

CARBONATAÇÃO DO BASALTO E SEU POTENCIAL USO NO ARMAZENAMENTO DE CO₂

Patricia Carneiro ¹
Jeane Dullius ²
Rosane Ligabue ³
Claudia Machado ⁴
João Marcelo Ketzer ⁵
Sandra Einloft ⁶

Resumo

Os níveis crescentes de CO₂ na atmosfera são apontados como um dos principais responsáveis pelo aumento do efeito estufa. Há várias opções para a redução destes níveis sendo a Captura e Armazenamento de Carbono (CAC) apontada como uma forma eficaz de diminuir a concentração deste gás. Neste trabalho apresentam-se a carbonatação indireta de basalto, bem como, um estudo da abundância e ocorrência desse mineral e sua proximidade com fontes emissoras de CO₂. Após a análise do mapa construído do cruzamento de regiões brasileiras com alta emissão e regiões onde se encontram basalto, conclui-se que as regiões Sul e Sudeste possuem um grande potencial para armazenamento geológico por possuir fontes emissoras muito próximas à área de basalto. A reação de carbonatação mostra-se eficiente, evidenciada após as análises por Absorção atômica, apresentando uma alta taxa de conversão dos íons lixiviados em carbonatos. As análises pelas técnicas MEV e EDS indicam a formação de precipitados de calcita ferrosa ressaltando a eficiência da carbonatação indireta.

Palavras-chave: Carbonatação; Basalto; Carbono; Armazenamento.

BASALT CARBONATION AND ITS POTENTIAL USE IN CO₂ STORAGE

Abstract

The increasing levels of CO₂ in the atmosphere are indicated as a major contributor to the enhanced greenhouse effect. There are several options to reduce these levels and the Carbon Capture and Storage (CCS) is identified as an effective way to decrease the concentration of this gas. In this work, it is present the indirect carbonation of basalt, as well as, a study of abundance and occurrence of this mineral and its proximity to emission sources of CO₂. After examining the map constructed by matching Brazilian regions with high emission and regions where there are basalt occurrences, one can conclude that the South and Southeast regions have a great potential for geological storage into basalt. This is due to the occurrence of emission sources very close to the basalt area. The carbonation reaction is efficient, as evidenced by atomic absorption analysis, showing a high rate of conversion of leached ions into carbonate. SEM and EDS analysis indicate the formation of precipitated ferrous calcite, which suggests an efficient indirect carbonation.

Key words: Carbonation; Basalt; Carbon; Storage.

¹Química, MSc, Executiva de Contas da Vollmens Fragrances, Rua Lasar Segall, 530 apto. 116, São Sebastião, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: patitacs_28@hotmail.com

²Engenheira, Professora Doutora, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 12a, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: jdullius@pucls.br

³Química, Professora Doutora, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 12a, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: rligabue@pucls.br

⁴Geógrafa, Msc, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC, Av. Ipiranga, 6681, TECNOPUC, Prédio 96J, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: claudia.machado@pucls.br

⁵Geólogo, Professor Doutor, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC, Av. Ipiranga, 6681, TECNOPUC, Prédio 96J, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: jketzer@pucls.br

⁶Química, Professora Doutora, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUC, Av. Ipiranga, 6681, Prédio 12a, Cep 90619-900, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: einloft@pucls.br

