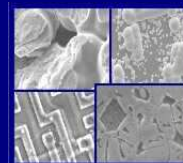




**PUCRS**

**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**

# **SERPENTINITO COMO ALTERNATIVA PARA CARBONATAÇÃO MINERAL**

**NATACHA STAFFA MALUF DE SOUZA ALVES**

LICENCIADA EM QUÍMICA

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

**Porto Alegre**

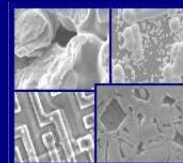
**Março, 2011**



**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**

## **SERPENTINITO COMO ALTERNATIVA PARA CARBONATAÇÃO MINERAL**

**NATACHA STAFFA MALUF DE SOUZA ALVES**

LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADORA: PROF (a). DR (a). SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. MARCUS SEFERIN

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

**Porto Alegre**

**Março, 2011**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esta dissertação ao meu marido André e ao meu filho Henrique Bartolomeu que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e fazendo com que a minha vida se torne completa e feliz. Vocês são a razão da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à toda a minha família, que sempre esteve ao meu lado, dando-me muito amor e me incentivando a vencer todos os desafios de minha vida. À minha mãe Rosa Helena, que sempre acreditou no meu potencial e foi a principal incentivadora da minha jornada acadêmica, um agradecimento especial.

Ao meu marido André, que sempre esteve disposto a me ajudar durante a minha trajetória acadêmica. A ele também agradeço pelo seu jeito carinhoso de me incentivar nos momentos difíceis e por ter compreendido quando não podia lhe dar tanta atenção.

Ao meu filho Henrique, desculpando-me pelos momentos em que tive que me ausentar para me dedicar aos estudos. Muito obrigada pela compreensão e pelo carinho.

Ao meus amigos do LOR pelas conversas amigas em especial pela Renatinha, Tatis, Rafa, Carone, Manu e Vá.

A todos os meus amigos do CEPAC aquele abraço..., em especial a Felipes, Marti, Vivis, Leti, Dani, Cristian, Claudia, Ander, Martinha, Gabi e Lia por todas as conversas, brincadeiras e jogos de can- can nesses anos em que estive por lá.

Aos meus amigos Vini e Cleiton obrigado pela amizade e auxílio nos experimentos.

À Gabi Tchu e Carolzinha pela elaboração do mapa e pela amizade.

À Lia por sempre ter me recebido em sua casa de braços abertos em tantos momentos, muito obrigada.

À Deise e à Fer, pelas conversas amigas, conselhos e puxões de orelha que me deram em todos esses anos. Muito obrigada, pois precisei de todos eles.

Aos muitos amigos de Porto Alegre que tanto sinto falta, agradeço por toda amizade, conversas, bagunças que fizemos em todos esses anos.

À Sandra, minha orientadora que sempre admirei e muito me apoiou e incentivou nesses anos de pesquisa. Muito obrigada por toda a sua ajuda e, Assim como ao Professor Dr. Marcus Seferin, pela co-orientação e pelas conversas.

Às Professoras Jeane Dullius e Rosane Ligabue que sempre tive como exemplo de dedicação à pesquisa e que foram minhas amigas em todos esses anos. Obrigada pela ajuda de vocês.

À CAPES pelo suporte financeiro.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	3
2. OBJETIVOS .....	5
2.1. Objetivos Específicos .....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
3.1. Cenário de Emissões de CO <sub>2</sub> .....	6
3.2. Armazenamento de CO <sub>2</sub> .....	8
3.2.1. Armazenamento Oceânico .....	9
3.2.2. Armazenamento Geológico .....	9
3.3. Carbonatação .....	11
3.3.1. Carbonatação Mineral .....	11
3.3.1.1. Carbonatação Direta .....	14
3.3.1.2. Carbonatação Indireta .....	15
3.4. Fontes de serpentinito .....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
4.1. Reagentes .....	22
4.2. Amostra de serpentinito .....	23
4.3. Preparação da amostra .....	24
4.4. Caracterização mineralógica da rocha .....	25
4.4.1. Análise de Difração de Raio - X (DR-X) .....	25
4.5. Caracterização Química .....	27
4.5.1 Análise de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) .....	27
4.6. Sistema Reacional .....	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	30
5.1. Mapeamento .....	31
5.2. Caracterização do Serpentinito Bruto .....	33
5.2.1. Caracterização Mineralógica da Rocha .....	33
5.2.2. Caracterização química do serpentinito .....	34
5.3. Soluções de extração de Magnésio .....	38

5.4. Carbonatação do serpentinito .....	39
5.4.1. A Influência do pH .....	39
6. CONCLUSÕES.....	47
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	50

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Emissão de CO <sub>2</sub> por setor no mundo no ano de 2004. (Bennaceur <i>et al</i> , 2004). .....	7
Figura 3.2. Cunha da estabilização proposta para a redução da concentração atmosférica de CO <sub>2</sub> . Adaptado de Pacala e Socolow, 2004.....	8
Figura 3.3. Tempos e Capacidades de armazenamentos estimados para vários métodos de seqüestro de CO <sub>2</sub> (Adaptado de Fagerlund, 2009; Zevenhoven,2006) . .....	13
Figura 3.4. Planta de carbonatação idealizada. Adaptado de Bauer, 2001. ....	14
Figura 3.5. Planta de carbonatação de basalto na Islândia. Adaptado de Matter, 2009. ....	15
Figura 3.6. Processo sugerido para carbonatação indireta utilizando HCl. (Adaptado de Newall, 2000 <i>apud</i> Teir,2005). ....	17
Figura 3.7. Imagens de MEV do precipitado de hidromagnesita. (Fonte: Teir <i>et al</i> , 2007c, 2008).....	19
Figura 3.8. Grupo do mineral serpentina. ....	21
Figura 4.1. Afloramento de serpentinito (a).Amostra retirada do afloramento (b). ....	24
Figura 4.2. Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras. ....	25
Figura 4.3. Sistema empregado nos experimentos: reator, agitação e banho de controle de temperatura. ....	28
Figura 5.1. Mapa da região de serpentinito no Brasil e o cruzamento com as fontes emissoras de CO <sub>2</sub> . (Fonte Carbmap). ....	32
Figura 5.2. Difratoograma da amostra via método orientado. ....	33
Figura 5.3. Difratoograma da mineralogia total do serpentinito. ....	34

Figura 5.4. Análise do MEV, ampliação 3100x (a).O EDS do serpentinito moído (b). Obs: pico não assinalado atribuído ao ouro, metal usado na etapa de preparação da amostra para análise. ....	36
Figura 5.5. Extração de Mg do serpentinito com HCl 1M. ....	37
Figura 5.6. Extração de magnésio do serpentinito com soluções de 1M. ....	39
Figura 5.7. Microscopia eletrônica do precipitado utilizando NaOH como solução alcalina. ....	41
Figura 5.8. MEV do precipitado da carbonatação utilizando KOH. ....	42
Figura 5.9. EDS da microscopia do destaque da figura 5.8. ....	42
Figura 5.10. MEV do precipitado da carbonatação e EDS do destaque do MEV. ....	43
Figura 5.11. Microscopia eletrônica dos precipitados da carbonatação. ....	44
Figura 5.12. Ampliação da microscopia da figura 5.12. juntamente com o EDS. ....	44
Figura 5.13. Ampliação do precipitado da carbonatação utilizando LiOH. ....	45
Figura 5.14. Ampliação do precipitado da carbonatação utilizando LiOH. ....	45



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Soluções ácidas para extração de magnésio.....	23
Tabela 4.2 Soluções utilizadas para ajuste de pH.....	23
Tabela 5.1 Emissões de CO <sub>2</sub> das regiões onde há incidência de serpentinito pelo cruzamento. ....	31
Tabela 5.2. Resultados da análise de ICP-OES. ....	35
Tabela 5.3. Distribuição granulométrica do serpentinito. ....	36

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Unidades

atm	Pressão; Atmosfera
bar	Pressão; Bar
°C	Temperatura, Celsius
PPM	Concentração; Partes por milhão
M	Concentração; Molaridade
% p/v	Concentração; % peso por volume
L	Volume; Litros
mL	Volume; mililitros
% vol	Volume; % volume
km <sup>3</sup>	Volume; quilômetro cúbico
g	Peso; Gramas
mg	Peso; Miligramas
kg	Peso; Kilogramas
t	Peso; Tonelada
Mt	Peso; Megatonelada
Gt	Peso; Gigatonelada
%wt	Peso; % massa
min	Tempo; minutos
h	Tempo; horas
km	Distância; quilômetros
m	Distância; metros

nm	Distância; nanômetros
mm	Distância; milímetro
µm	Distância; micrômetros
mesh	Tamanho; mesh(número de abertura por polegada linear em uma tela)
kg/s	Vazão; quilograma por segundo
t/ano	Vazão; tonelada por ano
kt/ano	Vazão; quilotonelada por ano
mA	Corrente; Milliampere
kV	Tensão; quilovolts

## RESUMO

SOUZA ALVES, Natacha. Serpentinó como Alternativa para Carbonatação Mineral. Porto Alegre. 2011. Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As mudanças climáticas ocasionadas por emissões de gases de efeito estufa estão cada vez mais evidentes, tornando incontornável seu enfrentamento. Entre os principais responsáveis pelo aumento destes gases na atmosfera está a queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, que causa a emissão de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Uma alternativa que tem se apresentado como bastante promissora para contribuir com a diminuição dos gases de efeito estufa na atmosfera é a carbonatação mineral. Este trabalho investigou a viabilidade de se utilizar o serpentinito, encontrado no Rio Grande do Sul, como alternativa para o armazenamento de carbono. Apresenta-se um cruzamento de informações acerca de regiões brasileiras com a ocorrência de serpentinito e de áreas com elevadas emissões de  $\text{CO}_2$ . Também são apresentadas diversas análises sobre o serpentinito e sobre o processo de carbonatação. Entre os principais resultados obtidos pode-se citar: a constatação de que o serpentinito é, de fato, adequado para o processo de carbonatação, devido à alta concentração de Mg em sua composição (22,4% na amostra); a verificação de relação inversa entre o tamanho granulométrico da rocha e o nível de extração de magnésio; a maior eficácia do HCl com 4M como solução de extração de magnésio (em comparação com as demais testadas); o melhor desempenho do KOH e do LiOH como soluções de ajuste de pH (em relação às demais utilizadas), por terem sido capazes de manter por mais tempo o pH em nível ideal para a precipitação de carbonatos; e a constatação de que o LiOH foi a solução mais eficaz entre todas as testadas para a obtenção de carbonatos de magnésio.

Palavras-Chaves: aquecimento global, armazenamento de carbono, carbonatação mineral, serpentinito.

## ABSTRACT

SOUZA ALVES, Natacha. **Serpentinite as an alternative for mineral carbonation**. Porto Alegre. 2011. Masterdegree in Materials Engineering and Technology. Post-Graduate Program in Materials Engineering and Technology. PONTIFÍCIA CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Climate change caused by emissions of greenhouse gases, mainly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), is increasingly apparent, making it necessary to mitigate the concentration of these gases in the atmosphere. Mineral carbonation has been presented as a promising alternative for the reduction of these gases in the atmosphere. This work has investigated the feasibility of using serpentinite as a vehicle for carbon storage. A mapping of Brazilian regions where the serpentinite occurs is presented. These data are crossed with those about areas with high CO<sub>2</sub> emissions. Several analyses about the serpentinite and the carbonation process are also presented. Among the main results of the work are: the verification that serpentinite is, indeed, appropriate for the carbonation process, due to the high concentration of Mg in its composition (22,4% in the sample); the observation of an inverse relationship between the size of the rock and the rate of Mg extraction; the higher effectiveness of HCl 4M as a solution for Mg extraction (compared to others tested); the better performance of KOH and LiOH as solutions for pH adjustment (compared to others tested), due to being capable of maintain, for a longer period, the pH at an ideal level for the precipitation of carbonates; and the verification that LiOH was the most effective, among the tested solutions, in obtaining magnesium carbonates.

Key-words: climate change, carbon storage, mineral carbonation, serpentinite.

## 1. INTRODUÇÃO

A presença de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), assim como de outros gases causadores de efeito estufa (GEE), na atmosfera tem aumentado bastante nos últimos séculos, principalmente a partir da Revolução Industrial (meados do século XXVIII). Entre os principais motivos deste aumento está a crescente queima de combustíveis fósseis para a geração de energia (Sun *et al*, 2007; IPCC, 2007; Avzaradel, 2006; IPCC, 2005; Pacala e Socolow, 2004; Jepma e Munasinghe, 1998). Apesar desta constatação, a utilização de combustíveis fósseis como uma das principais fontes de energia deverá continuar por um longo tempo, uma vez que não se vislumbra, no momento, um aumento significativo de participação das fontes renováveis na matriz energética mundial (Uibu *et al*, 2008; Avzaradel, 2006; Widenborg, 2005; Metz *et al*, 2005).

Para além das questões ecológicas e de saúde pública, o problema da emissão de gases poluentes tem ganhado relevância nos debates internacionais em decorrência das crescentes evidências de sua correlação com alterações no clima do planeta. Conforme Piri (2005) e Huet (2006), tais mudanças climáticas tem se manifestado de diversas formas, como o derretimento de geleiras e aumento do nível médio dos mares, expansão das áreas acometidas de desertificação, e recorrência de catástrofes naturais como furacões, ciclones e enchentes. Alguns estudos projetam um aumento na temperatura média no planeta, associando tal fenômeno à emissão de compostos de carbono e demais GEE (CGEE, 2008; IPCC, 2007; NETL, 2001).

Diante desse cenário, alternativas para frear o avanço das emissões de GEE na atmosfera têm sido estudadas por cientistas em todo o mundo (IPCC, 2007; Li *et al*, 2006; Norrbotten *et al*, 2005; IPCC, 2005; Soong *et al*, 2004; Pacala e Socolow, 2004; Roh *et al*, 2003). Entre as propostas mais corriqueiras estão a de ampliação

do uso de tecnologias que emitem pouco ou não emitem CO<sub>2</sub>, como, por exemplo, algumas fontes de energia renováveis, assim como a energia nuclear. Também se discute a conservação de florestas e seu papel como elemento para a mitigação de GEE. Outra alternativa que se apresenta interessante é a carbonatação mineral, que consiste na reação de fixação do CO<sub>2</sub>, capturado de uma fonte emissora, em compostos metálicos, tais como Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Ferro (Fe), provenientes de fontes minerais, para formar carbonatos insolúveis (Teir, 2007; IPCC, 2005). Contudo, a reação é muito lenta, tornando um desafio aos pesquisadores implantar a carbonatação mineral como uma reação energeticamente viável para o processo de seqüestro de carbono (Hänchen, 2007; IPCC, 2007; Oelkers, 2005).

