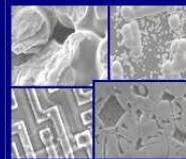




PUCRS

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

# **CARBONATAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA: UMA ALTERNATIVA PARA O SEQUESTRO DE CO<sub>2</sub>**

**JONATÃ RANGEL NIENCZEWSKI**  
QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO

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

**Porto Alegre**

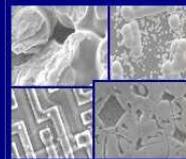
**Março, 2009**



PUCRS

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

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **CARBONATAÇÃO DE ESCÓRIA DE ACIARIA: UMA ALTERNATIVA PARA O SEQUESTRO DE CO<sub>2</sub>**

**JONATÃ RANGEL NIENCZEWSKI**  
QUÍMICO INDUSTRIAL E LICENCIADO

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

CO-ORIENTADOR: PROF(a). DR(a).JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS

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

*Trabalho vinculado ao Projeto Petrobrás de Carbonatação Mineral e de Resíduos Alcalinos para Seqüestro de Carbono Visando a Mitigação de Mudanças Climáticas*

**Porto Alegre**  
**Março, 2009**

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

---

**Profa. Dra. Jeane de Lima Estela Dullius**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

---

**Prof. Dr. Marçal Pires**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

---

**Profa. Dra. Rejane Maria Candiota Tubino**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

*“Para tudo há um tempo determinado... tempo para nascer e tempo para morrer, tempo para chorar e tempo para rir, tempo para falar e tempo para ficar quieto...” tempo para estudar e tempo para descansar.*

*(Eclesiastes 3:1-9)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este projeto à minha esposa, Fernanda, que durante muito tempo da minha vida esteve tão perto, mas ao mesmo tempo tão longe. Mal poderia eu desconfiar que ela era o que eu sempre procurava, mas nunca encontrava. Agora que achei, não soltarei nunca mais.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente quero agradecer a toda minha família por sempre ter me apoiado em todos os projetos que decidi realizar, pelo incentivo, e amor dedicados em todas as situações.

Agradeço à minha mulher, Fernanda, que sempre esteve disposta com seu jeito meigo e carinhoso em me agüentar nos momentos de tensão.

Ao meu pai, que embora, nem sempre concordasse com as minhas decisões, deixava de lado as diferenças e não me deixava desistir. À minha mãe, que desde o meu nascimento abnegou de sua própria vida para se dedicar aos que viram a ser depois três filhos. Obrigado pelo amor e pelas conversas amigas.

À minha tia Zuri e meu tio Silvio, Susi e Mário que sempre foram um suporte em todos os momentos.

Às minhas orientadoras, a Profa. Rosane Ligabue e a Profa. Jeane Dullius, que sempre admirei pela paciência que tiveram com todos os seus pupilos, mesmo diante do desespero de alguns, sempre sabiam como acalmá-los. Bem como à Profa. Sandra Einloft que também sempre me ajudou.

Ao meu colega Alexandre que foi também um grande amigo durante o mestrado. E também aos meus colegas do CEPAC, à Natacha e à Gláucia que me ajudaram bastante com a parte experimental. Um agradecimento especial à Andressa que estava sempre disposta a ajudar com todos reagentes e informações do Laboratório de Carbonatação que eu precisasse.

Não poderia deixar também de agradecer a Petrobrás pela bolsa e por ter dado condições de trabalho a todos envolvidos com o CEPAC.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>5</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>6</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>10</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>17</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
1.1. Justificativa.....	23
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>24</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	24
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>25</b>
3.1. Captura de CO <sub>2</sub> .....	26
3.2. Transporte de CO <sub>2</sub> .....	27
3.3. Armazenamento de CO <sub>2</sub> .....	27
3.3.1. Armazenamento Oceânico.....	27
3.3.2. Armazenamento Geológico.....	28
<b>3.4. Carbonatação Mineral .....</b>	<b>30</b>
3.4.1. Aspectos Gerais.....	32
3.4.2. Fontes de Matéria Prima para Carbonatação Mineral.....	33
3.4.3. Rotas para Carbonatação Mineral .....	36
3.4.3.1. Carbonatação direta.....	36
3.4.3.2. Carbonatação Indireta.....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
4.1. Reagentes .....	42
4.2. Amostra.....	43
4.2.1. Preparação da Amostra .....	44
4.3. Caracterização Física.....	46
4.3.1. Teor de Umidade .....	46

4.3.2. Tamanho de Partículas .....	46
<b>4.4. Caracterização Química.....</b>	<b>47</b>
4.4.1. Fusão Alcalina .....	47
4.4.2. Absorção Atômica por Chama .....	48
4.4.3. Teor de Carbonatos .....	49
<b>4.5. Caracterização Microestrutural.....</b>	<b>49</b>
4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	49
4.5.2. Difratomia de Raios-X.....	50
<b>4.6. Experimental.....</b>	<b>50</b>
4.6.1. Extração em Batelada.....	50
4.6.1.1. Influência da Solução de Extração.....	52
4.6.1.2. Influência do Tamanho de Partícula.....	52
4.6.1.3. Influência do pH.....	52
4.6.2. Extração em Leito Fixo .....	54
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
<b>5.1. Caracterização Física.....</b>	<b>56</b>
5.1.1. Teor de Umidade .....	56
5.1.2. Tamanho de Partículas .....	56
<b>5.2. Caracterização Química.....</b>	<b>58</b>
5.2.1. Composição Elementar.....	58
5.2.1.1. Principais Metais.....	59
5.2.2. Teor de Carbonatos .....	62
<b>5.3. Caracterização Microestrutural.....</b>	<b>63</b>
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	63
5.3.2. Difratomia de Raios-X.....	65
<b>5.4. Extração em Batelada .....</b>	<b>66</b>
5.4.1. Cinética da Extração .....	66
5.4.2. Influência da Concentração da Solução.....	68
5.4.2.1. Cálcio .....	69
5.4.2.2. Magnésio .....	70
5.4.2.3. Ferro .....	72
5.4.3. Influência da Temperatura .....	73
5.4.4. Influência da Razão Líquido-Sólido.....	75
5.4.5. Influência do Tempo.....	77

5.4.6. Influência da Agitação.....	78
5.4.7. Influência do Tamanho de Partícula.....	79
5.4.8. Influência da Solução de Extração.....	81
<b>5.5. Extração em Leito Fixo .....</b>	<b>83</b>
<b>5.6. Precipitação .....</b>	<b>85</b>
5.6.1. Influência do pH.....	85
5.6.1.1. Ajuste de Alcalinidade.....	85
5.6.1.2. Carbonatação .....	88
<b>6. PROCESSO PROPOSTO .....</b>	<b>91</b>
<b>7. CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mil anos de mudanças nas emissões de carbono, concentrações de CO <sub>2</sub> e temperatura (adaptado de Acia, 2004).....	21
Figura 1.2. Emissão de CO <sub>2</sub> por setor no mundo no ano de 2004 (adaptado de Bennaceur et al., 2004). .....	23
Figura 3.1. Tempos e capacidades de armazenamentos estimados para vários métodos de seqüestro de CO <sub>2</sub> . (adaptado de Zevenhoven et al., 2006; Lackner, 2003). .....	31
Figura 3.2. Resultados de magnésio e de cálcio dissolvidos (a partir do MgCO <sub>3</sub> e CaCO <sub>3</sub> respectivamente) em solução de diferentes valores de pH iniciais (adaptado de Teir et al., 2006b). .....	32
Figura 3.3. Integração do sistema de carbonatação mineral com suas fontes de matéria-prima e a possível disposição final dos carbonatos gerados (IPCC, 2005). .....	34
Figura 3.4. Montagem do equipamento utilizado por Teir e colaboradores (2007b). .....	40
Figura 4.1. Esquema simplificado da geração de escórias na aciaria elétrica e oxigênio (Tubino Geyer, 2001). .....	44
Figura 4.2. Quarteamento realizado para que a amostragem fosse significativa. ....	45
Figura 4.3. Fluxograma demonstrando o caminho de pré-tratamento percorrido pela amostra desde seu recebimento até a parte experimental. ....	45
Figura 4.4. Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras utilizado na separação das partículas. ....	47
Figura 4.5. Fluxograma representando os parâmetros avaliados em cada etapa. ....	51
Figura 4.6. Fluxograma apresentando a ordem dos procedimentos adotados para a extração em batelada. ....	51
Figura 4.7. Montagem do reator utilizado nos experimentos. A temperatura da reação é mantida por um banho conectado a reator. ....	53
Figura 4.8. Fluxograma mostrando o procedimento de precipitação/carbonatação adotado. ....	53
Figura 4.9. Montagem utilizada na extração em leito fixo. ....	54

- Figura 5.1. Distribuição granulométrica da escória de refino oxidante seca, dados apenas para tamanho de partículas menores que 1,7 mm. .... 57
- Figura 5.2. Distribuição granulométrica da escória seca, após o tratamento de redução de tamanho. .... 58
- Figura 5.3. Quantidade dos principais elementos nos diferentes tamanhos de partículas analisados conforme dados expressos na Tabela 5.3. .... 60
- Figura 5.4. Imagem de MEV da superfície do grão sob um aumento de 300x. .... 61
- Figura 5.5. Análise SEM da superfície apresentada na Figura 5.4. .... 62
- Figura 5.6. Imagem geral da escória de refino oxidante e análise EDS do grão. .... 64
- Figura 5.7. Imagem do mineral quartzo encontrado na amostra de escória e análise de EDS do grão. .... 64
- Figura 5.8. Formação de óxido de magnésio e análise de EDS da formação em destaque. .... 65
- Figura 5.9. Difratoograma de Raios-X da escória de aciaria identificando alguns dos minerais presentes. .... 66
- Figura 5.10. Cinética da extração de cálcio, magnésio e ferro, realizadas sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, 50 kg/kg, 250-425 µm e 600 rpm. .... 67
- Figura 5.11. Extração de cálcio em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. .... 70
- Figura 5.12. Extração de magnésio em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. .... 71
- Figura 5.13. Extração de ferro em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. .... 73
- Figura 5.14. Extração de cálcio, magnésio e ferro em função da variação da temperatura, sob as condições de 30 minutos, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata. .... 74
- Figura 5.15. Extração de cálcio, magnésio e ferro em função da variação da relação líquido/sólido, sob as condições de 30 minutos, 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, 150-250 µm e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata. .... 76