I INTRODUÇÃO

Os níveis crescentes de CO_2 na atmosfera, provenientes principalmente da geração de energia, são apontados como um dos principais responsáveis pelo aumento do efeito estufa.⁽¹⁾ Mesmo com todas as previsões catastróficas resultantes do aumento da temperatura na Terra, não se pode frear o crescimento econômico de países em desenvolvimento. Seria utopia pensar que se pode parar de utilizar combustíveis fósseis, principalmente porque são, hoje em dia, formas de baixo custo para produzir energia. Neste contexto, surge a necessidade de encontrar formas que permitam o uso de combustíveis fósseis durante o período de transição para outras formas menos poluidoras de produção de energia.⁽¹⁾ Há várias opções para a redução dos níveis de CO_2 na atmosfera, sendo a Captura e Armazenamento de Carbono (CAC) apontada como uma forma eficaz de diminuir a concentração de CO_2 ⁽²⁾ e a carbonatação mineral é uma das possibilidades de armazenar o CO_2 . Esse processo ocorre lentamente na natureza e é uma das opções para o sequestro de carbono de forma estável, ou seja, na forma de carbonatos insolúveis. Estima-se que 100 Mt de CO_2 sejam sequestrados por ano⁽³⁾ sob a forma de carbonatos inorgânicos. Segundo estimativas,^(4,5) o armazenamento mineral tem capacidade para mais de 10.000 Gt de CO_2 por um tempo de armazenamento acima de 100.000 anos. Silicatos naturais, como olivinas, serpentinas, basalto, wollastonita, são largamente encontrados na crosta terrestre e são estáveis há milhões de anos. Sua composição química possui metais alcalinos, principalmente Ca, Mg e Fe, na forma de óxidos e de silicatos. A carbonatação mineral visando a CAC pode ser realizada através de carbonatação direta e indireta desses íons metálicos. Nas rotas diretas, o mineral é carbonatado somente numa etapa: tanto a extração dos metais do mineral como a reação com dióxido de carbono dissolvido ocorrem em um mesmo reator.⁽⁶⁾ A carbonatação indireta está dividida em várias etapas e baseia-se no fato que os componentes reativos com o CO_2 são em sua maioria solúveis em meio ácido, e formam precipitados insolúveis na forma de carbonatos. A carbonatação mineral está sendo vista como uma das soluções de CAC mais promissoras, pela abundância de minerais na crosta terrestre e sua estabilidade após o sequestro.^(7,8) Neste trabalho apresentam-se a carbonatação indireta de basalto, bem como, um estudo da abundância e a ocorrência deste mineral e a sua proximidade com fontes emissoras de CO_2 .

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes foram adquiridos comercialmente e usados como recebidos: ácido clorídrico (HCl) (P.A., FMaia) e hidróxido de sódio (NaOH) (P.A., Merck). A amostra de basalto foi doada pela mineradora Incopel. As amostras de basalto foram secas em estufa a $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ durante 10 horas. A fim de se obter uma amostragem representativa, realizou-se um quarteramento de todo

o material. A partir disto, separou-se uma fração para cada teste específico. Uma fração da amostra foi moída em moinho de bolas em aço inox AISI 304. O moinho é composto de um jarro de 200 mm de comprimento por 200 mm de diâmetro e por um total de 100 esferas (50 de 9,52 mm, 15 de 15,05 mm, 20 de 19,05 mm, 5 de 31,75 mm e 5 de 40 mm e 5 de 50 mm de diâmetro). O tempo de moagem foi de 6 horas. Após a redução de tamanho realizou-se um teste para a avaliação da distribuição granulométrica. Para isso, utilizaram-se peneiras de 60 mesh, 100 mesh e 200 mesh. Utilizou-se como referência o procedimento expresso na norma ASTM D 422,⁽⁹⁾ onde o tempo de peneiramento é alcançado quando não mais de 1% em massa do material numa peneira não ultrapassa essa peneira durante 1 minuto de peneiramento. O tempo total foi de 120 minutos.

2.1 Caracterização da Amostra

2.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP foi realizada em triplicata. O equipamento utilizado foi o ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometry*) 2100 DV marca Perkin Elemer.

2.1.2 Espectrometria de absorção atômica (AAS)

Para análise de absorção atômica utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica por chama, Varian SpectrAA 55, com lâmpada de cátodo-oco (cálcio, ferro e magnésio). Para as análises de cálcio em solução utilizou-se chama redutora com óxido nitroso/acetileno, comprimento de onda de 422,7 nm, fenda de 0,5 nm e corrente de lâmpada de 10 mA; para magnésio, foi utilizada 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; e para o ferro, o comprimento de onda foi de 248,3 nm, fenda de 0,2 nm e lâmpada de 5 mA com tempo de leitura de dois segundos. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

2.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para a amostra de basalto e para os produtos das reações de carbonatação. As análises por MEV com EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectrometer*) foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS para análises elementares qualitativas.

