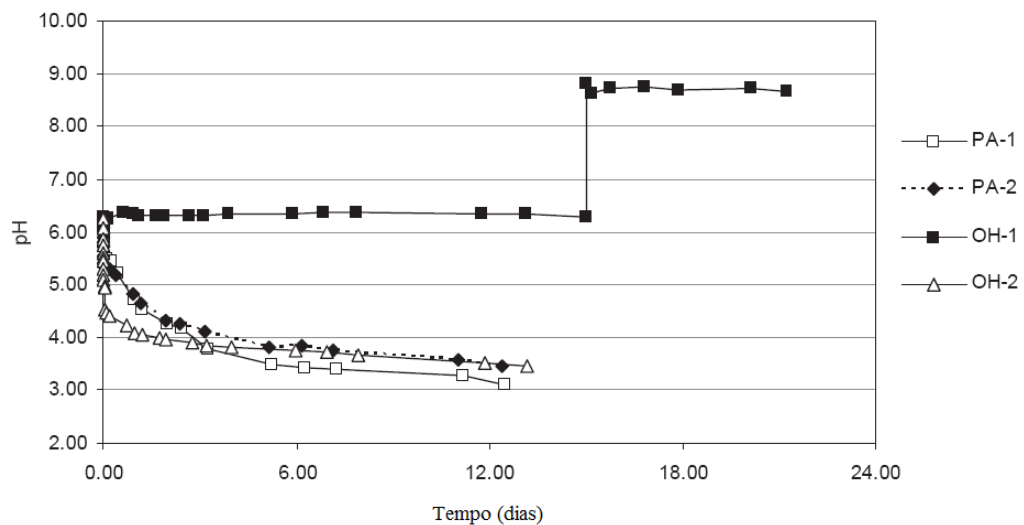


Figura 3.20. Estabilidade do pH das amostras de solução salina mediante ajuste para 6,3 e ajuste adicional para 8,8 da solução OH-1 (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005).

De acordo com Druckenmiller e Maroto-Valer (2005) a diferença observada na estabilidade do pH da amostra OH-1 em relação as demais, está associada a concentração do íon  $\text{Fe}^{+2}$  na fase aquosa. A amostra OH-1 contém uma baixa concentração deste íon (9 ppm versus 224, 121 e 476 ppm para PA-1, PA-2 e OH-2, respectivamente). Tendo-se uma elevada concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  na fase aquosa, a precipitação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é favorecida, reduzindo o pH do meio.

Também foi observado que a temperatura exerce maior influência nos valores finais de pH, do que a pressão. As reações conduzidas à alta temperatura propiciaram valores finais de pH elevados (aproximadamente igual a 9), o que favorece a precipitação de carbonatos. Em todas as reações em que o pH estava próximo de 9, houve a precipitação de calcita (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005).

### 3.5.2. Reações no sistema Água de Formação-CO<sub>2</sub>-Rocha

Kaszuba, Janecky e Snow (2003) propuseram o estudo das reações que ocorrem no sistema fluido-rocha (rocha selo e reservatório), além da precipitação de carbonatos minerais, visando a simulação do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. A evidência destas reações inclui as variações na superfície (textura) dos minerais que compreendem o aquífero como todo (selo e reservatório), a precipitação de carbonatos minerais e variações na composição da água subterrânea. Para este estudo utilizou-se um modelo de sistema geoquímico selo-reservatório, sendo este reagido com uma solução salina a 200°C e 200 bar por 59 dias (1.413 h) para atingir o estado de equilíbrio. Após este período, injetou-se o CO<sub>2</sub> e reagiu-se por mais 80 dias (1.924 h). A temperatura elevada de 200°C foi escolhida para acelerar a cinética das reações geoquímicas que ocorrem em um aquífero salino.

A solução salina foi sintetizada de acordo com a composição da água de formação da Bacia de Delaware, Novo México (Tabela 3.5).

Tabela 3.5. Composição da água de formação sintética (em mmol/kg) (Modificado de Kaszuba, Janecky e Snow, 2003).

Tempo (h)	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	Br	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Mn	B
<i>Água inicial</i>	7,15	1.927	752	15,6	1.403	5.659	4,98	46,2	0,38	-	-	23,9
502	-	1.618	586	16,8	1.123	4.679	4,44	39,8	-	2,11	0,189	31,5
670	4,73	1.892	629	20,0	1.172	4.683	4,84	44,4	3,56	1,71	0,114	23,4
1.005	4,70	1.931	611	20,5	1.185	4.612	4,89	4,89	3,14	1,40	0,120	24,2
1.412	4,86	1.892	611	20,5	1.185	4.612	4,84	4,84	3,32	0,71	0,099	23,6
<i>Injeção de CO<sub>2</sub></i>												
1.487	5,33	2.251	831	30,2	1.634	5.777	5,36	45,0	-	0,50	0,146	35,2
2.013	5,63	1.679	675	18,5	1.279	5.346	4,64	44,7	3,92	1,99	0,091	21,1
3.335	5,61	1.644	639	17,6	1.201	5.300	3,97	40,9	3,56	4,57	0,115	20,5
<i>Água final</i>	5,76	1.605	637	16,9	1.201	4.557	3,94	39,7	-	3,85	0,106	22,2

Observa-se que o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e potássio ( $\text{K}^+$ ) são os cátions predominantes e o  $\text{Cl}^-$  o ânion predominante, tendo-se uma força iônica de 5,5 mol/kg. Para as reações utilizou-se 3,3 g de arcósio (amostra de rocha reservatório), 2,7 g de folhelho argiloso (amostra de rocha selo) e 90 g de solução salina (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003).

Os resultados mostraram que os minerais silicatados do arcósio e do folhelho apresentaram texturas que indicam que reagiram fortemente com o fluido. Em relação a solução salina, os íons majoritários, incluindo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cl}^-$ , e o pH, estabilizaram dentro de aproximadamente 670 horas após o início do experimento. A composição da mesma também variou com a adição de  $\text{CO}_2$  supercrítico, fato evidenciado pela variação na concentração dos íons majoritários dentro de 72 horas após a injeção (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003).

Além disso, Kaszuba, Janecky e Snow (2003) ressaltaram a questão da variação na concentração do íon  $\text{Cl}^-$ . A concentração deste íon na água final (4.557 mmol/kg), a  $25^\circ\text{C}$  e 1 bar, diminuiu em relação a concentração da água inicial (5.659 mmol/kg). Entretanto, não foi observada a precipitação de minerais contendo este íon (sais simples ou silicatos como a escapolita), não justificando a diminuição de sua concentração. Para explicar tal fato, os autores sugeriram a análise do diagrama de fases  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  a  $200^\circ\text{C}$  (Figura 3.21).

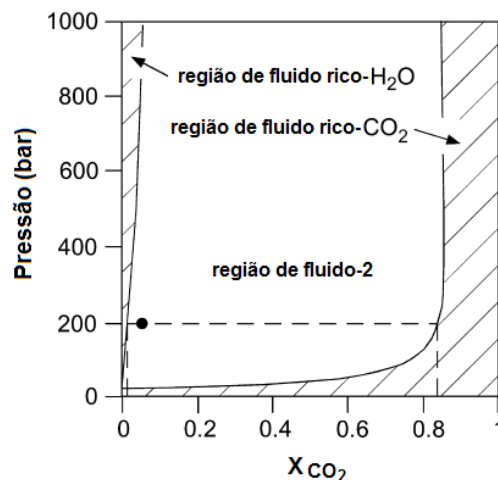


Figura 3.21. Diagrama de fases Pressão- $X_{\text{CO}_2}$  para  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  a  $200^\circ\text{C}$ . O ponto representa a composição aproximada do sistema experimental após a injeção de  $\text{CO}_2$  (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003).

Segundo o diagrama, dois fluidos coexistem a 200 bar e 200°C, o primeiro rico em água e o segundo rico em CO<sub>2</sub>. O fluido rico em H<sub>2</sub>O contém pequenas frações de CO<sub>2</sub>, enquanto que o fluido rico em CO<sub>2</sub> contém aproximadamente 15 mol% de H<sub>2</sub>O. Entretanto, a adição de CO<sub>2</sub> supercrítico ao sistema pode dessecar a solução salina nas condições reacionais utilizadas (200 bar e 200°C), aumentando a concentração do íon Cl<sup>-</sup>. Este fenômeno, a dessecação, é a provável causa do aumento na sua concentração quando há adição de CO<sub>2</sub>. A 25°C e 1 bar, o fluido rico em CO<sub>2</sub> supercrítico torna-se gás e previamente dissolve a H<sub>2</sub>O liberando-a novamente para a solução salina, e assim, diminuindo a concentração do Cl<sup>-</sup> na água final. Os autores salientam ainda que, pelo fato do diagrama ter sido elaborado para água pura e CO<sub>2</sub>, e não solução salina, as variações na concentração de Cl<sup>-</sup> seriam menores do que as observadas, considerando as quantidades relativas de solução salina e CO<sub>2</sub> utilizadas no experimento (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003).

Kaszuba, Janecky e Snow (2003) concluíram que as reações que podem ocorrer no sistema provocam variações significativas na composição e pH da solução salina, bem como, nas rochas. As reações que ocorrem com a rocha selo podem exibir uma variação de volume negativa ou positiva. Uma variação negativa significa o aumento da permeabilidade, a perda de integração do sistema e subsequente vazamento de CO<sub>2</sub> e as variações de volume positiva provocam a diminuição da permeabilidade da rocha selo. Além disso, o fenômeno de dessecação da solução salina pela adição de CO<sub>2</sub> produziu gradientes de densidade na solução, conduzindo a uma instabilidade horizontal e vertical do fluxo do fluido, bem como, a criação de micro-ambientes de alta força iônica na interface entre o CO<sub>2</sub> supercrítico e a água de formação do reservatório. Observa-se, portanto, que o sistema para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> está além da dissolução do CO<sub>2</sub>, da diminuição do pH no meio e da precipitação de carbonatos. O mesmo envolve diferentes e complexas reações geoquímicas.

A fim de investigar o potencial de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos, Kharaka e colaboradores (2006) avaliaram o estudo da injeção de aproximadamente 1.600 ton de CO<sub>2</sub>, a 1.500 m de profundidade, em uma seção de arenito (24 m) na Formação de Frio, Texas, USA, realizado pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. O reservatório possui uma porosidade de 32% e



permeabilidade de 2 - 3 Darcys. Folhelhos marinhos transgressivos separam os arenitos na Formação de Frio, mas a barreira principal ao vazamento do CO<sub>2</sub> é relatada como sendo Folhelho Mioceno-Oligoceno de *Anahuac*.

As análises da água de formação, antes da injeção de CO<sub>2</sub>, mostraram que a mesma é do tipo Na-Ca-Cl e com salinidade igual a 93.000 ± 3.000 mg/L de TDS. Possui elevada concentração de Mg<sup>+2</sup> e bário (Ba<sup>+2</sup>), e baixa concentração de sulfato (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Carbono Orgânico Dissolvido (DOC). Durante a injeção de CO<sub>2</sub>, observou-se uma diminuição no pH (de 6,5 para 5,7) e um aumento elevado na alcalinidade (de 100 para 3.000 mg/L como bicarbonato). Além disso, houve o aumento na concentração de Fe<sup>+2</sup>, manganês (Mn<sup>+2</sup>) e Ca<sup>+2</sup> (Kharaka *et al.*, 2006).

De acordo com Kharaka e colaboradores (2006), a taxa de dissolução mineral é geralmente mais rápida quando se tem valores de pH baixos e, por esta razão, observou-se o aumento na concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup>, resultante da rápida dissolução dos minerais carbonáticos e ferrosos da Formação de Frio. Por último, as análises da água após injeção de CO<sub>2</sub> (coletas após 20 dias e 6 meses), mostraram um aumento no pH do meio e diminuição na concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup> e Mn<sup>+2</sup>. Os autores relatam que modelos geoquímicos indicam que a água de formação gradualmente retorna a sua composição pré-injeção.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

As Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 mostram os reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética, dos aditivos alcalinos (NaOH 1M, KOH 1M e CaO 0,01M) e das soluções tampão (NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH e NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH). Os aditivos alcalinos e soluções tampão foram utilizados para o ajuste do pH da solução salina, a fim de favorecer a precipitação de carbonatos minerais.

Os aditivos alcalinos KOH e CaO foram escolhidos por terem sido relatados em estudos da literatura como potenciais para precipitação de carbonatos (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Soong *et al.*, 2004; Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006; Soong *et al.*, 2006). Já o aditivo NaOH foi utilizado por também ser uma base forte que possivelmente promoveria um aumento significativo no pH da solução salina sintética.

Em relação às soluções tampão, as mesmas foram escolhidas por possuírem um pH de tamponamento próximo a 10, ou seja, um pH adequado para precipitação de carbonatos.

Tabela 4.1. Reagentes utilizados na preparação da solução salina sintética.

Reagente	Marca	Especificação
NaCl	Vetec	U.S.P
KCl	Merck	P.A
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	P.A
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Merck	P.A

Tabela 4.2. Reagentes utilizados na preparação dos aditivos alcalinos (NaOH, KOH e CaO).

Reagente	Marca	Especificação	Concentração das Soluções Preparadas (mol/L)
NaOH	Merck	P.A	1
KOH (em pó)	Vetec	P.A	1
CaO	Nuclear	P.A	0,01

Tabela 4.3. Reagentes utilizados na preparação das soluções tampão (NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH e NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH).

Reagente	Marca	Especificação
NaOH	Vetec	P.A
NH <sub>4</sub> OH	Nuclear	P.A
NaHCO <sub>3</sub>	Nuclear	P.A
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O	Vetec	P.A
NH <sub>4</sub> Cl	Vetec	P.A

## 4.2. Amostras

### 4.2.1. Solução Salina

A fim de simular a água de formação de aquíferos salinos, preparou-se em laboratório uma solução salina para ser utilizada nas reações de carbonatação, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Concentração teórica dos íons da solução salina sintética utilizada nas reações de carbonatação (mg/L).

	Solução Salina Sintética D	Solução Salina Sintética E	Solução Salina Sintética F
pH	6,20	6,46	6,28
Na <sup>+</sup> (mg/L)	10.800	10.815	10.809
Mg <sup>+2</sup> (mg/L)	324	336	336
Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	330	330	330
K <sup>+</sup> (mg/L)	256	245	245
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	18.419	18.482	18.457

A composição da mesma baseou-se em dados de literatura (por exemplo, Portier e Rochelle, 2005), entretanto, utilizou-se apenas os íons que se apresentavam em maior concentração. Como pode ser observado na Tabela 4.4, no decorrer da pesquisa sintetizou-se mais de uma solução salina para as reações, no entanto, buscou-se utilizar a mesma composição.

#### 4.2.2. Rocha Reservatório

A rocha reservatório utilizada neste trabalho foi obtida de testemunhos perfurados na área da Carbonífera do Cambuí (PR), no intervalo correspondente a Formação Rio Bonito (a uma profundidade de 45 metros), Bacia do Paraná, Brasil. A utilização desta rocha nas reações de carbonatação visa simular um reservatório geológico, no caso, um aquífero salino.

### 4.3. Caracterização dos Reagentes e Produtos da Reação de Carbonatação

#### 4.3.1. Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (FASS)

A Espectrometria de Absorção Atômica por Chama foi utilizada para acompanhar a variação na composição da solução salina sintética nas reações de carbonatação. Para isto, utilizou-se um Espectrômetro da *Varian* modelo *EspectraAA 55* com lâmpada de cátodo-oco de cálcio e magnésio, disponível na Faculdade de Química da PUCRS.

Através desta técnica apenas os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  foram quantificados. Para a quantificação dos mesmos, utilizaram-se as condições de análise conforme literatura (Varian, 1989).

#### 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da integridade mineralógica das amostras de rocha (análise da rocha original e após as reações) e da morfologia dos precipitados obtidos nas reações de carbonatação foi realizado por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura da *Philips* modelo *XL 30* com auxílio do Espectrômetro de Raios-X por

Energia Dispersa (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*), disponível no Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS.

As amostras foram fixadas em um suporte metálico (*stub*) com o auxílio de uma fita adesiva de carbono (C) ou cobre (Cu). Quando necessário, utilizou-se para a fixação cola condutora de carbono a fim de melhorar a condutividade do material. Por fim, as amostras sofreram processo de recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au).

#### 4.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os precipitados obtidos nas reações de carbonatação também foram analisados através da técnica de infravermelho utilizando um Espectrômetro FTIR da *PerkinElmer* modelo *Spectrum 100*, disponível no Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC) da PUCRS. Para isto, utilizou-se o equipamento no modo de transmissão, em uma escala entre 4.000 e 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Para as análises, 2 mg de amostra foi misturada a 500 mg de KBr (*Spectrosol*) para espectroscopia IR. Esta mistura (amostra + KBr) foi moída e homogeneizada e, após, levada para a estufa a 105°C por 24 horas. Antes de preparar a pastilha, a mistura foi retirada da estufa e colocada em dessecador de vidro até atingir a temperatura ambiente. A pastilha foi preparada utilizando-se aproximadamente 150 mg da mistura, sendo esta comprimida por uma prensa modelo *Specac* com 0,5 toneladas e sob vácuo. A massa de 150 mg foi escolhida por ser uma quantidade adequada para que a pastilha ficasse com uma fina espessura após a compactação.

Uma amostra comercial de carbonato de cálcio (Synth, P.A, 99%) também foi analisada por FTIR com o objetivo de comparar com as amostras de precipitado.

#### 4.3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de complementar a caracterização dos precipitados obtidos nas reações, realizou-se também a Análise Termogravimétrica. Por meio desta técnica é possível se ter uma indicação da composição dos precipitados.

Parte das análises foi realizada no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica (LAMAT) da UFRGS e a outra parte no Instituto de Química da UNESP de Araraquara/SP. Em ambos os laboratórios utilizou-se o mesmo equipamento da *TA Instruments* modelo *SDT Q600* e as mesmas condições de análise: amostras aquecidas de 25°C até 1200°C a uma taxa constante de 10°C/min e em atmosfera de nitrogênio.

Amostras comerciais de carbonato de cálcio anidro (Synth, P.A, 99%) e carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ) anidro (Synth, P.A, 99%) também foram analisadas por TGA com o objetivo de comparar com as amostras de precipitado.

#### 4.4. Reação de Carbonatação

##### 4.4.1. Reações em Condições Brandas

Para as reações de carbonatação em condições brandas, utilizou-se um reator de vidro (Figura 4.1), no qual, o  $\text{CO}_2$  foi adicionado ao sistema em fase gasosa, a uma taxa de aproximadamente 1 L/min, e o seu excesso borbulhado em uma solução alcalina.

O sistema foi aquecido a uma temperatura de 40°C, em banho-maria, e mantido sob agitação magnética em um tempo reacional de 4 horas (Soong *et al.*, 2004).

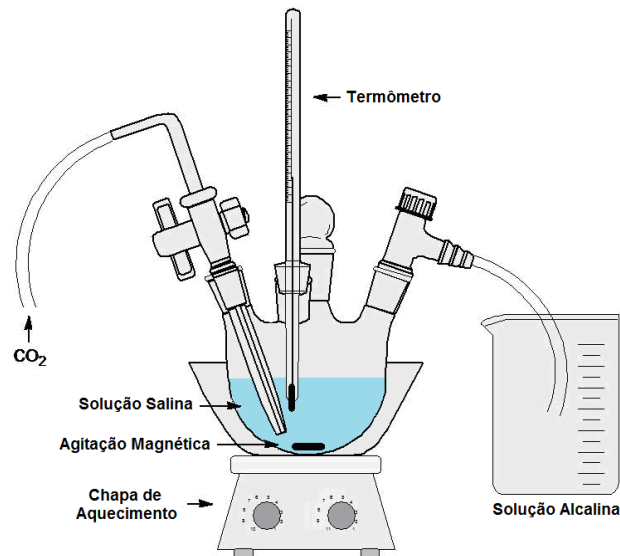


Figura 4.1. Representação esquemática do sistema utilizado na reação de carbonatação em condições brandas.

Por meio destas reações, que foram realizadas em duplicata, estudou-se o efeito do pH e do tempo na precipitação mineral, mantendo-se constante a pressão de  $\text{CO}_2$  (pressão atmosférica) e a temperatura ( $40^\circ\text{C}$ ). Nestas reações não se utilizou amostra de rocha, apenas solução salina e  $\text{CO}_2$  gasoso.

Para o estudo do efeito do pH, diferentes aditivos alcalinos ( $\text{NaOH}$  1M,  $\text{KOH}$  1M e  $\text{CaO}$  0,01M) e soluções tampão ( $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$  e  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ) foram utilizados. Para as reações em que se utilizou tanto o aditivo alcalino como a solução tampão para o ajuste de pH, a proporção utilizada foi de 2:1 (v/v), respectivamente.

Um volume de 350 mL de solução salina foi utilizado para cada condição de ajuste de pH, sendo que, 50 mL desta quantidade foi separado para análise por FASS, ou seja, para análise da solução salina inicial (sem ter reagido com o  $\text{CO}_2$ ). Logo, o volume real utilizado de solução salina nas reações de carbonatação foi de aproximadamente 300 mL. Nas condições em que ocorreu precipitação, a mesma foi filtrada em um *holder* através de uma membrana de  $0,22\ \mu\text{m}$  da *Millipore*. O precipitado obtido foi deixado em dessecador de vidro por mais de 24 horas para posterior pesagem e caracterizações.

Além disso, medidas do pH da solução salina antes da adição dos aditivos e/ou soluções tampão (solução salina inicial), após adição (solução salina após ajuste de pH) e ao término da reação de carbonatação (solução salina final) foram realizadas por meio de um pHmetro *Digimed DM-22*. O pHmetro foi calibrado a cada medida.

Já para o estudo da influência do tempo na reação de precipitação, realizou-se reações em um tempo de 6 horas (Soong *et al.*, 2004) e apenas nas condições de ajuste de pH em que houve precipitação durante as reações conduzidas em 4 horas. A cada hora de reação, retirou-se uma alíquota de 20 mL da solução salina para medida do pH e análise por FASS.

#### 4.4.2. Reações em Condições Supercríticas

Para as reações de carbonatação em condições supercríticas, também realizadas em duplicata, utilizou-se uma autoclave (reator de aço inox AISI 304 do tipo batelada) com um volume interno de 500 mL (Figura 4.2).

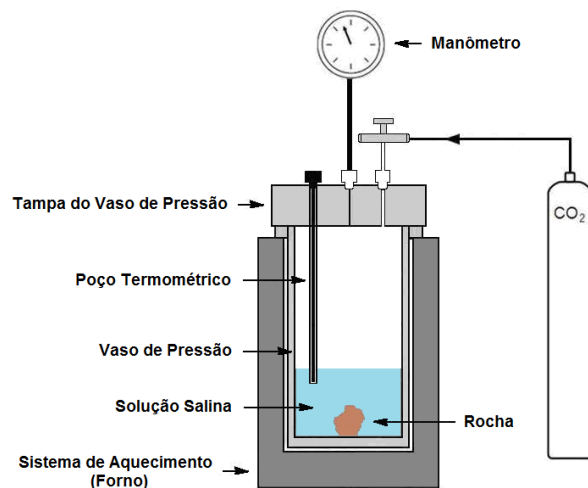


Figura 4.2. Representação esquemática do sistema utilizado na reação de carbonatação em condições supercríticas.

A fim de minimizar os efeitos de corrosão do reator, a solução salina era adicionada em um copo de vidro que, então, era colocado no interior do reator. Além disso, o reator (tampa, vaso, poço e conectores) também passou por um



processo de revestimento interno com um filme de *PTFE (Teflon)* industrial. Este material foi escolhido por ser de baixo custo e por não reagir com o  $\text{CO}_2$ . Normalmente possui alta resistência a diferentes meios químicos, com exceção dos metais alcalinos em estado de fusão e agentes fluorados altamente reativos. Outra propriedade é que poucas substâncias aderem-se permanentemente a este revestimento e as superfícies se tornam oleofóbicas e hidrofóbicas, promovendo propriedades auto-limpantes e sem geração de resíduos (CND Revestimentos Industriais, 2009).