O presente trabalho visa verificar a viabilidade de se utilizar o serpentinito, proveniente da região do Rio Grande do Sul, para o processo de armazenamento de carbono. Para isso, se faz necessário investigar os locais onde existem altas concentrações de emissão de CO<sub>2</sub> no Brasil, assim como as áreas onde há fontes naturais de serpentinito. O trabalho objetiva, também, verificar as melhores condições reacionais, tais como tamanho de partícula, temperatura, solução ácida empregada nos experimentos e soluções de ajuste de pH, tanto para a fase de extração como para a de carbonatação.

## **2. OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o potencial da reação de carbonatação do serpentinito como base para o desenvolvimento de uma técnica para o armazenamento de carbono.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Entre os objetivos secundários do trabalho estão:

- Construir e avaliar um mapa identificando pontos de emissão de CO<sub>2</sub> e regiões que possuem serpentinitos passíveis de serem carbonatados;
- Caracterizar o serpentinito, para identificar sua composição química e mineralógica;
- Realizar reações de carbonatação por meio de rota indireta;
- Identificar precipitados obtidos da carbonatação;



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem como objetivo explorar alguns tópicos da literatura relevantes para este trabalho, tais como o cenário das emissões de CO<sub>2</sub>, as opções conhecidas para o armazenamento de carbono e alguns processos de carbonatação mineral e de carbonatação de resíduos alcalinos.

#### 3.1. Cenário de Emissões de CO<sub>2</sub>

Estima-se que, na era pré-industrial, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera era de 280 ppm (IPCC, 2007; Ferraz e Ambrizzi, 2006; Ketzer, 2006; Alexander *et al*, 1994). Nos dias atuais, no entanto, tal concentração encontra-se 39,71% mais elevada, alcançando 391,19 ppm (NOAA, 2011), com tendência de crescimento, devido à maior demanda energética por conta do incremento populacional, maior grau de urbanização e aumento do nível de renda das pessoas (Furtado, 2009; Schmidt e Lima, 2004; Andrade e Lobão, 1997). Projeta-se aumento de 50% a 250% nas emissões de GEE por conta da ação humana (Pacala e Socolow, 2004). Segundo Pacala e Socolow (2004), se as emissões não forem estabilizadas na atualidade, mantendo-se próximas de 380 ppm, o aquecimento global e as mudanças climáticas serão irreversíveis por volta do ano de 2050.

De acordo com as perspectivas traçadas por Pacala e Socolow, (2004), a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera no ano de 2050 deverá ser superior a 550 ppm, se confirmadas certas hipóteses acerca da evolução da produção e do consumo de combustíveis fósseis. Para que este aumento na concentração não ocorra, será necessário reduzir as emissões expressivamente em 50 anos.

Atualmente, a matriz energética mundial é composta basicamente por combustíveis fósseis. O petróleo tem a maior participação, 36%. Em segundo lugar aparece o carvão mineral, com 23%, seguido pelo gás natural, com 21%. Urânio e derivados têm participação de 7%, enquanto fontes de energia renovável, 13% (López e Starobinsky, 2009). No Brasil, as fontes de energia renovável respondem por 46%, devido ao fato do país possuir geografia favorável para instalações de hidrelétricas. Todavia, mesmo possuindo alta utilização de energia renovável, o Brasil utiliza 37% de combustível fóssil como matriz energética (López e Starobinsky, 2009). Quanto às fontes geradoras de gases poluentes, destacam-se a geração de eletricidade (39%), transportes (23%) e indústria (22%), conforme Bennaceur *et al.*(2004) (figura 3.1). Dados os incipientes avanços na adoção de fontes renováveis de energia, é provável que os combustíveis fósseis permaneçam na condição de principal fonte de energia no planeta, pelo menos pelas próximas décadas, o que implica a continuidade da emissão de CO<sub>2</sub> em níveis elevados.

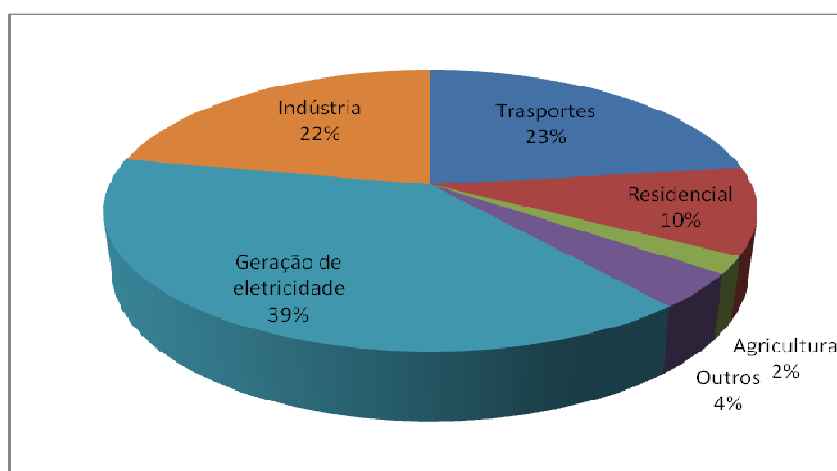


Figura 3.1. Emissão de CO<sub>2</sub> por setor no mundo no ano de 2004.  
(Adaptado de Bennaceur *et al.*, 2004).

Diante deste cenário de ampliação do emprego de combustíveis fósseis, tem-se procurado desenvolver tecnologias voltadas à redução da emissão dos GEE. Pacala e Socolow (2004) indicaram as “Cunhas de Estabilização”, divididas em sete estratégias, onde cada uma destas corresponde a 25 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> nos próximos 50 anos, conforme apresentado na figura 3.2. As cunhas representam as medidas que poderão ser tomadas para garantir esta estabilização no nível das

emissões. Destas, cinco são referentes a processos que emitam menos CO<sub>2</sub>, entre as quais estão o aperfeiçoamento na eficiência energética, utilização de energias de fontes renováveis, descarbonização de combustíveis fósseis, utilização de hidrogênio e, até mesmo, energia nuclear como fontes energéticas. As demais correspondem à conservação de florestas e a tecnologias de captura e armazenamento de carbono (Pacala e Socolow, 2004).

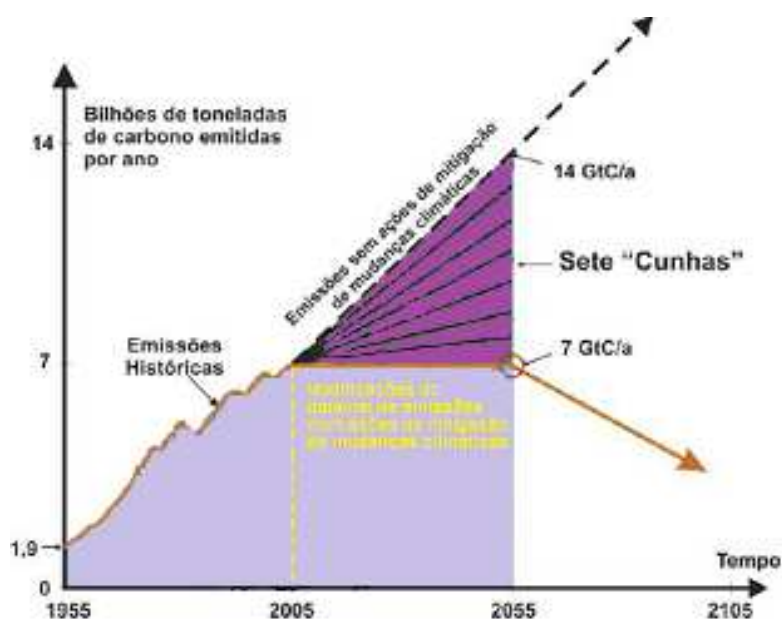


Figura 3.2. Cunha da estabilização proposta para a redução da concentração atmosférica de CO<sub>2</sub>.

Adaptado de Pacala e Socolow, 2004.

Entre as alternativas propostas por Pacala e Socolow, está o sequestro geológico de carbono, que consiste na captura de CO<sub>2</sub> de fontes estacionárias e o seu armazenamento. O CO<sub>2</sub> separado das fontes emissoras poderia ser injetado em camadas de carvão, campos de petróleo depletados e/ou aquíferos salinos.

### 3.2. Armazenamento de CO<sub>2</sub>

Diversas tecnologias para a mitigação das mudanças climáticas têm sido pesquisadas e desenvolvidas no mundo, sendo que algumas delas já estão sendo utilizadas de forma comercial. Alguns trabalhos que buscam encontrar alternativas

para mitigação dos gases de efeito estufa são Jolley *et al* (2006), IPCC (2005), Bachu *et al* (2003), Kaszuba *et al* (2003) e Holloway *et al* (1997)). Entre as tecnologias propostas para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, podem-se destacar o armazenamento oceânico, o armazenamento geológico, a carbonatação de resíduos e a carbonatação mineral, os quais são descritos nas seções seguintes.

### **3.2.1. Armazenamento Oceânico**

O armazenamento oceânico consiste no aprisionamento do CO<sub>2</sub> por meio de sua dissolução na água do mar. Outra possibilidade é o aprisionamento por gravidade, a profundidades superiores a 3 km (Ketzer, 2006). Também é possível a injeção do CO<sub>2</sub> em estado líquido a profundidades superiores a 1500 metros, onde o mesmo poderá ficar aprisionado por meio da formação de hidratos de CO<sub>2</sub> (Simandl e Voormeij, 2004). Quanto maior a profundidade de injeção do CO<sub>2</sub>, maior deverá ser a eficiência do processo de armazenamento do mesmo (IEA, 2002). Os hidratos de gás são mais densos que a água do mar, o que contribui para que a pluma formada de CO<sub>2</sub> se desloque até o fundo do oceano (Brewer *et al*,2000).

O armazenamento oceânico possui grande potencial. Contudo, estudos mostram que o mesmo pode trazer desequilíbrio ao ecossistema marinho (Ketzer,2006). Além disso, com o aumento da temperatura média da terra, a temperatura dos oceanos também se elevaria. Com isso, poderia haver a liberação do CO<sub>2</sub> que estivesse armazenado, aumentando ainda mais a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera (Ketzer,2006).

### **3.2.2. Armazenamento Geológico**

O seqüestro geológico de carbono consiste no princípio de “devolver o carbono ao subsolo” (Ketzer, 2006; Davidson *et al*, 2001; Beecy & Kuuskraa, 2001), o que significa retornar o excesso de carbono que se encontra na atmosfera para os reservatórios geológicos (Ketzer, 2006). Esta forma de armazenamento é uma das alternativas mais viáveis 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

estimada de emissões acumuladas até o ano 2050. Segundo Ketzer (2006) e Gael *et al.* (2001), a segurança da estocagem geológica tem sido demonstrada tanto por monitoramento de sítios de demonstração, como, também, por meio de modelagem numérica.

De acordo com Voormeij *et al* (2003), três tipos de reservatórios geológicos apresentam elevado potencial para estocar com segurança grandes quantidades de dióxido de carbono e impedir seu retorno para atmosfera. São eles: campos de petróleo maduros ou depletados, aquíferos salinos profundos e camadas de carvão.

No Brasil, a prática de injetar CO<sub>2</sub> para a atividade de recuperação avançada de óleo (*Enhanced Oil Recovery-EOR*) já é utilizada, para fins de aumentar a produção de óleo (Ketzer, 2006). Estimativas indicam que nestes reservatórios de óleo e gás é possível armazenar cerca de 1000 Gt de CO<sub>2</sub> (IEA, 2008). Além de trazer benefícios econômicos por meio da recuperação de óleo de um campo, esta prática também pode trazer benefícios ambientais. Porém, até o momento, essas operações de injeção não têm entre os seus objetivos o armazenamento geológico do CO<sub>2</sub> por longos períodos de tempo.

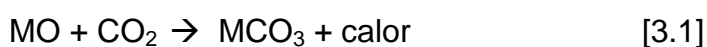
A mesma técnica também pode ser aplicada em camadas de carvão. Uma vez injetado, o CO<sub>2</sub> pode resultar na produção de gás, a partir da liberação de metano, podendo este ser recuperado e aproveitado na geração de energia (Shi *et al*, 2005). Esta técnica é conhecida como *Enhanced Coal Bed Methane Recovery – ECBMR*. Estima-se que seja possível estocar cerca de 220 Gt de CO<sub>2</sub> nas camadas de carvão no mundo (IEA, 2008).

Os aquíferos salinos são outra alternativa para o armazenamento geológico. Estes reservatórios são constituídos por água subterrânea com salinidade semelhante ou superior à da água do mar (imprópria para o consumo humano). Tais aquíferos funcionam como armadilhas geológicas e cerca de 30 % do CO<sub>2</sub> injetado no aquífero deverá se dissolver na água devido à pressão, sendo que a maior parte será mantida como uma pluma imiscível que irá se acumular na parte superior do

aqüífero, sob o selo. Conforme Ketzer, ( 2006), seu grande diferencial é a elevada capacidade de estocagem, superior à campos de petróleo.

### 3.3. Carbonatação

A carbonatação consiste na reação de fixação do CO<sub>2</sub> em minerais ou resíduos industriais que contenham metais alcalinos terrosos, tais como Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg), e/ou Ferro (Fe). Por meio da passagem de um fluxo de gás CO<sub>2</sub> numa solução rica nesses metais, obtêm-se como produtos carbonatos estáveis (Teir *et al*, 2007; IPCC, 2005). A reação de carbonatação é exotérmica. À temperatura ambiente, ela é termodinamicamente favorecida, porém é cineticamente desfavorável. A quantidade de calor liberada está intimamente relacionada com o metal. Uma das formas de se apresentar esta reação química está demonstrada na reação 3.1 (Hänchen *et al*, 2007; IPCC, 2005).



Há duas formas de carbonatação, sendo elas a carbonatação mineral e a carbonatação de resíduos, que serão abordadas a seguir.

#### 3.3.1. Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral ocorre na natureza de forma espontânea, mesmo com baixa pressão parcial do CO<sub>2</sub> e à temperatura ambiente, ainda que ocorra em escala de tempo geológico (Robie *et at.*, 1978 *apud* IPCC 2005). Silicatos de cálcio (wolastonita) e de magnésio (olivinas, serpentinas, basalto, talco) são vastamente encontrados na crosta terrestre e são estáveis há milhares de anos. Sua composição química é constituída principalmente de Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Ferro (Ferro), além de traços de outros elementos (Fagerlund *et al*, 2009; Prigiobbe *et al*, 2009; Teir *et al*, 2008; Uibu *et al*, 2008).

Embora a reação seja exotérmica, a carbonatação natural de minerais de silicato é muito lenta (Teir *et al*, 2008; Hänchen *et al*, 2007). Por isso, existe o desafio de se encontrar formas de acelerar a carbonatação e explorar o calor de reação, com um mínimo de energia despendida (IPCC, 2005).

Uma das formas de acelerar o processo de carbonatação é pelo aumento da área superficial, ou seja, por meio da redução da rocha ou do mineral de faixa granulométrica de 106-150  $\mu\text{m}$  para  $< 37 \mu\text{m}$ . Com isto, ocorre um aumento na conversão em carbonatos de 10% para 90 %, segundo a literatura (Huijgen *et al.*, 2003).