2.2 Reações

Tanto para o processo de lixiviação como o de carbonatação utilizou-se um reator de vidro, com agitação magnética e à temperatura ambiente, conforme apresentado na Figura 1.

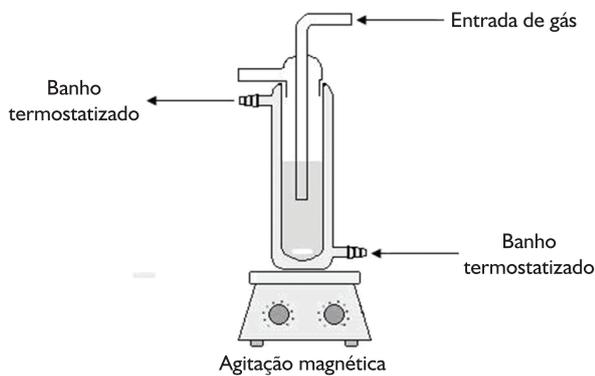


Figura 1. Esquema do sistema empregado para as etapas de lixiviação e carbonatação do basalto.

2.2.1 Lixiviação

Em uma reação típica, para a etapa de lixiviação utilizaram-se 2 g de amostra com uma granulometria de 75-150 μm . Como solução ácida utilizaram-se 100 mL de HCl 4M.⁽¹⁰⁾ A razão líquido/sólido utilizada na lixiviação foi de 50/1. Para essa etapa, a amostra de basalto foi colocada no interior do reator junto com a solução ácida, mantidas com agitação magnética durante 30 minutos. Em seguida, a solução lixiviada foi filtrada em funil de Büchner (com papel Whatman n° 42) e tanto o sólido quanto o líquido foram separados e guardados para análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama, respectivamente.

2.2.2 Carbonatação

Para a etapa de carbonatação, utilizou-se uma solução de NaOH 50% p/v para o ajuste de pH da solução lixiviada, visando favorecer a precipitação de carbonatos. Foi utilizado um fluxo de CO₂ (99,99% de pureza) 1 mL.min⁻¹.

O pH inicial estava igual a 1,0 (ácido) e ajustou-se para pH igual a 12,0 (básico) com a solução de NaOH mencionada anteriormente. Após o ajuste do pH foi iniciada a etapa de carbonatação, onde foi borbulhado o CO₂ durante 10 minutos. Durante a carbonatação, foi necessário adicionar NaOH para manter o pH igual 12,0. O produto sólido e o líquido sobrenadante foram separados e guardados para análise por MEV e Absorção Atômica, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A implantação de um projeto de armazenamento de CO₂ exige uma avaliação preliminar a fim de identificar as áreas com maior potencial para esta atividade, considerando-se critérios como distância entre as fontes emissoras e rocha-reservatório,⁽¹¹⁾ volume de CO₂ emitido, presença de infraestrutura instalada, entre outros.^(12,13)

Tabela 1. Composição do basalto

Elemento (Símbolo)	Quantidade (%)	Limite de detecção
Al	6,31	0,0000007
Ca	5,26	0,0000004
Fe	6,35	0,0000002
Mg	2,34	0,0000001
Mn	0,11	0,0000010
K	1,94	0,0000004
Si	31,2	0,0000022
Na	1,91	0,0000004
Ti	0,53	0,0000001

Neste trabalho foi realizada uma 'associação fonte-reservatório' (*source-sink matching*) em toda região Sul e Sudeste do Brasil com base no Sistema de Informações Geográficas do Projeto CARBMAP (CEPAC/PUCRS) (Figura 2). Para isso foram utilizados dados relativos às fontes emissoras estacionárias, publicados nos sites da Agência Nacional de Energia Elétrica⁽¹⁴⁾ e *International Energy Agency*,⁽¹⁵⁾ e à geologia, obtidos na publicação Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil: Sistema de Informações Geográficas.⁽¹⁶⁾