Por meio destas reações estudou-se o efeito do tempo, mantendo-se constante a pressão e a temperatura no processo de carbonatação. Em relação ao pH, adotou-se somente as condições que mostraram ser as mais adequadas para a precipitação no estudo realizado em condições brandas, sendo que, a proporção utilizada de aditivo alcalino e solução tampão foi mantida a mesma (2:1 v/v). Medidas do pH da solução salina inicial, da solução salina após ajuste de pH e da solução salina final também foram realizadas. Assim como para as reações em reator de vidro, o pHmetro foi calibrado a cada medida.

Um volume de 150 mL de solução salina foi utilizado para cada condição de ajuste de pH, sendo que, 50 mL desta quantidade também foi separado para análise por FASS. Logo, o volume real utilizado de solução salina nestas reações de carbonatação foi de aproximadamente 100 mL.

Tais reações foram conduzidas a uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$  e pressão de 100 bar (10 MPa) em um tempo reacional de 6 horas (sem e com a presença da rocha) e 120 horas (com a presença da rocha). Estes valores de temperatura e pressão foram adotados de modo que o  $\text{CO}_2$  utilizado estivesse em fase supercrítica. Além disso, uma pressão de 100 bar geralmente é encontrada na Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná) para fins de armazenamento geológico. Cabe também salientar que se utilizou uma temperatura elevada com o objetivo de acelerar a cinética das reações geoquímicas, já que as mesmas são consideradas lentas (Kaszuba, Janecky e Snow, 2003). Quanto a amostra de rocha reservatório, utilizou-se uma massa de aproximadamente 4 g, de modo que a mesma estivesse submersa em solução salina. Após as reações de carbonatação, a solução salina

também foi filtrada em um *holder* através de uma membrana de 0,22  $\mu\text{m}$  da *Millipore*. O precipitado obtido e a rocha reagida foram deixados em dessecador de vidro por mais de 24 horas para posteriores caracterizações e pesagem.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Reações de Carbonatação em Condições Brandas

#### 5.1.1. Influência do Parâmetro pH

De acordo com a Figura 5.1, observa-se que os aditivos alcalinos e/ou soluções tampão utilizados mostraram ser adequados para o ajuste do pH da solução salina sintética. Partindo de um pH inicial próximo a 6, foi possível aumentá-lo para 10, com exceção para a condição em que se utilizou o CaO 0,01M. Valores de pH próximo a 10 estão de acordo com o que a literatura referencia como propício para a precipitação de carbonatos (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006; Soong *et al.*, 2004; Soong *et al.*, 2006; Dilmore *et al.*, 2008).

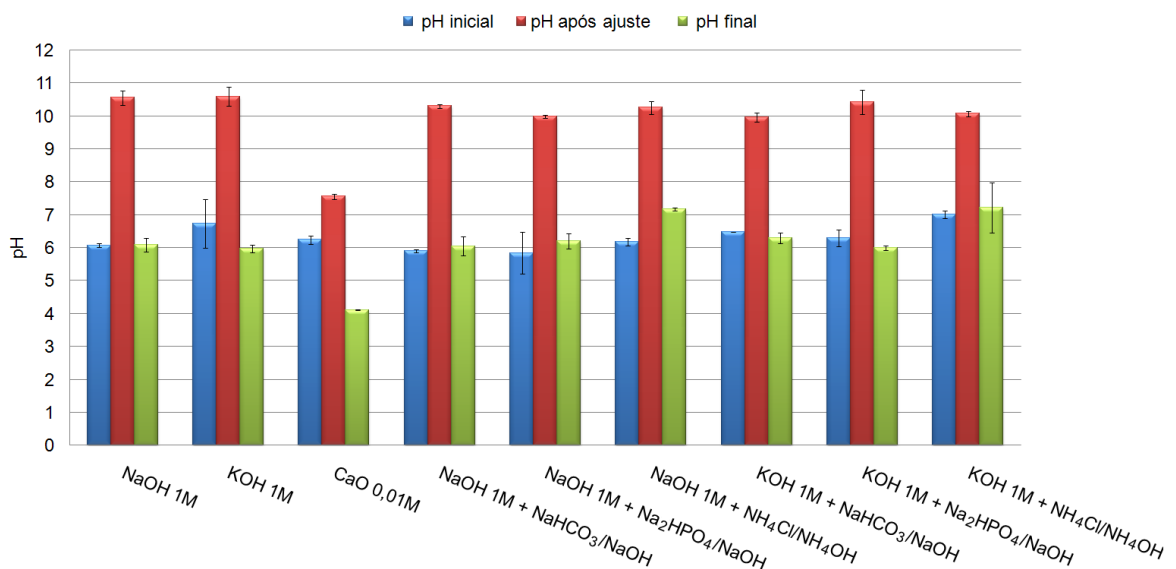


Figura 5.1. Variação do pH da solução salina sintética frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas.

Após 4 horas de reação, verifica-se que o pH final decresce para valores próximos a 6 devido a dissolução do  $\text{CO}_2$  na solução salina (Hitchon *et al.*, 1999; IPCC, 2005; Tsang *et al.*, 2007; Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006; Dilmore *et al.*, 2008). As exceções estão nas condições em que se utilizou para o ajuste de pH o CaO 0,01M, NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ . As reações em que o pH da solução salina foi ajustado por NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  foram as únicas que houve precipitação (Figura 5.2), nas demais condições não se verificou tal fato. Logo, conclui-se que a utilização do tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  propiciou uma maior estabilidade no pH da solução salina (pH final próximo a 7) em relação aos demais aditivos alcalinos e/ou tampões, favorecendo a formação de precipitado nas condições reacionais utilizadas (pressão de  $\text{CO}_2$  atmosférica, temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e sem rocha). Cabe salientar que a utilização do aditivo CaO promove uma fonte adicional de íons  $\text{Ca}^{+2}$  ao sistema, o que contribuiria para a formação do carbonato de cálcio. Entretanto, a adição do mesmo á solução salina não favoreceu a precipitação, provavelmente devido ao baixo pH obtido após ajuste (aproximadamente 8) e ao pH final obtido (aproximadamente 4), enquanto que para os demais aditivos e/ou tampão obteve-se um pH após ajuste próximo a 10 e pH final entre 6 e 7. Os baixos valores obtidos de pH mediante ajuste com CaO estão relacionados com a concentração da solução de CaO utilizada (0,01M). Os demais aditivos alcalinos, NaOH e KOH, possuem uma concentração 100 vezes maior, ou seja, 1M.

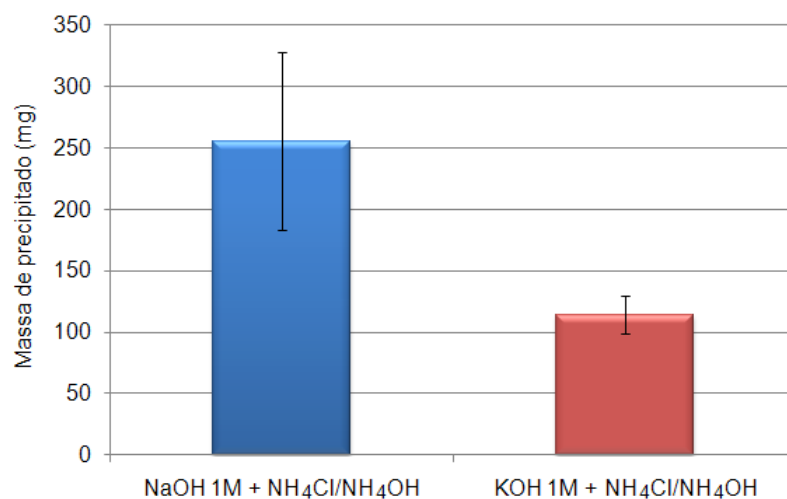


Figura 5.2. Quantidade de precipitado obtido nas condições em que o pH da solução salina sintética foi ajustado por NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

A caracterização por MEV dos precipitados obtidos mediante ajuste de pH por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH mostrou que foi possível obter predominantemente carbonato de cálcio. A Figura 5.3 apresenta as diferentes morfologias obtidas nas reações, em duplicata, em que o pH foi ajustado com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

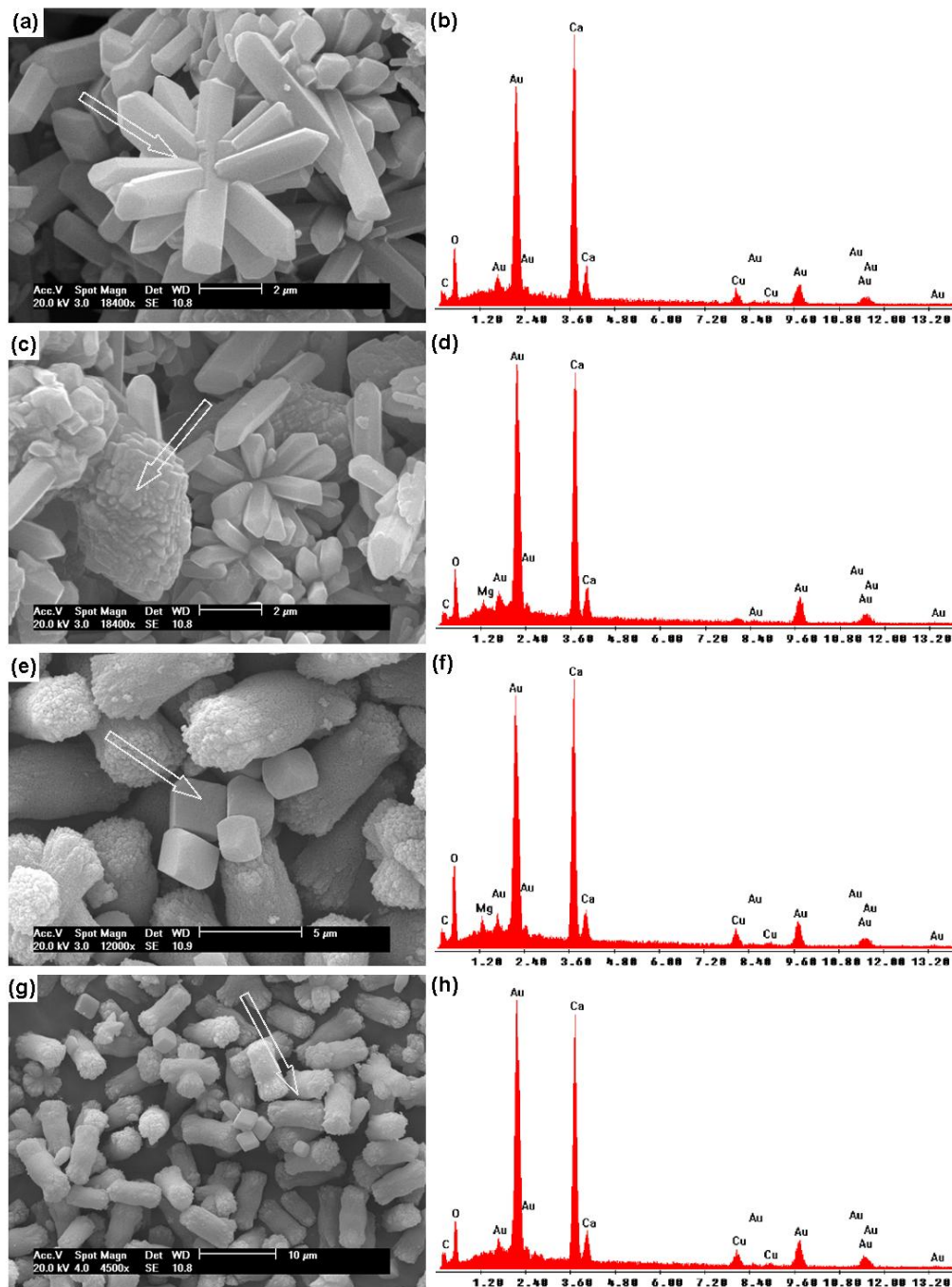
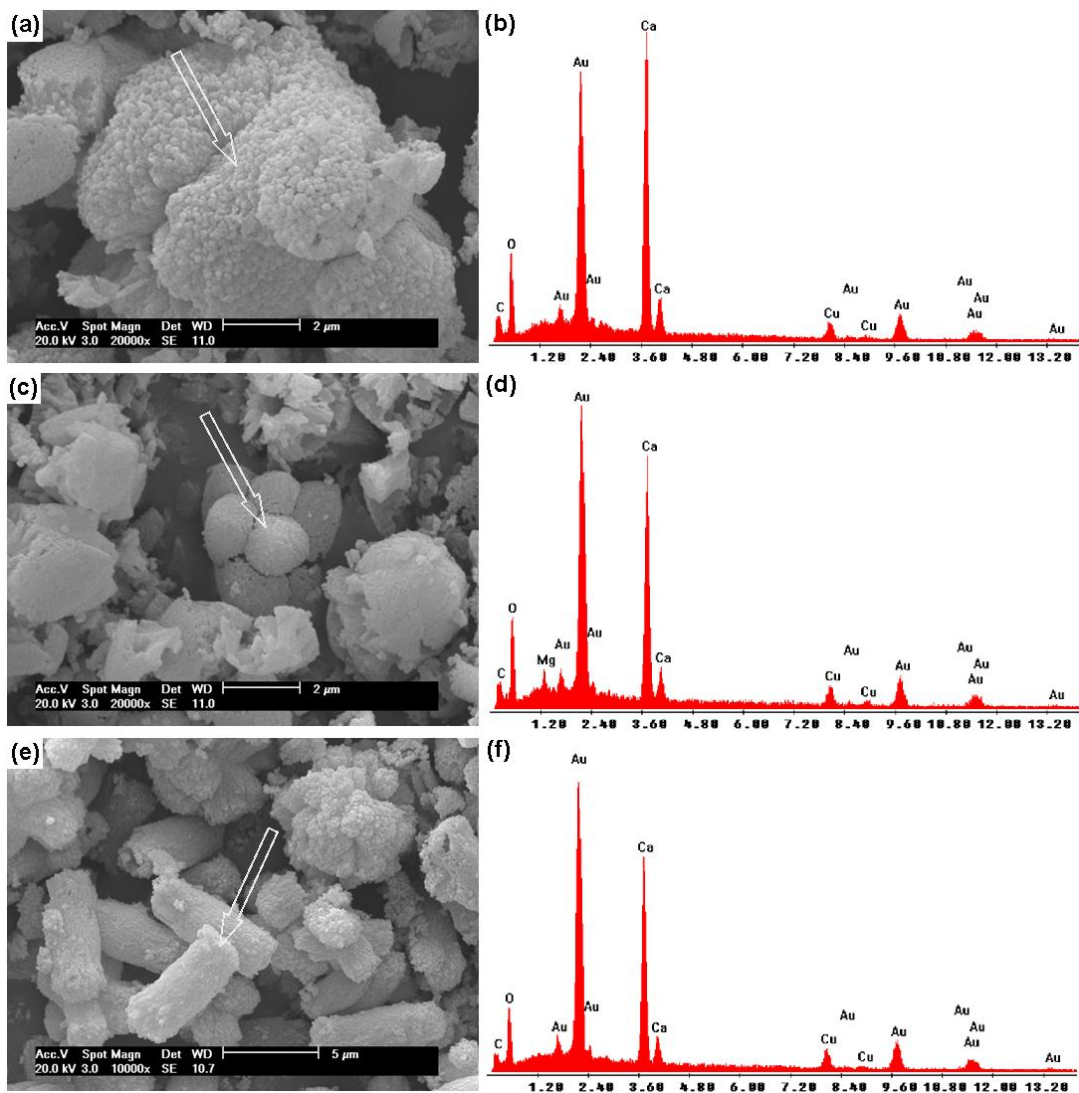


Figura 5.3. Micrografias dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH (a, c, e e g) e Espectros da análise por EDS dos precipitados (b, d, f e g).

As micrografias (a) e (c) da Figura 5.3 são referentes ao precipitado obtido na reação 1. Observa-se pelos espectros da análise por EDS que a amostra é composta por somente C, O e Ca. Em algumas regiões verifica-se a presença do elemento Mg, mas em baixa concentração. As micrografias (e) e (g) da Figura 5.3 são referentes ao precipitado obtido na reação 2 (reação em duplicata). Observa-se também pelos espectros que se tem apenas C, O e Ca e, em algumas regiões, Mg em baixa concentração. O sinal referente ao Au é atribuído ao processo de metalização da amostra e o referente ao Cu é devido à fita utilizada para fixação no *stub*.

Já a Figura 5.4 apresenta as diferentes morfologias obtidas de carbonato de cálcio nas reações, em duplicata, em que o pH foi ajustado com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.



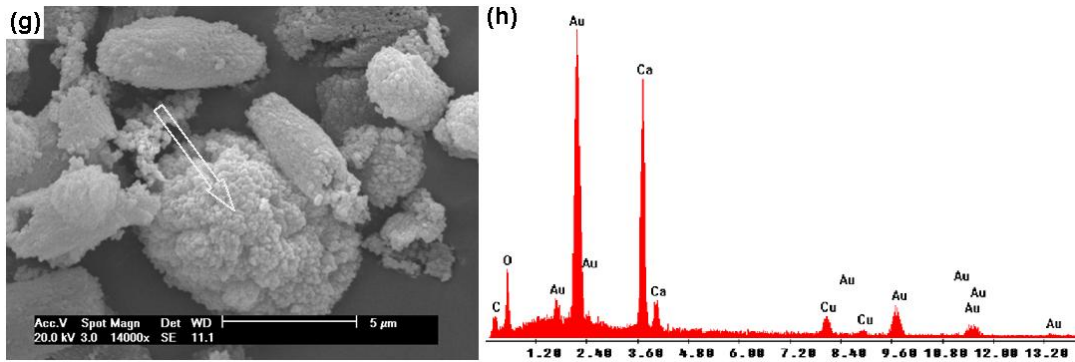


Figura 5.4. Micrografias dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  (a, c, e e g) e Espectros da análise por EDS dos precipitados (b, d, f e g).

Assim como para os precipitados obtidos na condição em que o pH foi ajustado por NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , também se verifica a presença de C, O e Ca, e, em algumas regiões do precipitado obtido na reação 1 (Figura 5.4 (a) e (c)), do elemento Mg em baixa concentração.

A diferença nas morfologias encontradas para os precipitados com predominância em carbonato de cálcio pode estar relacionada aos diferentes aditivos alcalinos (NaOH 1M/KOH 1M) utilizados junto com o tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  para o ajuste do pH da solução salina sintética. Tais aditivos podem ter influenciado no hábito cristalino do carbonato de cálcio obtido.

Além disso, de acordo com Jung e colaboradores (2000), variações na morfologia do carbonato de cálcio podem ocorrer devido à concentração inicial de íons  $\text{OH}^-$  em solução (Figura 5.5).

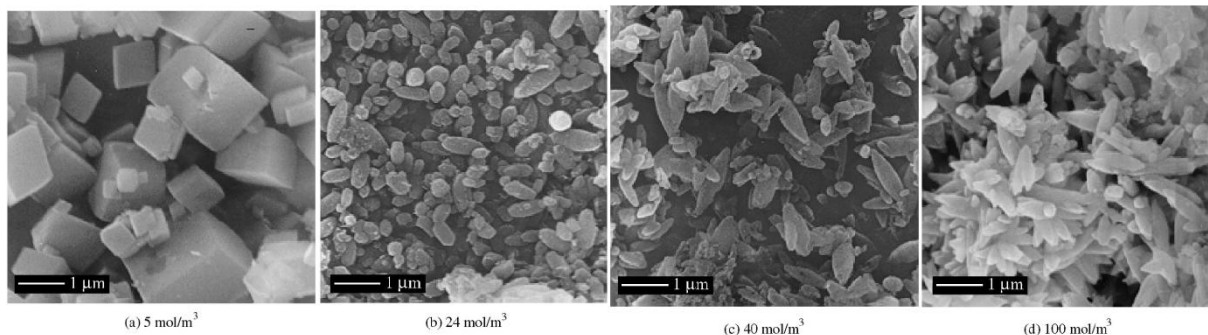


Figura 5.5. Variação da morfologia do carbonato de cálcio em função da concentração inicial de  $\text{OH}^-$  em solução (Jung *et al.*, 2000).



Segundo Loste e colaboradores (2003), o elemento magnésio também exerce uma influência significativa na morfologia do carbonato de cálcio. Variações na morfologia ocorrem dependendo da razão de Mg:Ca em solução (Figura 5.6).

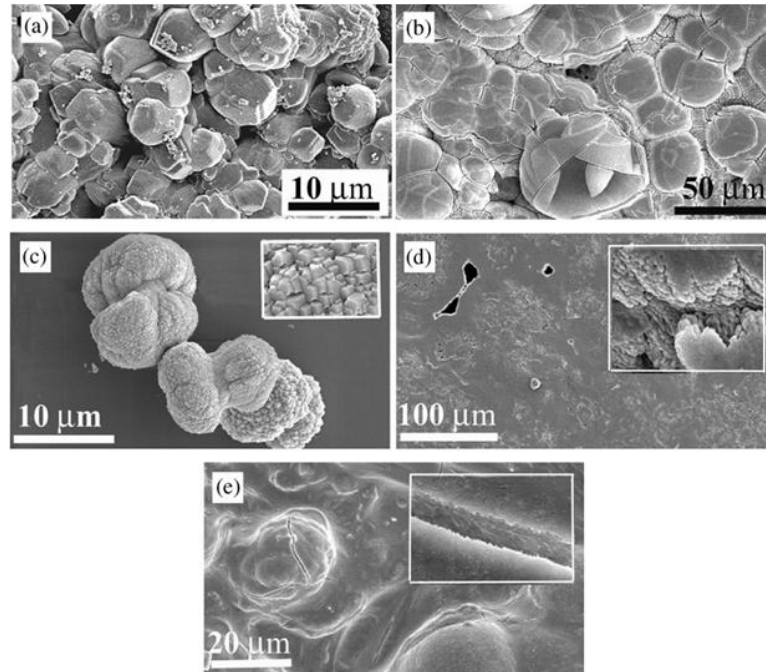


Figura 5.6. Micrografias de MEV de precipitados obtidos em diferentes razão de Mg:Ca em solução (a) 1:1, (b) 2:1 na superfície da solução, (c) 2:1 ao fundo da solução (d) 3:1 e (e) 4:1 (Modificado de Loste *et al.*, 2003).

Observa-se pelas Figuras 5.5 e 5.6 que as morfologias encontradas para os precipitados obtidos em condições brandas (Figuras 5.3 e 5.4) são similares aos diferentes hábitos cristalinos do carbonato de cálcio referenciado na literatura (Jung *et al.*, 2000; Loste *et al.*, 2003).

Os precipitados obtidos em condições brandas também foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho. A Figura 5.7 apresenta os espectros dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) quando o pH da solução salina foi ajustado por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e por KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.