Outras formas de acelerar o processo de carbonatação são a agitação da reação e a adição de soluções ácidas e/ou básicas. Teir *et al.* (2008, 2007a) realizaram estudos envolvendo o serpentinito nos quais testaram vários ácidos (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCOOH e CH<sub>3</sub>COOH) e bases (NaOH, KOH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) a fim de melhorar a eficiência de dissolução dos silicatos, ou seja, deixando os metais desejáveis mais disponíveis para posterior carbonatação. Segundo estes trabalhos, a dissolução realizada apenas em solução básica não foi satisfatória, diferentemente do ocorrido com as soluções ácidas, que propiciaram excelentes resultados de dissolução, principalmente com os ácidos HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Trabalhando com cristais do mineral olivina, Priggiobe *et al* (2009) verificou que a utilização de soluções tais como HCl e C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, antes da reação de carbonatação (na etapa de extração e /ou dissolução) e LiOH, para manter o pH entre 3 e 8, colaborou para a aceleração da reação, tanto na dissolução quanto na carbonatação mineral.

A literatura (ver O'Connor *et al*, 1999; Lackner *et al*, 1998) também cita o controle da temperatura e da pressão de CO<sub>2</sub> como formas de acelerar a reação de carbonatação, uma vez que possibilita a otimização dos processos.

Entre as opções para o armazenamento de carbono, a carbonatação mineral possui a maior capacidade e o maior prazo de armazenamento entre as opções atualmente conhecidas (Fagerlund *et al.*, 2009). Apresentado na figura 3.3.

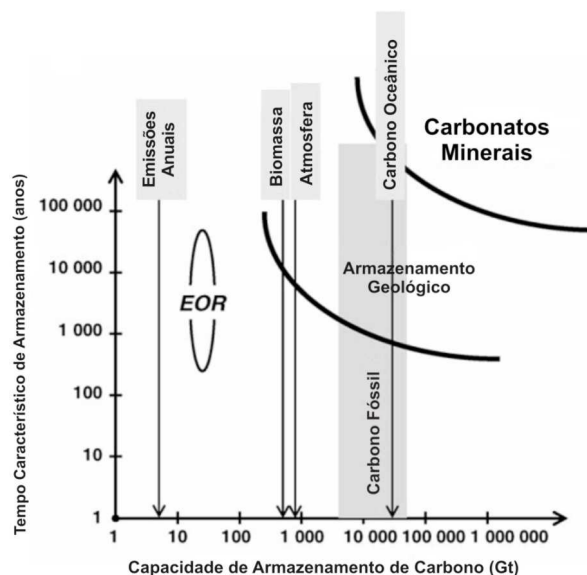


Figura 3.3. Tempos e Capacidades de armazenamentos estimados para vários métodos de sequestro de CO<sub>2</sub> (Adaptado de Fagerlund, 2009; Zevenhoven, 2006).

As rochas ultramáficas (peridotitos) são ricas em magnésio e estão presentes no mundo inteiro. As mais interessantes entre estas rochas para a finalidade da carbonatação são os serpentinitos porque estes contêm principalmente o mineral serpentina, que possui aproximadamente 40% de óxido de magnésio (MgO) na sua composição (Fagerlund *et al.*, 2009; Zevenhoven *et al.*, 2007). Rochas que contêm silicatos de cálcio, tais como o basalto, possuem apenas cerca de 10% de óxido de cálcio (CaO) (Hänchen *et al.*, 2007).

A figura 3.4. esquematiza uma planta industrial para a carbonatação mineral de CO<sub>2</sub> utilizando olivina e serpentina.





Figura 3.4. Planta de carbonatação idealizada. Adaptado de Bauer, 2001.

Os processos de carbonatação propostos na literatura possuem duas rotas, sendo elas rota direta e rota indireta (Teir *et al*, 2008, Uibu *et al*, 2008, IPCC, 2005).

### 3.3.1.1. Carbonatação Direta

O processo de carbonatação direta é realizado em uma única etapa, que pode ocorrer de duas formas. Há a reação gás-sólido, que necessita de elevadas temperatura e pressão (500 °C e 340 bar), o que torna o processo inviável economicamente. Sob essas condições, Lackner *et al.* (1997a *apud* Teir *et al*, 2007a) relatam um percentual de conversão de 25%, em 2 horas de reação. Na mesma direção, Baciocchi *et al.* (2006) informam uma conversão de 57%, a uma temperatura acima de 400 °C.

Um pouco mais eficiente em carbonatação direta é o processo em meio aquoso, que envolve a dissolução do CO<sub>2</sub>, no qual a extração dos metais da matéria-prima ocorre juntamente com a carbonatação mineral. Todavia, a carbonatação em meio aquoso é muito lenta. Por isso, são utilizadas altas pressão e

temperatura, além de componentes para acelerar a reação, como a adição de catalisadores (Uibu *et al*, 2008).

De acordo com Matter *et al.* (2009), há um projeto na Islândia, chamado Carbfix, onde é realizada a carbonatação *in situ*. Neste projeto, o CO<sub>2</sub> é retirado de uma usina geotérmica que produz cerca de 30.000 t/ ano de CO<sub>2</sub> (este possuindo 2% H<sub>2</sub>S em sua composição). O CO<sub>2</sub> é injetado em jazidas de basalto, em profundidade entre 400 e 800 m, à temperatura entre 30 e 50°C, apresentando um resultado satisfatório para carbonatação. A figura 3.5 apresenta a planta de captação e injeção de CO<sub>2</sub> em basalto.

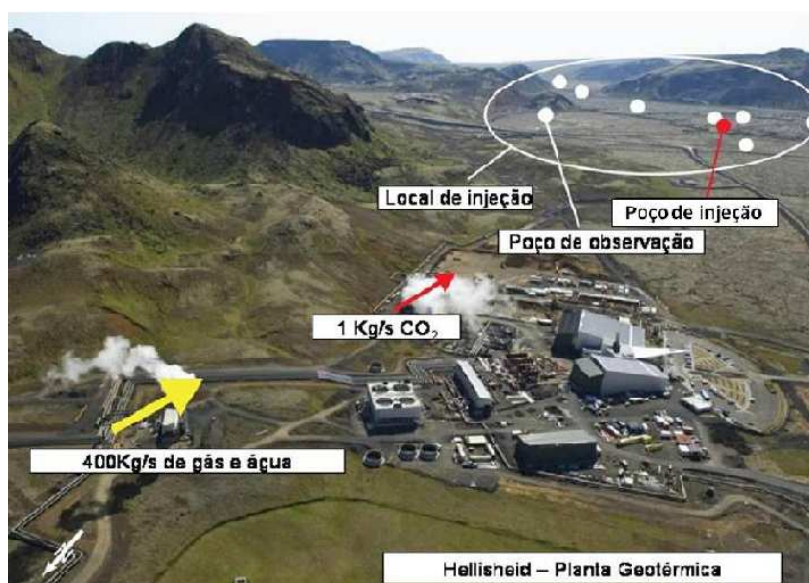


Figura 3.5. Planta de carbonatação de basalto na Islândia. Adaptado de Matter, 2009.

### 3.3.1.2. Carbonatação Indireta

O processo de carbonatação indireta está dividido em etapas, podendo ocorrer em duas ou mais etapas. A primeira consiste em uma lixiviação, ou seja, extração dos metais interessantes (geralmente Ca, Mg e Fe) de um mineral ou resíduo utilizando diferentes soluções, podendo ser elas ácidas ou básicas, para posterior reação de carbonatação (Uibu *et al*, 2008; Teir *et al*, 2008 e 2007a; IPCC,

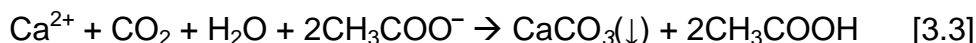
2005) gerando assim carbonatos insolúveis e estáveis (Teir *et al*, 2008, Sipalä *et al*, 2007).

Este processo de carbonatação indireta tem se mostrado promissor devido à ampla possibilidade de variar parâmetros reacionais, desde a utilização de diferentes minerais ou resíduos como fontes de Ca, Mg e Fe, até a vasta gama de soluções passíveis de ser empregadas, além de diferentes temperaturas e pressões.

Kakizawa *et al.* (2001) propuseram a carbonatação em duas etapas, a primeira delas envolvendo a extração de íons de Ca a partir do cálcio metassilicato, proveniente do mineral wolastonita, utilizando solução de ácido acético. A presença da solução de ácido acético contribuiu para a aceleração da reação de extração dos íons de cálcio apresentada na equação 3.2.



O processo de carbonatação – a segunda etapa – foi realizado com a solução rica em cálcio (extraído do mineral), quando ocorreu a precipitação do carbonato de cálcio, conforme a equação 3.3.



As condições de trabalho relatadas por Kakizawa *et al.* (2001) foram: temperatura de 60°C e pressão de CO<sub>2</sub> de 30 bar. O percentual de conversão foi de 100%, num período de 30 min.

Outro processo de carbonatação indireta utilizando silicato de cálcio (proveniente de rochas basálticas) foi proposto por Newall (2000, apud Teir *et al*, 2005). Porém, neste caso, para a etapa de extração, foi utilizado o ácido clorídrico (HCl). O processo proposto é apresentado na figura 3.6.

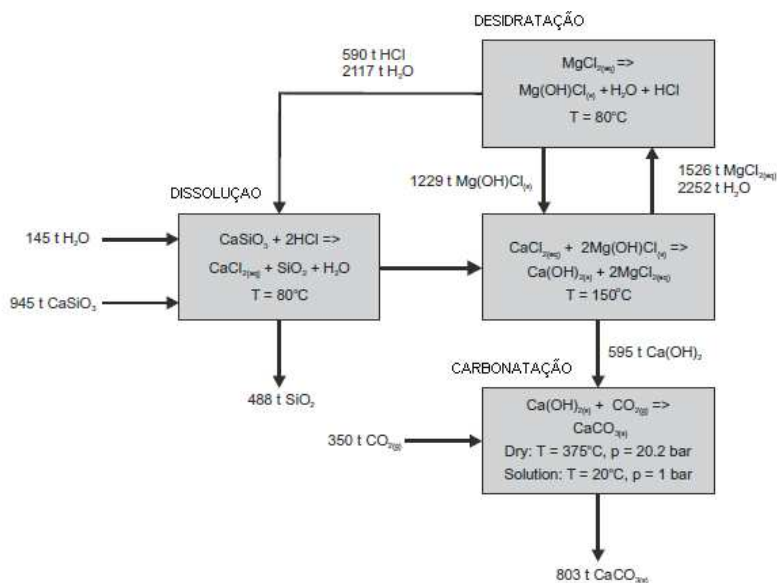


Figura 3.6. Processo sugerido para carbonatação indireta utilizando HCl. (Adaptado de Newall, 2000 *apud* Teir, 2005)

No entanto, este processo não foi considerado adequado, devido à grande demanda de água para a recuperação do HCl, após a extração dos metais. O processo não foi experimentalmente testado.

Park *et al.* (2004) testaram uma solução de 1,4 M de bissulfato de amônio para a extração dos metais do mineral serpentina, além de mistura de soluções ácidas, composta de 1vol% ácido ortofosfórico, 0,9 wt % de ácido oxálico e 0,1 wt% EDTA. As condições reacionais foram: temperatura de 70°C, serpentina com granulometria < 75 µm e tempo reacional variando entre 0 e 120 min. Após a etapa de extração, a solução rica em Mg foi filtrada e analisada por espectrometria de absorção por chama, onde se verificou que a solução de mistura conseguiu extrair 65% de Mg e a solução de bissulfato, 42% de Mg. Em seguida, elevou-se o pH da solução rica em Mg para 8,6, com a adição de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), pois segundo Druckermiller *et al.* (2006) e Teir *et al.* (2007b), o pH ótimo para a formação de carbonatos é elevado (aproximadamente 9).

O CO<sub>2</sub> com alta pureza foi borbulhado na solução rica em Mg durante 10 min, à temperatura ambiente. Após a saturação de CO<sub>2</sub> dissolvido, foi adicionado mais NH<sub>4</sub>OH, para ocorrer a elevação do pH para 9,5, e a reação seguiu-se por mais 5

min. Os produtos precipitados foram identificados por meio de Difração de Raios-X (DRX), identificando-se a presença de  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (nesqueolita). Por meio de Análise Termogravimétrica (TGA) foi confirmado que o precipitado tratava-se de  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , com estabilidade térmica acima de  $320^\circ\text{C}$ , de acordo Park *et al.* (2004).

Teir *et al.* (2008, 2007a, 2007b) exploraram outras possibilidades de solução para a extração de Mg do serpentinito e do mineral serpentina, para fins de carbonatação. Foram testados vários ácidos e bases, tais como ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido fórmico (HCOOH), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), amônia ( $\text{NH}_3$ ), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), sulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Porém, os resultados obtidos com as soluções básicas não se mostraram eficientes para a extração de magnésio. Já os resultados de extrações conduzidas com soluções ácidas foram mais eficientes. As concentrações testadas foram de 2M – 4M, à temperatura de  $70^\circ\text{C}$ . Conforme os estudos, os melhores resultados foram alcançados com o HCl 4M, com nível de extração entre 88% e 93% de magnésio. Em Teir *et al.* (2008, 2007c), foi a partir de experimentos utilizando  $\text{HNO}_3$  como solução de extração de magnésio, 50 wt% de NaOH como solução de ajuste de pH, durante um tempo reacional de carbonatação de 30 min, à temperatura de  $30^\circ\text{C}$  na etapa de carbonatação, que se obteve precipitado de hidromagnesita (figura 3.7.)

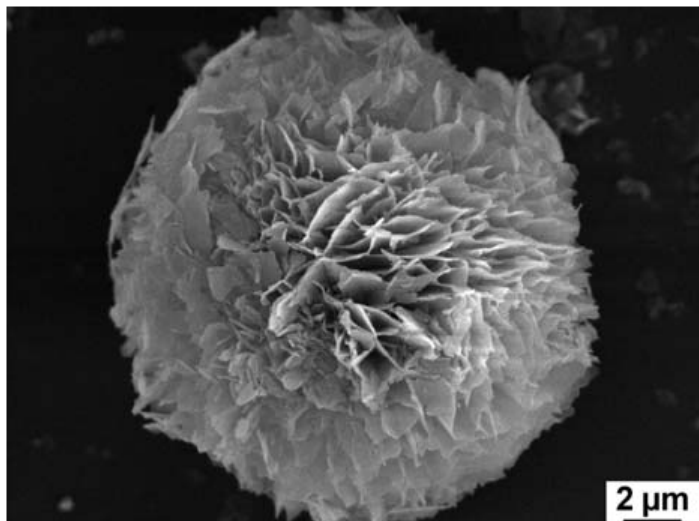


Figura 3.7. Imagens de MEV do precipitado de hidromagnesita.