Observando-se a Figura 2, é possível constatar a existência de diversas fontes com emissões superiores a 1.800 kt/ano. Por meio da associação fontes-reservatórios é possível constatar que a maior parte das fontes mapeadas localiza-se a uma distância máxima de 200 km das ocorrências de basalto nas regiões Sul e Sudeste, passíveis de reação de carbonatação mineral. Considerando que os custos relativos ao transporte de CO₂ são fortemente influenciados pela distância e pelo volume de produto transportado, a área mapeada atende ao critério de proximidade fonte/reservatório, permitindo sugerir que os custos com transporte seriam menores se comparados às regiões onde as fontes de emissão são mais distantes das regiões de ocorrência de basalto.⁽¹⁷⁾ Após esse estudo, foram coletadas amostras de basalto, na região de Estância Velha localizada a 45 km de Porto Alegre, para o estudo de viabilidade de carbonatação indireta visando o armazenamento de carbono. Em estudos anteriores,⁽¹⁸⁻²⁰⁾ foi constatado que vários parâmetros influenciam o processo de carbonatação mineral: granulometria do material de partida, tempo e temperatura de reação, natureza do meio reacional, razão sólido/líquido. Neste trabalho, adotam-se as melhores condições reacionais descritas anteriormente.⁽²¹⁾ Inicialmente foi realizada a moagem da amostra. A Figura 3 mostra a distribuição de tamanho de partículas. Pode-se observar que um percentual de 34,32% de partículas se encontra entre a distribuição de 150 μm -75 μm , que é o tamanho de partícula ideal para carbonatação mineral, segundo diversos autores.⁽²²⁾

Após a moagem, a amostra foi caracterizada por ICP-OES visando conhecer a sua composição. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