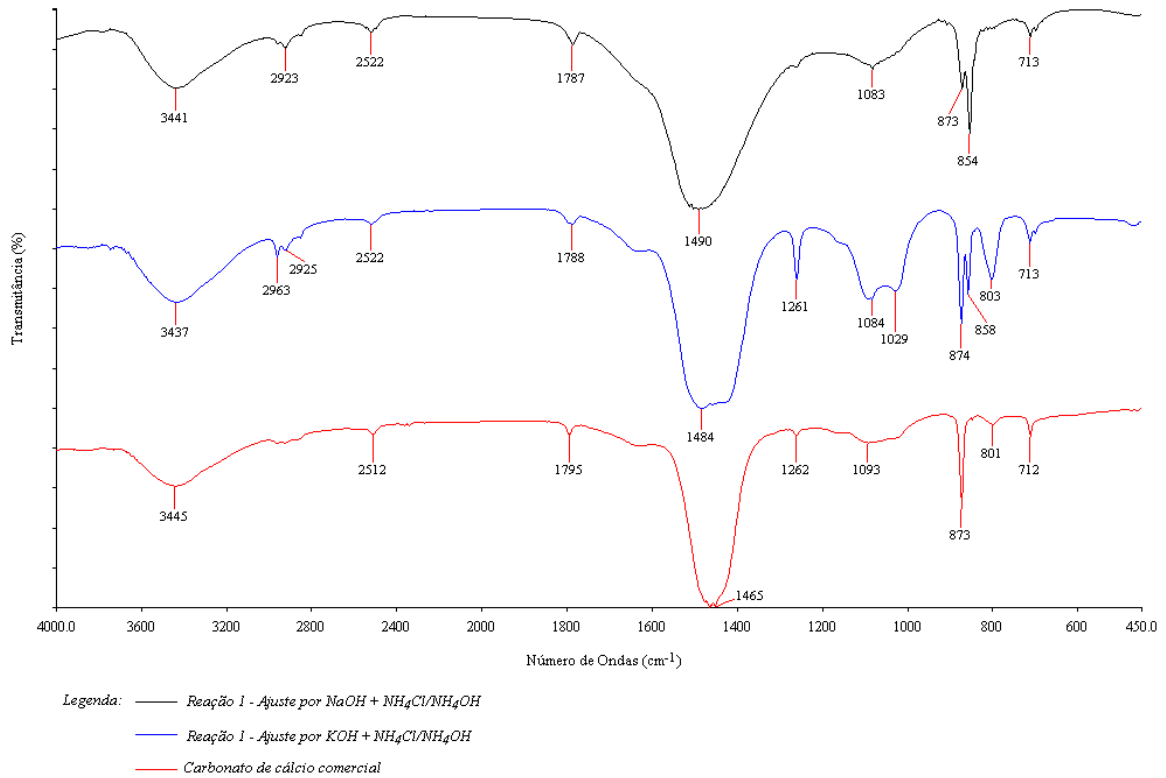


Figura 5.7. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

Observa-se na Figura 5.7 que os espectros dos precipitados obtidos nas reações de carbonatação são bem similares a amostra comercial de carbonato de cálcio. As bandas de absorção de 1490 a 1465, 874 a 854 e 713 a 712 cm<sup>-1</sup> são características dos diferentes modos de vibração do grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> em carbonatos (Huang e Kerr, 1960; Lane e Christensen, 1997).

Pela Espectroscopia no Infravermelho é possível identificar três bandas de absorção relacionadas a três específicos modos de vibração do grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>: *deformação angular fora do plano*, *estiramento assimétrico* e *deformação angular dentro do plano* (modos  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_4$ , respectivamente). As posições das bandas estão relacionadas à característica química de cada carbonato mineral. A vibração do grupo CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> é afetada pelo cátion (por exemplo, Ca<sup>+2</sup> ou Mg<sup>+2</sup>) que está associado a estrutura cristalina do mineral e, conseqüentemente, esta influência causa uma variação no número de onda das bandas de absorção (Lane e Christensen, 1997; Huang e Kerr, 1960).

As bandas na região de 3445 a 3437  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à vibração de moléculas de água, o que pode indicar hidratação dos precipitados obtidos nas reações (Kalinkina *et al.*, 2001; Loste *et al.*, 2003).

A literatura indica que bandas de absorção na região de 2522 a 2512  $\text{cm}^{-1}$  e de 1795 a 1787  $\text{cm}^{-1}$  também são características dos carbonatos calcita e dolomita (Huang e Kerr, 1960) e bandas na região de 1083  $\text{cm}^{-1}$  indicam a precipitação de carbonato de cálcio na forma de aragonita (Bessler e Rodrigues, 2008). Entretanto, não se observa a presença de bandas nas regiões 3020, 2626 e 730  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da Figura 5.5, sendo estas próprias do carbonato dolomita (Ji *et al.*, 2009). Logo, este fato pode indicar que os precipitados obtidos são predominantemente carbonato de cálcio.

Os resultados obtidos por FTIR corroboram com os obtidos através da MEV (Figuras 5.3 e 5.4), no qual, as análises por EDS indicaram uma baixa concentração do elemento magnésio nas amostras de precipitado e alta concentração de cálcio. Além disso, esta concentração de magnésio só foi observada em regiões pontuais das amostras, e não na sua totalidade.

Cabe salientar que as demais diferenças espectrais entre as amostras de precipitado podem estar relacionadas às variações na morfologia evidenciadas por MEV.

Através da análise por Absorção Atômica das amostras de solução salina, antes e após as reações de carbonatação, foi possível verificar o mesmo fenômeno. Em relação ao elemento cálcio (Figura 5.8), observou-se que nas condições reacionais em que houve precipitação (condições em que o pH foi ajustado por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH) ocorreu uma diminuição significativa na sua concentração, sendo esta mais intensa quando se utilizou KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH. Através do ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH obteve-se uma conversão de íons Ca<sup>+2</sup> em torno de 68%, enquanto que para o ajuste com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH obteve-se uma conversão próxima de 94%.

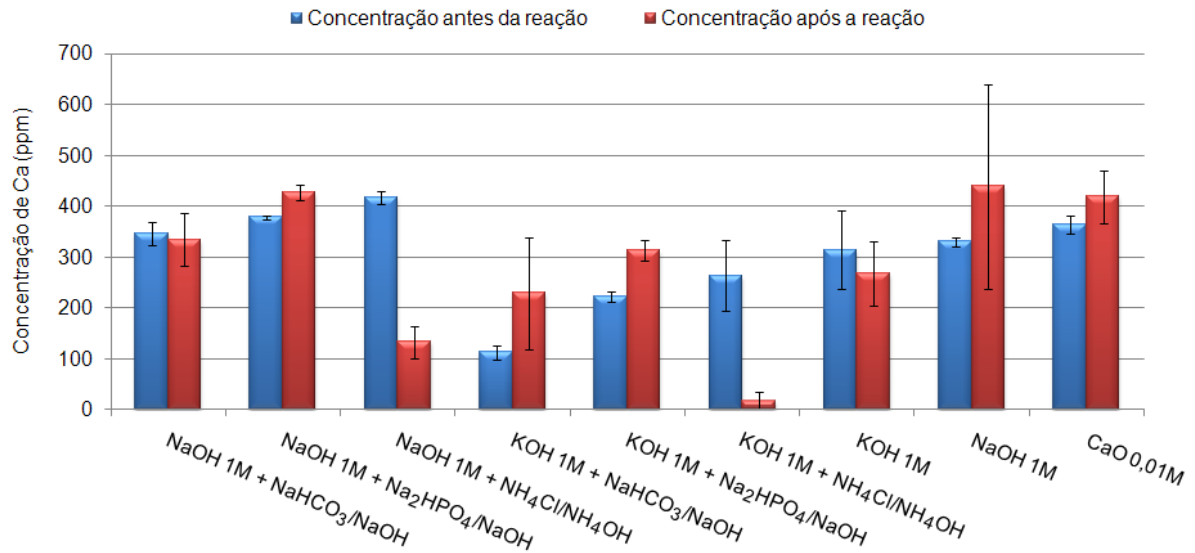


Figura 5.8. Variação da concentração de cálcio na solução salina frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas.

Nas demais condições foi possível observar que a concentração final de cálcio tem a tendência a se manter próxima da sua concentração inicial. Este fato era esperado uma vez que nestas condições não houve precipitação, ou seja, não houve conversão dos íons cálcio em solução para íons cálcio na forma de sólido.

Em relação ao elemento magnésio (Figura 5.9) observou-se a mesma tendência, ou seja, a sua concentração final tende a ser próxima da inicial.

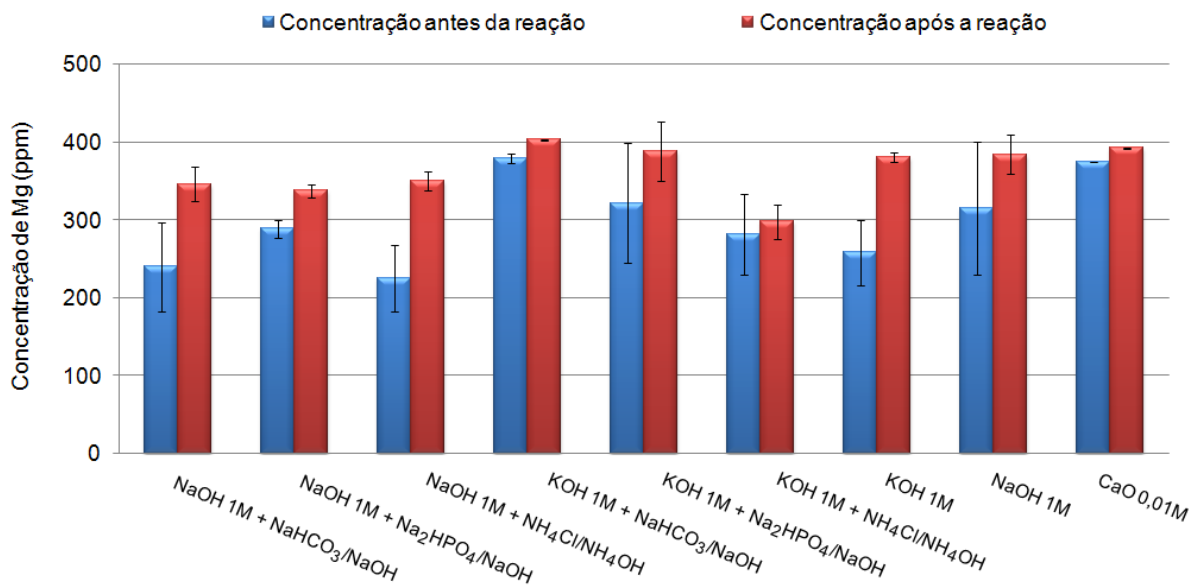


Figura 5.9. Variação da concentração de magnésio na solução salina frente aos aditivos alcalinos e/ou soluções tampão nas reações de carbonatação em condições brandas.

Em nenhuma condição se verificou uma diminuição significativa na concentração, até mesmo nas condições em que ocorreu precipitação. Cabe salientar que em muitas medidas feitas com o equipamento de Absorção Atômica, o erro obtido foi bastante grande, podendo estes ter contribuído para os resultados obtidos para a concentração do íon magnésio.

Para a análise da composição química dos precipitados utilizou-se também a Análise Termogravimétrica. Os termogramas da Figura 5.10 apresentam as curvas Termogravimétricas Derivadas (DTG) de amostras padrões de carbonato de cálcio e carbonato de magnésio.

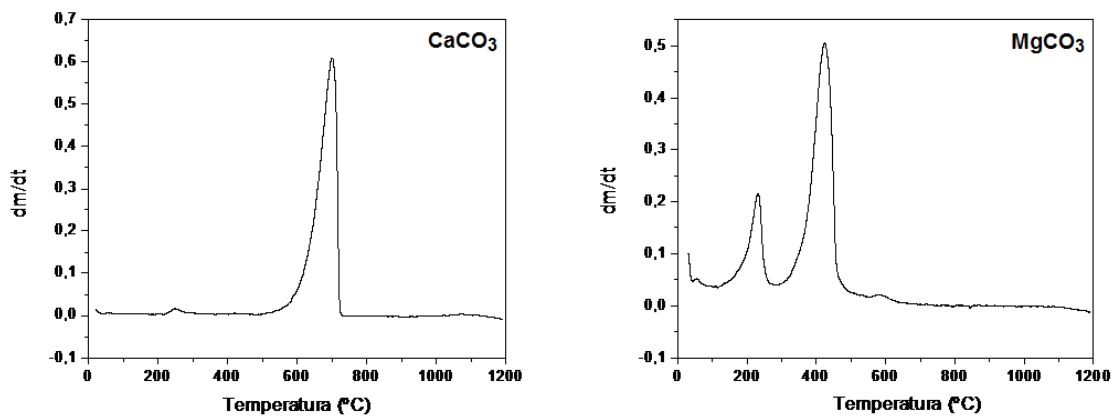


Figura 5.10. Análise Termogravimétrica Derivada (DTG) dos padrões de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) e carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>).

Observa-se na Figura 5.10 que o CaCO<sub>3</sub> apresenta uma etapa de decomposição com temperatura inicial em 550°C e temperatura final em 750°C. Nesta etapa tem-se a decomposição do CaCO<sub>3</sub> em CaO e CO<sub>2</sub> (Equação 5.1) (Dagounaki *et al.*, 2004).



Por sua vez, o carbonato de magnésio possui uma etapa de decomposição na faixa de temperatura de 300 a 500°C. Nesta etapa tem-se a decomposição do MgCO<sub>3</sub> em MgO e CO<sub>2</sub> (Equação 5.2) (Dagounaki *et al.*, 2004).



Em ambas as curvas de DTG verifica-se uma etapa de decomposição na faixa de temperatura de 200 a 300°C. Para o padrão de  $\text{MgCO}_3$  este sinal aparece de forma mais intensa. De acordo com Raz e colaboradores (2002) este sinal pode estar associado à perda de água presente nas amostras.

A Figura 5.11 apresenta as curvas simultâneas de TG (em cor verde) e DTG (em cor azul) para os precipitados obtidos na reação 1 (reação não em duplicata) mediante ajuste de pH com  $\text{NaOH 1M} + \text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH 1M} + \text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  em condições brandas.

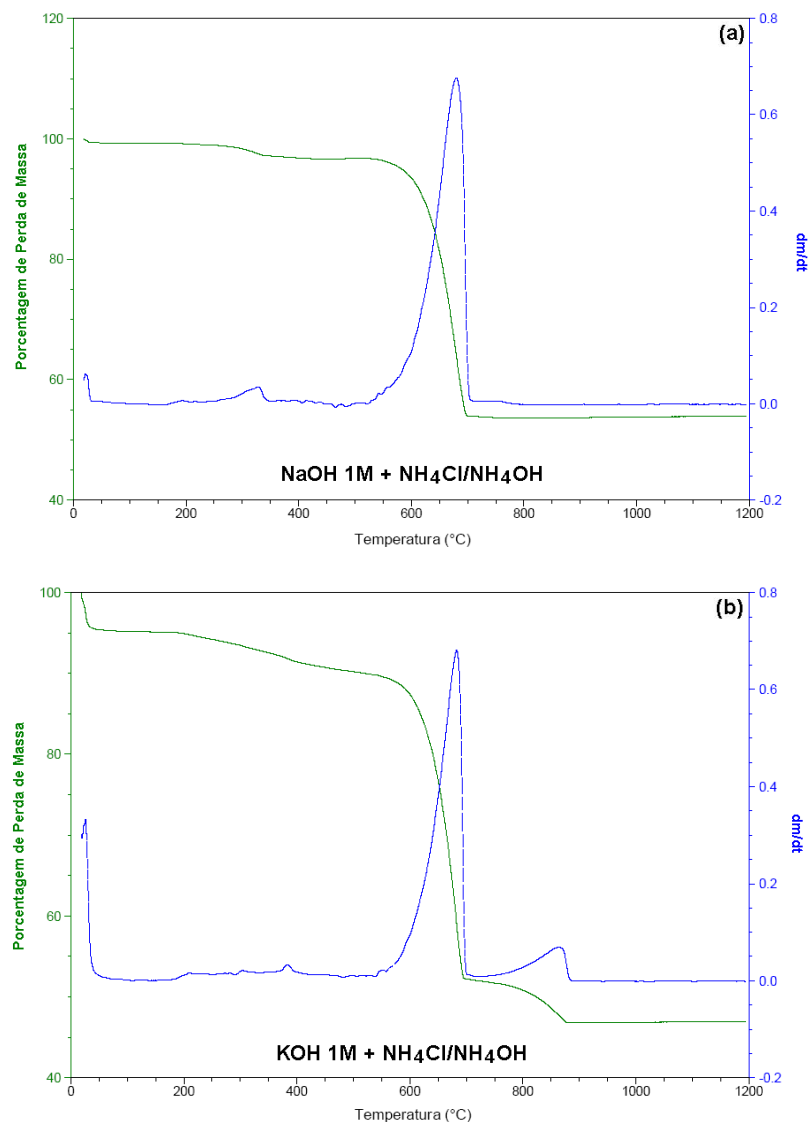


Figura 5.11. Curvas TG/DTG dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com  $\text{NaOH 1M} + \text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{KOH 1M} + \text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

No termograma (a) o sinal mais intenso na curva DTG corresponde a perda de massa de 40% (na curva TG), sendo esta, atribuída a massa de  $\text{CO}_2$  perdida na decomposição do  $\text{CaCO}_3$  que ocorre em torno de 550 a 700°C. No termograma (b) tem-se um sinal intenso na curva DTG na mesma faixa de temperatura. Este sinal também corresponde a perda de massa de  $\text{CO}_2$  (37% na curva TG) devido a decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Como os percentuais de perda de massa de  $\text{CO}_2$  são próximas (40 e 37%), pode-se dizer que tanto o aditivo alcalino NaOH 1M como o KOH 1M, associados ao tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , favorecem da mesma forma a precipitação de carbonato de cálcio.

Além disso, nos termogramas (a) e (b) aparece um sinal na curva DTG com pequena intensidade em torno de 300°C. Este sinal pode ser atribuído a perda de massa de  $\text{CO}_2$  devido a decomposição do  $\text{MgCO}_3$ , o que indica que os precipitados obtidos em condições brandas possuem em sua composição uma concentração pouco significativa de íons  $\text{Mg}^{+2}$  em relação aos íons  $\text{Ca}^{+2}$ . Este resultado corrobora com os resultados obtidos por MEV e FASS.

A Figura 5.12 apresenta as concentrações de cálcio e magnésio obtidas a partir das curvas TG (Figura 5.11 (a) e (b)).

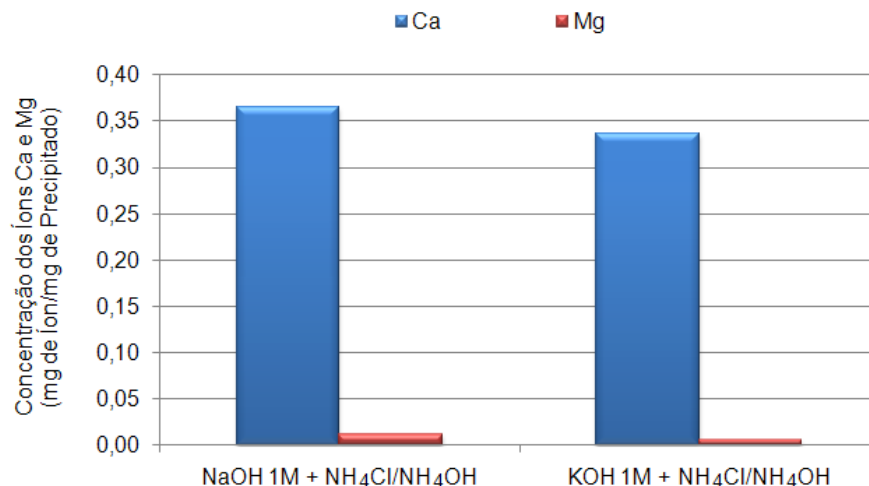


Figura 5.12. Concentração de cálcio e magnésio nos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

Pelas técnicas de caracterização utilizadas é possível verificar que as reações de carbonatação em condições brandas (pressão de CO<sub>2</sub> atmosférica, 40°C, sem rocha e NaOH 1M/KOH 1M + tampão NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH) são seletivas para o íon cálcio.

Os resultados de MEV, FTIR e TGA indicaram que os precipitados obtidos são predominantemente carbonato de cálcio. Além disso, as análises da composição da solução salina e dos precipitados evidenciaram que a concentração do íon Ca<sup>+2</sup> sofre redução significativa em solução, sendo então, incorporado ao precipitado na forma de carbonato.

A fim de avaliar a real influência do pH na precipitação mineral, em todas as condições em que não houve precipitação (NaOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, NaOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH, KOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, KOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH, NaOH 1M, KOH 1M e CaO 0,01M), devido ao baixo valor obtido do pH final (próximo de 6), ajustou-se novamente o pH da solução salina após o término das reações de carbonatação, ou seja, após as 4 horas de reação. Este ajuste final de pH foi realizado com uma solução de NaOH 1M até atingir um pH entre 11 - 12. A proporção utilizada de solução salina e NaOH 1M foi de 10:1 (v/v), respectivamente.

Verificou-se que ao se realizar este ajuste de pH ao final das reações, também ocorre a precipitação. Isto evidencia que o pH realmente é um parâmetro de grande importância para a precipitação mineral. Uma vez que o mesmo seja mantido em valores básicos até o término da reação, a formação de carbonatos será favorecida.

A Figura 5.13 mostra os resultados obtidos através da MEV quando se ajustou o pH final das soluções salinas que, inicialmente, haviam sido ajustadas com NaOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, NaOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH, KOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH e KOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH. O pH foi ajustado com a solução de NaOH 1M apenas nas soluções salinas das reações 2 (reação em duplicata).