- Figura 5.16. Extração de cálcio, magnésio e ferro de acordo com os diferentes tempos de contato, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata.....78
- Figura 5.17. Extração de cálcio, magnésio e ferro de acordo com as diferentes velocidades de agitação, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 30 minutos. Experimentos realizados em triplicata.79
- Figura 5.18. Extração de cálcio, ferro e magnésio de acordo com o tamanho médio de partícula de escória, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 600 rpm e 30 minutos, experimentos realizados em triplicata. .... 80
- Figura 5.19. Extração de cálcio, ferro e magnésio de acordo com a solução de extração utilizada, sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 600 rpm, 150-250 µm e 30 minutos..... 83
- Figura 5.20. Modelo de uma pilha de escória no pátio da aciaria (extraído da apresentação de M. V. A. M. Silva e P. P. N. Leite).....84
- Figura 5.21. MEV do material precipitado a partir da solução de extração no pH entre 3,5 e 4,5. .... 86
- Figura 5.22. EDS da formação em destaque da Figura 5.21. .... 86
- Figura 5.23. Microscopia eletrônica do precipitado de hidróxido de ferro obtido entre o pH 4,5 e 5,5..... 87
- Figura 5.24. Microscopia eletrônica do precipitado ferroso com uma pequena quantidade de manganês, obtidos entre o pH 5,5 e 8,9.....87
- Figura 5.25. Microscopia eletrônica do precipitado com predominância de manganês.88
- Figura 5.26. Imagem de MEV do precipitado de magnésio e junto com uma pequena quantidade de carbonato de cálcio..... 88
- Figura 5.27. Carbonato de cálcio obtido na carbonatação da solução extraída da escória..... 89
- Figura 5.28. EDS da Figura 5.27, indicando que há praticamente só carbonato de cálcio no precipitado..... 89
- Figura 6.1. Fluxograma de carbonatação mineral utilizando como fonte de cálcio a escória de aciaria e como fonte de CO<sub>2</sub> gás de queima de uma termelétrica (parte adaptado de Stolaroff et al., 2005). .... 93



## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Descrição dos reagentes utilizados na preparação das soluções de extração.....	42
Tabela 4.2. Descrição das soluções utilizadas no ajuste da alcalinidade. ....	42
Tabela 4.3. Descrição dos reagentes utilizados para a construção das curvas de calibração para as análises no Absorção Atômica por Chama. ....	43
Tabela 5.1. Distribuição granulométrica da escória de refino oxidante seca.....	57
Tabela 5.2. Composição da escória de refino oxidante utilizada nas reações obtida por ICP-OES. ....	59
Tabela 5.3. Quantificação dos principais elementos de acordo com a distribuição granulométrica da escória seca.....	59
Tabela 5.4. Porcentagem de cálcio, magnésio e ferro extraídas de acordo a concentração de HCl na solução, realizados sob as seguintes condições: 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm.....	68
Tabela 5.5. Porcentagem de cálcio, magnésio e ferro extraídas em função da solução de extração, sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L <sup>-1</sup> , L/S 50 kg/kg, 600 rpm, 150-250 µm e 30 minutos. ....	82

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Unidades

atm	Pressão; atmosfera
bar	Pressão
°C	Temperatura, Celsius
kg	Peso; kilogramas
L	Volume, litro
M	Concentração; molaridade
min	Tempo; minutos
N	Concentração; normalidade
ppm	Concentração; partes por milhão
rpm	Rotações por minuto
t	Peso; toneladas
µm	Tamanho; micrometros

### Compostos químicos e minerais

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
$\text{CaCl}_2$	Cloreto de cálcio
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
$\text{CaO}$	Óxido de cálcio
$\text{Ca(OH)}_2$	Hidróxido de cálcio
$\text{CaSiO}_3$	Metassilicato de cálcio; volastonita (mineral)
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido acético
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{CO}$	Monóxido de carbono
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro
$\text{H}_2\text{SO}_4$	Ácido sulfúrico
$\text{H}_2$	Hidrogênio gasoso
$\text{HCl}$	Ácido clorídrico
$\text{HNO}_3$	Ácido nítrico
$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidromagnesita (mineral)

$Mg_2SiO_4$	Silicato de magnésio; Olivina (grupo mineral)
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Serpentinita (grupo mineral)
$MgCl_2$	Cloreto de magnésio
$MgCO_3$	Carbonato de magnésio
$MgO$	Óxido de magnésio
$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnésio
$MnO$	Óxido de manganês
$N_2$	Nitrogênio gasoso
$N_2O$	Óxido nitroso
$NaCl$	Cloreto de sódio
$NaOH$	Hidróxido de sódio; soda cáustica
$NH_4Cl$	Cloreto de amônio
$NH_4NO_3$	Nitrato de amônio
$NH_4OH$	Hidróxido de amônio
$O_3$	Ozônio
$SiO_2$	Dióxido de silício; sílica
$P_2O_5$	Óxido de fósforo

#### Símbolos

(↓) Indica a formação de precipitado

#### Abreviações

CEPAC Centro de Excelência e Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono

ALAC Laboratório de Análises Químicas (Porto Alegre-RS)

## RESUMO

NIENCZEWSKI, J. R. **Carbonatação de escória de aciaria: uma alternativa para o sequestro de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2008. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Atualmente, a preocupação com o meio ambiente está em todas as atividades humanas, porém, nos últimos anos, as questões associadas às mudanças climáticas e ao efeito estufa tem se tornado objeto principal de estudo e discussões científicas e governamentais. O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que é um dos gases de efeito estufa, tem gerado grande preocupação devido ao fato de estar diretamente relacionado ao aquecimento global. Muita pesquisa tem sido feita com o intuito de reduzir as emissões atmosféricas desse gás, dentre elas pode-se citar o uso de biocombustíveis, o armazenamento geológico, o armazenamento oceânico, a carbonatação mineral e a carbonatação de resíduos alcalinos. O objetivo deste projeto foi o de desenvolver um método de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> utilizando um resíduo de pouco valor agregado, a saber, a escória de aciaria elétrica. Este resíduo possui um alto teor de óxidos de cálcio e magnésio, compostos essenciais para o armazenamento em longo prazo desse gás de efeito estufa. O método consiste na lixiviação dos componentes principais e posterior carbonatação através da passagem do fluxo de CO<sub>2</sub> pela solução. O rendimento global do processo – entre extração e carbonatação – para a obtenção de carbonato de cálcio mostrou ser bem significativo (até 83%). A pureza dos carbonatos de cálcio obtidos foi de 97%, mostrando que é possível que se obtenha produtos comerciais a partir da carbonatação indireta da escória.

Palavras-Chaves: efeito estufa, carbonatação, escória de aciaria, carbonato de cálcio.

## ABSTRACT

NIENCZEWSKI, J. R. **Steel slag carbonation – an alternative for CO<sub>2</sub> sequestration**. Porto Alegre. 2008. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The world has always been worried about the environment. The greenhouse effect is most popular issue today. Carbon dioxide is one of the gases produced by mankind which has been on the spot lately, due to the fact that it is direct related to the greenhouse effect. A lot of work has been done trying to minimize the emissions of this gas, namely, biofuel, geological storage, oceanic storage, mineral carbonation and alkaline waste carbonation. The aim of this project is to develop a method of CO<sub>2</sub> capture and storage using a low price alkaline waste, steel slag. This waste has a high concentration of magnesium and calcium oxides, which are good for long term storage of this greenhouse gas. The method includes leaching the main components from the slag for a subsequent carbonation flowing CO<sub>2</sub> through the solution. The overall yield of the process – extraction and carbonation – proved to be significant (83%). The purity of the calcium carbonates obtained of 97%, showing that is really possible to have commercial products from the indirect steel slag carbonation.

Key-words: greenhouse effect, carbonation, steel slag, calcium carbonate.

## 1. INTRODUÇÃO

“O fim do gelo. O aquecimento global já derrete os pólos da Terra.” Reportagem de capa da Revista National Geographic Brasil, em julho de 2007. Esse artigo traduz uma das principais preocupações tanto de ambientalistas, governos, autoridades, pesquisadores e das pessoas em geral: o *aquecimento global*.

Ultimamente tem-se percebido muitas alterações climáticas ao redor do globo. As estações do ano já não são mais tão definidas como eram a uma ou duas décadas atrás. Invernos já não são tão rigorosos; é comum registrar-se temperaturas tão altas quanto às do verão. Enquanto que em alguns lugares chuvas acumuladas causam enchentes não esperadas, em outros a seca castiga quem vive onde hoje resta apenas a lembrança do que antes era um rio. Tornados e tempestades se tornam mais freqüentes e devastadores. Assim, surge uma pergunta: até que ponto o homem é responsável por toda essa mudança climática?

A Terra possui um mecanismo de defesa próprio, onde ela consegue armazenar certa quantidade de CO<sub>2</sub> e liberar o que é necessário para a sobrevivência humana. Mas é certo que esse mecanismo possui um limite. Durante muito tempo a humanidade viveu em harmonia com a natureza, retirando o necessário, e devolvendo de forma não agressiva aquilo que não usava; no entanto, desde 1960 até agora, a população mundial dobrou (United Nations, 2003). Essa foi uma explosão que nem mesmo os mais otimistas esperavam. Por causa das condições atuais, a natureza não tem tido tempo de se recuperar de tanta emissão de dejetos pela humanidade. E somente agora isso virou uma preocupação – praticamente – de todos.

Fala-se muito em “consciência ambiental”, ou seja, que a preservação do Planeta deve partir de cada indivíduo. Nesse ponto alguns têm radicalizado e

evitado tudo o que poderia causar algum dano à natureza: luz elétrica, materiais descartáveis, transportes à base de combustíveis fósseis, etc. Dessa forma a humanidade estaria regredindo, e é impossível que todos voltem a viver como há pelo menos 100 anos. É claro que deve sim, haver uma conscientização de todos para que haja um equilíbrio, uma harmonia, mas não é só isso que irá salvar o planeta.