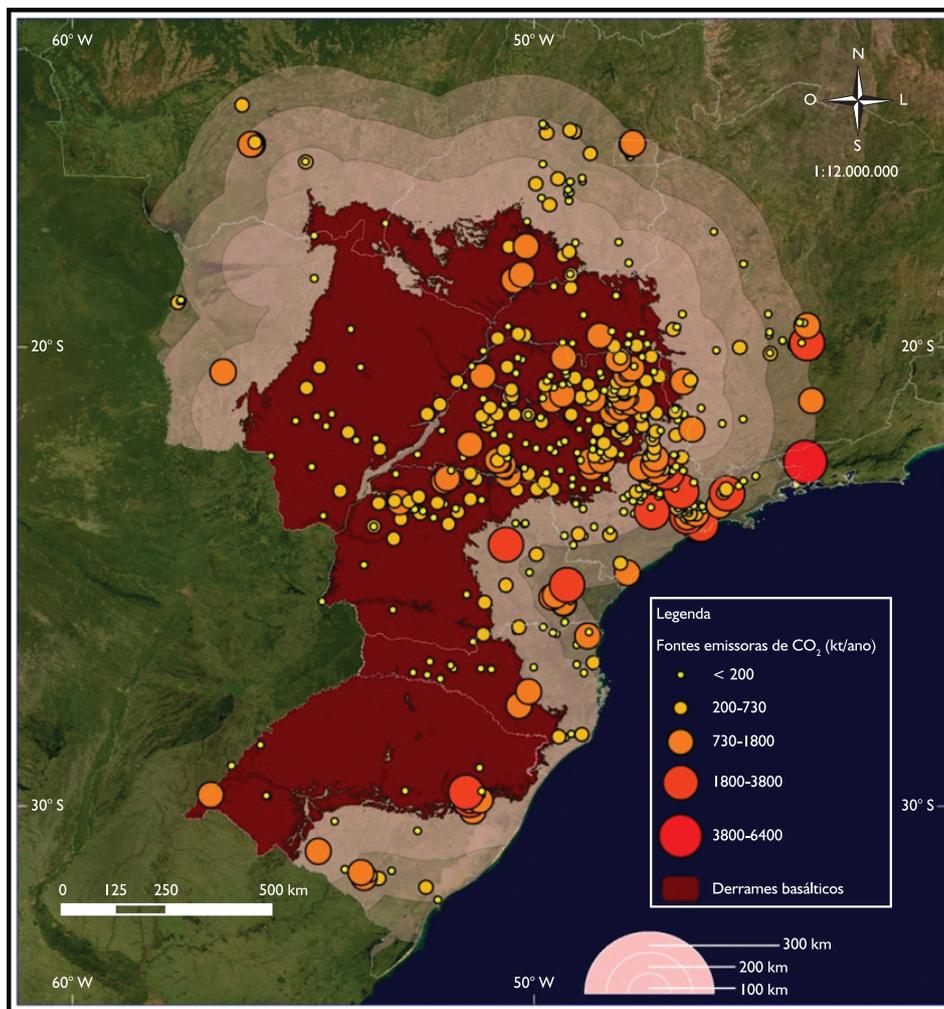


Figura 2. Mapa de associação entre fontes emissoras e ocorrências de basalto no Sul e Sudeste do Brasil.

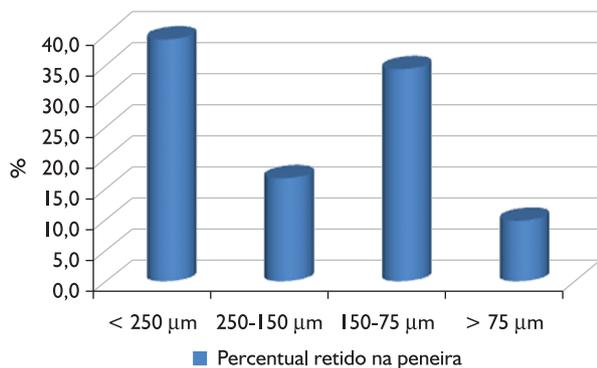


Figura 3. Distribuição do tamanho de partícula do basalto após etapa de moagem.

Existem diversas classificações de derrames basálticos, ocorrendo variações em sua composição química. A análise de ICP mostra que a amostra contém teores de Ti de 0,53%, sendo então o basalto classificado como de baixos teores de titânio (>0,7-2,0%), e o basalto clas-

sificado como basalto gramado.⁽¹¹⁾ A concentração de aproximadamente 14% entre cálcio, ferro e magnésio mostram que o basalto possui de íons metálicos passíveis de carbonatação. A amostra foi submetida à reação de lixiviação com HCl 4M e, posteriormente, as soluções foram caracterizadas por Absorção Atômica. Para o magnésio foi extraído 18,76% de um total de 2,34% existente na amostra, enquanto que, para o cálcio, conseguiu-se extrair 14,29% de um total de 5,26% de cálcio presente na amostra. Estudos da literatura mostram que valores de 17-24% de extração de magnésio são obtidos quando foi utilizada uma solução de HCl 2 M para um tempo de reação de 1 hora com o mineral serpentina.⁽²²⁾ Reações com HCl 4M e tempos de reação de 1-2 horas foram realizados em olivinas e serpentinas, que são rochas ricas em magnésio, e mostraram taxas de extração de Mg até 100%.^(22,23) Estes resultados indicam que tempos maiores de lixiviação e soluções mais concentradas resultam em taxas de extração mais eficientes. A Figura 4 mostra uma imagem obtida por MEV da amostra de basalto antes das reações, e análises por EDS realizadas nos pontos A e B indicados na imagem de microscopia.

Como se observa no EDS da área A, os picos de silício e de alumínio são mais intensos, provavelmente pela presença de aluminosilicatos na rocha de basalto. A análise por EDS da região marcada como B na Figura 4 mostra a presença de cálcio, que não existia na região anterior. Após a reação de carbonatação, observa-se a formação de materiais precipitados na superfície da amostra, provavelmente tratando-se de carbonatos. Foi realizada análise por EDS na área marcada no MEV para verificar a formação dos carbonatos (Figura 5).