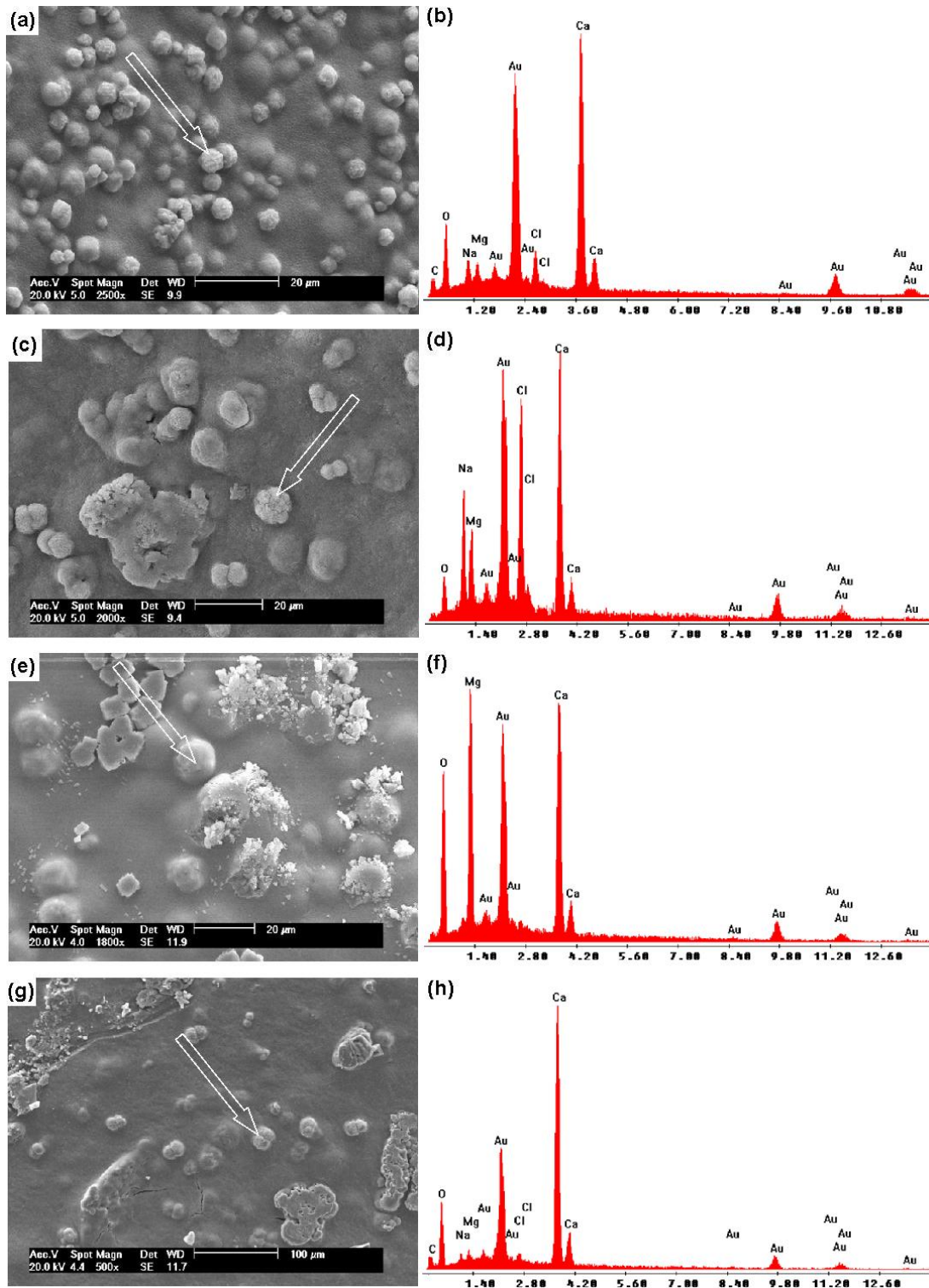


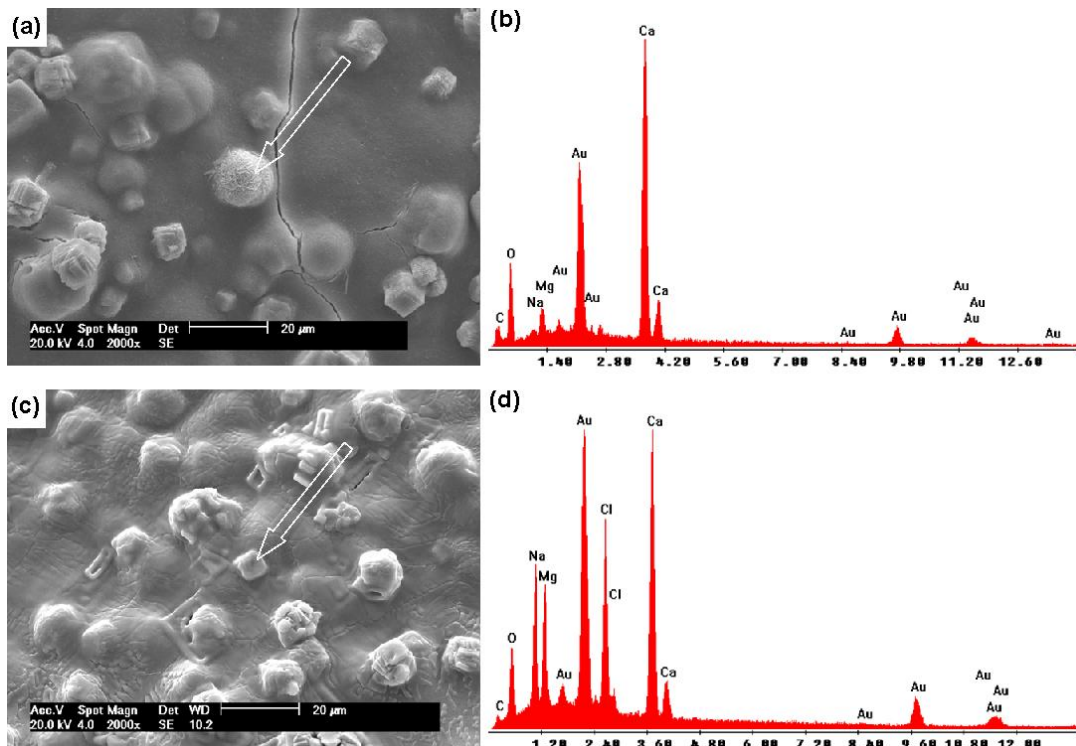
Figura 5.13. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação (b, d, f e h). Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH (a e b); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH (c e d); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH (e e f) e Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH (g e h).



Observa-se pelos espectros da análise por EDS que todos os precipitados obtidos possuem em sua composição os elementos Ca e Mg, sendo que o Mg aparece em concentração variada.

Nas micrografias (a, c e g) da Figura 5.13 é possível observar também a precipitação de NaCl. Tal precipitação pode ter sido favorecida devido à alta concentração de sódio que a solução salina sintética possui, quando comparada aos demais íons, e pelo fato de ter sido adicionado mais íons sódio devido ao ajuste de pH com a solução de NaOH 1M.

A Figura 5.14 apresenta as micrografias e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos quando, inicialmente, o pH foi ajustado somente com os aditivos alcalinos NaOH 1M, KOH 1M e CaO 0,01M. O pH foi ajustado com a solução de NaOH 1M apenas nas soluções salinas das reações 2 (reação em duplicata).



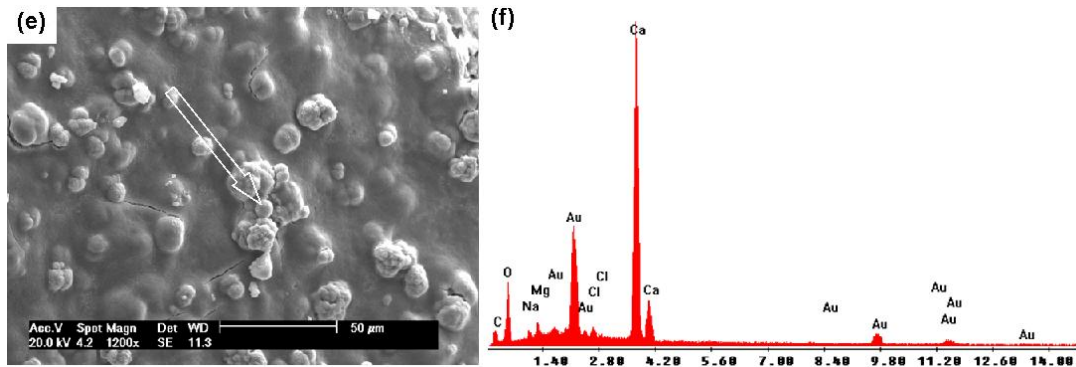


Figura 5.14. Micrografias (a, c e e) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação (b, d e f). Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M (a e b); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M (c e d); Precipitado obtido na condição em que se ajustou o pH com CaO 0,01M (e e f).

Assim como mostrado na Figura 5.13, observa-se que todos os precipitados obtidos possuem em sua composição os elementos Ca e Mg, sendo que o Mg também aparece em concentração variada. Nas micrografias (a, c e e) da Figura 5.14 é possível observar também a precipitação de NaCl.

Ao se analisar as Figuras 5.13 e 5.14, verifica-se uma semelhança na morfologia dos precipitados (Loste *et al.*, 2003). Além disso, as análises por EDS evidenciaram a presença do elemento Mg em todos os precipitados, tanto em alta concentração, quanto em baixa concentração. Tal fato não foi observado nos precipitados obtidos nas reações em que o pH da solução salina foi ajustado com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH (Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente).

A Figura 5.15 apresenta os espectros no infravermelho dos precipitados obtidos quando o pH da solução salina foi ajustado ao final da reação de carbonatação.

A presença de bandas de absorção em 1486 a 1424, 874 a 860 e 713 a 712 cm<sup>-1</sup> evidenciam os diferentes modos de vibração do grupo CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Huang e Kerr, 1960; Lane e Christensen, 1997).

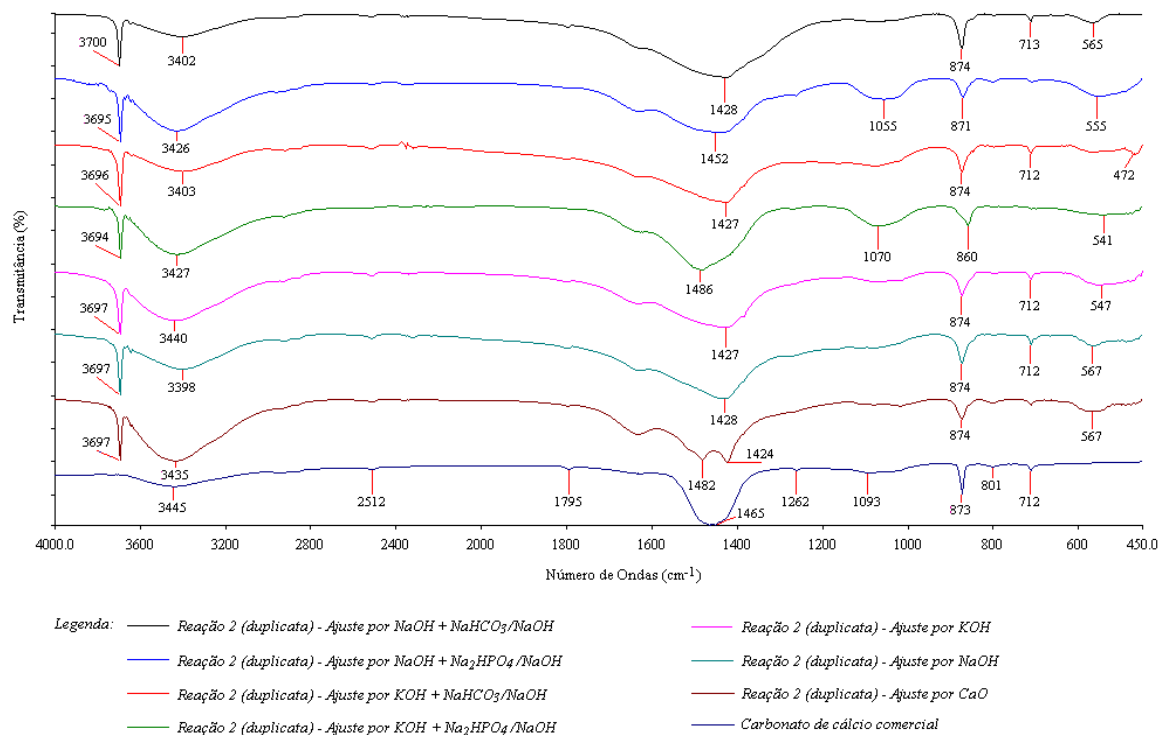


Figura 5.15. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 2 (reação em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação.

Assim como, para os precipitados obtidos durante as reações de carbonatação, mediante ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH (Figura 5.7), se observa bandas na região de 3445 a 3398 cm<sup>-1</sup> indicando uma provável hidratação (Kalinkina *et al.*, 2001; Loste *et al.*, 2003).

Bandas de absorção que são características do carbonato dolomita (regiões de 3020, 2626 e 730 cm<sup>-1</sup>) (Ji *et al.*, 2009) não foram identificadas nos espectros, bem como, bandas que indicam a precipitação de carbonato de cálcio na forma de aragonita (região de 1083 cm<sup>-1</sup>) (Bessler e Rodrigues, 2008).

Ao comparar a Figura 5.7 e 5.15, verifica-se que as bandas na região de 2522 e 1788 cm<sup>-1</sup>, características do carbonato calcita, também não estão presentes nos precipitados obtidos quando se ajustou o pH após as reações de carbonatação (Figura 5.15). Por outro lado, bandas de absorção em 3700 a 3694 cm<sup>-1</sup> foram identificadas em todos os espectros dos precipitados. Esta banda aguda pode ser atribuída ao grupo OH associado à estrutura do precipitado, conforme literatura

(Silverstein, Bassler e Morrill, 1994). Tais diferenças espectrais podem estar relacionadas às variações nas morfologias obtidas para os precipitados, bem como, ao fato de que quando o ajuste de pH é forçado, pode-se precipitar, além de carbonato, outras fases com hidróxidos, por exemplo.

As soluções salinas em que o pH foi ajustado após as reações de carbonatação também foram analisadas por Absorção Atômica. Através da Figura 5.16 é possível observar a tendência da concentração final de cálcio se manter próxima da inicial, já que nestas condições reacionais não houve precipitação.

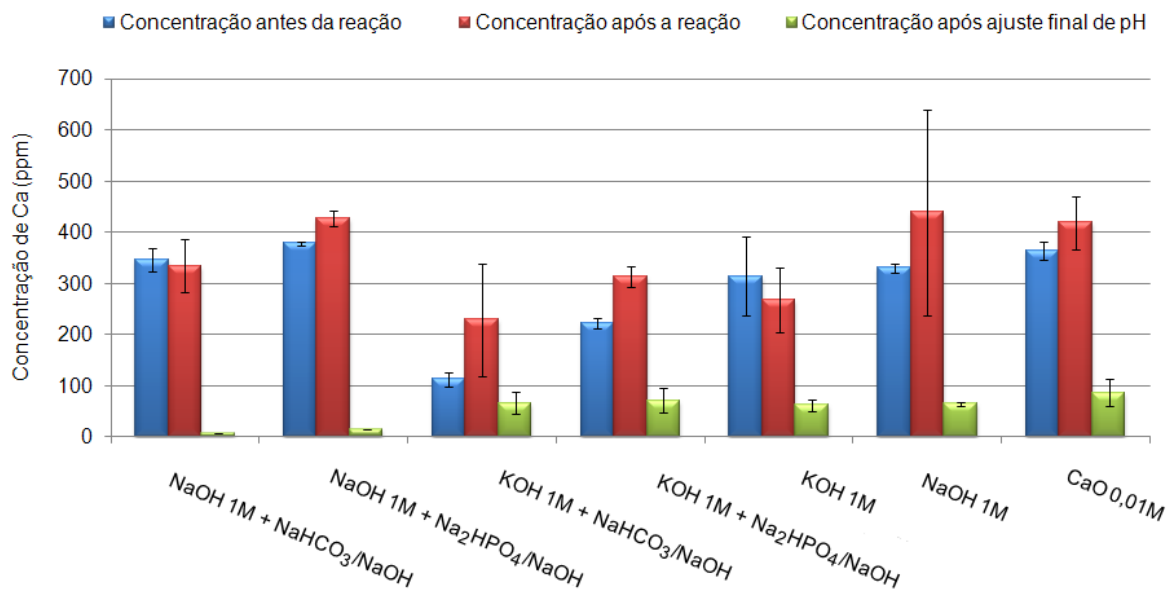


Figura 5.16. Variação da concentração de cálcio na solução salina, em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação.

Entretanto, quando o aumento no pH é forçado ao final da reação para valores entre 11 - 12, a diminuição na concentração de cálcio é evidente. Este resultado corrobora com o mostrado por MEV (Figuras 5.13 e 5.14), no qual, as análises por EDS evidenciaram a presença de cálcio nos precipitados.

A Figura 5.17 mostra o comportamento da concentração de magnésio nas reações de carbonatação. Assim como para o cálcio, observa-se que as concentrações iniciais e finais de magnésio se mantiveram próximas e, quando se ajustou o pH ao final da reação, a mesma sofreu um decréscimo. Os resultados de MEV (Figuras 5.13 e 5.14) também evidenciaram esta redução, uma vez que as

análises de EDS mostraram a presença de magnésio nos precipitados em concentrações significativas.

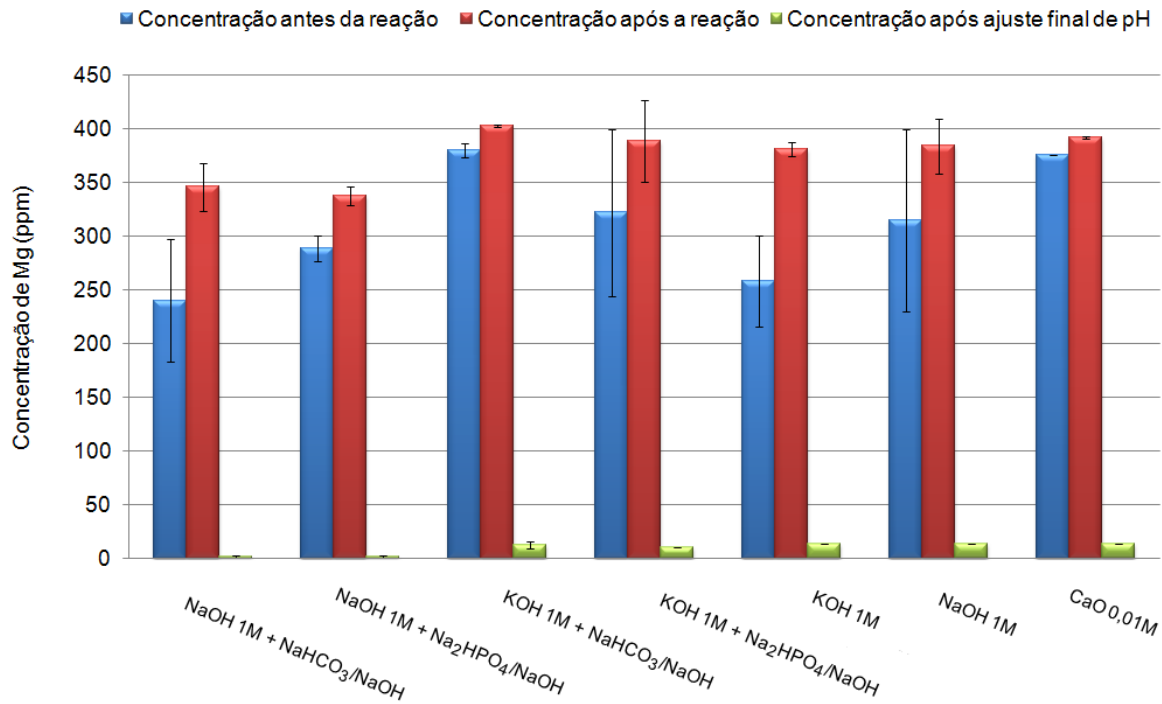


Figura 5.17. Variação da concentração de magnésio na solução salina, em condições brandas, frente ao ajuste de pH após a reação de carbonatação.

O estudo da influência do pH na precipitação mineral mostrou que quando se utiliza os aditivos alcalinos NaOH 1M e KOH 1M associados ao tampão de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, a formação de carbonato é possível. Pelas técnicas de análise utilizadas conclui-se que a precipitação de carbonato de cálcio é predominante, isto é, as condições utilizadas nestas reações de carbonatação apresentaram-se mais seletivas para o íon cálcio. Em contrapartida, quando se ajustou novamente o pH ao final das reações em que não houve precipitação, verifica-se que ocorre a precipitação de carbonato e outras fases com hidróxidos. Além disso, o íon magnésio também sofre redução significativa em sua concentração. Este fato pode estar associado ao pH elevado em que ocorre a precipitação (pH em torno de 11 - 12), mediante ajuste com a solução de NaOH 1M. Nas condições reacionais (NaOH/KOH + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH) em que a precipitação ocorreu naturalmente, o pH alcançado após 4 horas de reação foi próximo de 7.

### 5.1.2. Influência do Parâmetro Tempo

Para avaliar o parâmetro tempo na precipitação de carbonatos em condições brandas, repetiu-se apenas as reações em que o pH da solução salina foi ajustado por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, pois apenas nestas condições obteve-se a formação de precipitado. Para isto, as reações foram repetidas nas mesmas condições reacionais em um tempo reacional de 6 horas.

Pela Figura 5.18 observa-se que o pH decresce logo na primeira hora de reação, mantendo-se constante no restante do tempo. Ao se utilizar o aditivo alcalino NaOH 1M verifica-se uma diminuição de 32% no pH e 23% ao se utilizar KOH 1M. Logo, a mistura KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH mostrou-se ser mais eficiente na estabilidade do pH.

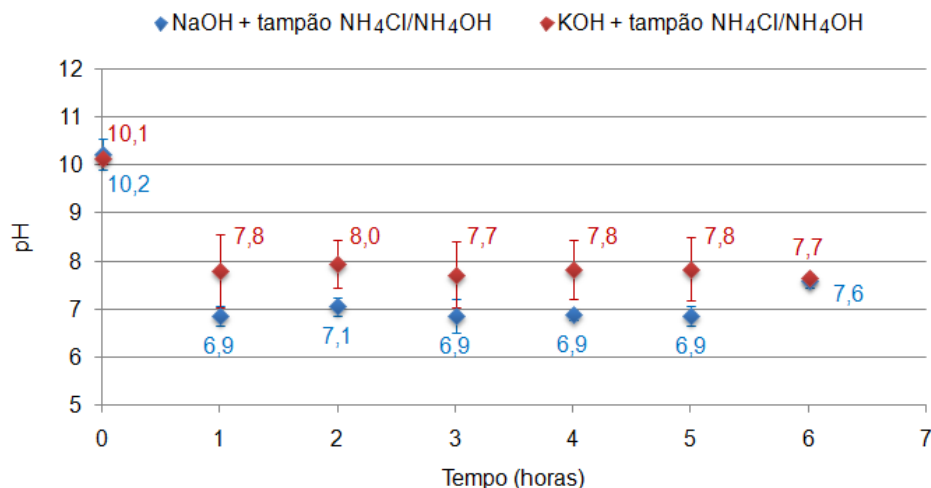


Figura 5.18. Variação do pH da solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

A Figura 5.19 apresenta a variação da concentração de cálcio na solução salina frente ao ajuste de pH com os aditivos alcalinos NaOH 1M e KOH 1M associados ao tampão de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

Observa-se que a concentração de cálcio em solução tem seu maior decréscimo também na primeira hora de reação, tendo a tendência de se manter constante no restante do tempo.

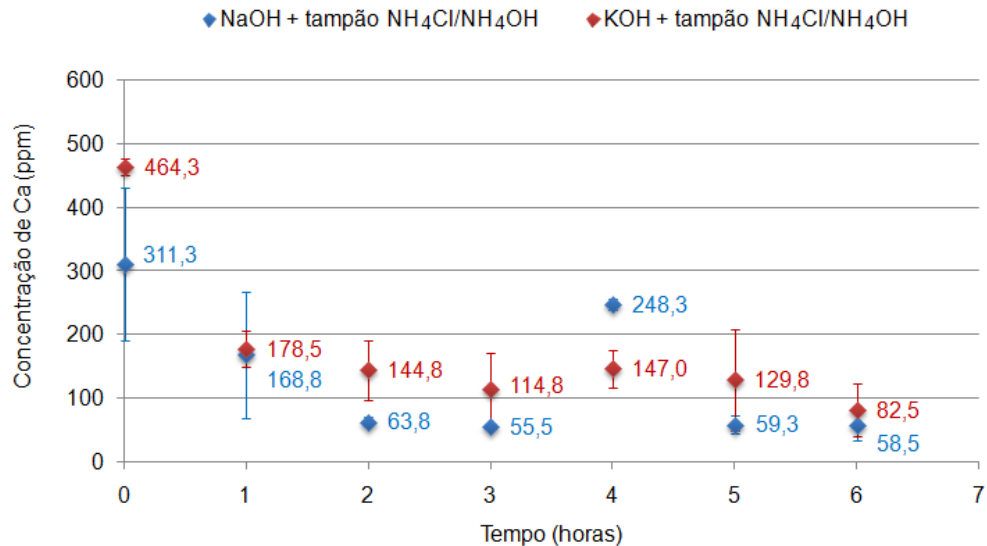


Figura 5.19. Variação da concentração de cálcio na solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

Após 6 horas de reação, teve-se uma conversão próxima de 80% quando se utilizou os aditivos NaOH 1M e KOH 1M. Observa-se um aumento na concentração de cálcio em 4 horas, entretanto, este aumento provavelmente está associado a problemas de leitura no equipamento de Absorção Atômica.

A Figura 5.20 apresenta a variação da concentração de magnésio na solução salina.