Fonte: Teir *et al.*,(2007c, pg.6, fig. 5; 2008, pg.2, fig. 2)

Diante da vasta possibilidade de utilização tanto de soluções de extração como da grande gama de rochas e minerais presentes na crosta terrestre, a carbonatação dos mesmos apresenta-se como uma alternativa promissora para o armazenamento de carbono. Além da carbonatação mineral, há na literatura referências à carbonatação de outros materiais (Resíduos Alcalinos), como, por exemplo, cinzas, cinzas leves, escória de aciaria e resíduos de cimento e de construção civil que, por possuírem em sua composição Ca e Mg, também revelam-se como atrativos para a carbonatação. Outros trabalhos que buscam encontrar alternativas para carbonatação de resíduos alcalinos são Wang *et al.* (2008), Bachiocchi *et al.* (2006), Teir *et al.* (2006a; 2006b), Stolaroff *et al.* (2005), Yogo *et al.* (2005) e Iizuka *et al.* (2004). Porém, a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> empregando resíduos como cinzas, apresenta-se limitada por conta das baixas quantidades de metais interessantes presentes nestes resíduos. Além disso, no caso de cinzas e escória de aciaria, a presença de metais pesados em sua composição torna difícil a separação dos metais interessantes para o processo de carbonatação (Uibu *et al.*, 2008).

### 3.4. Fontes de serpentinito

Rochas ultramáficas tais como o serpentinito, cujo principal constituinte é o mineral serpentina, estão distribuídas por todo o mundo (Teir *et al*, 2008, 2007a, 2007b). Conforme Teir *et al* (2006, 2007a, 2007b) e Zevenhoven *et al* (2008), na parte oriental da Finlândia a disponibilidade destas rochas é tal que permitiria o armazenamento de carbono durante 200 a 300 anos, na hipótese de estocagem de 10 Mt de CO<sub>2</sub> por ano. Grandes quantidades de reservas minerais de Olivina (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e de Serpentina (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>) foram identificadas em depósitos nos Estados Unidos e em Porto Rico, com grande potencial para armazenamento de carbono (Goff *et al*, 2000). Grandes quantidades destes minerais também estão presentes, conforme Park *et al* (2004), no Canadá e em partes da Europa. Lackner *et al* (2000) indica a existência, em Oman, de depósitos de 30.000Km<sup>3</sup> de silicatos de magnésio capazes de armazenar grande quantidade de CO<sub>2</sub>. No Brasil, se verifica a existência de serpentinitos nos estados de Minas Gerais, de Goiás e do Rio Grande do Sul.

No Cerro da Mantiqueira, no estado do Rio Grande do Sul, encontram-se rochas de composição ultramáfica. Estas são geralmente serpentinito e são compostas por minerais ferro-magnesianos, como olivina, talco, tremolita, clorita (em menores quantidades) e serpentina (o maior constituinte desta rocha) (Huijgen *et al*, 2003). Devido à abundância desses minerais, o uso do serpentinito no processo de carbonatação revela-se atrativa, podendo se tornar uma alternativa interessante para o armazenamento de CO<sub>2</sub> em regiões ricas nessa rocha (Bennaceur *et al.*, 2004).

A serpentina faz parte de um grupo de minerais de silicato de magnésio – Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> – que é originado por meio de alterações de hidratação de olivina em rochas ultramáficas. Na natureza, a serpentina pode ser encontrada em três formas diferentes: lizardita, antigorita e crisotila, como pode ser visto na figura 3.8.

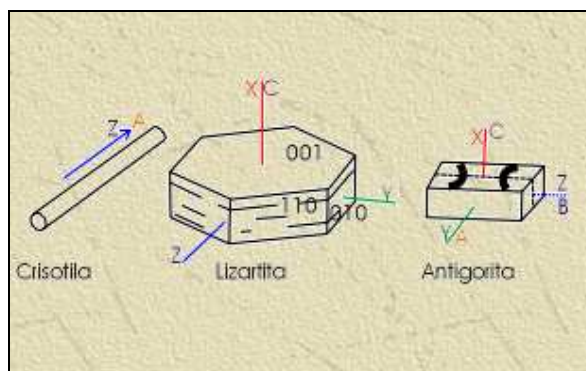


Figura 3.8. Grupo do mineral serpentina.

Fonte: <http://ns.rc.unesp.br/museudpm/rochas/index.html>

O talco, segundo mineral mais presente nos serpentinitos analisados neste trabalho, é um filossilicato de magnésio hidratado –  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Suas principais características são alta resistência ao choque térmico, leveza, baixo teor de umidade e alto poder de absorção de óleo e graxa (Campos *et al*, 2001).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Como etapa inicial deste trabalho, realizou-se um mapeamento de locais onde existem altas concentrações de emissão de CO<sub>2</sub>. Estas informações foram cruzadas com as de outro mapeamento, indicativo das áreas onde há fontes naturais de serpentinito.

Outra etapa importante do trabalho consistiu na caracterização química e mineralógica das amostras de serpentinito obtidas, que foram submetidas a um tratamento para posterior utilização nos experimentos.

Finalmente, realizaram-se avaliações das melhores condições reacionais, como tamanho da partícula utilizada, temperatura, tempo, concentração de soluções de extração (dissolução), alternativas de solução de ajuste de pH, tanto para a extração como também para a carbonatação, além da caracterização dos produtos das reações.

### 4.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a preparação das soluções de extração estudadas estão apresentados na tabela 4.1. Para a preparação das soluções utilizou-se água deionizada, produzida no laboratório de carbonatação do Centro de Excelência em Pesquisa de Armazenamento de Carbono (CEPAC).

Tabela 4.1 Soluções ácidas para extração de magnésio

<b>Solução Ácidas</b>	<b>Simbolos</b>	<b>Concentrações (mol/L)</b>
<b>Ácido Clorídrico</b>	HCl	1M, 4M
<b>Ácido Nítrico</b>	HNO <sub>3</sub>	1M
<b>Mistura de ácidos</b>	1HNO <sub>3</sub> :3HCl	1M

A tabela 4.2 apresenta as soluções utilizadas para os ajustes de alcalinidade das soluções, bem como as suas concentrações antes do procedimento de carbonatação.

Tabela 4.2 Soluções utilizadas para ajuste do pH.

<b>Soluções Alcalinas</b>	<b>Simbolos</b>	<b>Concentrações (% p/v)</b>
<b>Hidróxido de sódio</b>	NaOH	4
<b>Hidróxido de lítio</b>	LiOH	4
<b>Hidróxido de potássio</b>	KOH	4

Para a construção da curva de calibração para as análises de Absorção Atômica por Chama foi empregada uma solução contendo o elemento magnésio (Mg) de 1000 mg, com especificação de MgCl<sub>2</sub> em HCl, da marca Merck/ Tritisol.

#### **4.2. Amostra de serpentinito**

As amostras de serpentinito utilizadas foram provenientes da região de Lavras do Sul, situada no Bloco de São Gabriel, no Rio Grande do Sul, onde há um afloramento dessas rochas ultramáfica.

A figura 4.1(a) apresenta o local onde há o afloramento de serpentinito, local de origem da coleta das amostras. Na figura 4.1(b), está disposta uma das amostras (antes da preparação) utilizada nos experimentos.



Figura 4.1. Afloramento de serpentinito (a). Amostra retirada do afloramento (b).

As amostras foram doadas por geólogos do CEPAC.

### 4.3. Preparação da amostra

Com o objetivo de se obter uma amostragem representativa, as rochas foram, primeiramente, quebradas de forma grosseira (usando-se um martelo). Em seguida, realizou-se um quarteamento de todo o material. Depois disto, separou-se uma fração para cada teste específico, assim como para a caracterização da amostra.

Uma parte da amostra foi moída em moinho de bolas de porcelana. O moinho utilizado é composto de um jarro de 5 litros e por um total de 100 esferas de porcelana (30 de 9,52 mm, 20 de 15,05 mm, 20 de 19,05 mm, 10 de 31,75 mm, 10 de 40 mm e 10 de 50 mm de diâmetro). O tempo de moagem foi de 4 h.

Após a redução de tamanho, realizou-se uma distribuição granulométrica. Para isso utilizaram-se peneiras de 30, 60, 100 e 200 mesh, (em  $\mu\text{m}$ , estas mesmas

peneiras eram de 600  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , respectivamente), conforme a figura 4.2. Utilizou-se como referência o procedimento expresso na norma ASTM D 422, pela qual o tempo de peneiramento é alcançado quando não mais que 1% em massa do material numa peneira não ultrapassa essa peneira durante 1 minuto de peneiramento. O tempo total foi de 60 minutos.



Figura 4.2. Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras.

Após a distribuição granulométrica, foram escolhidas as amostras em tamanhos específicos para a realização das reações de extração de magnésio.

#### **4.4. Caracterização mineralógica da rocha**

##### **4.4.1. Análise de Difração de Raio - X (DR-X)**

A amostra de serpentinito foi caracterizada por Difração de Raio - X (DR-X) por laboratório terceirizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), por meio do método orientado, sob as formas Natural, Saturada com Etilenoglicol (glicolada) e Calcinação a 550°C. O equipamento utilizado para Difração de Raio-X

foi um difratômetro SIEMENS BRUKER AXS, Modelo D5000, com goniômetro  $\theta$ - $\theta$ . A radiação é  $K\alpha$  em tubo de Cobre, nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise foram os seguintes:

Amostra do *Pó*: 1 segundo para  $0,02^\circ$  de grau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $72^\circ 2\theta$ .

Amostra *Orientada Natural*: 2 segundos para  $0,02^\circ$  de grau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $28^\circ 2\theta$ .

Amostra *Orientada Glicolada*: 3 segundos para  $0,02^\circ$  de grau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $28^\circ 2\theta$ .

Amostra *Orientada Calcinada*: 2 segundos para  $0,02^\circ$  de grau do goniômetro de  $2^\circ$  a  $28^\circ 2\theta$ .

#### **4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada tanto para a caracterização das amostras de serpentinito quanto para a caracterização dos produtos das reações de carbonatação. Para a caracterização utilizou-se o microscópio PHILIPS modelo XL 30, com resolução de 3,5 nm (no modo elétron secundário) e faixa de aumentos de 10 a 300.000 vezes, tensão de aceleração de 200V a 30 kV. O equipamento possui três detectores acoplados – elétron secundário (SE) e elétron retro espalhados (BSE) para verificar a morfologia, a textura do material e a porosidade, e o Espectrômetro a Dispersão de Energia de Raios - X (EDS), de modo a analisar qualitativamente e de forma pontual os elementos existentes para facilitar sua identificação.

## **4.5. Caracterização Química**

### **4.5.1 Análise de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)**

A Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é uma técnica utilizada para determinar tanto a composição como a concentração da solução. Neste trabalho, análise de ICP-OES foi utilizada para a caracterização do serpentinito, bem como para algumas caracterizações de soluções após reação de extração dos cátions. A análise química foi realizada por meio de uma análise multielementar. Esta análise foi realizada pelo laboratório terceirizado ALAC. O equipamento utilizado foi o ICP-OES 2100 DV, da marca Perkin Elmer.

### **4.5.2 Análise de Absorção Atômica por Chama (AA)**

Para as caracterizações de soluções após a extração dos cátions (Mg) utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (AA), Varian SpectrAA 55, com lâmpadas de cátodo-oco. Para estas análises foi utilizada apenas a lâmpada de Mg. As análises foram feitas no equipamento existente na Faculdade de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

Para as análises de magnésio em solução, foi utilizada a chama oxidante de ar/acetileno. O comprimento de onda foi de 285,2 nm, fenda de 0,5 e corrente de lâmpada de 4,0 mA. A curva de calibração foi preparada com as soluções padrões do elemento magnésio (Mg) de 1000 mg com especificação de MgCl<sub>2</sub> em HCl, da marca Merck/ Tritisol.

## **4.6. Sistema Reacional**

Para verificar a influência do tamanho da partícula sobre a extração de magnésio da amostra utilizou-se um sistema reacional composto de um reator de vidro de 150 mL, com uma dupla camisa para a circulação de um banho

termostatizado que mantém o sistema com a temperatura controlada e com agitação feita por meio de agitador magnético (Figura 4.3).

O reator é constituído de duas partes: um copo e uma tampa. A tampa contém duas entradas: uma para a entrada do fluxo de CO<sub>2</sub> (para a etapa de carbonatação) e uma saída de CO<sub>2</sub> (válvula de segurança, visto que o sistema encontra-se sob aquecimento). O sistema foi utilizado tanto para etapa de extração quanto para a etapa de carbonatação.

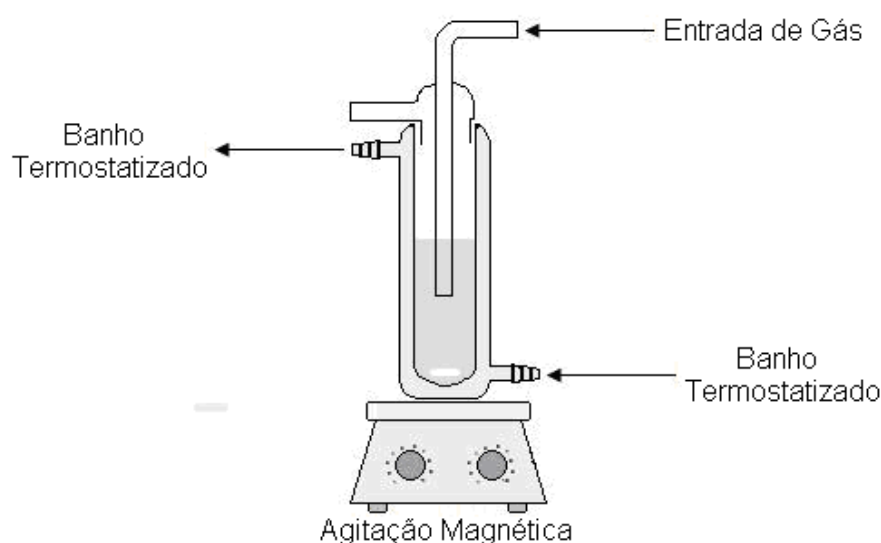


Figura 4.3. Sistema empregado nos experimentos: reator, agitação e banho de controle de temperatura.

As faixas granulométricas escolhidas para o estudo foram: entre 75 e 150  $\mu\text{m}$ , entre 150 e 300  $\mu\text{m}$  e entre 300 e 600  $\mu\text{m}$ .

Os experimentos foram realizados em triplicata para cada faixa granulométrica. As condições reacionais fixadas para este estudo foram: temperatura de 70° C, tempo de reação de 2h, soluções ácidas de HCl 1M e proporção sólido/líquido de 1g de serpentinito para 50 mL de solução ácida (segundo Teir *et al*, (2008, 2007b, 2007a)). Após o término da reação, filtrou-se em um funil de buchner (papel Whatman nr.º 42) para a separação da parte sólida da líquida. O pH foi controlado antes e após as reações. Tanto a parte sólida como a líquida foram reservadas para análises.