O EDS da amostra (Figura 5) mostra o aparecimento de concentrações de Na, Mg, Ca, Fe bem como de um pico acentuado referente à concentração de oxigênio, indicando que as reações de lixiviação e carbonatação do

basalto foram eficientes. A presença de cloro deve-se ao fato da etapa de lixiviação ter sido realizada com HCl. A Figura 6 apresenta a superfície da amostra, por MEV, após a reação de carbonatação, onde são encontrados alguns precipitados de carbonatos, provavelmente de carbonato de cálcio. O EDS da superfície da amostra após a reação de carbonatação confirma a existência de carbonato de cálcio e o aparecimento de picos de ferro, indicando que, provavelmente, se trata de uma calcita ferrosa.

As análises de absorção atômica corroboram as análises por MEV, indicando que dos íons lixiviados obtém-se um rendimento de carbonatos de 93,85% para os íons magnésio e de 97,06%, para os íons de cálcio.

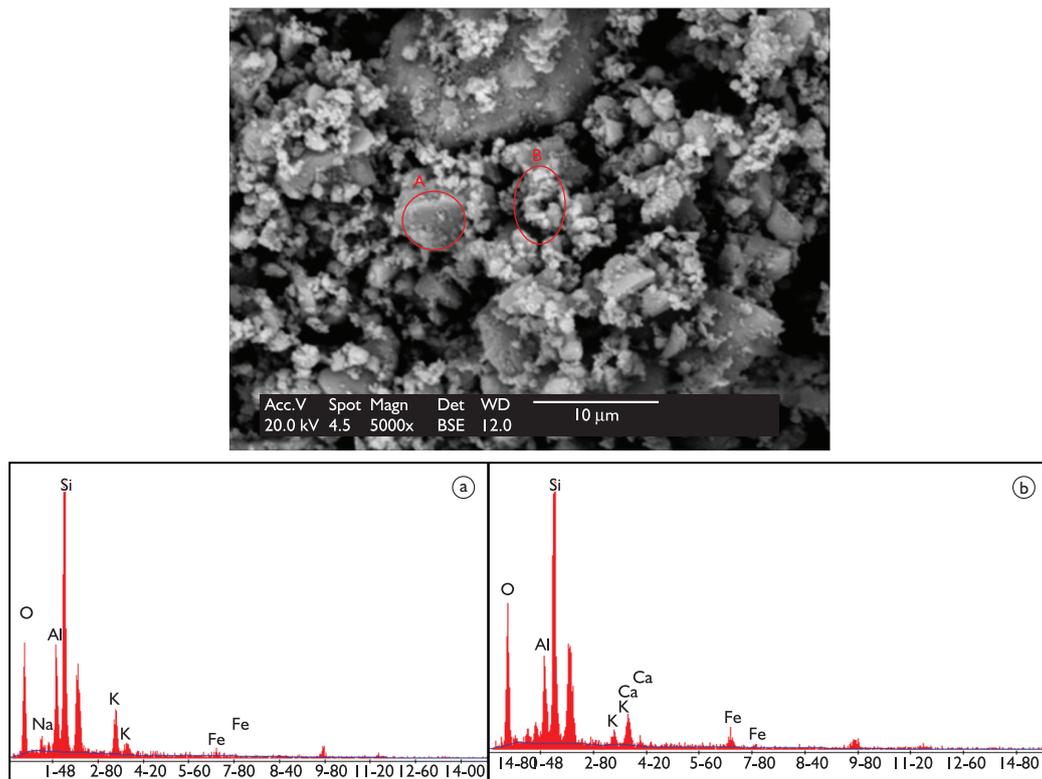


Figura 4. MEV e EDS da amostra de basalto antes das reações.