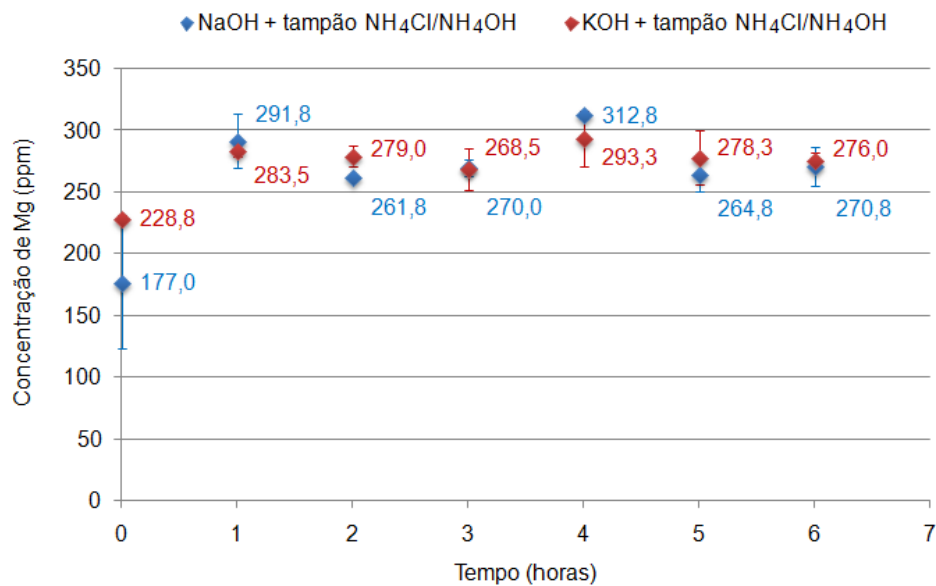
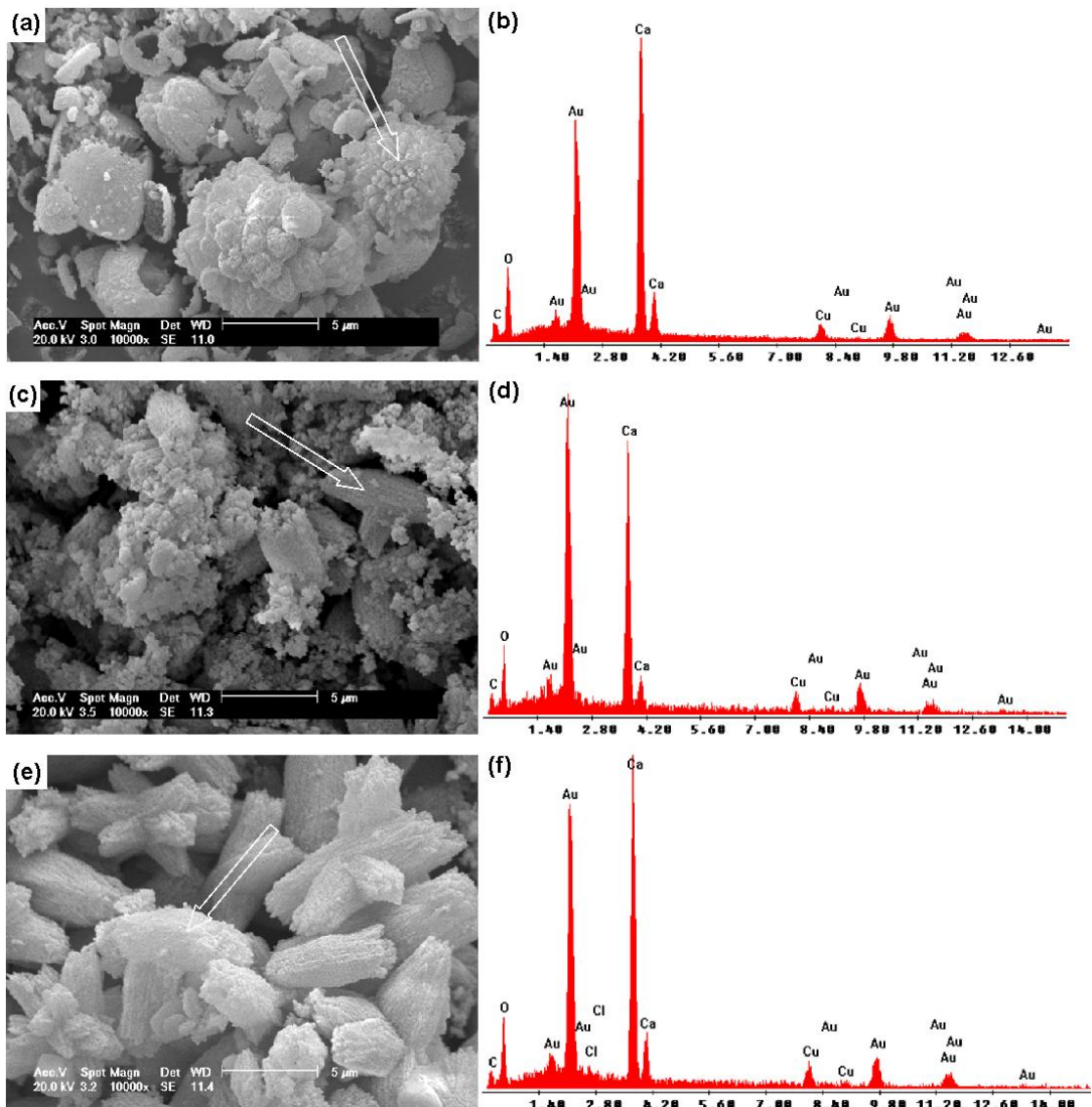


Figura 5.20. Variação da concentração de magnésio na solução salina em função do tempo frente ao ajuste com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.



Assim como observado para as reações realizadas em 4 horas (Figura 5.9), a concentração de magnésio tende a se manter constante durante as 6 horas de reação. Este resultado evidencia mais uma vez que as condições reacionais utilizadas nestas reações de carbonatação (pressão de CO<sub>2</sub> atmosférica, 40° e sem rocha) são seletivas para o íon cálcio.

As micrografias e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos em 6 horas (Figura 5.21) também corroboram com os resultados mostrados por Absorção Atômica (Figuras 5.19 e 5.20). Os carbonatos obtidos possuem em sua composição apenas os elementos C, O e Ca, além de que, as morfologias encontradas são características de carbonato de cálcio (Jung *et al.*, 2000; Loste *et al.*, 2003).





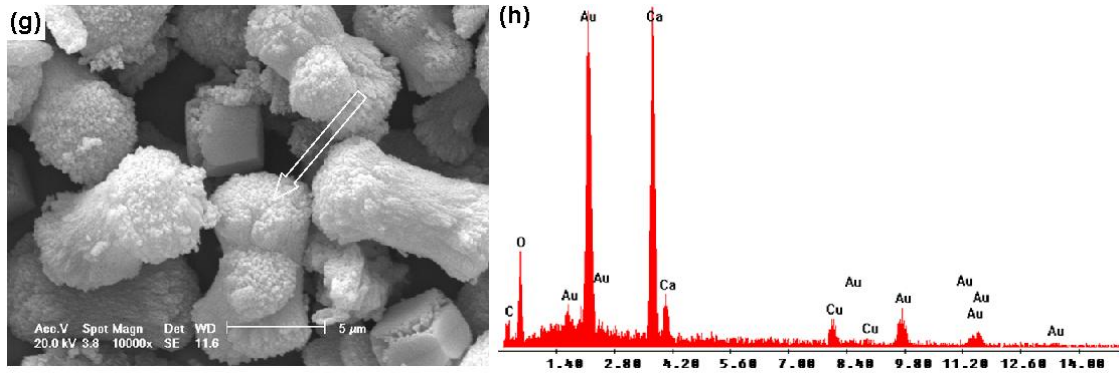


Figura 5.21. Micrografias (a e b) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas (c e d). Micrografias (e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata, em condições brandas, frente ao ajuste de pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas (f e h).

A Figura 5.22 mostra os espectros no infravermelho dos precipitados obtidos em 6 horas de reação de carbonatação.

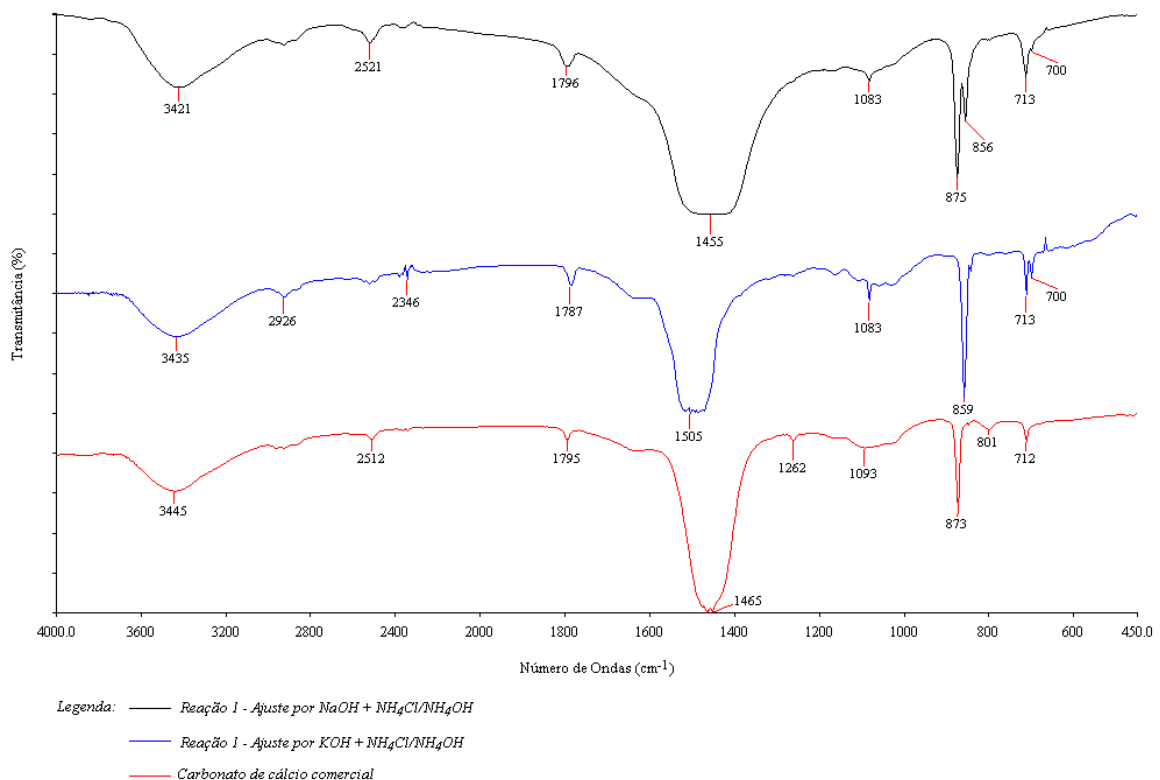


Figura 5.22. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata), em condições brandas, frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH em tempo reacional de 6 horas.

Bandas de absorção nas regiões de 1505 a 1455, 875 a 859 e 713 a 712  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam os diferentes modos de vibração do grupo  $\text{CO}_3^{-2}$  (Huang e Kerr, 1960; Lane e Christensen, 1997).

Assim como para os precipitados obtidos em 4 horas de reação (Figura 5.7), se observa bandas na região de 3445 a 3421  $\text{cm}^{-1}$  indicando uma provável hidratação (Kalinkina *et al.*, 2001; Loste *et al.*, 2003).

Bandas de absorção na região de 2521 a 2512  $\text{cm}^{-1}$  e de 1795 a 1786  $\text{cm}^{-1}$  também são características dos carbonatos calcita e dolomita (Huang e Kerr, 1960). Além disso, bandas na região de 1083  $\text{cm}^{-1}$  e o desdobramento em dois componentes da banda  $\nu_4$  (713 e 700  $\text{cm}^{-1}$ ) indicam a precipitação de carbonato de cálcio na forma de aragonita (Bessler e Rodrigues, 2008).

Entretanto, não se observa a presença de bandas nas regiões 3020, 2626 e 730  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros da Figura 5.22, sendo estas próprias do carbonato dolomita (Ji *et al.*, 2009). Deste modo, é possível dizer que os precipitados obtidos em 6 horas, assim como os obtidos em 4 horas, também são carbonato de cálcio.

O estudo do parâmetro tempo na precipitação mineral, através das reações de carbonatação em um tempo reacional de 6 horas, evidenciou novamente que as condições reacionais utilizadas são seletivas para o íon cálcio, sendo que a maior diminuição na sua concentração ocorre na primeira hora de reação.

As técnicas de caracterização indicaram a precipitação predominante de carbonato de cálcio. Após 6 horas de carbonatação foi possível obter uma conversão próxima de 80% para ambos os aditivos alcalinos (NaOH 1M e KOH 1M) e a solução tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ . Por outro lado, em um tempo reacional de 4 horas, obteve-se uma conversão em torno de 68% para a mistura NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e 94% para a mistura KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

## 5.2. Reações de Carbonatação em Condições Supercríticas

As reações de carbonatação em condições supercríticas (100 bar e 150°C) foram conduzidas somente nas condições de pH que mostraram ser as mais adequadas para a precipitação no estudo realizado em condições brandas. Portanto, para o ajuste de pH das soluções salinas, utilizou-se apenas as misturas NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, sendo que, a proporção utilizada de aditivo alcalino e solução tampão foi mantida a mesma (2:1 v/v).

Nestas reações de carbonatação variou-se o tempo reacional em 6 e 120 horas. As reações de 6 horas foram conduzidas na ausência e presença da amostra de rocha, visando avaliar possíveis variações no processo de precipitação mineral.

De acordo com a Figura 5.23, observa-se que o ajuste de pH com aditivos alcalinos e a solução tampão possibilitou alcançar valores próximo de 10 (pH inicial em torno de 6). Valores de pH próximo a 10 estão de acordo com o que a literatura referencia como propício para a precipitação de carbonatos (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Druckenmiller, Maroto-Valer e Hill, 2006; Soong *et al.*, 2004; Soong *et al.*, 2006; Dilmore *et al.*, 2008).

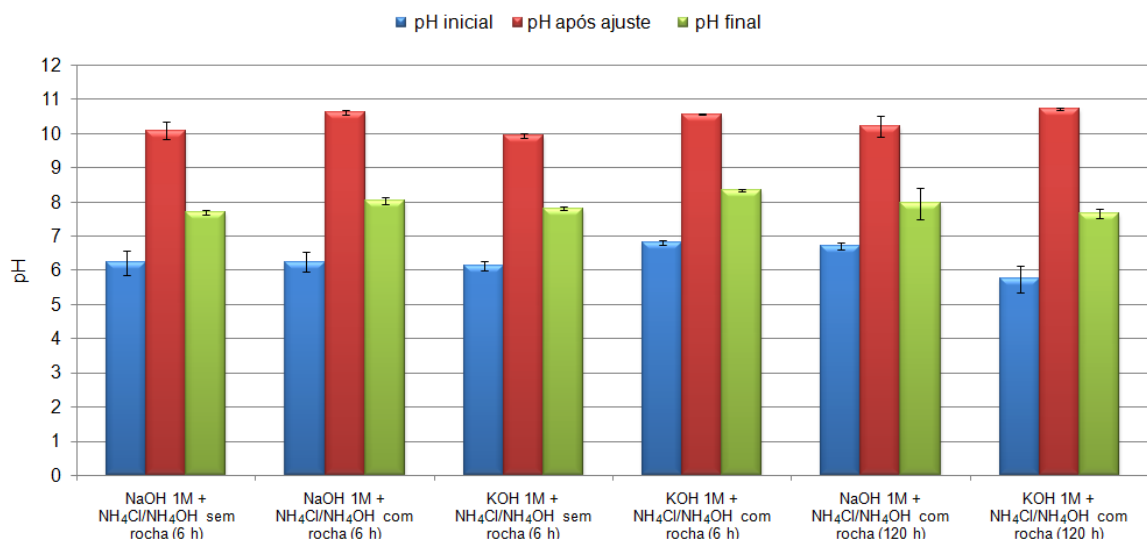


Figura 5.23. Variação do pH da solução salina sintética frente ao ajuste por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas.

Verifica-se que em todas as condições (com e sem rocha; 6 e 120 horas) o pH final decresce para valores próximos a 8. Nas reações de carbonatação em condições brandas foi possível obter um pH final próximo de 7.

De acordo com Druckenmiller e Maroto-Valer (2005), reações conduzidas à alta temperatura propiciam valores finais de pH elevados. Pela Figura 5.23 é possível observar que a presença ou ausência da amostra de rocha e o tempo reacional (6 e 120 horas) não tiveram grande influência nos valores finais de pH.

Como já esperado, devido aos aditivos alcalinos e solução tampão utilizados para o ajuste de pH, em todas as reações de carbonatação em condições supercríticas houve precipitação.

A Figura 5.24 nos mostra a quantidade de precipitado obtido nestas reações. Verifica-se que nas reações que foram conduzidas com amostra de rocha têm-se um aumento na quantidade de precipitado. Além disso, o tempo de reação também parece exercer influência na massa de precipitado obtida.

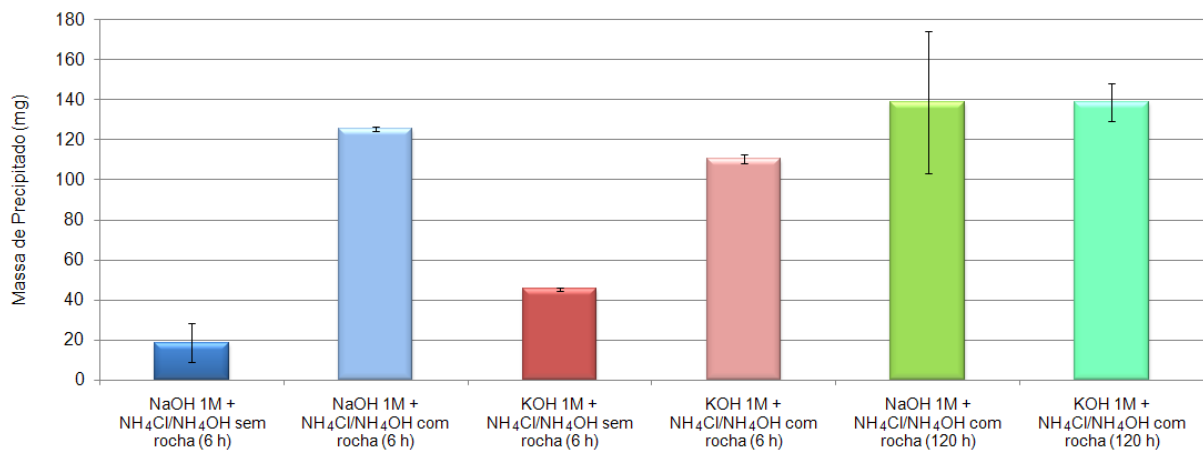


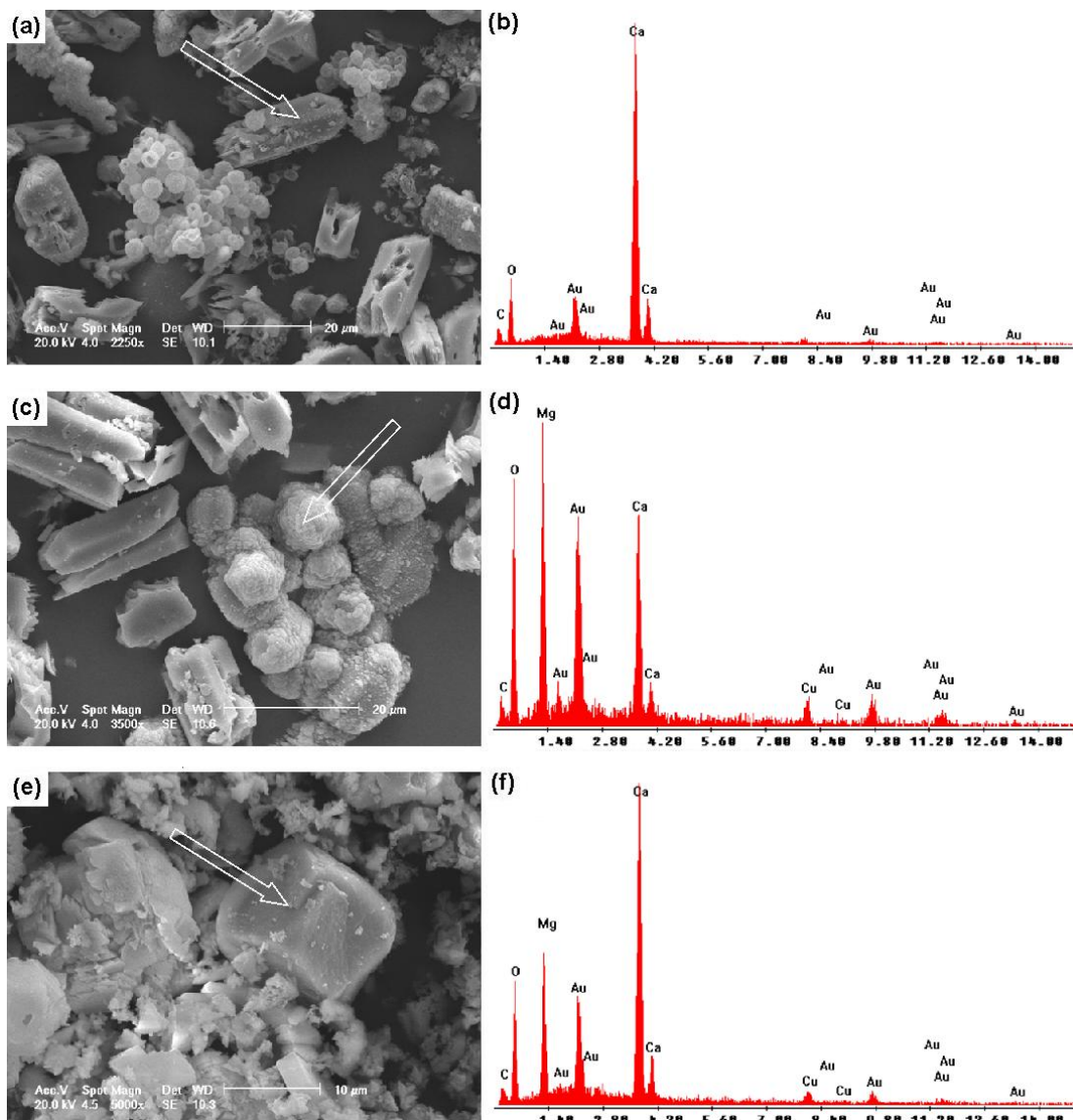
Figura 5.24. Quantidade de precipitado obtido nas condições em que o pH da solução salina sintética foi ajustado por NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas.

Um aumento de 578% na massa de precipitado foi possível quando se utilizou amostra de rocha nas reações de 6 horas em que o pH foi ajustado pela mistura

NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH. Já para as reações de 6 horas em que se utilizou a mistura KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH verifica-se um aumento de 144%.

Comparando-se a utilização de aditivos diferentes nas mesmas condições (120 horas e com rocha) não se observa um aumento na quantidade de precipitado formado. Entretanto, quando se compara as reações de 6 e 120 horas (com rocha), ao se utilizar a mistura NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, verifica-se um aumento de 10% e, ao se utilizar a mistura KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, verifica-se um aumento de 26%.

As Figuras 5.25, 5.26 e 5.27 apresentam as micrografias e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações de carbonatação em condições supercríticas (na ausência e presença de rocha e em 6 e 120 horas).