Após verificar a existência de influência do tamanho da partícula sobre o nível de extração de Mg, foi escolhida uma faixa granulométrica para o trabalho. Posteriormente foram realizados experimentos com a razão sólido/líquido de 1g de serpentinito/ 50 mL de solução ácida e temperatura de 70°C na reação de extração dos íons de Mg .

Realizaram-se procedimentos com diferentes soluções de extração (HCl, HNO<sub>3</sub>, mistura de HNO<sub>3</sub>: HCl na razão 1:3), assim como com diferentes soluções para ajuste de pH (NaOH, KOH, LiOH).

Para a etapa de carbonatação, utilizou-se a solução já com o pH ajustado (aproximadamente 11), a temperatura de 25°C, tempo de contato com o CO<sub>2</sub> de 1h. Após as reações, o pH voltava a ser verificado, com novo ajuste (para aproximadamente 11) caso necessário. Em seguida, realizou-se uma filtração em membrana de 0,22µm (Milipore) sob vácuo e reservado o produto da reação para análise.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido à grande possibilidade de se encontrar serpentinito no mundo (Teir *et al*, 2008, 2007a, 2007b, Hänchen, 2007), e da elevada concentração de Mg em sua constituição, esta rocha se mostrou atrativa para os estudo de carbonatação mineral. O Rio Grande do Sul possui afloramentos desta rocha, que foi escolhida para efetuar estudos de carbonatação.

### 5.1. Mapeamento

Segundo dados da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), o Brasil possui 1.098.248 toneladas de rochas do tipo serpentinito e do mineral talco, concentradas principalmente nos estados de Minas Gerais e do Paraná, (CPRM, 2005). Essa quantidade expressiva revela-se interessante para o emprego dessas rochas para a carbonatação mineral.

Por meio do Projeto Carbmap: Mapa Brasileiro de Captura, Transporte e Armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> desenvolvido pelo CEPAC, solicitou-se a elaboração de um mapa com o cruzamento das fontes de emissão de CO<sub>2</sub> com a incidência de locais ricos em serpentinito.

Realizou-se uma investigação dos tipos de fontes emissoras de CO<sub>2</sub> no Brasil, apresentando-se a quantidade de emissões (em kt/ano). Os dados são provenientes da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) e da International Energy Agency (IEA). A partir destes dados, construiu - se um mapa com as coordenadas geográficas, atribuindo-se os valores de maior e menor massa de CO<sub>2</sub> emitida. Identificou-se que algumas regiões no Brasil possuem altas concentrações de CO<sub>2</sub> próximas a fontes de serpentinito, o que facilitaria o transporte do CO<sub>2</sub> para a

carbonatação destas rochas, aumentando a probabilidade de tais processos serem economicamente viáveis.

A tabela 5.1 mostra o resultado do cruzamento de informações sobre a localização de algumas fontes emissoras de CO<sub>2</sub> com os locais onde há serpentinito no Brasil. Os nomes das empresas envolvidas no mapeamento foram preservados.

Tabela 5.1 Emissões de CO<sub>2</sub> das regiões onde há incidência de serpentinito pelo cruzamento

<b>Estado</b>	<b>Localização</b>	<b>Fonte emissora</b>	<b>CO<sub>2</sub> kt/ano</b>
DF	Sobradinho	Combustível Fóssil	1226,52
GO	Anápolis	Combustível Fóssil	77,61
MG	Campo Florido	Bagaço de cana-de-açúcar	899,98
MG	Belo Oriente	Licor Negro	2999,59
MG	Monlevade	Combustível Fóssil	1356,99
PR	Araucária	Gás Natural	1187,52
PR	Imbituva	Resíduo de Madeira	344,95
PR	Telêmaco Borba	Licor Negro	3397,04
SC	Otalício Costa	Licor Negro	1012,21
SC	Capivari de Baixo	Carvão Mineral	635,97
RS	Triunfo	Combustível Fóssil	2431,24
RS	Dom Pedrito	Casca de Arroz	1134,51
RS	Canoas	Carvão Mineral	393,85



alcançando 2431,24 kt/ano. Contudo, as regiões que possuem maior potencial de armazenamento são aquelas situadas nos estados de Minas Gerais e do Paraná, devido à alta concentração de fontes emissoras de CO<sub>2</sub> nas proximidades de áreas ricas em serpentinito.

## 5.2. Caracterização do Serpentinito Bruto

### 5.2.1. Caracterização Mineralógica da Rocha

Visando conhecer os componentes do serpentinito bruto, primeiramente foi realizada a caracterização mineralógica. A figura 5.2 mostra os resultados das análises de DRX da amostra, realizada através do método orientado, sob as formas Natural, Glicolada e Calcínada. Esta análise foi conduzida à temperatura de 550 °C.

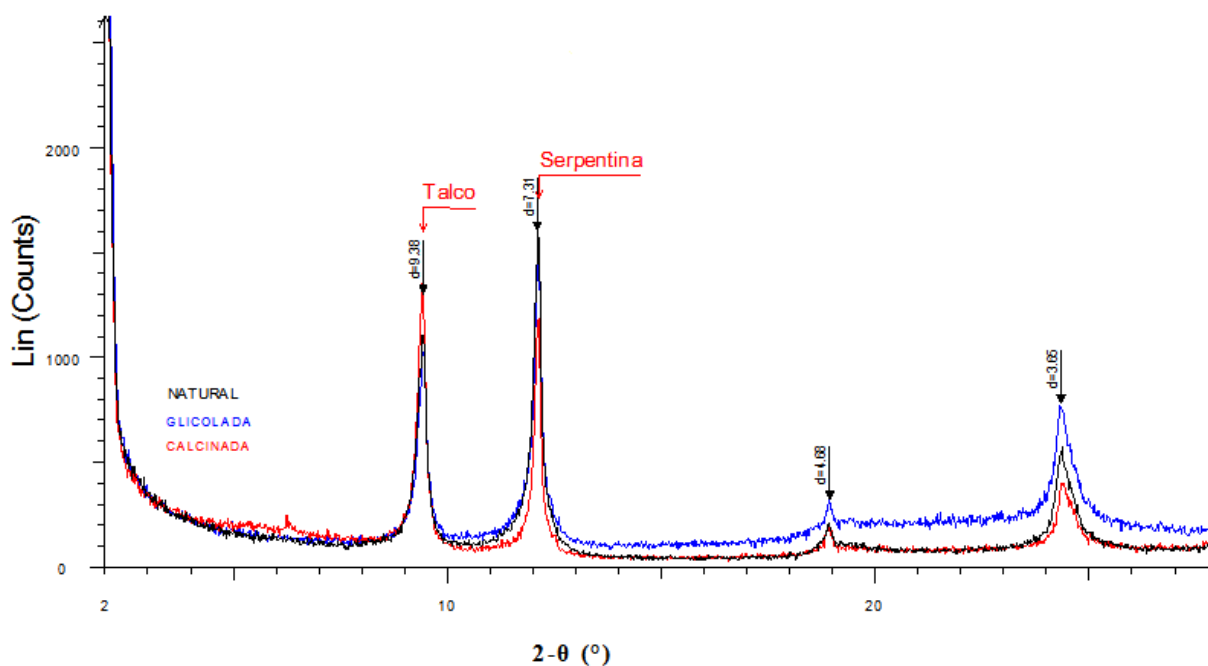


Figura 5.2. Difratograma da amostra via método orientado.

Por meio desta análise, verificou-se a predominância de minerais tais como talco e serpentina na amostra de serpentinito bruto, em consonância com a literatura, que aponta que serpentinito são predominantemente compostas pelo

mineral serpentina (Prigione *et al*, 2009; Teir *et al*, 2007a, 2007b, 2008; Hänchen *et al*, 2007; Bennaceur *et al*, 2004).

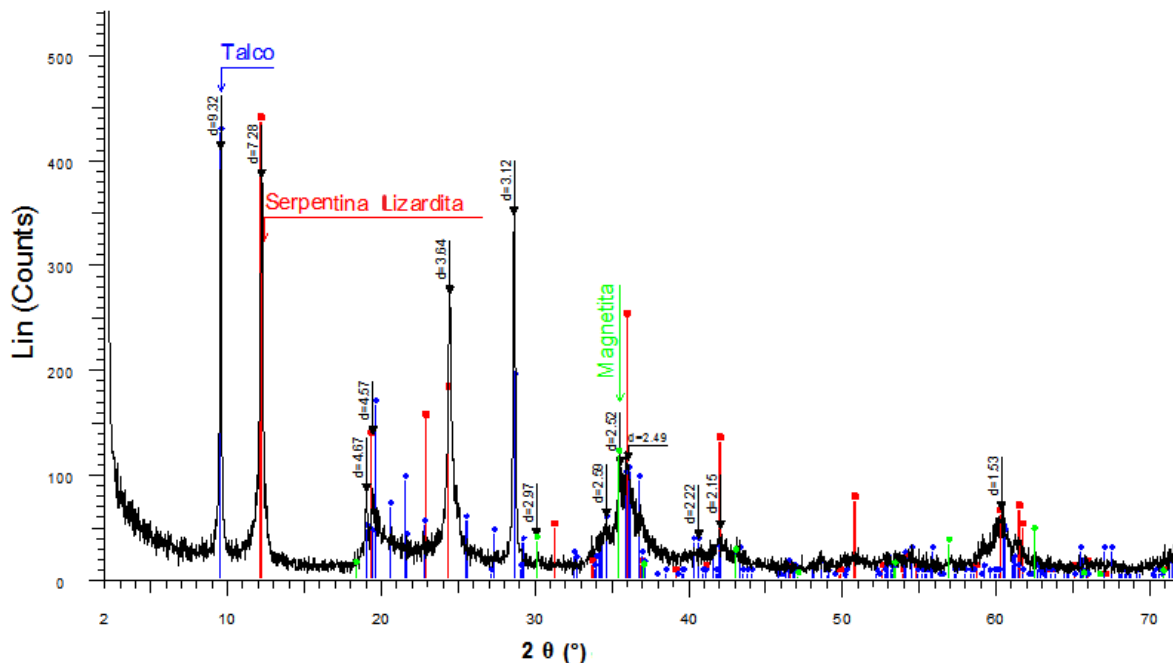


Figura 5.3. Difratoograma da mineralogia total do serpentinito.

Para a análise de mineralogia total, empregou-se o método do pó, ou seja, a amostra de rocha bruta foi pulverizada para a realização do ensaio, por meio da técnica de difração de raios-X. Os resultados indicaram que a rocha possui em sua composição: talco, serpentina (lizardita) e magnetita (figura 5.3). De acordo com a análise semi-quantitativa desta mineralogia, verificou-se uma composição aproximada de 58% de talco, 39% de lizardita e 4% de magnetita. Portanto, os resultados obtidos foram diferentes daqueles reportados na literatura, que indicam a predominância do mineral serpentina, em vez do talco.

### 5.2.2. Caracterização química do serpentinito

A análise da composição elementar do serpentinito bruto foi realizada por ICP-OES, no laboratório ALAC, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.2. Tais resultados evidenciaram uma elevada concentração de magnésio, assim como de ferro.

Tabela 5.2. Resultados da análise de ICP-OES

<b>Determinação dos elementos</b>	<b>Resultados – Em % massa</b>
Cálcio (Ca)	0,204
Ferro (Fe)	11,8
Silício (Si)	24,7
Magnésio (Mg)	22,4
Alumínio (Al)	0,207
Fósforo (P)	0,007

Os resultados indicaram que o serpentinito bruto possui um potencial interessante para a carbonatação mineral, pois 22,4% da rocha é constituída por magnésio. Comparando com o serpentinito estudado por Teir *et al* (2007a), cujo teor de Mg era de 21,8%, verifica-se pouca diferença em relação às rochas encontradas no Brasil (Rio Grande do Sul) em termos de participação do Mg em sua composição. Contudo, em relação às rochas utilizadas por Park *et al.* (2004), originadas da estado norte-americano da Pensilvânia, a diferença é mais substancial, uma vez que naquele caso a participação do Mg era de 27%.

Após ter sido moída, a amostra de serpentinito foi caracterizada por MEV e EDS, por meios dos quais verificou - se, de maneira qualitativa, a existência de magnésio, silício, cálcio, oxigênio e ferro, como pode ser visto na figura 5.4.

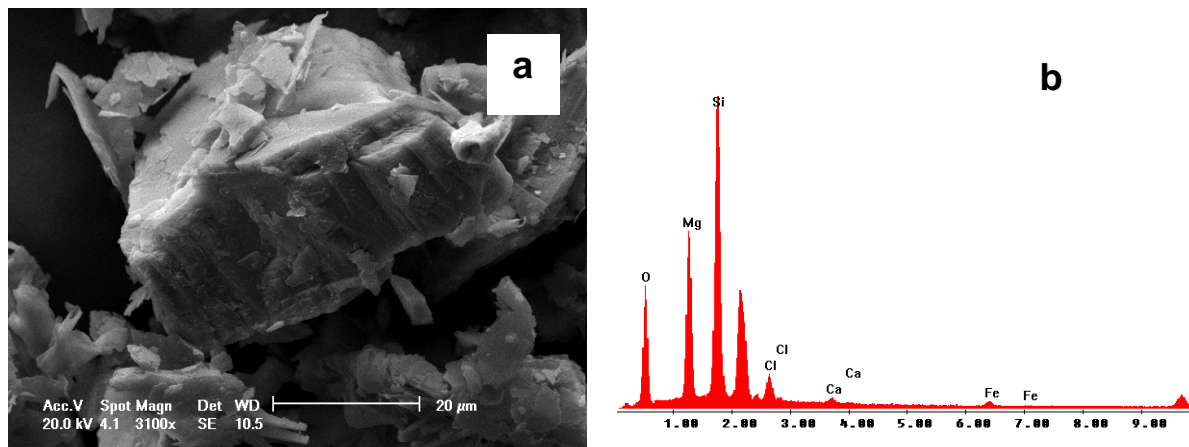


Figura 5.4. Análise do MEV do serpentinito moído (a). O EDS do serpentinito moído (b). Obs: pico não assinalado atribuído ao ouro, metal usado na etapa de preparação da amostra para análise.

A amostra moída passou por um peneirador automático. Visando determinar sua distribuição por tamanho de partícula, e estudar a influência deste sobre o nível de extração de magnésio, foram escolhidas as faixas granulométricas dispostas na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Distribuição granulométrica do serpentinito.

Peneira (mesh)	Tamanho (µm)	Quantidade (%)
30	>600	4,2
60	300-600	15,3
100	150-300	25,7
200	75-150	30,9
Fundo	<75	23,8

Como pode ser visto na tabela 5.3, as faixas granulométricas pequenas corresponderam percentuais elevados da distribuição. A faixa entre 75 e 150  $\mu\text{m}$ , respondeu por 30,9% do total, o que indica que o procedimento de moagem foi satisfatório.