O aquecimento global é causado, em sua maior parte, pela queima de combustíveis fósseis: fontes não renováveis de energia. Desta forma, retira-se o carbono que estava armazenado por milhares de anos sob a superfície, e devolve-se, sob forma de gás de efeito estufa, para a atmosfera. Isso tem aumentado e muito a concentração, principalmente, de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

O nome, efeito estufa, assusta. Mas esta é a denominação dada à cobertura dos gases que envolvem a Terra, impedindo que a radiação solar, refletida pela superfície em forma de calor, se dissipe no espaço. O mecanismo é responsável pela temperatura amena, sem a qual a vida não seria possível no planeta. O aumento nas emissões dos gases de efeito estufa, sobre tudo o dióxido de carbono, resultantes da atividade humana, faz com que mais calor seja retido. Essa é a causa primária do aquecimento global (Corrêa, 2007). Apesar de o CO<sub>2</sub> causar toda esta polêmica, o vapor d'água é o maior contribuinte para o aquecimento da atmosfera, que num dia sem nuvens pode chegar a 60% (Kiehl & Trenberth, 1997). No entanto, a quantidade de vapor d'água no ar tem um limite, de acordo com cada temperatura. Assim, o impacto que ele causa no aquecimento médio terrestre, é uma consequência do aumento da temperatura por outros fatores. Quanto maior a temperatura média da Terra, mais vapor d'água é liberado colaborando para o aquecimento do planeta. Neste mesmo sentido, os oceanos – os maiores depósitos de CO<sub>2</sub> da natureza – quando aquecidos, liberam o dióxido de carbono neles armazenado, aumentando ainda mais a concentração desse gás na atmosfera, e conseqüentemente, aumentando o efeito estufa. É um ciclo, desencadeado primariamente pelos gases provenientes das emissões antropogênicas – devido principalmente à queima de combustíveis fósseis (Teir, 2006a).

Os ditos, gases de efeito estufa – dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e vapor d'água – existem naturalmente na atmosfera. Desde a revolução industrial, as emissões desses gases (com exceção do  $\text{O}_3$  que não é emitido) têm aumentado significativamente (Wikipédia, 2007). Cruzando os dados obtidos para a concentração de  $\text{CO}_2$  e a temperatura média na Terra, observa-se que a relação é direta (Figura 1.1). Nos últimos 100 anos a temperatura média aumentou em aproximadamente  $0,74^\circ\text{C}$  e a concentração de dióxido de carbono a partir de 1960 aumentou em torno de 60 ppm – atualmente está em 368 ppm –, contando desde a revolução industrial até agora, um aumento de mais de 30% (IPCC, 2007). Seria apenas uma coincidência? As provas mostram claramente que o homem é realmente responsável pelas mudanças climáticas drásticas que estão ocorrendo. Apesar de o dióxido de carbono não ser o principal responsável pelo efeito estufa (contribui com 9-26%), este tem sido o grande responsável pelo aumento da temperatura média da Terra, pela grande quantidade que tem sido liberada na atmosfera, sem o devido controle. Mas, além da tão comentada consciência ambiental, o que mais é necessário para que não se chegue a um ponto crítico?

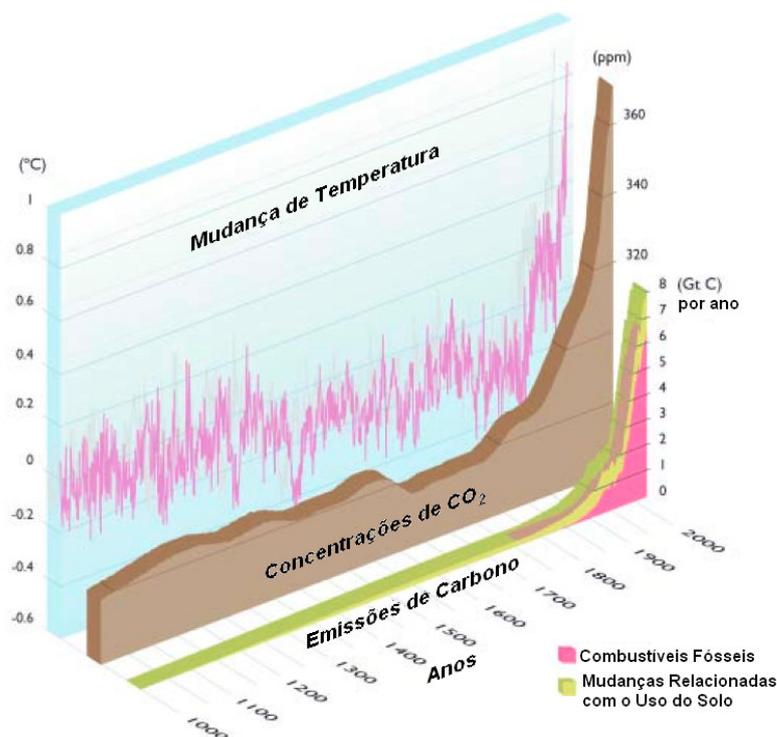


Figura 1.1. Mil anos de mudanças nas emissões de carbono, concentrações de  $\text{CO}_2$  e temperatura (adaptado de Acia, 2004).

Além da conservação pelo usuário final – que inclui o aumento da economia de combustível, a redução da quilometragem anual e a diminuição do consumo de eletricidade – Socolow e Pacala salientam a importância do controle da agricultura e do desmatamento, das fontes alternativas de energia e da captura e armazenamento de carbono (Socolow e Pacala, 2004). Este último, com certeza é o que realmente fará a diferença. A ideia é balancear as emissões de gases de efeito estufa devolvendo estes novamente para a natureza de uma forma não danosa. Pode-se citar como exemplo o armazenamento geológico em campos de petróleo esgotados, aquíferos salinos não próprios para consumo, jazidas de carvão, a carbonatação de minerais e de resíduos industriais (Stanton et al., 2001; Oldenburg et al., 2001; Xu et al., 2005).

Não há como simplesmente cessar as emissões de CO<sub>2</sub>, isso seria economicamente impossível. O mundo hoje depende basicamente do petróleo como fonte energética (34,3% da energia consumida provém do petróleo). Em segundo lugar tem-se o carvão fóssil (25,1%) e em seguida o gás natural (20,9%). Essas fontes não se extinguirão de uma hora para outra. E nem será possível substituí-las totalmente de imediato por fontes renováveis. Isso deverá ser feito de um modo gradual. Todos esses combustíveis são fonte direta de emissão de CO<sub>2</sub>. Além do desmatamento e do transporte, as indústrias também contribuem – e muito – para as emissões de CO<sub>2</sub>. Na Figura 1.2 são mostrados valores de emissões de CO<sub>2</sub> de acordo com cada setor, onde se pode observar a indústria como uma das maiores fontes poluidoras.

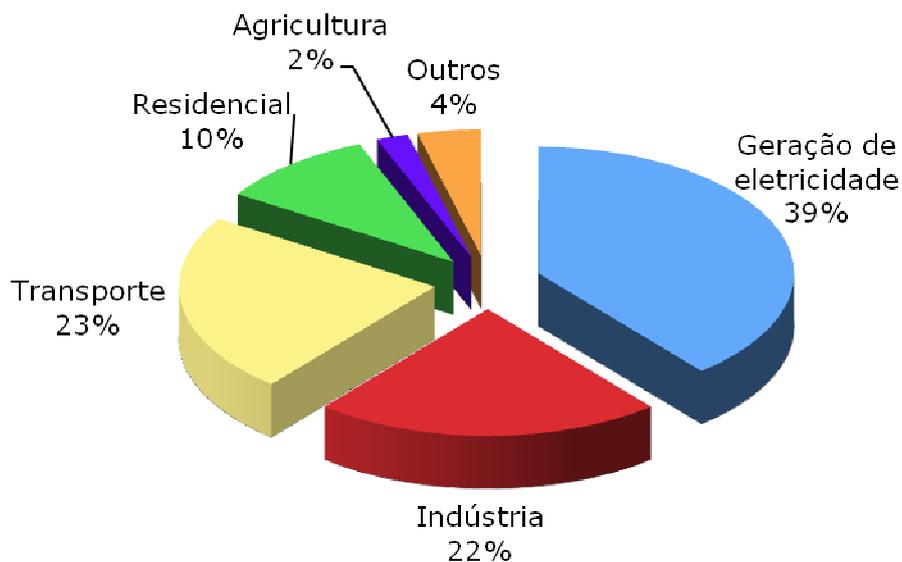


Figura 1.2. Emissão de CO<sub>2</sub> por setor no mundo no ano de 2004 (adaptado de Bennaceur et al., 2004).

### 1.1. Justificativa

Visto que a carbonatação é uma forma eficiente de armazenamento de CO<sub>2</sub> por tempo indeterminado, julga-se extremamente necessário que sejam desenvolvidos métodos eficientes e com baixo custo com o objetivo de mitigar os impactos do CO<sub>2</sub> e evitar danos maiores à natureza. Muita pesquisa tem sido feita, mas poucas propostas viáveis – com baixo custo energético – têm sido encontradas utilizando-se escória de aciaria, um resíduo tão nobre da indústria do aço.

A indústria do aço apresenta uma possibilidade bastante interessante: a cura da escória de aciaria. Nesse processo, a escória é exposta ao clima, principalmente à chuva, para extração de óxidos. A escória pode ser vendida como produto para indústrias de cimento e asfalto. No entanto, se a escória tiver uma quantidade muito alta de óxido de cálcio, óxido de magnésio e silicatos, ela pode causar uma expansão da estrutura e comprometer a construção. Por isso, antes de ser vendida, a escória é deixada por aproximadamente seis meses à intempérie, assim, esses compostos prejudiciais – para a construção – são lixiviados da escória, resultando em uma solução aquosa rica em cálcio e magnésio. Desta forma, essa solução torna-se um meio em potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, pois estes compostos são essenciais para a precipitação dos respectivos carbonatos.

## 2. OBJETIVOS

Este presente projeto tem como objetivo principal desenvolver um método eficiente e viável para armazenar o CO<sub>2</sub> de forma estável através da carbonatação de escória de aciaria.