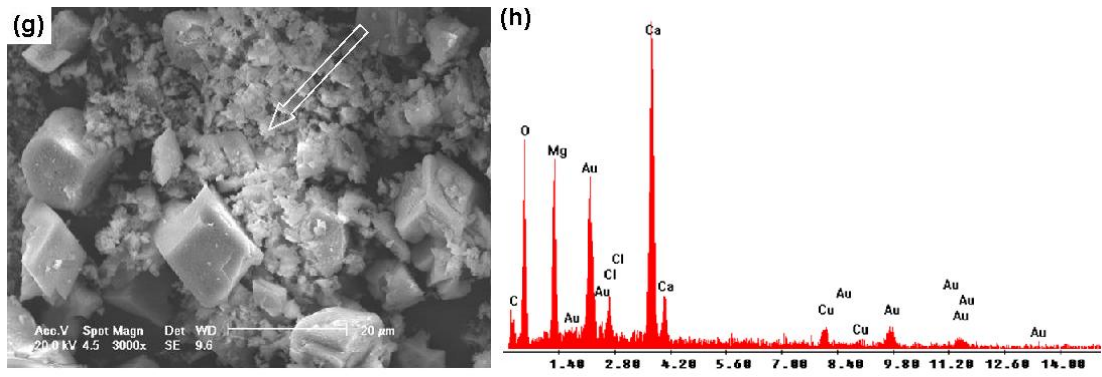
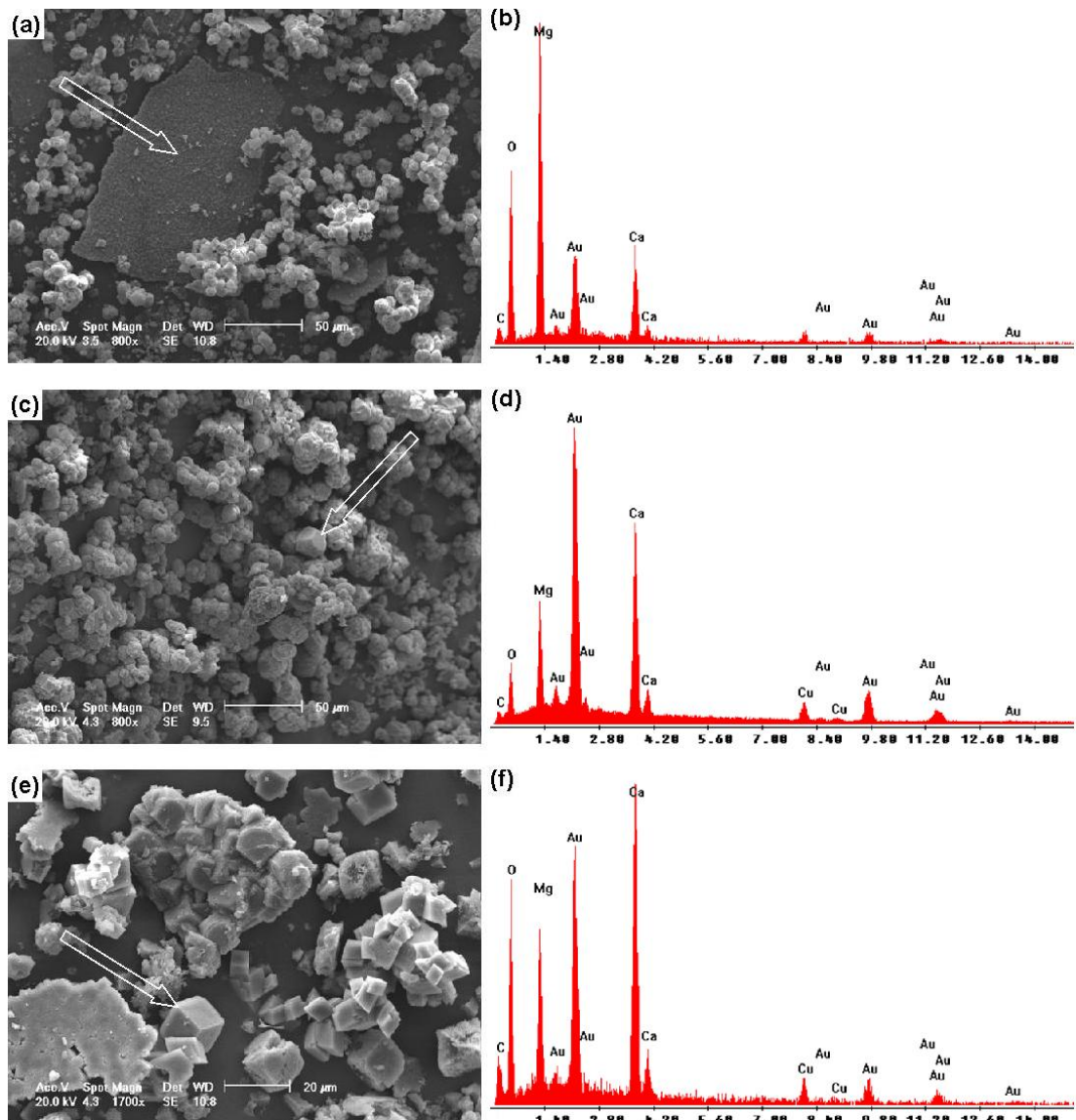


Figura 5.25. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , em 6 horas e na ausência de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , em 6 horas e na ausência de rocha (e, f, g e h).





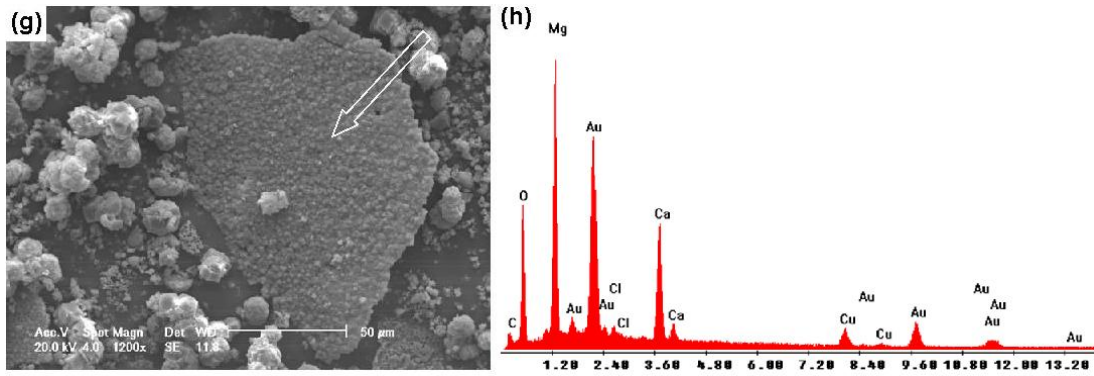
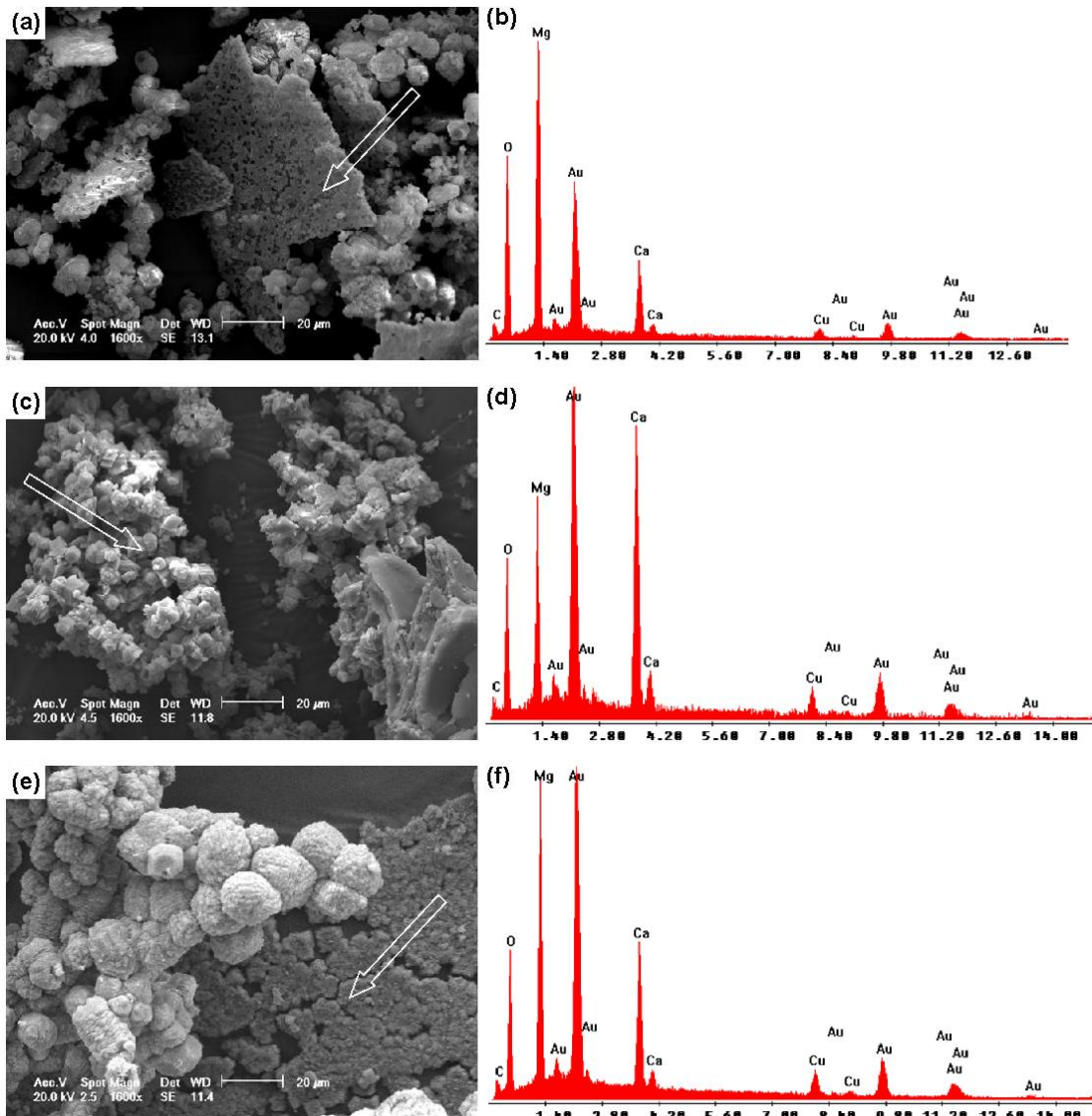


Figura 5.26. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , em 6 horas e na presença de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , em 6 horas e na presença de rocha (e, f, g e h).



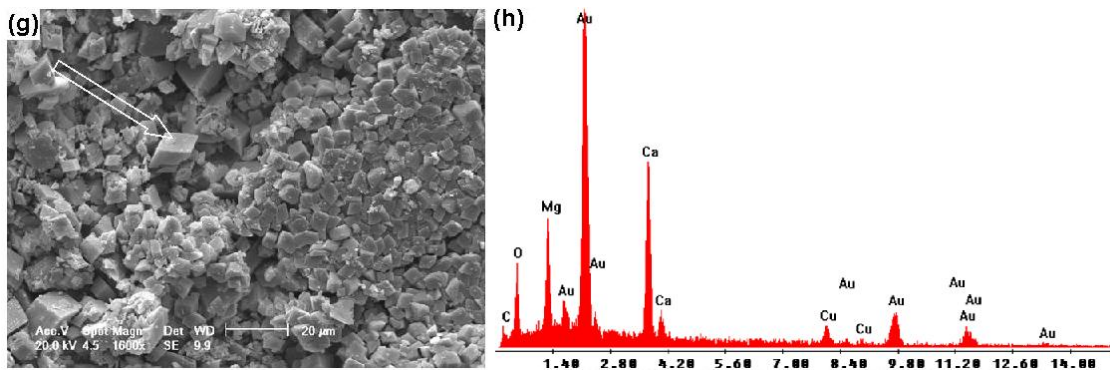


Figura 5.27. Micrografias (a, c, e e g) e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos nas reações em duplicata em condições supercríticas (b, d, f e h). Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 120 horas e na presença de rocha (a, b, c e d) e Precipitados obtidos na condição em que se ajustou o pH com KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, em 120 horas e na presença de rocha (e, f, g e h).

A Figura 5.25 apresenta as micrografias e espectros da análise por EDS dos precipitados obtidos em 6 horas de reação e na ausência da amostra de rocha, mediante ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

É possível observar que as morfologias encontradas são similares ao dos precipitados obtidos em condições brandas (Figura 5.21) e que são características de carbonato de cálcio (Jung *et al.*, 2000; Loste *et al.*, 2003). Por outro lado, a concentração de magnésio é potencializada em condições supercríticas quando comparada as condições brandas.

Nas Figuras 5.26 e 5.27, correspondentes aos precipitados obtidos na presença da amostra de rocha, observa-se a precipitação de filmes (ou placas) com a tendência de possuir em maior concentração o magnésio. Além destes filmes, tem-se a precipitação de cristais com morfologias semelhantes às obtidas nas reações sem a presença de rocha (Figura 5.25).

A variação do tempo reacional (6 e 120 horas) nas reações de carbonatação em condições supercríticas, não ocasionou modificações significativas na morfologia e composição dos precipitados.

A Figura 5.28 apresenta os espectros no infravermelho dos precipitados obtidos nas reações de carbonatação em condições supercríticas. Visando facilitar a



visualização dos espectros, apenas foram apresentados os correspondentes a reação 1 (reação não em duplicata).

A presença de bandas de absorção em 1472 a 1434, 882 a 856 e 743 a 712  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam os diferentes modos de vibração do grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  (Huang e Kerr, 1960; Lane e Christensen, 1997).

Os precipitados obtidos nas reações em condições supercríticas também apresentam bandas na região de 3434 a 3425  $\text{cm}^{-1}$  que indicam a presença de água (Kalinkina *et al.*, 2001; Loste *et al.*, 2003).

De acordo com Huang e Kerr (1960), bandas de absorção na região de 2530, 1818 e 730  $\text{cm}^{-1}$  evidenciam a formação do carbonato dolomita. Já a presença de bandas na região de 1818 e 748  $\text{cm}^{-1}$  evidencia a formação de magnesita. Para Ji e colaboradores (2009) a presença de bandas nas regiões 3020, 2626 e 730  $\text{cm}^{-1}$  caracterizam o carbonato dolomita.

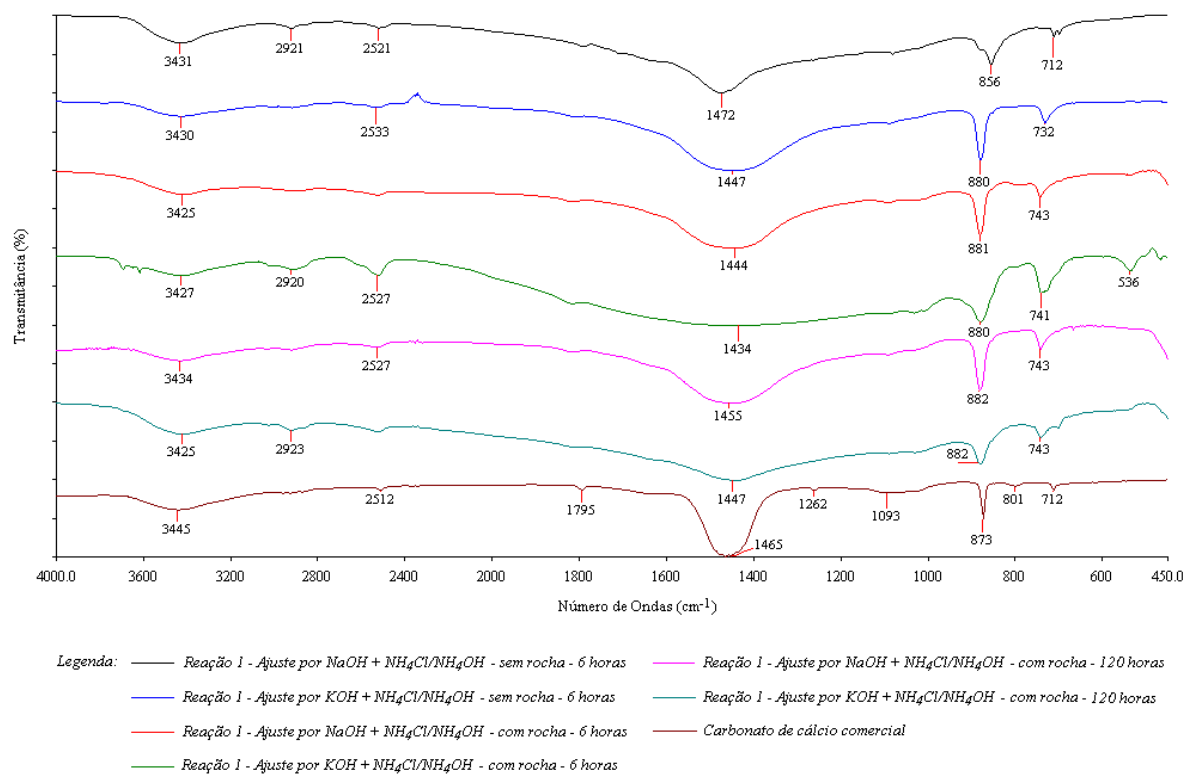


Figura 5.28. Espectros no IV dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas.

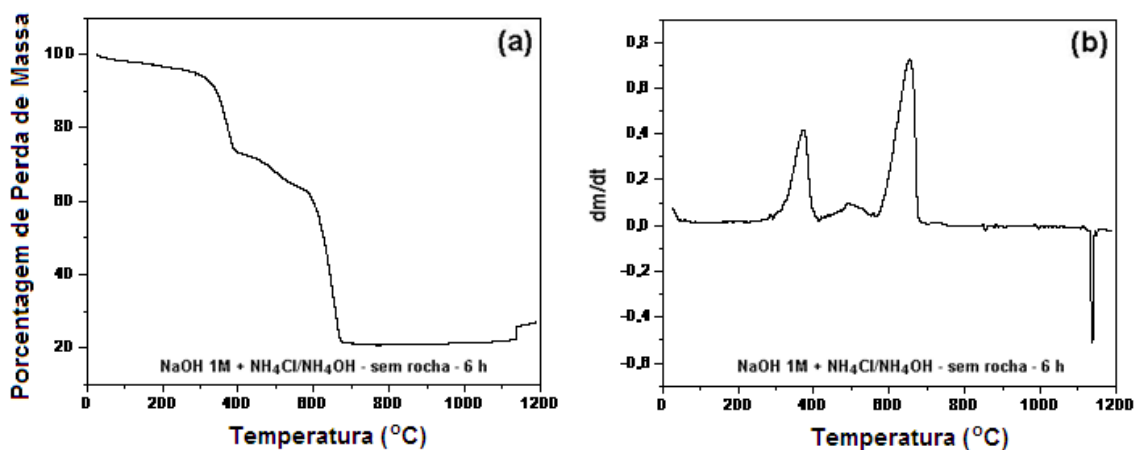
Os espectros da Figura 5.28 não apresentam bandas em 3020, 2626 e 1818  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, verifica-se bandas próximas a 2530, 730 e 748  $\text{cm}^{-1}$  em algumas amostras de precipitado.

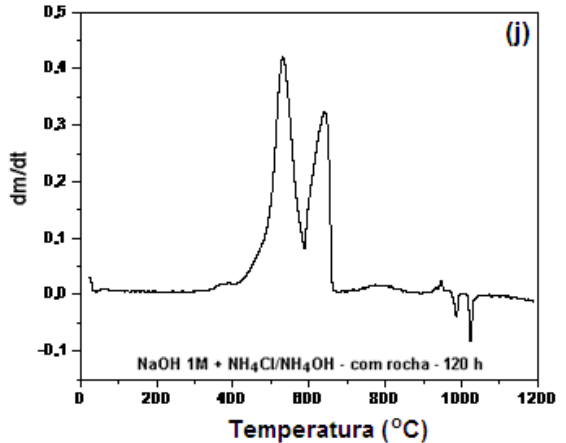
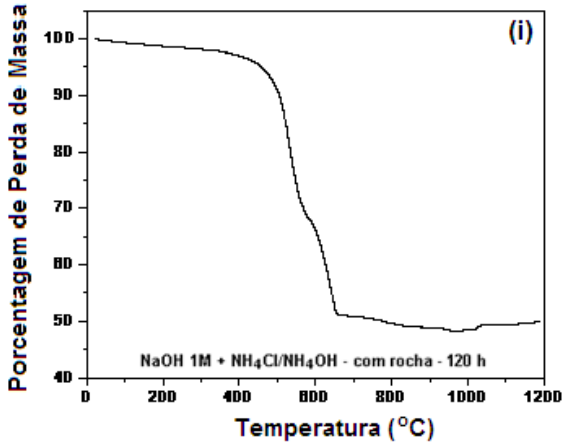
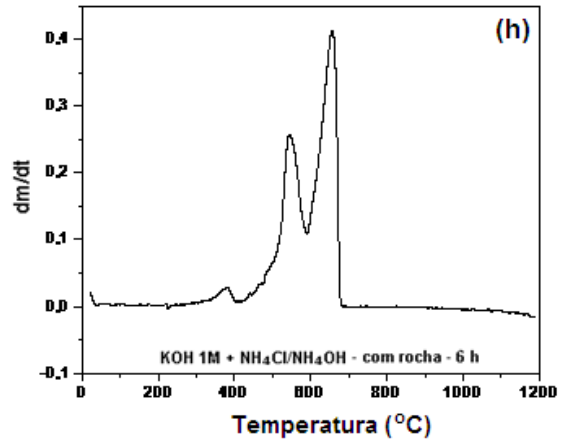
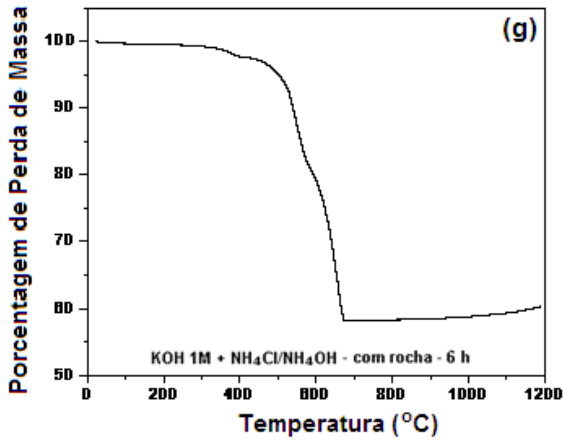
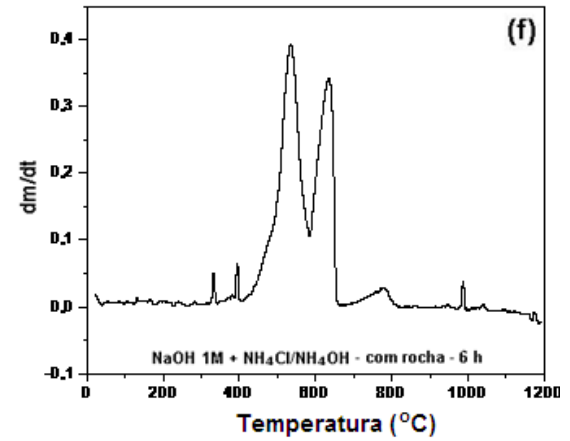
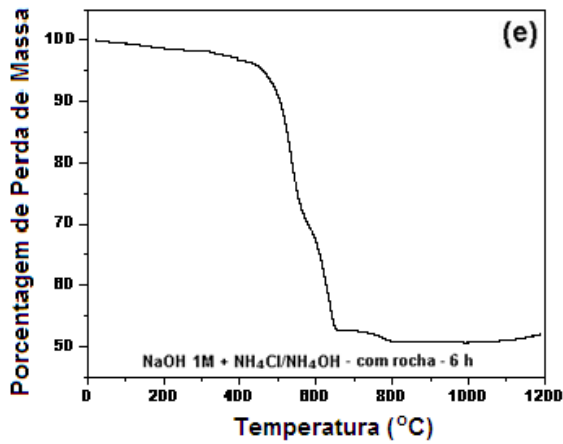
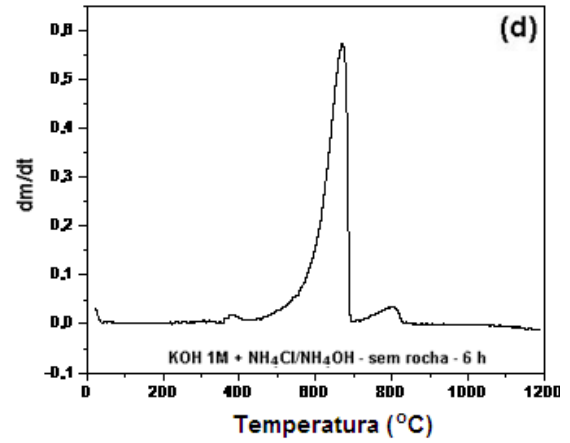
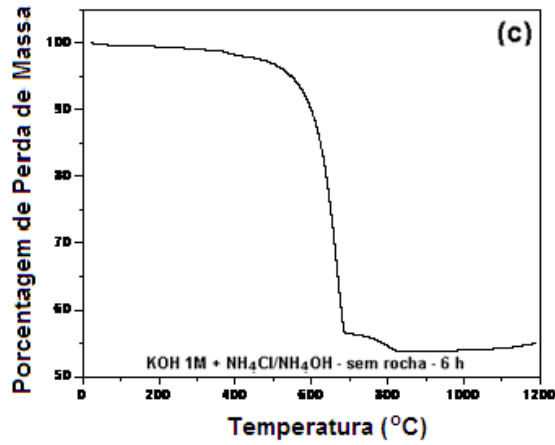
Ao comparar os resultados de FTIR com os de MEV, pode-se dizer que os precipitados formados nas reações de carbonatação em condições supercríticas são mais próximos de um carbonato de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), ou de um carbonato de cálcio magnesiano ( $\text{CaCO}_3(\text{Mg})$ ), do que apenas do carbonato de magnésio ou magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ). Isto por que, a magnesita possui em sua composição predominantemente o elemento magnésio e, pela MEV, foi possível verificar também a presença do elemento cálcio em concentrações significativas.