O objetivo desse exercício foi verificar a influência do tamanho da partícula sobre o nível de extração de íons magnésio para posterior reação de carbonatação. Conforme Huijgen *et al.* (2003), quanto menor o tamanho da partícula, mais eficiente é o procedimento de extração (lixiviação) de magnésio das rochas. Teir *et al.* (2007a) também verificaram que a faixa granulométrica entre 74 $\mu\text{m}$  - 125  $\mu\text{m}$  foi a que proporcionou o maior percentual de extração de Cálcio e Magnésio.

As faixas granulométricas escolhidas para o presente estudo foram: entre 75 e 150  $\mu\text{m}$ , entre 150 e 300  $\mu\text{m}$  e entre 300 e 600  $\mu\text{m}$ . Para o estudo da influência do tamanho de partícula na extração de magnésio utilizou-se a solução de HCl 1M. Para todas as faixas granulométricas, os experimentos foram realizadas em triplicata. Os resultados podem ser vistos na figura 5.5.

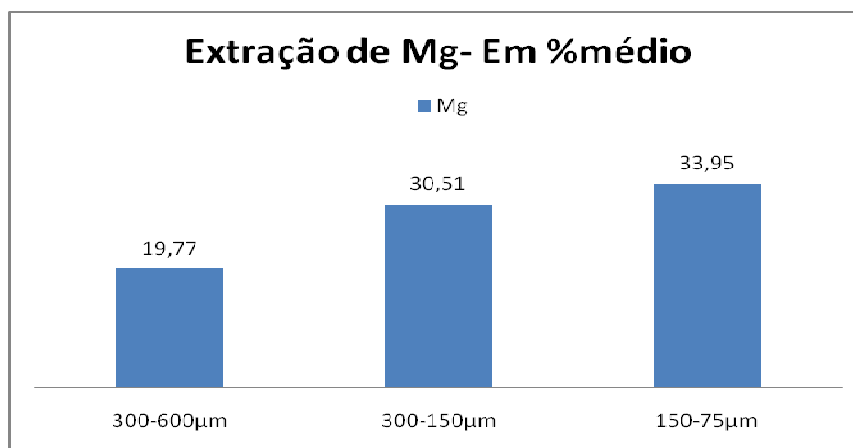


Figura 5.5. Extração de Mg do serpentinito com HCl 1M.

Os resultados de ICP-OES dispostos na figura 5.5, corroboram a hipótese de que há uma tendência de maior extração de magnésio quanto menor o tamanho de partícula nas condições reacionais escolhidas.



Para os experimentos seguintes, escolheu-se trabalhar com faixa granulométrica de 75-150  $\mu\text{m}$ , em decorrência de seu maior percentual de extração de magnésio.

### **5.3. Soluções de extração de Magnésio**

Fixada a faixa granulométrica de 75-150  $\mu\text{m}$ , outras soluções ácidas, além do HCl, foram testadas a título de identificar qual delas seria mais eficiente na extração de magnésio do serpentinito, mantendo-se sempre a concentração da solução a 1M. Foram utilizadas no estudo, solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), assim como uma mistura contendo solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido clorídrico (HCl) na proporção 1:3. Fixaram-se a temperatura da extração em 70°C, o tempo de contato em 2h e a proporção sólido/ líquido em 1g de rocha/50 mL de solução, para verificar qual a solução seria mais eficiente em extrair o magnésio em condições de concentração mais brandas.

As quantificações de Mg das extrações com ácido nítrico e com a mistura de ácidos foram feitas através da técnica AA. Conforme a figura 5.6., os níveis de extração foram relativamente baixas, com as duas soluções apresentando pouca diferença entre si em termos de eficiência. Os resultados foram substancialmente piores do que aqueles obtidos com a solução de HCl, que para a mesma faixa granulométrica, propiciou um nível de extração de 33,95%, como pode ser visto na figura 5.6.

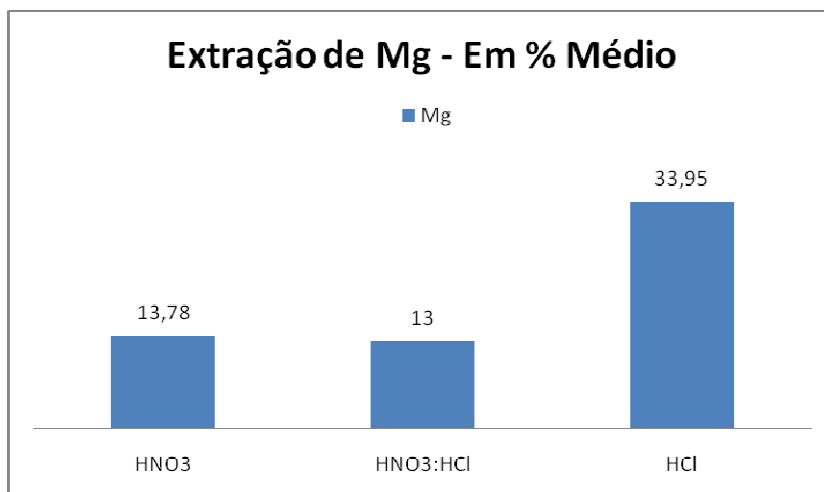


Figura 5.6. Extração de magnésio do serpentinito com soluções de 1M.

A partir dos resultados destes experimentos, escolheu-se a solução de HCl para os experimentos seguintes, devido ao seu bom desempenho na extração de magnésio do serpentinito em condições brandas de concentração. Todavia, para melhorar o desempenho na extração de magnésio, aumentou-se a concentração da solução de HCl para 4M, mantendo-se inalterados os demais parâmetros. Teir *et al.* (2007b) relatam ter conseguido um nível de extração de 93% de magnésio do serpentinito utilizando uma solução de 4M de HCl, num tempo reacional de 2h à temperatura de 70°C.

Com o aumento da concentração para 4M, foi possível obter um resultado consideravelmente melhor, com nível de extração de 79,38% à temperatura de 70°C e tempo de contato de 2h. Com a melhoria dos resultados de extração, deu-se prosseguimento para a etapa de carbonatação.

## 5.4. Carbonatação do serpentinito

### 5.4.1. A Influência do pH

Nas reações de extração utilizou-se solução ácida de HCl 4M. O pH foi monitorado, mantendo-o igual a 1 durante toda a reação. Utilizando a mesma

solução, Teir *et al.* (2007c) relatam um nível de extração de magnésio da ordem de 93%. Contudo, durante a reação de extração de magnésio, se extraem outros metais presentes nas rochas. Por isso, para que não ocorra interferência na etapa de carbonatação, o pH deve ser elevado, de modo a eliminar estes interferentes (Teir *et al.*, 2007b; Park *et al.*, 2004). Utilizou-se, então, soluções alcalinas, para ocorrer o aumento do pH. Na literatura, a importância do pH das reações é ressaltada, uma vez que as reações de carbonatação necessitam de pH mais altos (entre 9 e 11) para que ocorra carbonatação com eficiência (Teir *et al.*, 2008, 2007a, 2007b; Druckermiller *et al.*, 2006).

Antes do uso de soluções alcalinas para a eliminação de interferentes, retirou-se o solvente da reação (água+HCl) em evaporador rotatório (conforme Teir *et al.*, 2007b) por 45 min, até completa secagem. Após a secagem, adicionou-se 100mL de água deionizada, o que conduziu a um aumento do pH de 1 para 3. Em seguida, testaram-se três soluções alcalinas (NaOH, LiOH, KOH), com vistas a aumentar ainda mais o pH. Buscou-se, com isso, verificar a influência dessas soluções tanto no que se refere à manutenção do pH alcalino durante o processo de carbonatação, como sua contribuição para a aceleração da carbonatação.

Para todas as reações, realizou-se o ajuste de pH com solução alcalina em duas etapas. Na primeira etapa, ajustou-se o pH para 8 adicionando a solução gota a gota. Após este primeiro ajuste, ocorreu a precipitação dos possíveis interferentes. Em seguida, filtrou-se a solução. No filtrado, foi realizado um segundo ajuste do pH, com a adição de mais solução alcalina até se alcançar o pH 11. Após estes ajustes, foram então iniciados os processos de carbonatação.

#### **5.4.2. Carbonatação**

As reações de carbonatação foram realizadas no tempo de 1h. Observou-se que logo ao adicionar o CO<sub>2</sub> houve uma queda de pH bastante brusca (pH 5) para as reações que foram ajustadas com a solução de NaOH. Para as carbonatações ajustadas com as outras soluções alcalinas também foi verificado uma queda de pH, (pH 6) porém estas quedas ocorreram proximamente ao fim do período de 1h de

reação. Após o término de cada reação, o respectivo pH foi verificado e novamente ajustado, com a adição de mais solução alcalina. O pH elevou-se para 11, quando se observou a formação de precipitado.

Após a carbonatação utilizando a solução alcalina de NaOH, o precipitado foi analisado por MEV. A microscopia eletrônica está apresentada na figura 5.7, juntamente com o seu EDS.

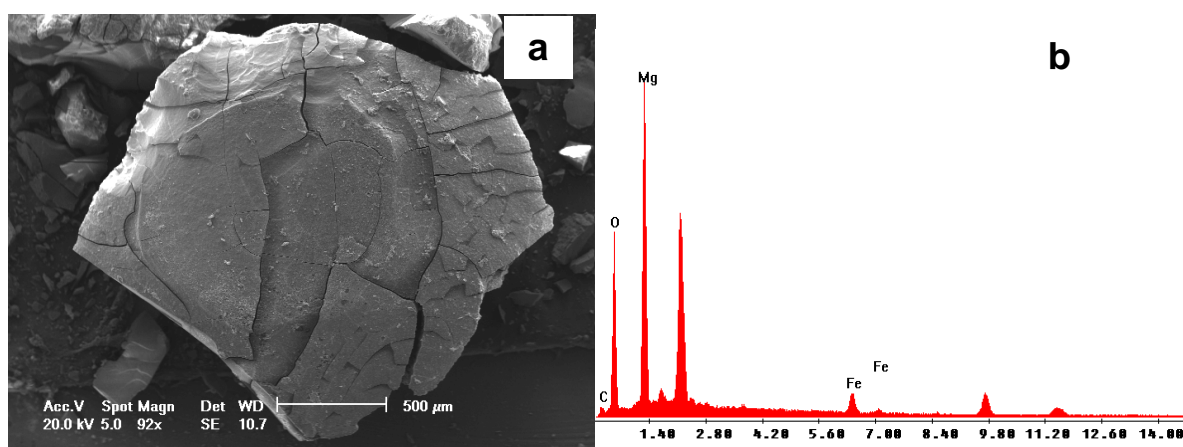


Figura 5.7. Microscopia eletrônica do precipitado utilizando NaOH como solução alcalina (a) e EDS do precipitado utilizando NaOH (b).

Na imagem do EDS, há um pico sem identificação. Trata-se do ouro (Au), metal utilizado para a etapa de metalização da amostra. Há também no EDS traços de ferro, o que se deve, possivelmente, ao fato de não ter sido totalmente retirado no primeiro ajuste, precipitando-se assim juntamente com o magnésio.

Nas reações nas quais se utilizou KOH como solução de ajuste de pH, os precipitados podem ser observados na figura 5.8.

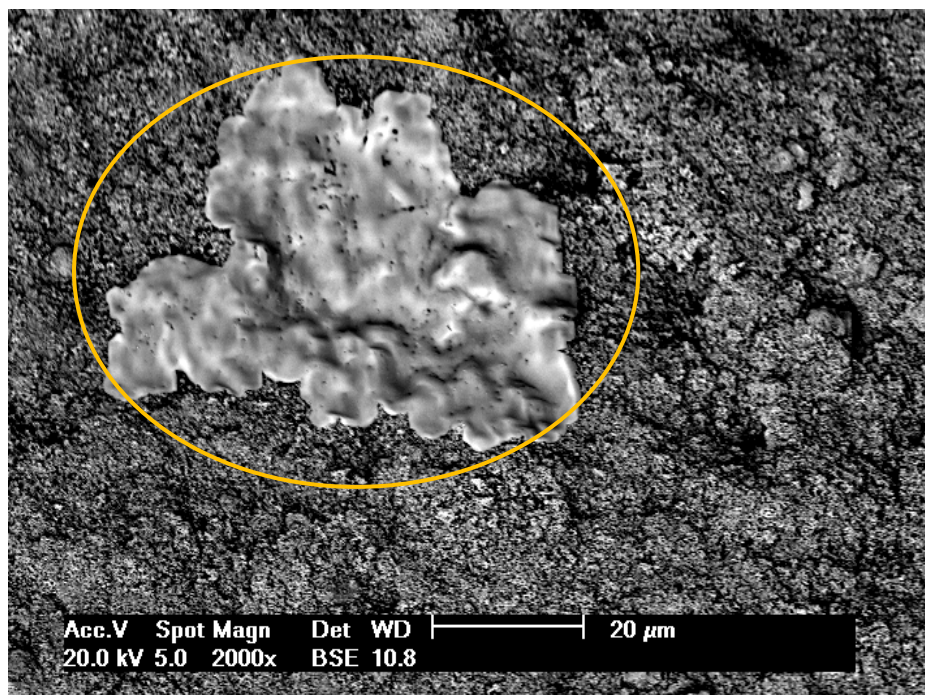


Figura 5.8. MEV do precipitado da carbonatação utilizando KOH.

A região destacada na microscopia da figura 5.8 trata-se, possivelmente, de um sal KCl, originado durante a reação, pois após a extração o solvente ( $H_2O + HCl$ ) é retirado e provavelmente o cloreto da formação do sal de KCl deve ser proveniente das impurezas que não foram retiradas totalmente nesta etapa. A confirmação de se tratar de KCl pode ser conferida na figura 5.9.

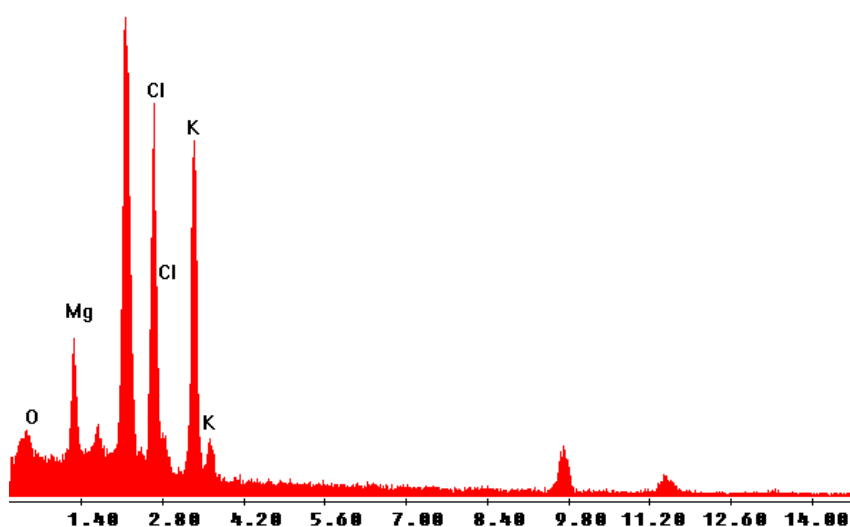


Figura 5.9. EDS da microscopia do destaque da figura 5.8.