### 2.1. Objetivos Específicos

Outros objetivos, não menos importantes, mas que se pretende alcançar com este projeto, são:

- Caracterizar a escória de aciaria disponível para o estudo, e dentro disso, testificar se esta é realmente viável de ser carbonatada;
- Desenvolver métodos de lixiviação (extração de cálcio e magnésio através de uma solução ácida) da escória e compará-los com os dados disponíveis na literatura, com o objetivo de estabelecer as melhores condições para a extração dos componentes ideais para o seqüestro do CO<sub>2</sub>;
- Avaliar os efeitos dos parâmetros pH, concentração da solução de extração, temperatura e tempo do processo sobre a lixiviação da escória de aciaria;
- Encontrar qual o pH ideal para a precipitação do carbonato de cálcio;
- Avaliar a possibilidade de obter carbonato de cálcio em pureza tal que este possa ser comercializado.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma coisa é certa: mesmo que as alterações climáticas atuais não tenham nada a ver com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, todos concordam – inclusive os cépticos – que essa alteração está realmente ocorrendo. O ciclo natural da Terra consegue processar até certa quantidade de resíduo, prova disso são as graves conseqüências causadas pelo depósito excessivo de lixo. Sendo assim, provam-se realmente necessárias medidas a fim de equilibrar a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada com a quantidade armazenada. A solução mais coerente encontrada até hoje pela humanidade é o armazenamento em grande quantidade de CO<sub>2</sub>.

A captura e o armazenamento do dióxido de carbono (do inglês *Carbon Capture Storage* – CCS) podem ser feitos de muitas maneiras, apesar de se tratar de um produto gasoso. O conceito de CCS inclui coletar e concentrar o CO<sub>2</sub> produzido a partir de fontes industriais ou relacionado à produção de energia, transportar o CO<sub>2</sub> a um local apropriado para armazenamento, sendo este isolado da atmosfera por um longo período de tempo. A etapa de captura envolve separar o CO<sub>2</sub> de outros produtos gasosos. Para facilitar tanto o transporte quanto o armazenamento, o CO<sub>2</sub> capturado é comprimido a altas pressões mantendo uma alta densidade. Possíveis métodos de armazenamento incluem a injeção em formações geológicas abaixo do solo, injeção no fundo do mar ou a fixação como carbonatos inorgânicos.

Hoje em dia são encontradas diversas tecnologias para a captura e o transporte de CO<sub>2</sub>, já em escala industrial. Nestes, a indústria de petróleo e de gás tem tido considerável envolvimento, visto que já utilizam o CO<sub>2</sub> na melhora do processo de extração de petróleo, enquanto que tecnologias de armazenamento ainda continuam em pesquisa, desenvolvimento ou em fase de teste. O uso das

tecnologias de captura e armazenamento irá permitir que os combustíveis fósseis sejam usados com baixa emissão de gases de efeito estufa.

O armazenamento geológico ocorre, geralmente, a no mínimo 600 metros abaixo da superfície. Normalmente nessa profundidade, o CO<sub>2</sub> está sob a forma super crítica (acima de 31°C e 73,8 bar). Nesse estado, o dióxido de carbono possui densidade menor que a da água, o que resulta em forças que tendem a levar este gás a superfície. Portanto, para que não haja vazamento do CO<sub>2</sub>, a escolha de um bom sítio geológico, com rocha selo adequada, será de extrema importância (Teir, 2006a).

### 3.1. Captura de CO<sub>2</sub>

Os processos de captura podem ser classificados em três: pós-combustão, pré-combustão e a combustão oxigênio/combustível. A pós-combustão utiliza um sistema (MEA) para separar o CO<sub>2</sub> a partir do fluxo de gás de saída. Na pré-combustão, é produzido o gás de síntese, que consiste de CO e H<sub>2</sub>; o CO reage com água para produzir CO<sub>2</sub>, que então é separado. Já na combustão oxigênio/combustível, o combustível fóssil é queimado junto com oxigênio puro, assim, o gás de queima contém praticamente só CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. A água pode ser condensada e o CO<sub>2</sub> comprimido e armazenado (Herzog et al., 2004).

A tecnologia para separar e armazenar CO<sub>2</sub> já está disponível, mas irá requerer um amplo investimento em infra-estrutura e consideráveis medidas para reduzir seus custos. A separação e compressão do CO<sub>2</sub> a partir de fluxos de emissão, ainda é a parte mais cara do processo e pode ocorrer antes ou depois do processo de combustão. Atualmente, o processo mais amplamente utilizado para capturar o CO<sub>2</sub> a partir do fluxo de gás é baseado na absorção química usando monoetanolamina (MEA). O gás é borbulhado através do solvente numa coluna empacotada absorvedora, onde o solvente absorve preferencialmente o CO<sub>2</sub>. Para se retirar o gás, o solvente é aquecido enquanto passa através de uma unidade de destilação, extraindo o CO<sub>2</sub> do solvente. Um gás CO<sub>2</sub> com 99% de pureza é produzido. Este é um processo de alto custo, portanto outros métodos devem ser

desenvolvidos tanto para se retirar o CO<sub>2</sub> da mistura de outros gases quanto para se separar o CO<sub>2</sub> do solvente (Bennaceur et al., 2004).

Com certeza existe muita pesquisa nesse campo, porém, uma alternativa interessante é o uso direto da corrente dos gases de combustão tornando desnecessária a separação e pré-concentração do CO<sub>2</sub>.

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

O CO<sub>2</sub> separado deve, na maioria dos casos, ser transportado para o local de armazenamento, pressupondo que locais apropriados não estão próximos da fonte de CO<sub>2</sub>. O transporte por gasodutos é uma tecnologia madura, visto que, por exemplo, o Brasil, já utiliza esse meio há alguns anos para o transporte de gás natural. O CO<sub>2</sub> gasoso é normalmente comprimido a uma pressão acima de 80 atmosferas, no intuito de evitar o regime de fluxo de duas fases e aumentar a densidade do gás, através disso, tornando mais fácil e mais barato o custo do transporte.

Para o transporte de longas distâncias, o CO<sub>2</sub> pode ser transportado como líquido por navio (normalmente à pressão de aproximadamente 7 atm), mas ainda não é muito utilizado tendo em vista a demanda reduzida. Ainda, o transporte (ferroviário ou rodoviário) por meio de tanques, a baixas temperaturas e pressões medianas, também podem ser utilizados. Enfim, as possibilidades são inúmeras, mas devem-se avaliar os custos (Teir, 2006a).

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

#### 3.3.1. Armazenamento Oceânico

Algumas técnicas envolvem a aceleração de processos naturais em ecossistemas terrestres e oceânicos, tais como reflorestamento de terras e fertilização férrica (que facilita o *bloom*, ou aumento, de fitoplâncton) de oceanos

(Jones & Young, 1997). Um método proposto dissolve CO<sub>2</sub> em águas marinhas e depois injeta a mistura no oceano a profundidades entre 1500 e 3000 m. Outro método coloca o CO<sub>2</sub> líquido no fundo do oceano, explorando a diferença de densidade entre o CO<sub>2</sub> líquido e a água do mar. Apesar do fato de que os oceanos representam o maior potencial total de armazenamento – provavelmente por volta de 44.000 bilhões de toneladas de carbono – o possível impacto ambiental sobre a vida marinha próxima aos pontos de injeção é o maior inconveniente (Bennaceur et al., 2004).

O armazenamento oceânico não é o método preferencial de armazenamento, dado o fato de que esse impacto ambiental ainda não foi adequadamente avaliado. Além do mais, os oceanos, como já foi citado anteriormente, é a forma mais utilizada pela natureza para armazenar o CO<sub>2</sub>, assim, é necessário se encontrar alternativas para isso. Sabe-se que os oceanos são suscetíveis a alterações climáticas, assim, caso a temperatura média da terra continue aumentando, parte do CO<sub>2</sub> que foi colocado lá pelo homem, poderá ser liberado novamente na atmosfera.

### 3.3.2. Armazenamento Geológico

O armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas é, no momento, a solução mais considerada, pois como já foi dito, é uma tecnologia que as empresas exploradoras de petróleo já detêm (Bachu & Adams, 2003).

Reservatórios de petróleo e gás, aquíferos profundos de água salgada e carvão parecem estar inativos por milhões de anos, atingidos apenas com mudanças muito graduais. Há forte evidência de que se gerenciado adequadamente, essas formações poderiam fornecer armazenamento de CO<sub>2</sub> de longo prazo.

Muito da tecnologia necessária para armazenar CO<sub>2</sub> em campos de petróleo já vem sendo usada para um processo conhecido como Recuperação Avançada de Petróleo (do inglês *Enhanced Oil Recovery* – EOR). Esse processo consiste na injeção de CO<sub>2</sub> em campos de petróleo com baixa pressão, com o objetivo que mais petróleo saia do reservatório. O CO<sub>2</sub> se dissolve no petróleo, e faz com que ele se

torne menos viscoso e flua mais facilmente. Um efeito colateral da recuperação aprimorada de petróleo é que o CO<sub>2</sub> se torna seqüestrado na formação rochosa. Isso é interessante para o caso do sequestro geológico, mas nada agradável para quem está tentando extrair mais petróleo (EPRI, 1999).

O principal problema desse tipo de seqüestro de CO<sub>2</sub> é o vazamento. Após ter sido utilizado, o poço é lacrado com cimento. No entanto, a acidez do CO<sub>2</sub> pode corroer buracos tubulares e degradar o cimento. Embora não seja considerado tóxico, o vazamento de altas concentrações de CO<sub>2</sub> acima do solo ou em aquíferos de água doce pode causar danos (Bennaceur et al., 2004).

Muitos estudos estão surgindo com o intuito de descobrir cimentos que tenham uma durabilidade comprovada frente às condições drásticas (altas pressões e temperaturas) que estes ficariam expostos nas grandes profundidades dos poços (mínimo 600 metros abaixo da superfície). Até então, quando os poços de petróleo depletados não eram usados para o armazenamento de dióxido de carbono, o cuidado com o vazamento não existia, os poços selados não necessitavam impedir a fuga de CO<sub>2</sub>. Mas, como a necessidade mudou, os pesquisadores ainda precisam aprimorar a técnica.