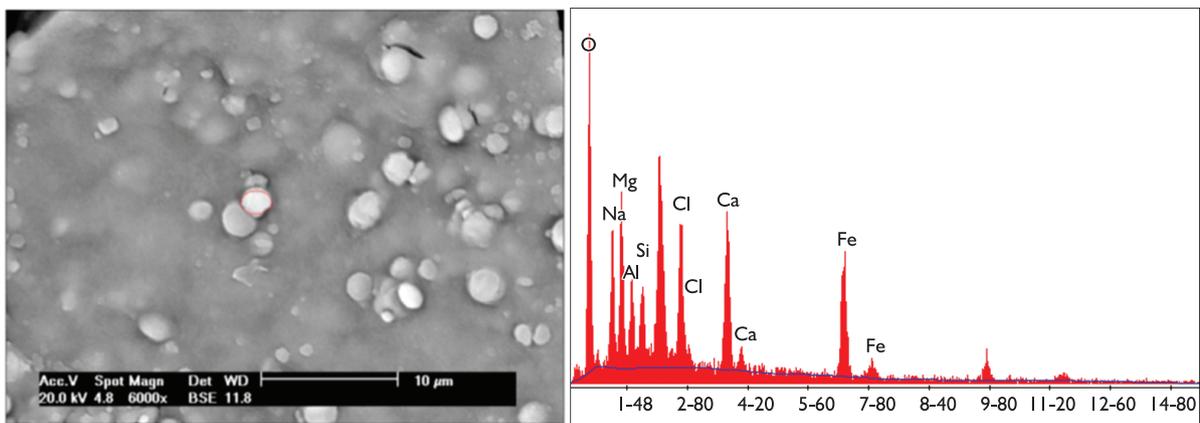


Figura 5. MEV e EDS da amostra após reação de carbonatação.

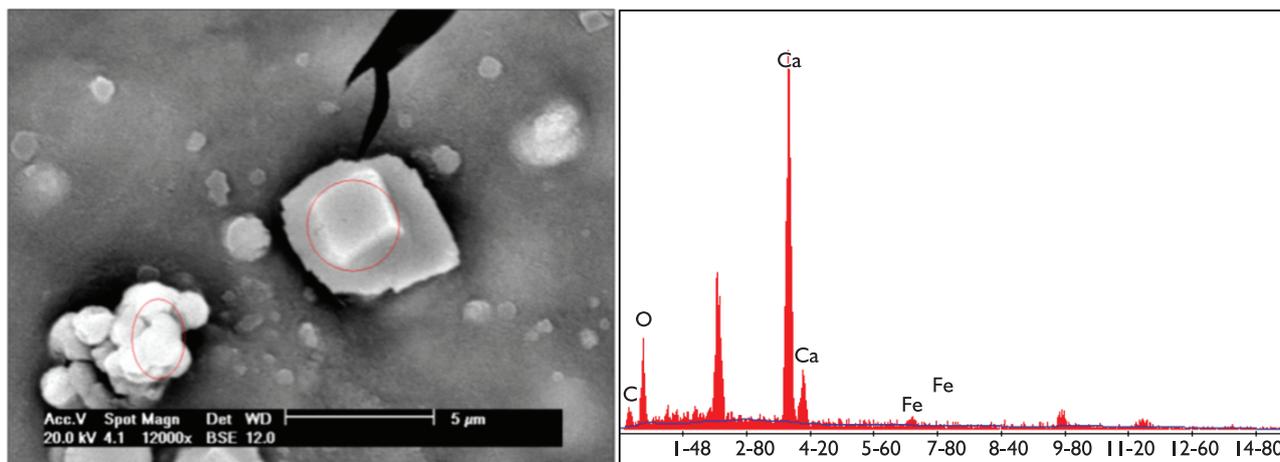


Figura 6. MEV e EDS de um ponto de formação de precipitados na superfície da amostra.

4 CONCLUSÕES

Entre os processos que visam estabilizar e diminuir as concentrações de CO_2 , o CAC geológico está sendo visto como um dos mais promissores, por sua estabilidade em longo prazo. Após a análise do mapa construído a partir do cruzamento de regiões com alta emissão e regiões onde se encontra basalto, conclui-se que as regiões Sul e Sudeste possuem um grande potencial para armazenamento geológico em basalto, por possuir fontes emissoras muito próximas à área de basalto, e pela disponibilidade do basalto, viabilizando economicamente as operações de