Também pode se observar no EDS da figura 5.9 que não há presença de carbono, enquanto nas outras micrografias identificou-se a presença deste elemento na análise. Há também a presença de magnésio e traços de oxigênio na região onde foi analisada. Na figura 5.10 pode-se observar a predominância de elementos magnésio e oxigênio, com traços de potássio.

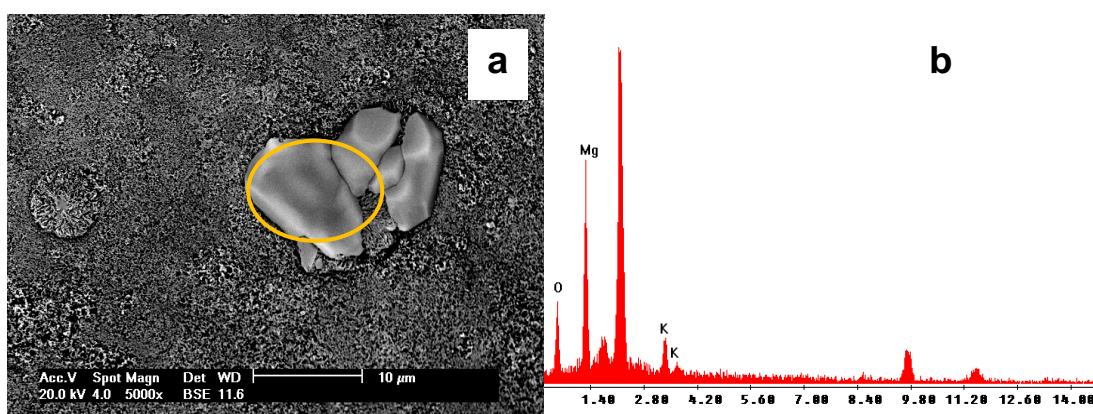


Figura 5.10. MEV do precipitado da carbonatação (a) e EDS do destaque do MEV (b).

A análise do EDS sugere que o destaque da microscopia trata-se de óxido de magnésio. Também não se verificou a presença de carbono no EDS. Possivelmente o tempo em contato com o  $\text{CO}_2$  não foi suficiente para haver melhor interação.

No caso da carbonatação utilizando o  $\text{LiOH}$  para o ajuste de pH, verificou-se a manutenção por mais tempo do pH 11. Tal solução mostrou-se, portanto, melhor que o  $\text{NaOH}$ , uma vez que no caso da última, o pH reduziu-se para 5 logo no início da reação. As microscopias do precipitado de carbonatação que utilizou  $\text{LiOH}$  podem ser conferidas na figura 5.11 e 5.12, juntamente com o seu EDS.

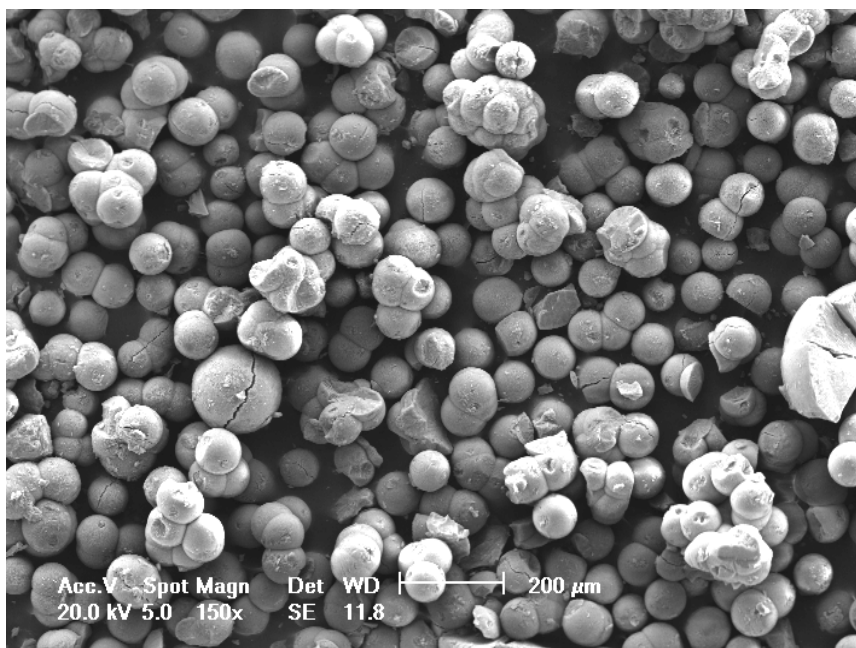


Figura 5.11. Microscopia eletrônica dos precipitados da carbonatação

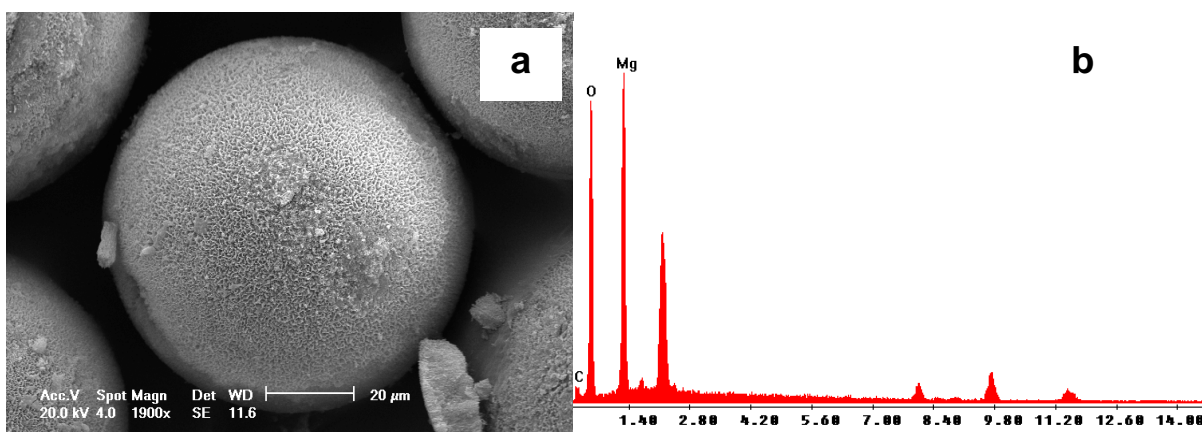


Figura 5.12. Imagem de MEV, ampliação da microscopia da figura 5.11 (a). EDS da micrografia ao lado (b).

A morfologia deste precipitado é visivelmente diferente daquelas dos precipitados que utilizaram a solução alcalina de NaOH. Verificaram-se picos acentuados de magnésio e de oxigênio, observando-se, também, a presença de carbono. Possivelmente trata-se de um carbonato de magnésio. O pico não identificado na figura 5.13 refere-se ao Au da metalização.

Para a confirmação dos carbonatos, foram realizadas ampliações das micrografias dos produtos das reações com LiOH (figuras 5.13 e 5.14). Pode-se observar a semelhança entre a morfologia dos produtos resultantes dos experimentos deste trabalho com os produtos obtidos por Teir *et al.* (2008, pg.2, fig. 2; 2007c, pg.6, fig. 5). Entretanto, nos trabalhos de Teir *et al.* (2008, 2007c), nos quais o produto obtido foi o carbonato de magnésio (mais precisamente a hidromagnesita), as reações foram feitas utilizando-se HNO<sub>3</sub> como solução ácida e NaOH como solução para ajuste de pH para a etapa de carbonatação. Teir *et al.* (2007c) relatam ter utilizado um reator de vidro pra realizar a carbonatação, com tempo reacional de 30min.

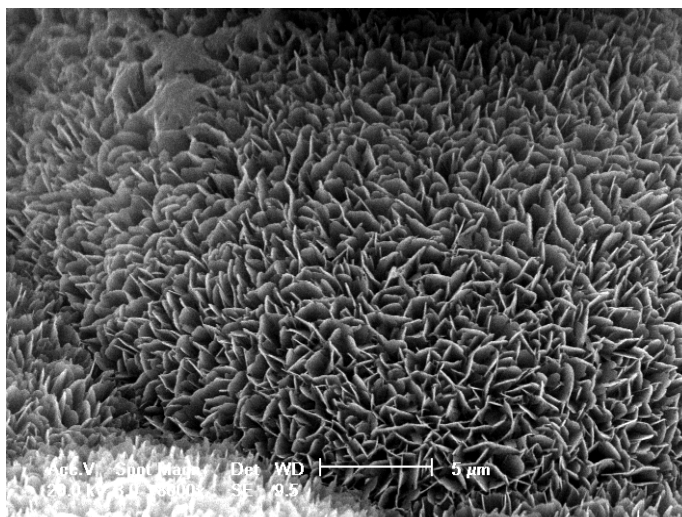


Figura 5.13. Imagem de MEV, ampliação do precipitado da carbonatação utilizando LiOH

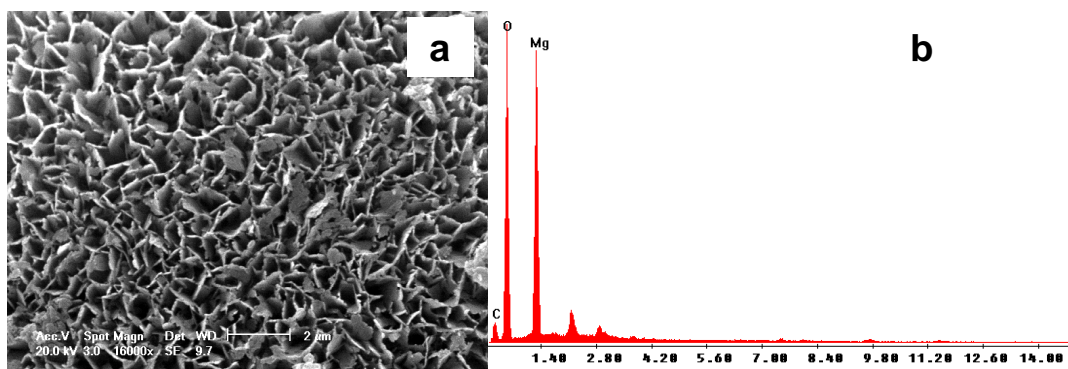


Figura 5.14. Imagem de MEV, ampliação do precipitado da carbonatação utilizando LiOH (a) e EDS da ampliação do precipitado de carbonatação utilizando LiOH (b).



Devido à morfologia do precipitado e aos resultados das análises por EDS, acredita-se ter-se obtido carbonato de magnésio nas reações nas quais se utilizou LiOH como solução de ajuste de pH. Assim como em Teir *et al.* (2008,2007c) o precipitado possui cristais esféricos e estrutura lamelar.

Entre as três soluções testadas para o ajuste de pH, a que se mostrou mais adequada foi o LiOH, devido à sua capacidade de manter o pH em torno de 11 por mais tempo.

## 6. CONCLUSÕES

Diversos processos que empregam rochas e minerais como veículos para o armazenamento de carbono vêm sendo investigados pela comunidade científica. Contudo, o grande desafio é encontrar processos que sejam viáveis tanto do ponto de vista energético como no que diz respeito à viabilidade econômica.

Este trabalho investigou a viabilidade de se utilizar o serpentinito como alternativa para o armazenamento de carbono.

Primeiramente, buscou-se verificar a viabilidade, sob o aspecto de custos de transporte, do uso do serpentinito para tal fim. Para isso, efetuou-se o cruzamento de informações a respeito de regiões onde ocorre a presença de estas rochas com dados relativos a áreas com alta concentração de emissão de CO<sub>2</sub>. No caso do Brasil, as regiões que possuem maior potencial de armazenamento, devido à alta concentração de fontes emissoras de CO<sub>2</sub> nas proximidades de áreas ricas em serpentinito são os estados de Minas Gerais e do Paraná. O Rio Grande do Sul, estado do qual as rochas utilizadas neste trabalho são provenientes, também possui um bom potencial, uma vez que há elevada emissão de CO<sub>2</sub> em regiões próximas aos afloramentos desta rocha.

A segunda etapa do trabalho consistiu na análise da viabilidade técnica da utilização do serpentinito para o armazenamento de carbono. Efetuou-se a caracterização da amostra de serpentinito, por meio da análise de DR-X, verificando-se a predominância de minerais tais como talco e serpentina, além de traços de magnetita. Tais resultados ficaram em conformidade com a literatura, que aponta que os serpentinitos são compostos pelo mineral serpentina. Os resultados por ICP-OES indicaram que o serpentinito possui

em sua composição 22,4% de magnésio, sendo um percentual interessante para o processo de carbonatação mineral.

De acordo com o estudo sobre a influência do tamanho de partícula, a faixas granulométricas pequenas corresponderam percentuais mais elevados de extração de magnésio, sendo a faixa granulométrica mais eficaz a de 75-150  $\mu\text{m}$ , por este motivo a escolhida para realização dos demais experimentos.

O estudo realizado com as soluções ácidas em concentração de 1M (HCl,  $\text{HNO}_3$  e a mistura de  $\text{HNO}_3$ : HCl (1:3)) indicou que aquela que proporcionou o maior nível de extração de magnésio (33,95%) foi o HCl. O aumento da concentração da solução de HCl para 4M resultou num maior nível de extração, 79,38%, o que levou ao uso dessa concentração nos demais experimentos.

Na análise da influência do pH na etapa de carbonatação, verificou-se que as soluções alcalinas que se mantiveram por mais tempo com o pH próximo a 11 foram as soluções de KOH e LiOH. As reações realizadas com o NaOH tiveram seu pH reduzido bruscamente tão logo o  $\text{CO}_2$  foi adicionado.

As análises por MEV do precipitado das carbonatações indicaram a presença de carbonato de magnésio, no caso das reações ajustadas com LiOH. A morfologia esférica e lamelar semelhante à relatada na literatura, assim como os resultados das micrografias sugerem tratar-se de hidromagnesita.

Em suma, este trabalho apresentou uma proposta de carbonatação de serpentinito, na qual a utilização de LiOH revelou-se eficaz, pois proporcionou a obtenção de carbonato de magnésio, mais precisamente de hidromagnesita. Esta solução de ajuste de pH mostrou-se mais adequada do que as demais testadas pois é capaz de manter, por mais tempo, o pH em nível ideal para a precipitação de carbonatos.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Possíveis extensões do presente trabalho poderiam envolver a busca da otimização dos ensaios com LiOH, assim como o emprego de outros métodos, como análise termogravimétrica (TGA) e Difração de raios-X (DRX), na análise do material produzido, a fim de se confirmar se o precipitado obtido trata-se precisamente de hidromagnesita. Também se pode investigar se existe influência, na precipitação dos carbonatos, dos cátions das bases utilizadas, uma vez que há diferença na mobilidade dos cátions hidratados.