Outro fator relevante é que o monitoramento desses poços deve ser constante, durante o tempo que se achar necessário – 10, 100 ou 1000 anos. Não terá como saber se realmente esse CO<sub>2</sub> poderá subir à superfície repentinamente. Pode haver terremotos, e então, todo trabalho pode ser desfeito. Mesmo que esse CO<sub>2</sub> seja armazenado em regiões onde há pouca probabilidade em ocorrer tremores, a pressão do gás pode causar rachaduras no solo. Outra questão é sobre a responsabilidade desses poços, fica para quem? Como cobrar de uma empresa que deixou de existir a 50 anos?

Outra possibilidade de armazenamento geológico são os aquíferos salinos. Esses aquíferos são "armadilhas" geológicas subterrâneas lacradas que nunca contiveram petróleo ou gás. Seus poros são cheios de água.

Como o nome já diz, essa água que preenche os aquíferos é salgada, de modo que não são adequados para fornecer ou armazenar água fresca para uso humano. O CO<sub>2</sub> seria parcialmente dissolvido na água no aquífero. Em alguns tipos de rocha, ele poderia reagir com minerais para formar depósitos de carbonatos estáveis. Isso provavelmente seguraria o CO<sub>2</sub>. Do mesmo modo como em campos de petróleo, estudos geológicos precisariam ser feitos rotineiramente nesses reservatórios para confirmar que o aquífero não deixaria vaziar CO<sub>2</sub>.

As jazidas de carvão que são profundas demais para servirem como mina, também são outro meio de armazenamento em potencial. O carvão é, em sua maior parte, carbono. Ele absorverá o CO<sub>2</sub> e o armazenará por tempo indefinido. Os depósitos de carvão normalmente contêm metano. Quando o CO<sub>2</sub> é bombeado para o carvão, ele é absorvido preferencialmente ao metano, que é liberado. Da mesma forma que na EOR, combustível útil é produzido ao seqüestrar CO<sub>2</sub> (Recuperação Avançada de Metano – do inglês *Enhanced Coalbed Methane* – ECBM; EPRI, 1999).

Apesar da vantagem citada acima, existe um problema crítico nessa metodologia: o carvão incha quando absorve CO<sub>2</sub> e isso pode resultar na redução dos caminhos pelos quais o gás flui. O resultado é uma capacidade de armazenamento mais limitada (Seed, 2007).

Todas essas opções listadas acima envolvem um custo enorme, tanto na injeção, quanto no selo, mas principalmente no monitoramento. Mesmo que, como no caso da recuperação aprimorada de petróleo, haja lucro no início, o monitoramento sempre irá existir, e junto com ele, as despesas.

### **3.4. Carbonatação Mineral**

Mesmo não existindo dados completos da real capacidade de todas as possíveis formas de armazenamento de carbono, a carbonatação mineral – que envolve a formação de carbonatos de metais alcalinos, principalmente cálcio e



### 3.4.1. Aspectos Gerais

A alta estabilidade dos carbonatos minerais foi avaliada em um trabalho recente, onde parâmetros como pH e temperatura do meio têm mostrado grande influência sobre o processo de dissolução destes carbonatos. Segundo Teir e colaboradores (2006b) somente para valores de pH abaixo de 2 (muito inferior ao pH natural da água da chuva), em temperatura ambiente, as dissoluções começam a aumentar consideravelmente, tanto para o carbonato de cálcio quanto para o de magnésio (Figura 3.2).

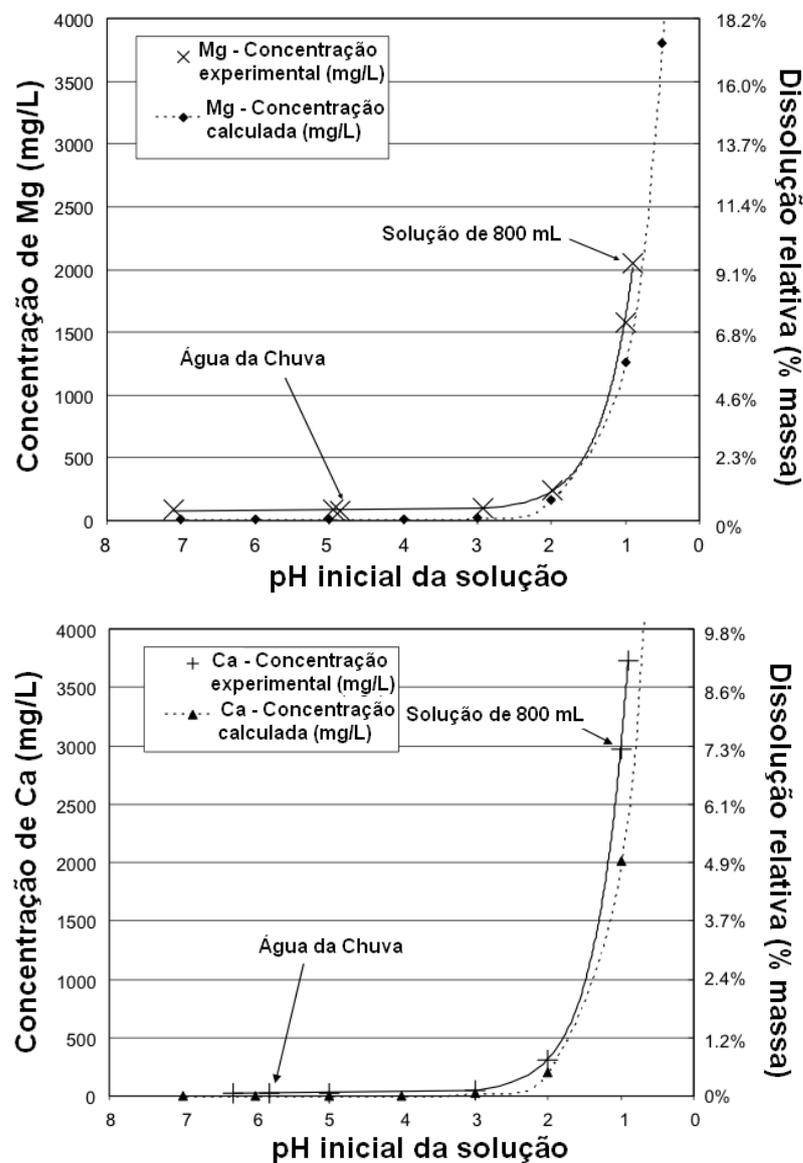


Figura 3.2. Resultados de magnésio e de cálcio dissolvidos (a partir do  $\text{MgCO}_3$  e  $\text{CaCO}_3$  respectivamente) em solução de diferentes valores de pH iniciais (adaptado de Teir et al., 2006b).

É interessante observar que para valores de pH maiores do que 3, a dissolução relativa do carbonato de cálcio é de 0,4% e 0,06% para o carbonato de magnésio. Esses resultados mostram que quando se refere à estabilidade para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, o carbonato de magnésio é muito mais estável que o carbonato de cálcio. Isso não desmerece o CaCO<sub>3</sub>, pois mesmo assim este é considerado muito estável mesmo para condições extremas de pH, e pode ser uma importante alternativa para colaborar para mitigação dos efeitos climáticos.

A estabilidade dos carbonatos minerais está diretamente relacionada à etapa de formação dos mesmos, que ocorre com liberação de energia (processo termodinamicamente favorável). Por exemplo, na carbonatação da volastonita (CaSiO<sub>3</sub>), como pode ser observado na Equação 3.1, energia é liberada, mostrando que os carbonatos em geral possuem baixa energia associada, resultado das respectivas reações exotérmicas de formação (Teir, 2006a).



Como consequência desta estabilidade estes carbonatos apresentam a vantagem de poder ser dispostos no meio ambiente, com mínimo de impacto ambiental. Além disso, esses compostos ainda podem ser reutilizados como matéria-prima em outros processos, como por exemplo, o uso de carbonato de cálcio nas indústrias de papel e tinta.

#### 3.4.2. Fontes de Matéria Prima para Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral pode envolver o uso de diversas fontes de metais alcalinos. Isso amplia e muito a possibilidade do uso desse método para armazenamento de CO<sub>2</sub>. A Figura 3.3 mostra como poderia funcionar uma planta de carbonatação mineral integrada a uma fonte de emissão de CO<sub>2</sub>. A localização apropriada de uma planta de carbonatação próxima a uma fonte emissora torna-se conveniente quando seu resíduo industrial pode ser utilizado como matéria-prima para carbonatação, ou quando esta estiver próxima a reservatórios minerais adequados. Isso minimizará os custos de transportes.

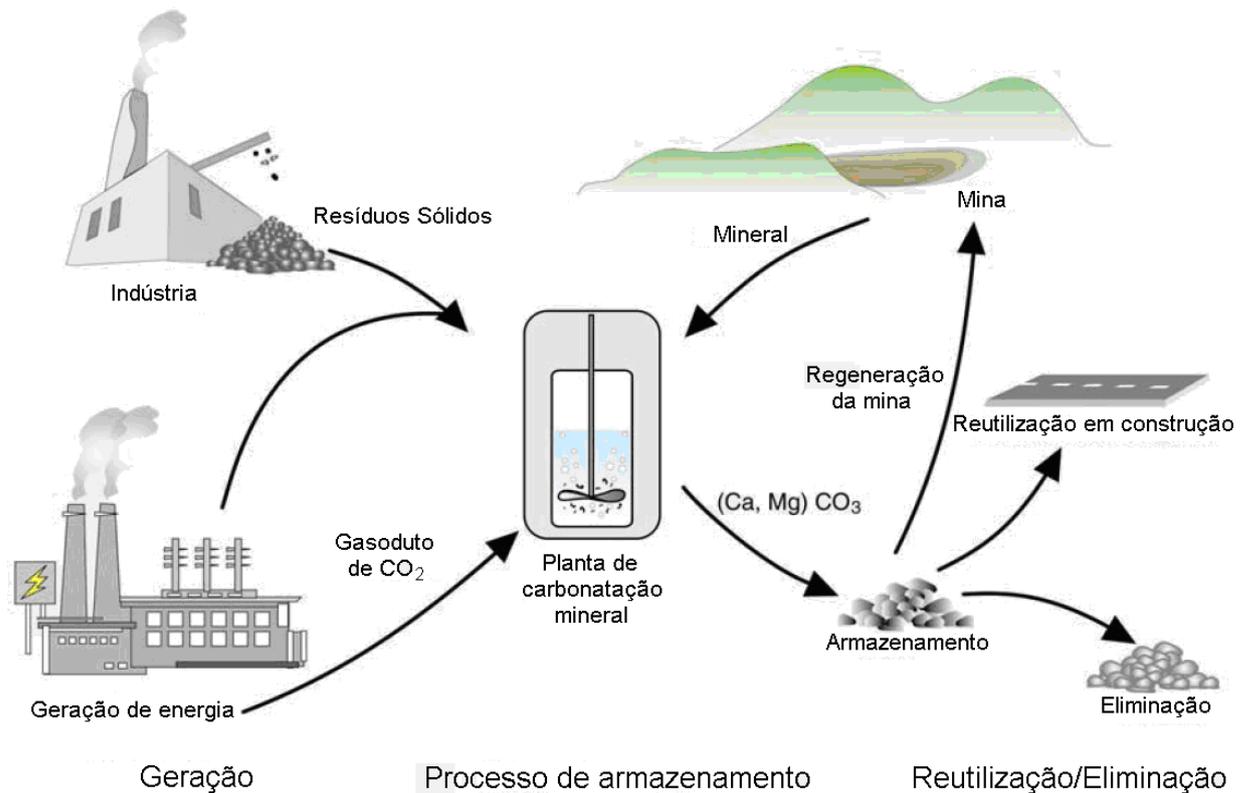


Figura 3.3. Integração do sistema de carbonatação mineral com suas fontes de matéria-prima e a possível disposição final dos carbonatos gerados (IPCC, 2005).