captura e armazenamento de carbono. A carbonatação indireta de basalto mostra-se eficiente, e com uma alta taxa de conversão dos íons lixiviados em carbonatos, com a predominância na formação de precipitados de calcita ferrosa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrobras e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo auxílio financeiro. Sandra Einloft e João Marcelo Ketzner agradecem ao CNPq pelas bolsas de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 PACALA, S.; SOCOLOW, R. Stabilization wedges: solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science*, v. 305, n. 5686, p. 968-972, Aug. 2004. PMID:15310891. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1100103>
- 2 SOLOMON, S. et al. (Eds.) *Climate Change 2007: The physical science basis*. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Disponível em <http://ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wgl/en/contents.html>. Acesso em julho de 2007.
- 3 SEIFRITZ, W. CO_2 disposal by means of silicates. *Nature*, v. 345, n. 6275, p. 486, June 1990. <http://dx.doi.org/10.1038/345486b0>
- 4 Lackner, K. S. A guide to CO_2 sequestration. *Science*, v. 300, n. 5626, p. 1677-1678, June 2003. PMID:12805529. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1079033>
- 5 Zevenhoven, R.; KAVALIAUSKAITE, I. Mineral carbonation for long term CO_2 storage: and energy analysis. *International Journal Thermodynamics*, v. 7, n. 1, p. 22-31, Mar. 2004.
- 6 TEIR, S. *Reduction of CO_2 emissions by producing calcium carbonates from calcium silicates and steelmaking slags*. 2006. 64 p. Thesis (Licensable)-Department of Mechanical Engineering, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2006.
- 7 TEIR, S. et al. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy*, v. 86, n. 2, p. 214-218, Feb. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.03.013>
- 8 JUERG, M. M. et al. Permanent carbon dioxide storage into basalt: The Carbfix pilot project, Iceland. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, p. 3641-3646, Feb. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.160>
- 9 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 422 - Standard test method for particle-size analysis of soils*. West Conshohocken, 2002.

- 10 ZEVENHOVEN, R. et al. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: routes to valuable products and long term storage. *Catalys Today*, v. 115, n. 1-4, p. 73-79, June 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.020>
- 11 HOLZ, M.; DE ROS, L. F. Geologia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, CIGO/ IGeo/UFRGS, 2000. p. 354-370.
- 12 ALFREDSSON I, H. A. et al. CO₂ sequestration in basaltic rocks in Iceland: development of a piston-type downhole sampler for CO₂ rich fluids and tracers. *Energy Procedia*, v. 4, p. 3510-3517, 2011.
- 13 WOLFF-BOENISCH, D. et al. Dissolution of basalts and peridotite in seawater, in the presence of ligands, and CO₂: implications for mineral sequestration of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, n., 19, p. 5510-5525, Oct. 2011.
- 14 ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 2. ed. Brasília, 2005. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/Atlas/index.html>>. Acesso em: 14 ago. 2008.
- 15 IEA GREENHOUSE GAS R&D PROGRAMME (IEA GHG). UK, 2008. Disponível em: <<http://www.ieagreen.org.uk/>>. Acesso em: 1 jun. 2008.
- 16 BIZZI, L. A. et al. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: sistema de informações geográficas – SIG*. Brasília: CPRM, 2001. 4 CDRom.
- 17 IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. New York: Cambridge University Press, 2005.
- 18 PRIGIOBBE, V. et al. Analysis of the effect of temperature, pH, CO₂ pressure and salinity on the olivine dissolution kinetics. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, p. 4881-4884, Feb. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.317>
- 19 PRIGIOBBE, V. et al. Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, p. 4885-4890, Feb. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.318>
- 20 DULLIUS, J. et al. CO₂ storage with indirect carbonation using industrial waste. *Energy Procedia*, v. 4, p. 1010-1017, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.149>
- 21 LIGABUE, R. et al. Effect of time on the carbonation reaction of saline aquifers with controlled pH. *Energy Procedia*, v. 4, p. 4546-4551, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.412>
- 22 JOHAN, F. et al. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurized gas/solid process. *Energy Procedia*, v. 1, n. 1, p. 4907-4914, Feb. 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.321>
- 23 KREVOR, S.; LACKNER, K. S. Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, n. 4, p. 1073-1080, July 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.01.006>

Recebido em: 04/04/2012

Aceito em: 08/02/2013