Outra linha de ampliação deste estudo seria investigar, de forma mais detalhada, a viabilidade econômica do uso da carbonatação do serpentinito como agente para o armazenamento de carbono, com a busca de dados mais precisos quanto aos custos de transporte do CO<sub>2</sub> até as fontes desta rocha, assim como o potencial de exploração comercial dos subprodutos do processo.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2ª Edição. Brasília: ANEEL. 2005. 243p. Disponível em: <http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/index.html> e <http://sigel.aneel.gov.br/brasil/viewer.htm> . Acesso em: 11 de agosto de 2008.

ALEXANDER, S. R. and Winnick, J. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 24, p. 1092-1101, 1994.

ANDRADE, T. A.; Lobão, W. J. A.; Elasticidade Renda e Preço da Demanda Residencial de Energia no Brasil. Brasília: **IPEA Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, Texto para Discussão nº489, 1998.

AVZARADEL, P. C. S. Mercado de Carbono, Tecnologias, MDL e Desenvolvimento Sustentável. In: Sanquetta, C. R.; Ziliotto, M. A. B.; Corte, A. P. D. **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, p. 68-79, 2006.

BACHU, S.; Adams, Jennifer 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 Management**; v.44, p. 3151-3175, 2003.

BACIOCCHI, R.; Polenttini, A.; Pomi, R.; Prigiobbe, V.; Steinfield, A. CO<sub>2</sub> Sequestration by Direct Gas-Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues. **Energy & Fuels**, v. 20, pp. 1933-1940, 2006.

BAUER, Carl. O. Overview-Mineral Carbonation. In: **Mineral Carbonation Workshop of National Energy Technology Laboratory (NETL): 2001.**

Disponível em:  
<http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/minecarb/Bauer.pdf>.

BEECY, D. J., and Kuuskraa, V. A. Status os Geologic Carbon Sequestration Research and Tecnology. **Environmental Geosciences**, v.8, p.152-159, 2001.

BENNACEUR, K.; Gupta, N.; Monea, M.; Ramakrishnan, T.S.; Randen, T.; Sakurai, S.; Whittaker, S. CO<sub>2</sub> Capture and Storage—A Solution Within. **Oilfield Review**, outono de 2004, volume 16, número 3. Disponível em:  
<[www.slb.com/content/services/resources/oilfieldreview/index.asp](http://www.slb.com/content/services/resources/oilfieldreview/index.asp)>.

BREWER, P.G.; Peltzer, E.T.; Friederich, G.; Aya, I.; Yamane, K. Experiments on the Ocean Sequestration of Fossil Fuel CO<sub>2</sub>: pH Measurements and Hydrate Formation. **Marine Chemistry**, v. 72, p.83-93, 2000.

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- PUCRS), Porto Alegre, 2006-2010.

CAMPOS, L. E. G., **Talco e Pirofilita**. Banco Mineral Brasileiro, 2001.

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>>.

COMPANHIA DE PESQUISA EM RECURSOS MINERAIS (CPRM), 2005.

DAVIDSON, J., Freud, P. and Smith, A. **Putting Carbon back into the ground**. IEA Greenhouse Gás R & D Programme Report, p. 32, 2001.

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.

FAGERLUND J. Teir S. Nduagu E. Zevenhoven R., Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurized gas/solid process. **Energy Procedia**, p 4907- 4914, 2009

FERRAZ, S. E. T.; Ambrizzi, T. Mudanças Climáticas Globais e Regionais: Estudo de Caso no Sul e Sudeste do Brasil. In: In: Sanquetta, C. R; Ziliotto, M. A. B.; Corte, A. P. D. **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, p.168-179, 2006.

FURTADO, M. A. T.; Economia Mineral Chinesa e sua Influência no Comércio Brasil-China. Relatório Final de Pesquisa. MME Ministério de Minas e Energia, 2009. Disponível em: [http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/programas\\_projetos/Projetos-Economia\\_Mineral\\_da\\_China.pdf](http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/programas_projetos/Projetos-Economia_Mineral_da_China.pdf) . Acesso em: 8 de fevereiro de 2011.

HÄNCHEN, Marcus. Tese de Doutorado: **CO<sub>2</sub> Storage by aqueous mineral carbonation: olivine dissolution and precipitation of Mg-carbonates**.ETH Zurich, 2007.

HOLLOWAY, S.An overview of the underground disposal of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, 38(Suppl):p. 193-198,1997.

HUET, B.; Fuller, R.C.; Prévost, J.H. Development of a Coupled Geochemical Transport Code to Simulate Cement Degradation in CO<sub>2</sub> Saturated Brine. In: **8 th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT8)**: 2006, Trodheim, Norway. Proceedings....., 2006.

HUIJGEN, W.J.J.; Comans, R.N.J.; **Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review.** ECN-Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment, pp.17, 2003.

IIZUKA, A.; Fuji, M.; Yanagisawa, Y. Development of the New CO<sub>2</sub> Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 7880-7887, 2004.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Greenhouse Gas R&D Programme.** Ocean Storage of CO<sub>2</sub>.; United Kingdom, p. 29, 2002.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). (2006). Disponível em: <http://www.iea.org/> . Acesso em julho de 2007.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Greenhouse Gas R&D Programme.**United Kingdom, 2008. Disponível <http://www.ieagreen.org.uk/>.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.** Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 2005.

INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC).**Climate Change 2007: The Physical Basis.** Contribution of the working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Painel on Climate Change.

JEPMA, Catrinus J.; Munasinghe, Mohani. **Climate Change Policy: Facts, Issues and Analysis.** New York: Cambridge University Press, 1998. 331 p. Disponível em <http://books.google.com.br/books?id=fpnTjbR96H4C&printsec=frontcover&dq=Climate+Change+Policy&client=firefox-a#PPP1,M1>. Acesso em 14/05/2008.



JOLLEY, Ainsley. Advanced Technologies Applicable to Fossil Fuels: Cross-cutting Technologies and Carbon Capture/Storage. Climate Change Working Paper n° 8, **Climate Change Project Working Paper Series**, 2006.

KAKIZAWA, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. A new CO<sub>2</sub> disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. **Energy**, v. 26, pp. 341–354, 2001.

KASZUBA, John P.; Janecky, David R.; Snow, Marjorie G. Carbon dioxide reaction processes 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: Sanquetta, C. R.; Ziliotto, M. A. B.; Corte, A. P. D. **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba: UFPR – Instituto Ecoplan, p.280-293, 2006.

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

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Thaulow, N. Degradation of well Cement by CO<sub>2</sub> under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. V. 41, p. 4787-4792, 2007.

LACKNER, K.S.; Butt, D.P.; Wendt, C.H.; Ziock, H.J. **Mineral carbonates as Carbon Dioxide Sinks**, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, 1998.

LACKNER, K. S. A guide to CO<sub>2</sub> sequestration. **Science**, v. 300, pp. 1677-1678, 2003.

LI, Z.; Dong, M.; Li, S. e Huang, S. CO<sub>2</sub> sequestration in depleted oil and gas reservoirs-caprock characterization and storage capacity. **Energy Convers Manage**. v.47, p. 1372-1382, 2006.

LÓPEZ, A.; Starobinsky, G.El Panorama Regional. In: Lopez, A.; Arza, V.; Laplane, M.; Sarti, F.; Bittencourt, G.; Domingo, R.; Reig, N.; La Industria de Biocombustibles en el Mercosur, 2009. Disponível em: <http://www.redmercosur.org/la-insdustria-de-biocombustibles-en-el-mercosur/publicacion/76/es/> . Acesso em: 9 de fevereiro de 2011.

MATTER, J. M., Broecker, M.S., Gislason, S.R., Oelker, E.H., Stefánsson, A., Wolff-Boenisch, D., Gunnlaugsson, E., Alexelsson, G., Björnsson, G. Permanent Carbon Dioxide Storage into BAsalt: The Carbofix Pilot Project, Iceland. **Energy Procedia**. 2009.

METZ, B.; O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, and L. Meyer (eds). In: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, New York, 2005.

MURCE, T. *et al.* Tendências, Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico em Seqüestro de Carbono na PETROBRAS. In: **II Seminário Brasileiro sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: Maceió, 2008.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). Technological Options to Address Global Climate Change. In: **First National Conference on Carbon Sequestration**: Washington DC, 2001.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). **Carbon Sequestration:CO<sub>2</sub>Storage**.Disponívelem:<[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.

NEWALL, P., Clarke, S., Haywood, H., Scholes, H., Clarke, N., King, P., et al. **CO<sub>2</sub> Storage as carbonate minerals**. IEA Greenhouse Gas R&D Programme, report number PH3/17. 2000.

NOAA, 2011. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> . Acesso em 8 de fevereiro de 2011.

NORDBOTTEN, J.; Celia, M. e Bachu, S. Injection and Storage of CO<sub>2</sub> in Deep Saline Aquifers: Analytical Solution for CO<sub>2</sub> Plume Evolution During Injection. **Transport Porous Media**, v. 53 (3), p. 339-360, 2005.

O'CONNOR, W.K.; Dahlin, D.C; Turner, P.C; Walters, R.P. Carbon Dioxide Sequestration by Ex-Situ Mineral Carbonation. In: **2nd Dixy Lee Ray Memorial Symposium: Utilization of Fossil Fuel-Generated Carbon Dioxide in Agriculture and Industry**: 1999, Washington, D.C. Proceedings... Washington, D.C., 1999.

OELKERS H.E; Schott, J; Geochemical Aspect of CO<sub>2</sub> Sequestering. **Chemical Geology**, v.217, n°3-4, p. 183-186, 2005.

PACALA, Stephen; Socolow, Robert. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. **Science**, v. 305, p. 968-971, 2004.

PARK, Ah-Hyung Alissa.; Fan, Liang-Shih. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**. V.59, p. 5241-5247,2004.

PIRI, M., Prévost, J. H.; Fuller, R. C. Carbon Dioxide Sequestration in Saline Aquifers: Evaporation, Precipitation and Compressibility Effects. In: **4 Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/ NETL**: 2005, Alexandria, VA Proceeding. 2005.

PRIGIOBBE V., Hänchen M., Werner M., Bachiocchi R., Mazzotti M. Mineral carbonation process for CO<sub>2</sub> sequestration. **Energy Procedia**, p 4885 – 4890, 2009.

ROH, Y.; Moon, J.; Song, Y.; Moon, H. Biomineralization Processes Using Fly Ash for Carbon Sequestration. *J. Miner. Soc. Korea*, v.16 (2), 171-180, 2003.

SCHMIDT, C. A. J.; Lima, M. A. M. A Demanda por Energia Elétrica no Brasil RBE, v.58 (1), p. 67-98, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/rbe/v58n1/a04v58n1.pdf>. Acesso em 5 de fevereiro de 2011.

SIMANDL, Georg J.; Voormeij, Danae. A. Geological, Ocean and Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration Options: A Technical Review. **Geoscience Canada**, p. 265-277, 2004.

SHI, J. Q.; Durucan, S. CO<sub>2</sub> Storage in Deep Unminable Coal Seams. **Oil and Gas Science and Technology**. V. 60, p. 547-558, 2005.

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

SOONG, Y.; Goodman, A. L.; Jones, J. R.; Baltrus, J. R., Experimental and Simulation Studies on Mineral trapping of CO<sub>2</sub> with Brine. **Energy Convers Manage**. v.45, p. 1845-1859, 2004.

STOLAROFF, J. K.; Lowry G. V.; Keith, D. W. Using CaO and MgO rich Industrial Waste Stream for Carbon Sequestration. **Energy Conversion and Management**, v. 46, p. 687-669, 2005.

SUN, Y.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Zhou, L. CO<sub>2</sub> Sorption in activated in the presence of water. **Chemical Physics Letters**, v. 437, p. 14-16, 2007.

TEIR, S.; Eloneva, S.; Zevenhoven, R.; Production precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. **Energy Conversion & Management**. V.46, p. 2954-2979, 2005.

TEIR, S. **Reduction of CO<sub>2</sub> Emission by Producing Calcium Carbonates from Calcium Silicates and Steelmaking Slags**. Licentiate Thesis. Department of Mechanical Engineering, Helsinki University of Technology, Finlandia.Espoo.p. 64, 2006a.

TEIR, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C-J.; Zevenhoven, R. Stability of Calcium Carbonate and Magnesium Carbonate in Rainwater and Nitric Acid Solutions. **Energy Conversion and Management**, v.47, p. 3059-3068, 2006b.

TEIR, Sebastian; Revitzer, Hannu; Eloneva, Sanni; Fogelholm, Carl-Johan; Zevenhoven, Ron. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, V.83, p. 36-46, 2007a.

TEIR, Sebastian; Revitzer, Hannu; Eloneva, Sanni; Fogelholm, Carl-Johan; Zevenhoven, Ron. Fixation of CO<sub>2</sub> dissolution of serpentinite and precipitation of magnesium carbonates. In: **Proceedings of ECOS 2007**. Padova, Italy. 25-28 june. V. II, p 1333-1340, 2007b.

TEIR, Sebastian; Eloneva, Sanni; Fogelholm, Carl-Johan; Zevenhoven, Ron. Carbonation of minerals and industrial by –products for CO<sub>2</sub> Sequestration. In: **IGEC The 3<sup>rd</sup> International Green Energy Conference**, Paper ID-129. Västerås, Sweden. 2007c.

TEIR, Sebastian.; ELOVENA, Sanni.; FOGELHOLM Carl-Joh.; ZEVENHOVEN, Ron. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, 2008

UIBU, M. Dissertação de Doutorado: **Abatement of CO<sub>2</sub> Emissions in Estonian Oil Shale-Based Power Production**. Tallinn University of Technology. 2008.

VOORMEIJ A. Danae; Simandl J George. **Geological and Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration Options: A technical Review**. Geological Fieldwork, paper 2003.

YOGO, K.; Teng, Y.; Yamshima, T.; Yamade, K.; Development of a new CO<sub>2</sub> fixation/utilization process (1): Recovery of calcium from steelmaking slag and chemical fixation carbon dioxide by caronation reaction. **7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**, 5-9. Vancouver,BC, Canadá. September 2004.

WANG, C.; Jia, L.; Tan, Y; Anthony, E. J. Carbonation of the fly ash in Oxy-Fuels CBF Combustion. **Fuel**, v.87, p. 1108-1114, 2008.

WILDENBORG, T; Lokhorst, Introduction on CO<sub>2</sub> Geological Storage. Classification of Storage Options. **Oil and Gas Science and Technology**. v.60, p.513-515, 2005.

ZEVENHOVEN, R.; Eloneva S.; Teir, S. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. **Catalys Today**, v. 115, 73-79, 2006.

ZEVENHOVEN, R.; Eloneva S.; Teir, S. Heat optimisation of staged gás-solid mineral carbonation process for long-term CO<sub>2</sub> storage. **Energy**, v.33, p. 362-370, 2008.