Um fator importante a ser observado na escolha da matéria prima é o seu teor em metais na forma de óxidos e hidróxidos. Neste caso, a fonte ideal de cálcio e magnésio deve possuir alto teor destes compostos e quantidade mínima, ou inexistente, de carbonatos. Assim, o calcário, apesar de ser um mineral abundante e rico em cálcio, devido ao fato de ser composto praticamente por  $\text{CaCO}_3$ , não é considerado uma fonte apropriada para carbonatação. Por outro lado, os silicatos de cálcio têm sido amplamente estudados como importante fonte de matéria prima (Kakizawa et al., 2001).

No Brasil, no Cerro da Mantiqueira, na porção sudoeste do estado do Rio Grande do Sul, encontram-se rochas de composição ultramáficas, compostas por minerais magnesianos, como olivina, talco, tremolita, clorita e serpentina. Apesar de serem constituídos basicamente de silicatos, encontra-se em sua formação grande quantidade de magnésio. Devido à abundância de alguns desses minerais e

a possibilidade de serem carbonatados, estes são uma alternativa interessante e de baixo custo para o armazenamento de CO<sub>2</sub> (Bennaceur et al., 2004).

A serpentina é um mineral que possui um amplo uso na produção de refratários básicos com um processo de mineração bem definido, conseqüentemente muitos estudos têm sido publicados com o intuito de utilizá-la para o armazenamento de CO<sub>2</sub> (Lackner, 2003; Alexander et al., 2007). O talco é outro mineral que também possui uma vasta aplicação, podendo ser utilizado como isolante térmico, elétrico, em cerâmicas, papel, borracha, etc. No entanto o talco encontrado na região de São Gabriel (Cerro da Mantiqueira) possui grande quantidade de ferro em sua composição, tornando-o um produto com baixo valor agregado para as aplicações citadas acima. Desta forma, esse talco também pode ser aproveitado como mais uma fonte de armazenamento de CO<sub>2</sub> na forma de carbonatos de magnésio.

Outras fontes naturais de cálcio e magnésio poderiam ser citadas, porém outra alternativa tem chamado muito a atenção dos pesquisadores: os resíduos industriais (Fernández Bertos et al., 2004). Existem alguns resíduos passíveis de carbonatação, o que se torna uma solução interessante para dois problemas graves e atuais: a neutralização das emissões do principal gás de efeito estufa; e um destino adequado para alguns resíduos com pouca ou nenhuma utilização.

Resíduos ricos em cálcio e magnésio são gerados em grande escala por diversos tipos de indústrias. Dentre estas, a indústria do aço talvez esteja no topo da lista em volume gerado. Só no Brasil, inúmeras aciarias produzem mais de 34 milhões de toneladas de aço bruto anualmente (IBS, 2008). Para cada tonelada de aço bruto produzido, dependendo do tipo do processo, de 15 a 300 kg desse material são gerados (ArcelorMittal, 2008). Parte deste volume é utilizada na construção civil, no entanto a maior parte ainda espera por uma utilização conveniente.

A escória de aciaria, que também pode ser considerada um co-produto no processo de fabricação do aço, apresenta uma composição bem variada, dependendo do tipo de aço produzido e a etapa do processo em que esta é gerada. Apesar disso, apresenta em sua composição uma quantidade razoável de óxidos de

cálcio e magnésio – de 30 a 55% e de 8 a 12%, respectivamente (Teir et al., 2007b; Huijgen et al., 2005).

O setor de energia também oferece uma ampla variedade de resíduos que podem ser utilizados para armazenamento de CO<sub>2</sub>. Cinzas provenientes de diversas fontes têm sido consideradas como fonte de óxido de cálcio (Wang et al., 2008). Baciocchi e colaboradores (2006) estudaram a carbonatação de cinzas provenientes de um incinerador municipal, onde os resultados mostraram que esses resíduos são realmente passíveis de carbonatação, porém em altas temperaturas e elevadas pressões parciais de CO<sub>2</sub>, visto que envolvia reação direta gás-sólido. Esse e outros estudos abrem caminho para que cinzas oriundas de outras fontes possam ser testadas – como as cinzas de usinas termelétricas, cinzas leves, etc. – e avaliadas para a carbonatação.

Outros resíduos alcalinos também têm sido estudados, como por exemplo, o resíduo de concreto proveniente de demolições (Iizuka et al., 2004), cinza pesada da produção do papel, etc. As fontes são várias, entretanto o maior desafio está em desenvolver um processo tecnológico que seja economicamente viável.

### **3.4.3. Rotas para Carbonatação Mineral**

Os processos descritos na literatura para a carbonatação mineral podem ser divididos basicamente, em dois grandes grupos: carbonatação direta e indireta (Sipilä et al., 2008).

#### **3.4.3.1. Carbonatação direta**

A carbonatação direta é a mais simples, sendo feita em uma única etapa. Pode ser realizada somente com o gás e o sólido (mineral ou resíduo rico em cálcio ou magnésio) ou meio aquoso, neste caso a extração dos cátions metálicos (lixiviação) e a reação destes com o dióxido de carbono ocorrem na mesma fase.

A carbonatação direta gás-sólido é realizada em um sistema fechado onde o gás entra em contato diretamente com o mineral ou o resíduo, sob pressão de CO<sub>2</sub> e temperaturas elevadas. Num trabalho publicado, relatou-se que foi necessário uma temperatura de mais de 400°C para se obter um rendimento de 57% (Baclocchi et al., 2006) e em outro, foram testadas pressões de 2 a 17 bar (Rendek et al., 2006).

A carbonatação direta em meio aquoso é outra opção que tem sido abordada por alguns autores. A formação de carbonatos de cálcio e magnésio parece ser favorecida quando o meio reacional possui certa quantidade de água (Huijgen et al., 2007).

A adição de soluções salinas, como NaHCO<sub>3</sub> e NaCl, têm sido usadas para aumentar drasticamente a velocidade da reação de formação dos carbonatos (Béarat et al., 2006; O'Connor et al., 2001; Gerdemann et al., 2003).

#### 3.4.3.2. Carbonatação Indireta

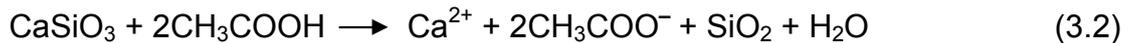
O processo de carbonatação indireta envolve duas ou mais etapas. Na primeira etapa o reativo (normalmente Mg ou Ca) é extraído da matriz (mineral ou resíduo) e na etapa posterior este extrato é reagido com dióxido de carbono para a obtenção dos carbonatos desejados.

A versatilidade do processo de carbonatação indireta, devido à possibilidade de variar parâmetros reacionais, tem impulsionado as pesquisas neste caminho. Vários autores têm proposto diferentes métodos para a extração dos componentes reativos dos materiais.

Visto que as matérias primas são, na sua maior parte, solúveis em soluções ácidas, alguns pesquisadores desenvolveram métodos baseados na extração com ácido clorídrico. O processo estudado consistia em várias etapas. Primeiro, o mineral é decomposto em ácido clorídrico à aproximadamente 100°C, formando cloreto de magnésio em solução. A sílica presente no mineral forma um gel e pode ser retirada

por filtração. Depois de se evaporar parte do ácido clorídrico, o cloreto de hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ) forma hidróxido de magnésio que é separado.

Outro ácido bastante citado na literatura é o ácido acético. Kakizawa e colaboradores (2001) estudaram a extração de íons cálcio na primeira etapa a partir do cálcio metassilicato com o ácido acético, mostrada na Equação 3.2.



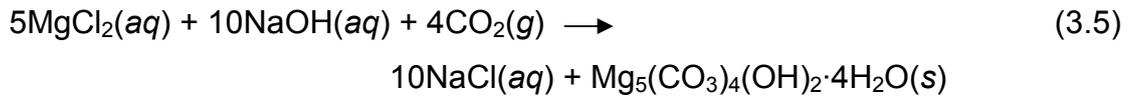
Na etapa de cristalização, o  $\text{CO}_2$  foi injetado na solução aquosa de acetato de cálcio formando carbonato de cálcio, como pode ser observado na Equação 3.3.



A etapa de extração foi realizada num reator de aço inoxidável com o mineral volastonita pulverizado a uma temperatura de  $60^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica, agitação de 300 rpm e tempos de reação de até 250 minutos. Concluída esta etapa, na qual obtiveram 100% de conversão, a solução aquosa de acetato de cálcio foi introduzida no reator. A temperatura foi controlada pela imersão do reator em um banho de água. Apesar de ter obtido uma conversão de 75% a uma pressão de 30 bar na etapa de carbonatação, Kakizawa e colaboradores (2001) propuseram um processo de captura e armazenamento que operaria à  $60^\circ\text{C}$  e à uma pressão de  $\text{CO}_2$  de 30 bar. Sob estas condições, eles obtiveram uma conversão de 100% em 60 minutos de extração e 10% durante 10 minutos de carbonatação.