A solução salina sintética utilizada nas reações de carbonatação em condições supercríticas também foi analisada, antes e após a reação, por Absorção Atômica. Entretanto, devido a problemas com o equipamento, os resultados não foram coerentes. Deste modo, optou-se em não apresentar neste trabalho os resultados obtidos da variação de concentração dos íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  em solução.

A fim de analisar a composição química dos precipitados obtidos em condições supercríticas utilizou-se também a Análise Termogravimétrica.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de TG (a esquerda) e DTG (a direita) para os precipitados obtidos na reação 1 (reação não em duplicata).





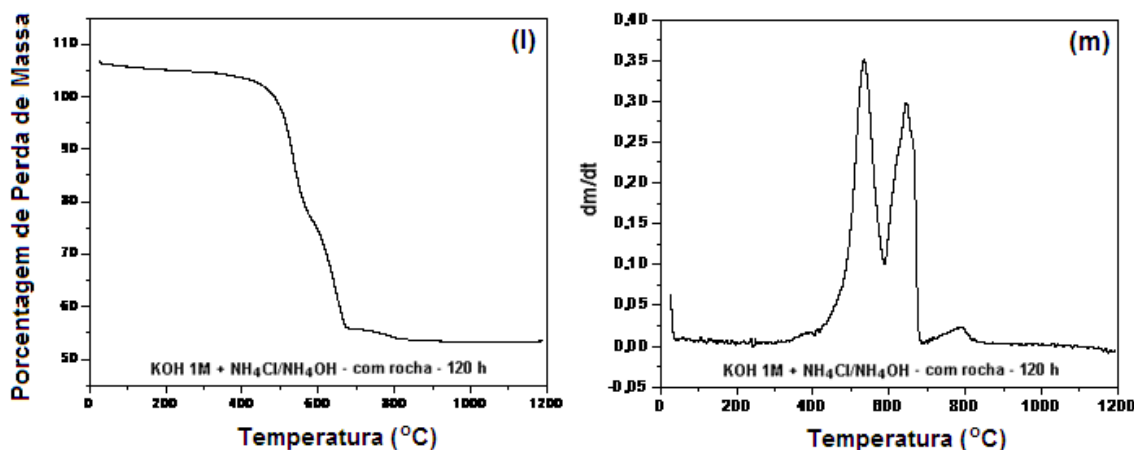


Figura 5.29. Curvas TG/DTG dos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH, na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas.

Nas curvas DTG (b e d) da Figura 5.29 verifica-se a presença de sinais nas faixas de temperatura correspondentes a decomposição de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>. Na curva DTG (b) observa-se um sinal mais intenso na região de 500 a 700°C que corresponde à decomposição de CaCO<sub>3</sub> (perda de massa de CO<sub>2</sub> de 40% na curva TG). Um sinal menos intenso ocorre na faixa de 300 a 400°C correspondente a decomposição de MgCO<sub>3</sub> (perda de massa de CO<sub>2</sub> de 20% na curva TG). Na curva (c) também se tem uma perda de massa de CO<sub>2</sub> de 40%, sendo esta, correspondente a decomposição de CaCO<sub>3</sub> e uma perda de massa de CO<sub>2</sub> próxima de 3% correspondente a decomposição de MgCO<sub>3</sub>.

É possível observar que nas reações de carbonatação conduzidas sem a amostra de rocha (curvas TG/DTG (a, b, c e d) da Figura 5.29), tem-se um favorecimento para a precipitação de carbonato de cálcio, no qual, foi possível verificar a mesma perda de massa de CO<sub>2</sub> (40%) para ambos os aditivos alcalinos associados ao tampão de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

Nas curvas (f), (h), (j) e (m) da Figura 5.29 aparece um sinal de decomposição na forma de duplete em torno de 400 a 700°C. Por estes termogramas observa-se que não se tem uma diferenciação clara dos sinais correspondentes a decomposição de CaCO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub>, como pode ser observado para os precipitados obtidos nas reações de carbonatação sem a presença de rocha. Assim como mostrado nos

resultados por MEV e FTIR, estes termogramas podem indicar que os precipitados obtidos são mais próximos de um carbonato de cálcio e magnésio ou de um carbonato de cálcio magnésiano.

A Figura 5.30 mostra a concentração de cálcio e magnésio encontrada nos precipitados obtidos em condições supercríticas. Lembrando que para as reações conduzidas com a amostra de rocha, a concentração de magnésio não foi calculada, já que não se verificou um sinal expressivo de decomposição na faixa de temperatura específica para o  $\text{MgCO}_3$  (em torno de 300 a 500°C).

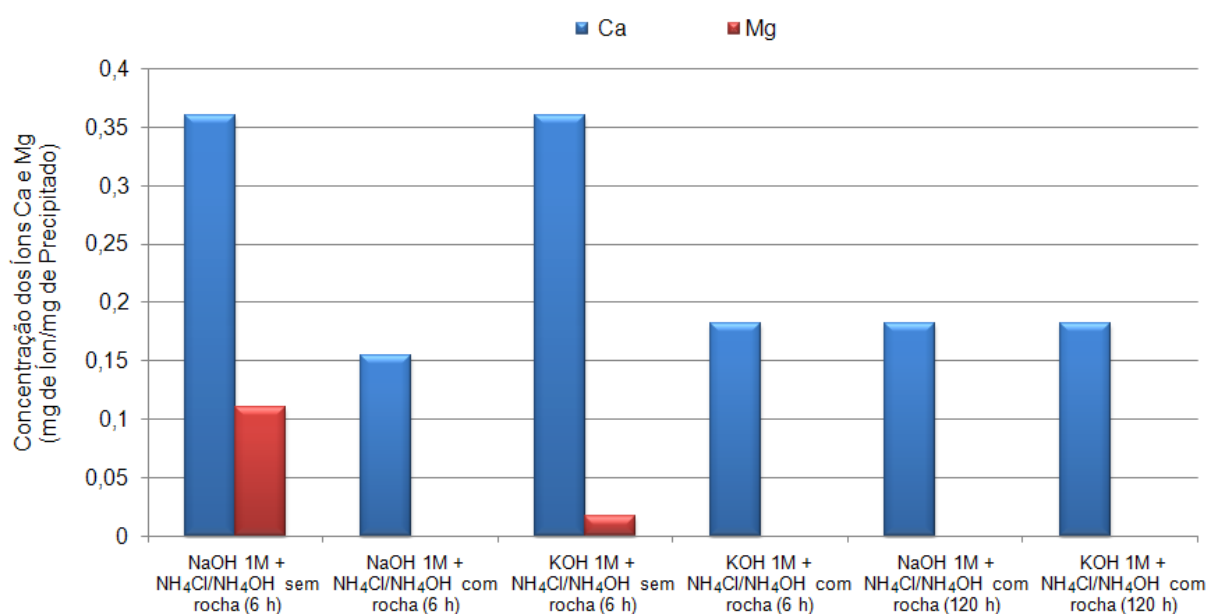


Figura 5.30. Concentração de cálcio e/ou magnésio nos precipitados obtidos nas reações 1 (reação não em duplicata) frente ao ajuste de pH com NaOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  e KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , na ausência e presença da amostra de rocha, a 150°C, 100 bar e em 6 horas e 120 horas.

Os resultados das reações de carbonatação em condições supercríticas (100 bar, 150°C e ajuste de pH por NaOH/KOH + tampão  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ) mostraram que sem a presença da amostra de rocha, existe um favorecimento para a precipitação de carbonato de cálcio, ou seja, os precipitados obtidos possuem predominantemente  $\text{CaCO}_3$  em sua composição.

Por outro lado, verificou-se por MEV (Figuras 5.26 e 5.27) que a presença da rocha favorece a precipitação de filmes com uma maior concentração em magnésio, fato que não foi observado nas reações sem rocha. Devido a esta elevada

concentração de magnésio nos precipitados, as análises por FTIR (Figura 5.28) e TGA (Figura 5.29) indicaram a provável precipitação de um carbonato de cálcio e magnésio ou de um carbonato de cálcio magnesiano.

### 5.2.1. Caracterização Preliminar da Rocha Reservatório

A amostra de rocha reservatório da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná) foi caracterizada previamente por MEV. Por esta análise verificou-se que a mesma possui em sua composição cimento de quartzo (Figura 5.31 (a)) e estruturas com morfologias típicas de caolinita (Figura 5.31 (b)) e esmectita (Figura 5.31 (c)).

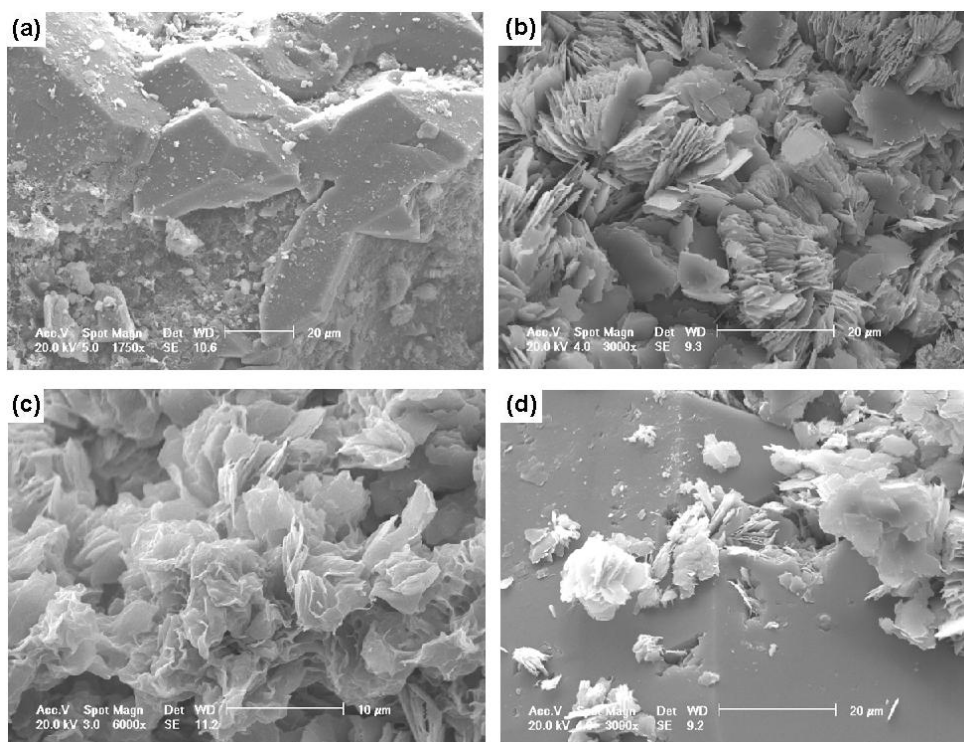


Figura 5.31. Cimento de quartzo (a), agregados de caolinita (b), esmectita (c) e quartzo engolfando a caolinita (d).

Uma técnica complementar ao MEV, por exemplo, a Microscopia Ótica (MO), se faz necessária para estimar a real composição mineralógica da rocha reservatório. Pela técnica de MO seria possível obter a quantidade percentual de cada constituinte na amostra, bem como, uma avaliação individual de cada constituinte no que diz respeito à forma, arranjo entre os grãos e relação de ordem de formação entre os demais constituintes da rocha (Bressan, 2009).

Através de estudos da literatura é possível ter, de modo geral, idéia das características mineralógicas da rocha reservatório da Formação Rio Bonito.

Segundo Ketzer e colaboradores (2009), a Formação Rio Bonito é constituída por arenitos com granulometria fina a grossa, depositados em um ambiente parálico (deltaico, estuarino e marinho raso), e por argilitos e carvão, depositados durante o período Permiano inferior (Artinskiano - Kunguriano, 268 - 258 My).

Os arenitos da Formação Rio Bonito possuem composição detrítica constituída principalmente por grãos de quartzo monocristalino (média de 52% do volume total da rocha) e K-feldspatos (ortoclásio, microclínio e pertita; média de 4,5% do volume total da rocha). Outros constituintes detríticos, cada um com uma média menor que 1% do volume total da rocha, são os grãos de plagioclásio, fragmentos de rochas vulcânicas, fragmentos de rochas sedimentares (arenitos com granulometria fina), fragmentos de rochas metamórficas de baixo grau (quartzito, xisto e gnaiss), biotita, muscovita, minerais pesados (turmalina, epidoto, zircão e granada), minerais opacos e glauconita. Por esta razão, os arenitos da Formação Rio Bonito são classificados como subarcóseos e quartzoarenitos (Ketzer *et al.*, 2009).

Os mais importantes componentes diagenéticos nos arenitos da Formação Rio Bonito são o quartzo (média de 2% do volume total da rocha), caulim (média de 9% do volume total da rocha) e cimento de calcita blocosa e poiquilotópica (média de 2% até 18% do volume total da rocha) (Ketzer *et al.*, 2009).

### 5.2.2. Caracterização Pós Reação da Rocha Reservatório

As amostras de rocha reservatório, após as reações de carbonatação, também foram caracterizadas por MEV.

Nas reações de 6 horas em que se utilizou NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH, foi possível observar o recobrimento dos grãos de quartzo com agregados de carbonato (Figura 5.32).

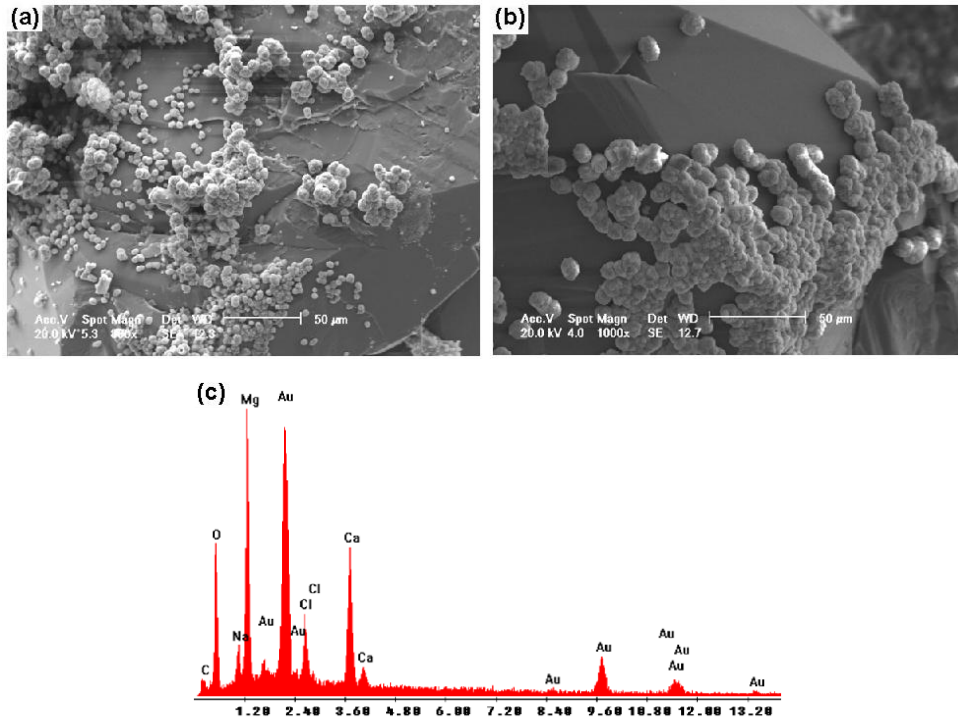


Figura 5.32. Agregados de carbonato recobrando o grão de quartzo (a e b) e Espectro da análise por EDS dos agregados de carbonato (c).

A precipitação de cloreto de sódio sob a rocha também foi evidenciada (Figura 5.33).

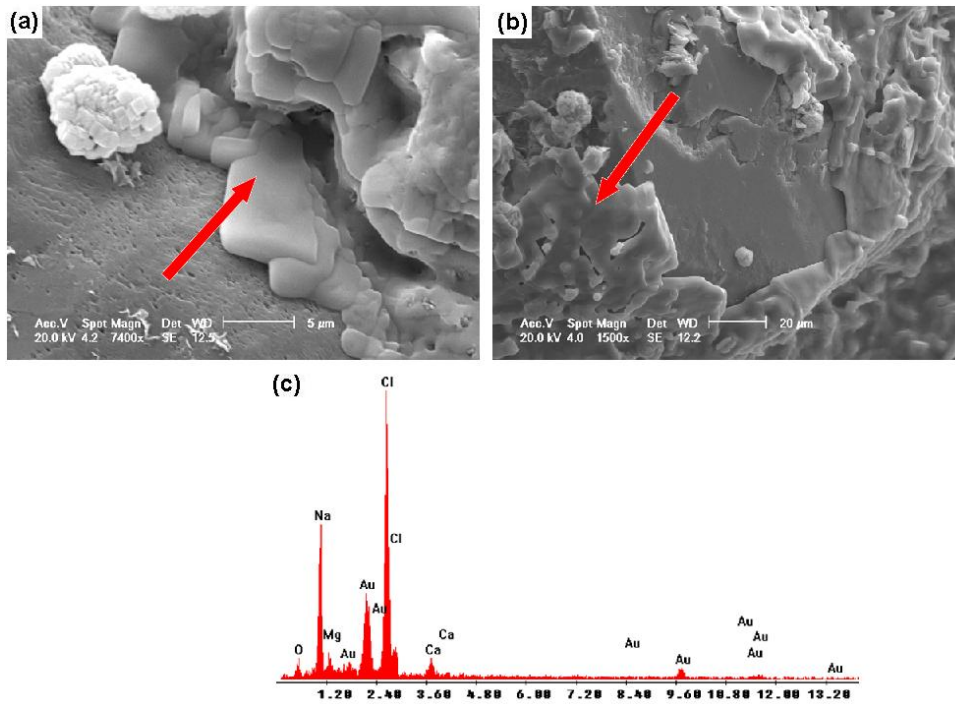


Figura 5.33. Precipitação de cloreto de sódio (a e b) e Espectro da análise por EDS do cloreto de sódio (c).



Nas reações de 6 horas em que se utilizou KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH, também se verificou o recobrimento dos grãos de quartzo com carbonato (Figura 5.34). Apenas na reação 1 (reação não em duplicata) foi observado a deposição de cloreto de sódio sobre a esmectita (Figura 5.35).

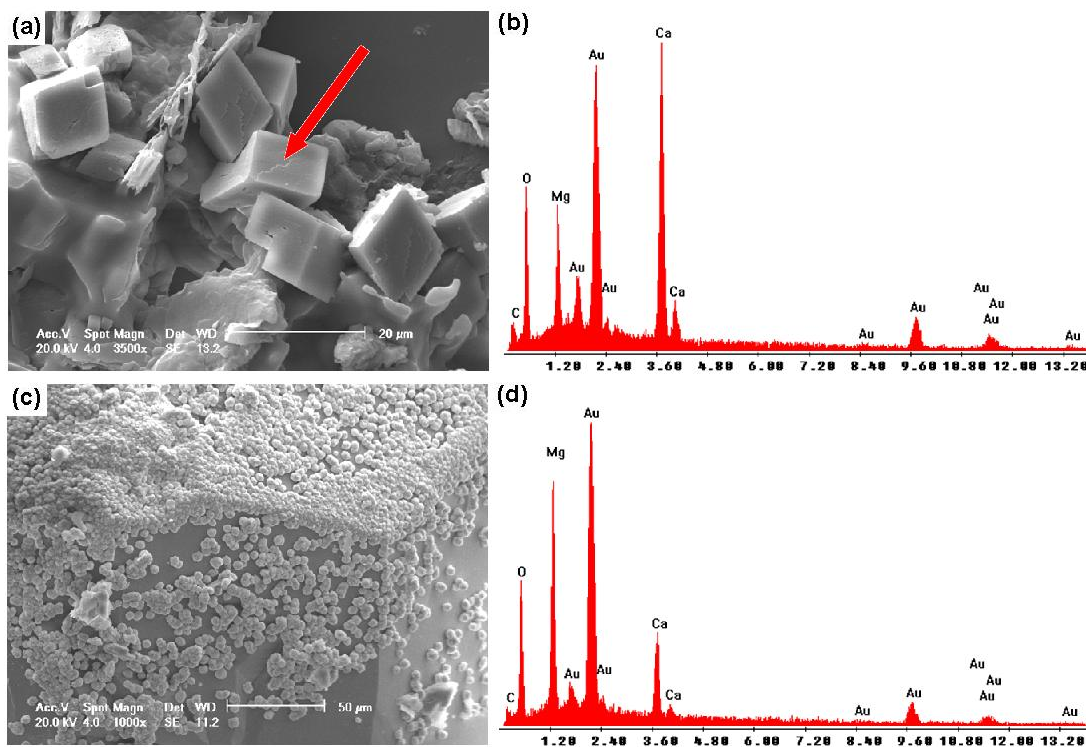


Figura 5.34. Carbonato recobrindo o grão de quartzo (a e c) e Espectro da análise por EDS dos carbonatos (c e d).

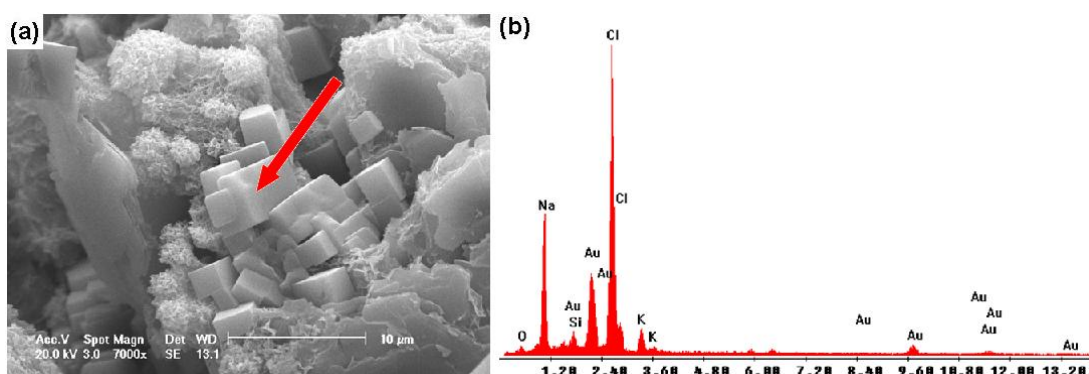


Figura 5.35. Ninho de cloreto de sódio sobre o argilomineral esmectita (a) e Espectro da análise por EDS do cloreto de sódio (b).

Regiões na rocha com provável dissolução foram evidenciadas em ambas as reações (1 e 2). Entretanto, não é possível dizer se esta dissolução foi ocasionada

antes da reação, de uma forma natural, ou após a reação de carbonatação (Figura 5.36).