Teir e colaboradores (2007a) apresentaram a possibilidade do seqüestro de  $\text{CO}_2$  pela carbonatação de serpentinita, o mineral magnésio silicato. Foram testados vários ácidos para a extração do magnésio ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), no entanto, optou-se pelo  $\text{HCl}$  por apresentar um bom resultado e por possuir ponto de fusão relativamente baixo. A serpentinita foi dissolvida em solução  $\text{HCl}$  de 4 M, por duas horas à  $70^\circ\text{C}$  e utilizando um agitador mecânico à 650 rpm, obtendo-se uma extração de 88-93% de magnésio. O filtrado foi evaporado à  $104\text{-}105^\circ\text{C}$ , deixando uma pasta, a qual foi seca num forno por três dias à  $130\text{-}180^\circ\text{C}$ . Após a secagem, o sal de magnésio remanescente foi dissolvido em água.

Para a carbonatação, o melhor pH mostrou ser 9, onde conseguiu-se uma conversão de 79-94% de magnésio à carbonato. Nestas condições, obteve-se hidromagnesita ( $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) com pureza de 93%. A extração do magnésio a partir da serpentinita e posterior carbonatação para a formação da hidromagnesita estão representadas nas equações 3.4 e 3.5.



Huijgen e colaboradores (2005) realizaram experimentos com escória. Eles utilizaram um reator fechado com agitação mecânica, a fim de controlar a pressão de  $\text{CO}_2$ . A lixiviação e a carbonatação foram realizadas no mesmo recipiente e ao mesmo tempo. Foi feita uma dispersão da escória em água desmineralizada, com partículas menores que 38  $\mu\text{m}$ . Foram estudadas as variações dos seguintes parâmetros: temperatura, tamanho da partícula, proporção líquido-sólido, pressão de  $\text{CO}_2$  e tempo. Segundo Huijgen, a reação ocorre em duas etapas: lixiviação do cálcio e a precipitação de calcita na superfície das partículas de escória. O grau máximo de carbonatação – que foi de 74% em relação ao cálcio contido – foi obtido num tempo de 30 minutos à 19 bar de pressão de  $\text{CO}_2$ , 100°C e um tamanho de partícula menor do que 38  $\mu\text{m}$ .

Teir e colaboradores (2007b) realizaram um estudo interessante onde se investigou a extração de cálcio e magnésio a partir de três tipos de escória, provenientes de diferentes etapas e processos de produção, e comparou-se com a extração a partir da volastonita. A idéia principal é encontrar uma alternativa no processo de produção de carbonato de cálcio – utilizado como preenchimento e material de cobertura em papéis – utilizando resíduos da indústria do aço, dessa forma se economizariam energia e ao mesmo tempo se reduziria a emissão de dióxido de carbono. Na Figura 3.4 está a montagem utilizada por Teir e colaboradores (2007b).

Os resultados mostram que a extração de cálcio das escórias é muito mais eficaz do que o mesmo processo realizado na volastonita. E também que a extração completa nas escórias se dá num curto período de tempo, entre 20 e 40 minutos, para uma concentração de ácido acético de 33% em peso e uma temperatura de 50°C. Também se observou que com uma concentração de 10% em peso de ácido acético, obteve-se 100% de extração do cálcio em 2 horas.

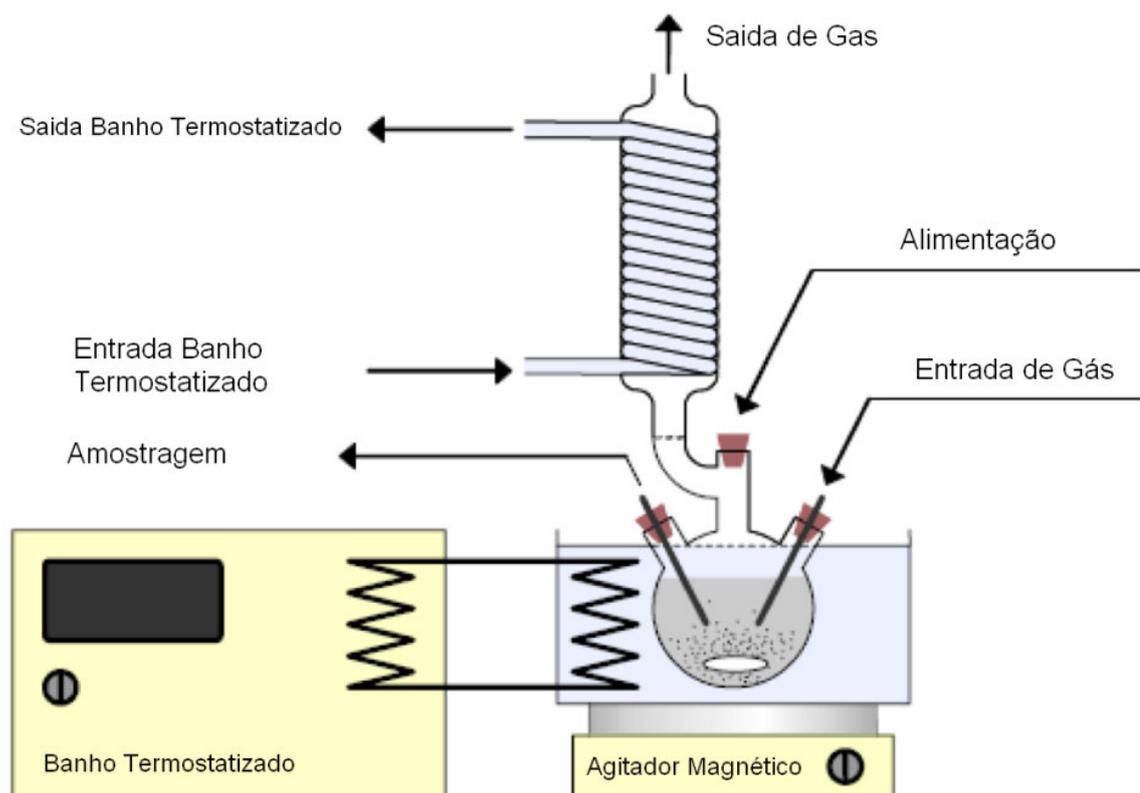


Figura 3.4. Montagem do equipamento utilizado por Teir e colaboradores (2007b).

Em sua publicação, Eloneva e colaboradores (2008) aprofundam os experimentos realizados anteriormente por Teir e colaboradores (2007b). Seus experimentos foram conduzidos com 50g de escória de alto-forno, que foram dissolvidos em 1 litro de solução aquosa de ácido acético (20% v/v) à 70°C. Depois de 2 horas, a solução foi filtrada para retirada do resíduo não dissolvido. O filtrado então foi aquecido para evaporação completa da solução até a obtenção de um sólido: acetato de cálcio. Em seguida, esse sólido foi dissolvido em água destilada 30°C. Aí então, CO<sub>2</sub> foi borbulhado e o precipitado formado separado por filtração. Eloneva relata que a adição de NaOH para elevação do pH é necessária para a adequada precipitação de carbonato de cálcio. Cálculos preliminares mostram que

para armazenar 1 kg de  $\text{CO}_2$  são necessários aproximadamente 4,4 kg de escória, 3,6 litros de ácido acético e 3,5 kg de NaOH, resultando em 2,5 kg de carbonato de cálcio com 90% de pureza.

Além da utilização de ácidos como reagentes de extração, outros grupos tem trabalhado com soluções salinas de um ácido forte e uma base fraca, como por exemplo, cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Neste sentido, Kodama e colaboradores (2008) realizaram o processo de extração e carbonatação com esse sal, sem que fosse necessária a adição de uma base para elevação do pH e conseqüente precipitação de carbonatos. Os experimentos foram conduzidos com 2,517 g de escória de aciaria, 40 mL solução aquosa contendo 0,04 mol de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e durante 1 hora sob constante agitação. Após isto a solução foi filtrada para remoção dos sólidos não dissolvidos. A solução filtrada foi colocada então em contato com uma mistura gasosa de  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$  (13%  $\text{CO}_2$ ) para a precipitação do carbonato de cálcio. Os resultados mostraram uma extração de 60% de cálcio a partir da escória com uma alta seletividade, e que a geração de  $\text{CaCO}_3$  puro também foi confirmada.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

As tabelas a seguir (Tabela 4.1, 4.2 e 4.3) mostram os reagentes empregados na preparação das soluções utilizadas neste estudo. Na preparação de todas as soluções usou-se água deionizada produzida pelo Laboratório de Carbonatação do CEPAC.

Tabela 4.1. Descrição dos reagentes utilizados na preparação das soluções de extração.

Concentração	Reagente	Marca	Especificação
0,05 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
0,29 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
0,29 mol.L <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub>	Próton	P.A. (65%)
0,29 mol.L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH	FMaia	P.A. (99,7%)
0,29 mol.L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> Cl	Merck	P.A. (99,8%)
0,58 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
0,86 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
1,01 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
1,20 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)
2,00 mol.L <sup>-1</sup>	HCl	Vetec	P.A. (37%)

Tabela 4.2. Descrição das soluções utilizadas no ajuste da alcalinidade.

Concentração	Reagente	Marca	Especificação
5% p/v	NaOH	Merck	99%
50% p/v	NaOH	Merck	99%

Tabela 4.3. Descrição dos reagentes utilizados para a construção das curvas de calibração para as análises no Absorção Atômica por Chama.

Armazenamento	Elemento	Quantidade	Marca	Especificação
Ampola	Cálcio	1000 mg	Merck / Titrisol	CaCl <sub>2</sub> em HCl
Ampola	Ferro	1000 mg	Merck / Titrisol	FeCl <sub>3</sub> em HCl
Ampola	Magnésio	1000 mg	Merck / Titrisol	MgCl <sub>2</sub> em HCl

#### 4.2. Amostra

A amostra de escória doada por uma empresa fabricante de aço do Sul do Brasil é chamada de escória do refino oxidante. A escória é gerada no processo do Forno Elétrico a Arco, que é a primeira etapa de produção do aço como pode ser observado na Figura 4.1. Em seguida, ela é descarregada do forno em um local para seu resfriamento, o qual é realizado ao ar livre e por aspersão de água. Após o resfriamento, a escória é britada e separada em diferentes granulometrias, que normalmente se separa em dois grupos: entre 0 e 1 polegada (0 e 2,54 cm) e entre 1 e 2 polegadas (2,54 e 5,08 cm). A amostra recebida possui entre 0 e 1 polegada. Essa escória é levada aos pátios para que passe pela cura e estabilização, no entanto, como o objetivo deste trabalho é melhorar esse processo, as amostras foram coletadas antes desse processo. A escória, também passa por um processo de remoção da fase magnética, a fim de se recuperar parte da fase metálica não reagida.