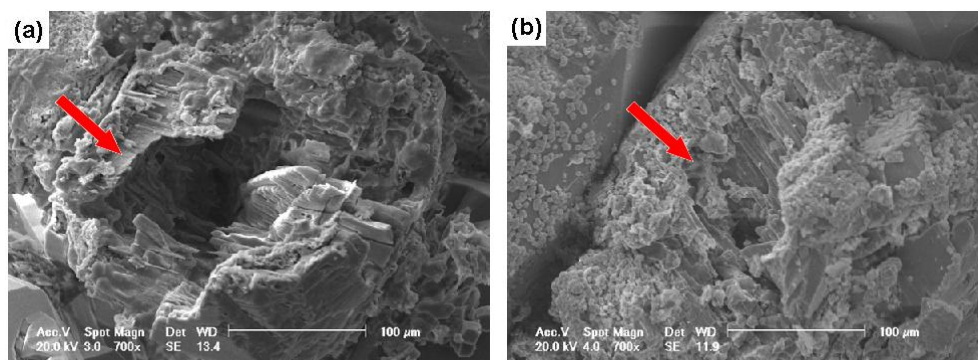


Figura 5.36. Região na amostra de rocha após reação indicando dissolução (a e b).

Nas reações de 120 horas em que se utilizou NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH, observou-se também o recobrimento da rocha com carbonato (Figura 5.37 (a)). Na reação 1 verificou-se a precipitação de cloreto de sódio (destacado pela seta na Figura 5.37 (b)), no qual, tem-se o cloreto de sódio engolfando o carbonato.

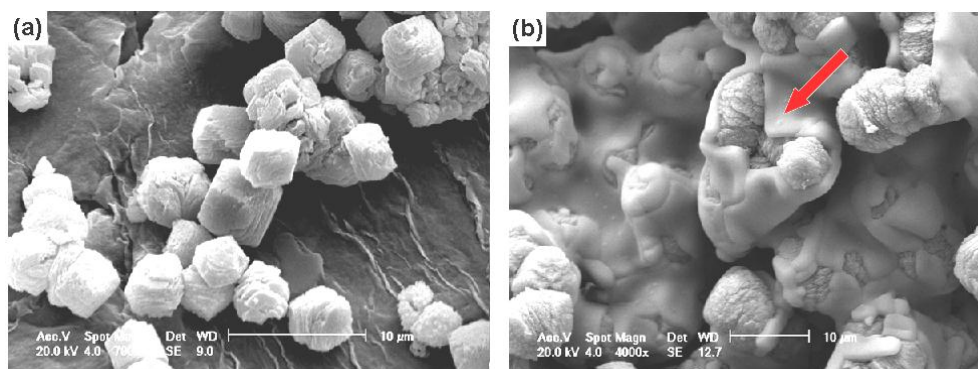


Figura 5.37. Carbonato recobrindo a rocha (a) e Cloreto de sódio engolfando o carbonato (b).

Por fim, nas reações de 120 horas em que se utilizou KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH, também foi verificado o recobrimento da rocha com carbonato (Figura 5.38).

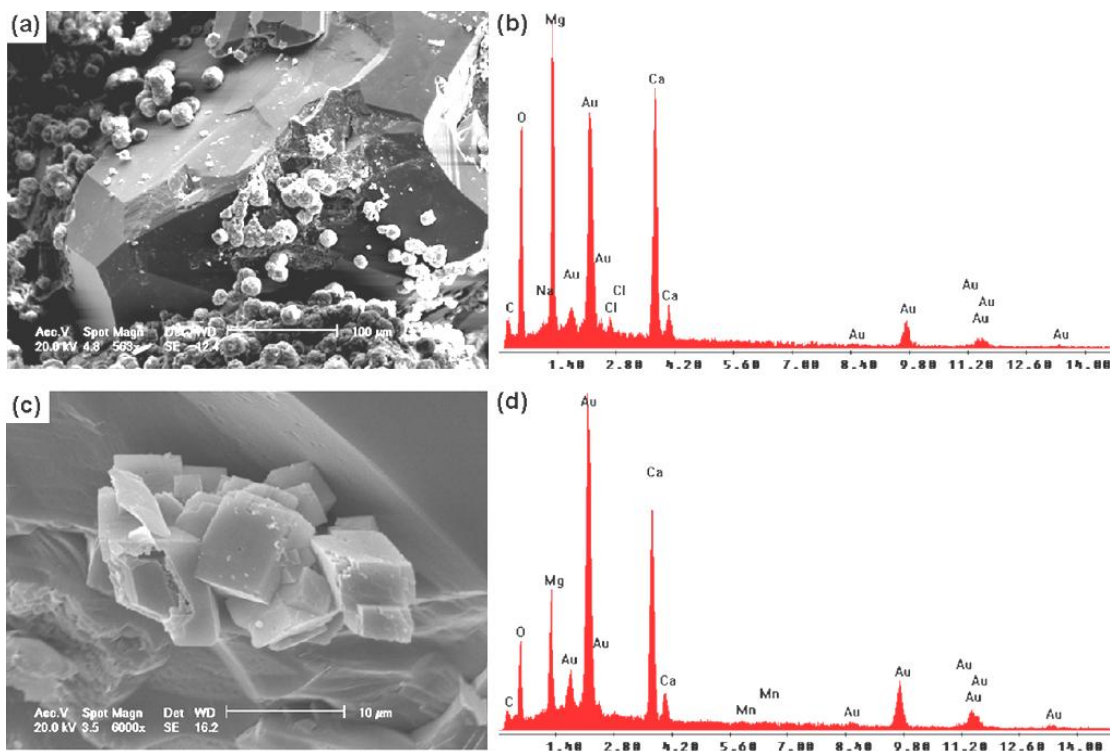
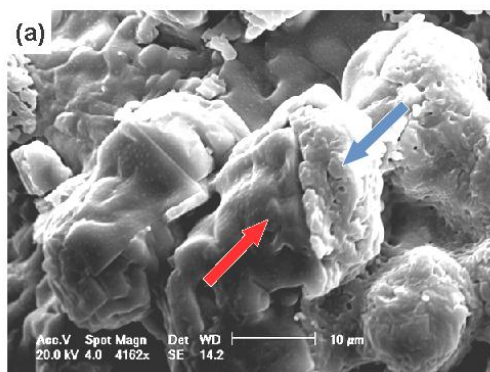


Figura 5.38. Carbonato recobrando a rocha (a e c) e Espectro da análise por EDS do carbonato (b e d).

Na reação 1 se verificou algo diferente, além da precipitação de cloreto de sódio, também ocorreu a precipitação de cloreto de potássio sobre a rocha (Figura 5.39). Este acontecimento pode estar relacionado à diminuição na concentração de sódio no meio, deste modo, o sistema entre em equilíbrio e começa a precipitar o cloreto de potássio.



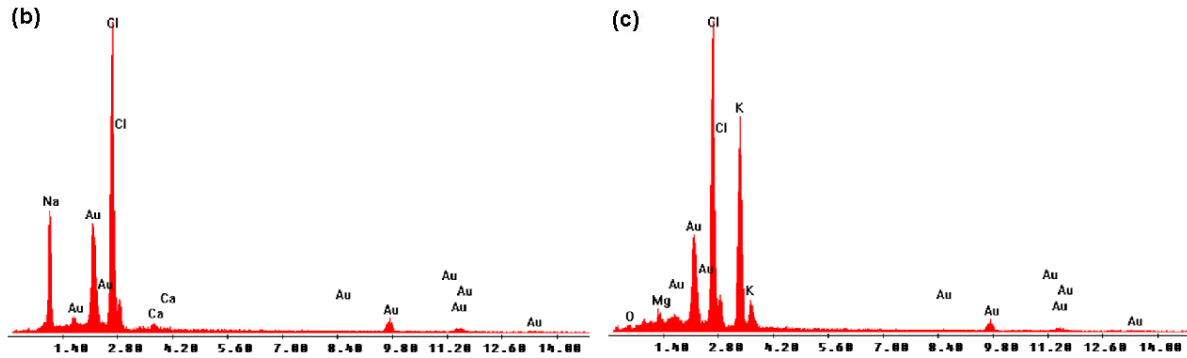


Figura 5.39. Precipitação de cloreto de sódio (indicado pela seta vermelha) e cloreto de potássio (indicado pela seta azul) (a) e Espectro da análise por EDS (b e c).

Pelas análises por MEV verificou-se que, em todas as condições reacionais utilizadas, a rocha reservatório é recoberta por precipitados de carbonato e cloreto de sódio. Apenas na reação de 6 horas em que se utilizou KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH para o ajuste de pH observou-se regiões com dissolução. Entretanto, não é possível afirmar se estas dissoluções foram provocadas devido à adição do CO<sub>2</sub> ao meio.

Deste modo, é possível dizer que a rocha reservatório utilizada neste trabalho, proveniente da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), manteve a sua integridade mineralógica nas condições reacionais utilizadas. Para fins de armazenamento geológico, este fato indicaria que o reservatório possivelmente tem potencial para a injeção de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, cabe salientar que a precipitação de cloreto de sódio e cloreto de potássio pode não ser positiva para o poço de injeção de CO<sub>2</sub>, devido a problemas de injetividade que os mesmos podem ocasionar.

## 6. CONCLUSÕES

O estudo da influência do pH na precipitação mineral, através de reações de carbonatação em condições brandas (pressão de CO<sub>2</sub> atmosférica, 40°C, 4 horas e sem rocha), mostrou que dentre os aditivos alcalinos e soluções tampão estudados, os aditivos NaOH 1M e KOH 1M associados ao tampão de NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH favorecem a precipitação de carbonato.

As técnicas de caracterização mostraram evidências irrefutáveis da precipitação predominante de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). Portanto, é possível dizer que as reações de carbonatação conduzidas em condições brandas são seletivas para o íon cálcio (Ca<sup>+2</sup>), no qual, obteve-se uma conversão (Ca<sup>+2</sup> da solução salina para a forma de precipitado) em torno de 68% para a mistura NaOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH e 94% para a mistura KOH 1M + NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>4</sub>OH.

Além disso, verificou-se que ocorre precipitação quando um aumento no pH da solução salina é forçado ao final das reações de carbonatação em que a precipitação não ocorreu de forma natural (ajuste inicial de pH por NaOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, NaOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH, KOH 1M + NaHCO<sub>3</sub>/NaOH, KOH 1M + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/NaOH, NaOH 1M, KOH 1M e CaO 0,01M). Entretanto, pelo fato do ajuste de pH ser forçado para valores entre 11 - 12, pode-se precipitar, além de carbonato, outras fases com hidróxidos, por exemplo. As técnicas de caracterização mostraram que quando se ajusta o pH novamente ao final das reações, o íon magnésio (Mg<sup>+2</sup>) em solução também sofre redução significativa em sua concentração.

O estudo do parâmetro tempo na precipitação mineral, através das reações de carbonatação em condições brandas em um tempo reacional de 6 horas, evidenciou novamente que as condições reacionais utilizadas são seletivas para o

íon cálcio, sendo que a maior diminuição na sua concentração ocorre na primeira hora de reação. As técnicas de caracterização novamente indicaram a precipitação predominante de carbonato de cálcio. Após 6 horas de reação foi possível obter uma conversão próxima de 80% para ambos os aditivos alcalinos (NaOH 1M e KOH 1M) associados ao tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ .

Os resultados das reações de carbonatação em condições supercríticas (100 bar,  $150^\circ\text{C}$  e ajuste de pH por NaOH 1M/KOH 1M + tampão  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ ) mostraram que quando não se tem a presença da amostra de rocha reservatório, existe um favorecimento para a precipitação de carbonato de cálcio, ou seja, os precipitados obtidos possuem predominantemente  $\text{CaCO}_3$  em sua composição.

Por outro lado, a presença da amostra de rocha favorece a precipitação de filmes com uma maior concentração em magnésio, fato que não foi observado nas reações sem rocha. Devido a esta concentração significativa de magnésio nos precipitados, as análises por FTIR e TGA indicaram a provável precipitação de um carbonato de cálcio e magnésio ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ou de um carbonato de cálcio magnesiano ( $\text{CaCO}_3(\text{Mg})$ ). Além disso, nas reações que foram conduzidas com a rocha, verificou-se um aumento significativo na massa de carbonato precipitado.

A variação no tempo reacional (6 e 120 horas) não ocasionou modificações significativas na morfologia e composição dos precipitados. Por outro lado, favoreceu também um aumento na massa de carbonato precipitado.

Ainda, foi possível verificar o recobrimento da rocha reservatório por precipitados de carbonato e cloreto de sódio. Apenas na reação de 6 horas em que se utilizou KOH 1M +  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  para o ajuste de pH, observou-se regiões com dissolução. Entretanto, não é possível afirmar se estas dissoluções foram provocadas devido à adição do  $\text{CO}_2$  no meio.

De uma forma geral, os resultados obtidos através das reações de carbonatação em condições supercríticas, mediante as condições reacionais utilizadas, mostraram que a rocha reservatório utilizada neste trabalho, proveniente da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), manteve a sua integridade mineralógica.

Para fins de armazenamento geológico este fato indicaria que possivelmente o reservatório tem potencial para a injeção de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a precipitação de cloreto de sódio e cloreto de potássio nas reações de carbonatação em condições supercríticas pode não ser positiva para o poço de injeção de CO<sub>2</sub>, devido a problemas de injetividade que os mesmos podem ocasionar.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- \* Utilizar a Modelagem Numérica com os resultados obtidos experimentalmente. Através de modelos numéricos é possível prever, por exemplo, os minerais com probabilidade de precipitação;
- \* Utilizar amostra real de solução salina, ou seja, amostra característica de um aquífero salino, associada à rocha do mesmo reservatório;
- \* Realizar reações de carbonatação com amostras de rocha selo da Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná) com o objetivo de estudar a integridade mineralógica do aquífero salino como um todo (selo e reservatório);
- \* Realizar reações de carbonatação apenas com a solução tampão de  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ , sem os aditivos alcalinos, com o objetivo de verificar se apenas a solução tampão não seria suficiente para a estabilidade do pH da solução salina em valores alcalinos;
- \* Verificar a quantidade necessária de aditivos alcalinos e solução tampão para a injeção em um reservatório geológico real, visando assim, o aumento na eficiência do armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$  em aquíferos salinos.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBIENTE BRASIL. **Aquecimento global pode dar prejuízo de até R\$ 14 bilhões à agricultura brasileira.** Disponível em: <<http://noticias.ambientebrasil.com.br/noticia/?id=39984>>. Acesso em: 20 agosto 2008.

BACHU, S. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BACHU, S.; Adams, J. J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3151-3175, 2003.

BENSON, S. M. Overview of Geologic Storage of CO<sub>2</sub>. In: **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification.** Elsevier, 2005, v. 2, p. 665-672.

BENTHAM, M; Kirby, G. CO<sub>2</sub> Storage in Saline Aquifers. **Oil & Gas Science and Technology**, Rev. IFP, v. 60, n<sup>o</sup>. 3, p. 559-567, 2005.

BESSLER, K. E.; Rodrigues, L. C. Os Polimorfos de Carbonato de Cálcio - Uma Síntese Fácil de Aragonita. **Química Nova**, v. 31, n<sup>o</sup>. 1, p. 178-180, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução n<sup>o</sup>. 357, de 17 de março de 2005. 23 p. Disponível em: <[www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama)>. Acesso em: 5 abril 2010.

BRASIL. Ministério da Ciência e Tecnologia. Contribuição do Brasil para Evitar a Mudança do Clima. 2007. 83 p. Disponível em: <[http://www.mct.gov.br/upd\\_blob/0024/24867.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0024/24867.pdf)>. Acesso em: 14 agosto 2008.

BRESSAN, L. W. **Geoquímica e Integridade Mineralógica de Reservatórios do Campo de Buracica para Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2009. 185 p. Dissertação (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, Brasil.

CARBMAP. Projeto CARBMAP: Mapa Brasileiro de Captura, Transporte e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>. Sistema de Informação Geográfica desenvolvido pelo Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC), Porto Alegre, Brasil, 2010.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). Manual de Capacitação sobre Mudança do Clima e Projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Brasília, DF, 2008. 278 p. Disponível em: <<http://www.cgEE.org.br/publicacoes/MudancaDoClima.php>>. Acesso em: 13 agosto 2008.

CND REVESTIMENTOS INDUSTRIAIS. Disponível em: <<http://www.multiflon.ind.br/>>. Acesso em: 25 outubro 2009.

DAGOUNAKI, C. *et al.* Thermal Characterization of Carbonate Rocks. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 295-306, 2004.

DILMORE, R. *et al.* Sequestration of CO<sub>2</sub> in Mixtures of Bauxite Residue and Saline Wastewater. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 343-353, 2008.

DOUGHTY, C *et al.* Capacity investigation of brine-bearing sands of the Frio Formation for geologic sequestration of CO<sub>2</sub>. In: Apresentado na **First National Conference on Carbon Sequestration**: 2001, Washington, D. C., United States Department of Energy, National Energy Technology Laboratory. Disponível em: <

[http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon\\_seq/p32.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/p32.pdf)>. Acesso em: 15 abril 2010.

DRUCKENMILLER, M. L.; Maroto-Valer, M. M. Carbon Sequestration Using Brine of Adjusted pH to Form Mineral Carbonates. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1599-1614, 2005.

DRUCKENMILLER, M. L.; Maroto-Valer, M. M.; Hill, M. Investigation of Carbon Sequestration via Induced Calcite Formation in Natural Gas Well Brine. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 172-179, 2006.

HERZOG, H. J.; Golomb, D. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. **Encyclopedia of Energy, Elsevier Science Inc.**, New York, p. 277-287, 2004. Disponível em: <[sequestration.mit.edu/bibliography/index.html](http://sequestration.mit.edu/bibliography/index.html)>. Acesso em: 31 março 2008.

HITCHON, B. *et al.* Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. **Energy Conversion and Management**, v. 40, p. 825-843, 1999.

HOLT, T.; Jensen, J. L.; Lindeberg, E. Underground storage of CO<sub>2</sub> in aquifers and oil reservoirs. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n<sup>o</sup>. 6-9, p. 535-538, 1995.

HUANG, C. K.; Kerr, P. F. Infrared Study of the Carbonate Minerals. **The American Mineralogist**, v. 45, p. 311-324, 1960.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Greenhouse Gas R&D Programme. **Geologic Storage of Carbon Dioxide: Staying Safely Underground**. United Kingdom, p. 34, 2008. Disponível em: <<http://www.ieagreen.org.uk/glossies/geostoragesfty.pdf>>. Acesso em: 26 agosto 2008.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the

Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., Davidson, O., Coninck, H. C. de, Loos, M., Meyer, L. A. (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2005. 442 p. Disponível em: <[www.ipcc.ch/ipccreports/special-reports.htm](http://www.ipcc.ch/ipccreports/special-reports.htm)>. Acesso em: 15 maio 2008.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (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://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 18 agosto 2008.

Jl, J. *et al.* Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. **Marine Geology**, v. 258, p. 60-68, 2009.

JUNG, W. M. *et al.* Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 733-747, 2000.

KALINKINA, E. *et al.* Sorption of atmospheric carbon dioxide and structural changes of Ca and Mg silicate minerals during grinding: I. Diopside. **International Journal of Mineral Processing**, v. 61, p. 273-288, 2001.

KASZUBA, J. P.; Janecky, D. R.; Snow, M. G. Carbon dioxide reaction process in a model brine aquifer at 200°C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1065-1080, 2003.

KETZER, J. M. Redução das Emissões de Gases causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR - Instituto Ecoplan, 2006.

KETZER, J. M. *et al.* Opportunities for CO<sub>2</sub> capture and geological storage in Brazil: The CARBMAP Project. In: Apresentado na **Sixth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration**: 2007a, Pittsburgh, Pensilvânia. Resource Book.

Pittsburgh.

Disponível

em:

<[http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/07/carbonseq/data/papers/wed\\_25.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/07/carbonseq/data/papers/wed_25.pdf)>. Acesso em: 7 abril 2010.

KETZER, J. M. *et al.* The CARBMAP Project: CO<sub>2</sub> Source-Sink Matching and Opportunities for Carbon Sequestration in Brazil. In: Apresentado no **Carbon Sequestration Leadership Forum Annual Meeting**: 2007b, Paris, França.

KETZER, J. M. *et al.* Water-rock-CO<sub>2</sub> interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 760-767, 2009.

KHARAKA, Y. K.; Hanor, J. S. Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. In: **Treatise on Geochemistry**. Elsevier, 2003, v. 5, p. 499-540.

KHARAKA, Y. K. *et al.* Gas-water-rock interactions in sedimentary basins: CO<sub>2</sub> sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 89, p. 183-186, 2006.

KOIDE, H. G.; Takahashi, M.; Tsukamoto, H. Self-trapping mechanisms of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, v. 36, n<sup>o</sup>. 6-9, p. 505-508, 1995.

KUMAR, S. *et al.* Simulating CO<sub>2</sub> Storage in Deep Saline Aquifers. In: **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO<sub>2</sub> Capture Project: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification**. Elsevier, 2005, v. 2, p. 877-896.

LANE, M. D.; Christensen, P. R. Thermal infrared emission spectroscopy of anhydrous carbonates. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 25.581-25.592, 1997.

LOSTE, E. *et al.* The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. **Journal of Crystal Growth**, v. 254, p. 206-218, 2003.

MACHADO, C. X. *et al.* Construção de um SIG para Associação de Fontes Estacionárias e Reservatórios Geológicos de CO<sub>2</sub> no Brasil. In: **Mudanças Climáticas, Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, 2009.

McPHERSON, B. J. O. L.; Cole, B. S. Multiphase CO<sub>2</sub> flow, transport and sequestration in the Powder River basin, Wyoming, USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 69-70, p. 65-70, 2000.

MEDEIROS, A. C. G.; Mustafá, G. S.; Neves, S. B. Captura de CO<sub>2</sub> - Tecnologias para a separação de CO<sub>2</sub> de correntes industriais gasosas. In: Apresentado no **I Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas: 2007**, Natal.

MURCE, T. *et al.* Tendências, Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico em Seqüestro de Carbono na PETROBRAS. In: Apresentado no **II Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas: 2008**, Maceió.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). Carbon Sequestration: CO<sub>2</sub> Storage. Disponível em: [http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon\\_seq/core\\_rd/storage.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/core_rd/storage.html). Acesso em: 1 dezembro 2008.

OLDENBURG, C. M.; Pruess, K.; Benson, S. M. Process modeling of CO<sub>2</sub> injection into natural gas reservoirs for carbon sequestration and enhanced gas recovery. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 293-298, 2001.

PORTIER, S.; Rochelle, C. Modelling CO<sub>2</sub> solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar: Application to the Utsira Formation at Sleipner. **Chemical Geology**, v. 217, p. 187-199, 2005.

RAZ, S. *et al.* Stable Amorphous Calcium Carbonate is the Main Component of the Calcium Storage Structures of the Crustacean *Orchestia cavimana*. **Biol. Bull.**, v. 203, p. 269-274, 2002.

SCHAEFFER, R. Tecnologias para Mitigação das Mudanças Climáticas. In: Apresentado no **I Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal.

SEED. Science Watch. **Mudança no clima global e energia: Sleipner - Um projeto de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub>**. Disponível em: <[http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/climate\\_change/sleipner.htm](http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/climate_change/sleipner.htm)>. Acesso em: 26 maio 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan A., 1994, 387 p.

SOONG, Y. *et al.* Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO<sub>2</sub> with brine. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1845-1859, 2004.

SOONG, Y. *et al.* CO<sub>2</sub> sequestration with brine solution and fly ashes. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 1676-1685, 2006.

TSANG, C. *et al.* Modelling to Understand and Simulate Physico-Chemical Processes of CO<sub>2</sub> Geological Storage. In: **Carbon Capture and Sequestration: Integrating Technology, Monitoring and Regulation**. Blackwell Publishing, 2007, p. 35-72.

VARIAN. **Analytical Methods: Flame Atomic Absorption Spectrometry**. Mulgrave, Victoria: Varian Australia Pty Ltd. Publicação N<sup>o</sup>. 85-100009-00, 1989. 146 p.

WWF-Brasil. **Impactos das mudanças climáticas no planeta**. 2006. Disponível em: <[http://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/meio\\_ambiente\\_brasil/clima/mudancas\\_climaticas\\_publicacoes/index.cfm?uNewsID=4700](http://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/meio_ambiente_brasil/clima/mudancas_climaticas_publicacoes/index.cfm?uNewsID=4700)>. Acesso em: 28 março 2008.