Essa remoção magnética realizada na indústria é apenas para separação grosseira da sucata. Ao se aproximar um ímã da amostra, mesmo dos menores grãos, toda a massa é arrastada. Por isso, a separação magnética feita na indústria é seletiva.

A amostra foi coletada no dia 11 de julho de 2008, acondicionada em sacos plásticos e enviada para o Laboratório de Carbonatação do CEPAC, a partir daí procedeu-se com o início dos experimentos.

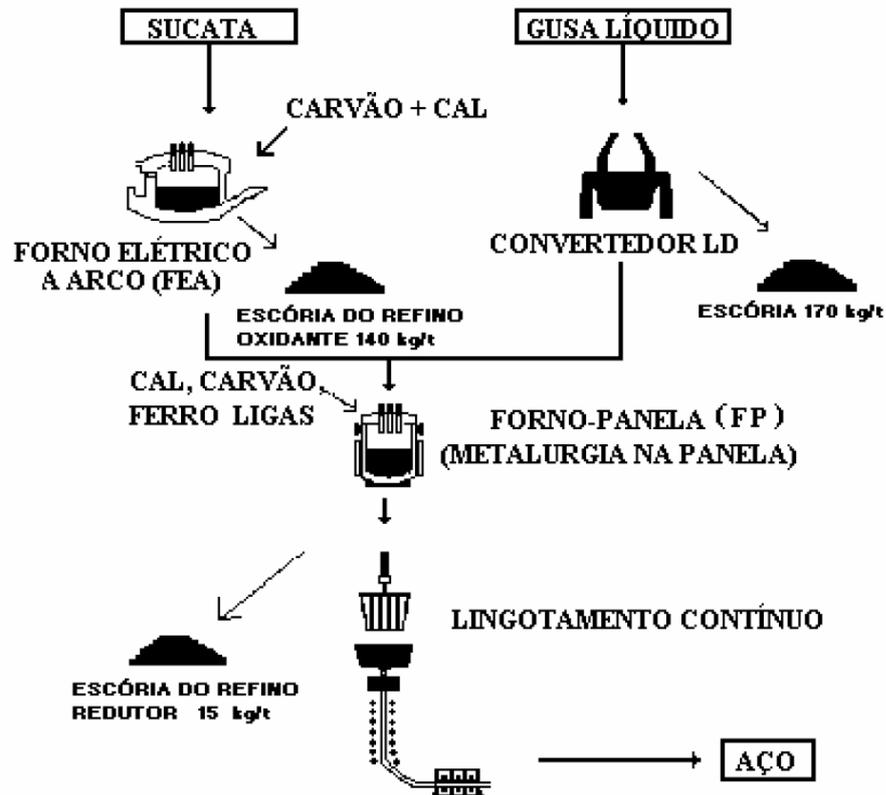


Figura 4.1. Esquema simplificado da geração de escórias na aciaria elétrica e oxigênio (Tubino Geyer, 2001).

A escória do refino redutor possui maior quantidade de cálcio em sua composição, no entanto é gerada em bem menor quantidade. Assim, o problema maior é dar um destino para a escória do refino oxidante, que é gerada em grande quantidade. No Sul do Brasil, utiliza-se somente o processo de forno elétrico a arco. O convertedor LD (Linz-Donavitz) é utilizado em outras partes do Brasil. No exterior este processo é utilizado em bem maior proporção.

#### 4.2.1. Preparação da Amostra

Para se evitar erros durante a pesagem das amostras, realizou-se a secagem da amostra, deixando-a em estufa a  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante (7 dias).

A fim de se obter uma amostragem representativa, realizou-se o quarteamento de todo o material, como pode ser observado na Figura 4.2. A partir disto, separou-se uma fração para cada teste específico.



Figura 4.2. Quarteamento realizado para que a amostragem fosse significativa.

Como a composição do material pode variar com o tamanho de partícula, devido a mais diversa formação dos cristais, uma fração da amostra foi moída em moinho de bolas todo 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 1 hora e 30 minutos. Na Figura 4.3 pode-se observar um fluxograma que mostra o procedimento do pré-tratamento da amostra.

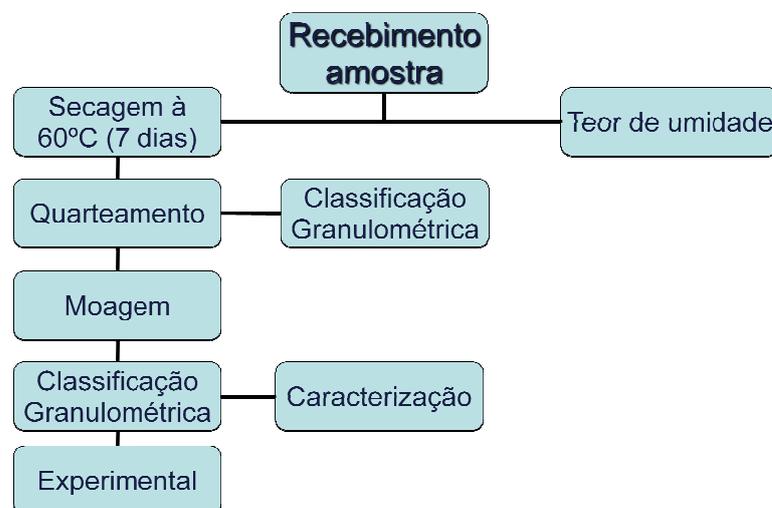


Figura 4.3. Fluxograma demonstrando o caminho de pré-tratamento percorrido pela amostra desde seu recebimento até a parte experimental.

### 4.3. Caracterização Física

#### 4.3.1. Teor de Umidade

Foi determinado o teor de umidade da amostra recebida seguindo o procedimento indicado na norma ASTM D 2216, descrito a seguir: pesou-se aproximadamente 20 gramas do material em três cadinhos de porcelana, deixando-se então os cadinhos em estufa a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  até peso constante. Após 24 horas, retirou-se e deixaram-se os cadinhos esfriarem em dessecador para pesagem. O experimento foi realizado em triplicata. A umidade foi determinada segundo a Equação 4.1.

$$w = \frac{M_{cws} - M_{cs}}{M_{cs} - M_c} * 100 \quad (4.1)$$

w = conteúdo de água, %;

$M_{cws}$ : cadinho e amostra úmida, g;

$M_{cs}$ : cadinho e amostra seca, g;

$M_c$ : cadinho, g.

#### 4.3.2. Tamanho de Partículas

Com a amostra seca, e sem redução de tamanho realizou-se uma primeira distribuição granulométrica. Para isso utilizaram-se peneiras de 10, 20, 35, 60, 100 e 200 mesh, conforme a Figura 4.4. Utilizou-se como referência o procedimento expresso na norma ASTM D 422, onde o tempo de peneiramento é alcançado quando não mais de 1% em massa do material numa peneira não ultrapassa essa peneira durante 1 minuto de peneiramento. O tempo total foi de 31 minutos.



Figura 4.4. Peneirador vibratório e o conjunto de peneiras utilizado na separação das partículas.

Outra distribuição granulométrica foi realizada com a amostra após a moagem a fim de se separar a escória em tamanhos específicos para a realização das reações de extração. Utilizou-se o mesmo conjunto de peneiras usado anteriormente e o tempo de peneiramento também foi o mesmo (31 minutos).

#### 4.4. Caracterização Química

##### 4.4.1. Fusão Alcalina

Para a determinação da constituição de um material sólido, dependendo da técnica utilizada, é necessário dissolver esse material em meio líquido. Assim, como a determinação dos elementos constituintes nesse trabalho foi realizada por Absorção Atômica por Chama, optou-se pela fusão alcalina.

Nesse experimento, pesou-se analiticamente e misturou-se o material a ser analisado com um fundente – neste caso o tetraborato de lítio – na proporção

aproximada de uma parte do material para sete partes de fundente. Tomou-se cuidado para que todo o material a ser analisado fosse completamente coberto pelo tetraborato de lítio. Com a mufla previamente aquecida a 1050°C, colocou-se o cadinho e deixou-se por duas horas. Para este teste, utilizou-se cadinho de platina, conforme recomendado, para que não houvesse interferência nos resultados.

Após o tempo determinado, retirou-se o cadinho e deixou-se esfriar. Colocou-se o cadinho dentro de um béquer devidamente limpo, contendo um pouco de água deionizada. Adicionou-se dentro do cadinho ácido nítrico 10%, aqueceu-se à 60°C e agitou-se até completa dissolução do material fundido. O cadinho foi enxaguado com água deionizada, retirando-o logo em seguida com cuidado. Após isto, a solução pode ser analisada.

#### **4.4.2. Absorção Atômica por Chama**

Para a quantificação dos íons em solução, tanto das soluções de extração quanto da fusão alcalina, utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (AA), Varian SpectrAA 55, com lâmpada de cátodo-oco (cálcio, ferro e magnésio), disponibilizado pela Faculdade de Química da PUCRS.

Para as análises de cálcio em solução utilizou-se chama redutora com óxido nitroso/acetileno, comprimento de onda de 422,7 nm, fenda de 0,5 nm, corrente de lâmpada de 10 mA, tempo de leitura de dois segundos. Todas as amostras foram realizadas em quadruplicata. A curva de calibração foi preparada com solução padrão de cálcio Titrisol (Tabela 4.3). Quando necessário, realizou-se diluições.

Para as análises de magnésio em solução utilizou-se chama oxidante com ar/acetileno, comprimento de onda de 285,2 nm, fenda de 0,5 nm, corrente de lâmpada de 4,0 mA, tempo de leitura de dois segundos. Todas as amostras foram realizadas em quadruplicata. A curva de calibração foi preparada com solução padrão de magnésio Titrisol (Tabela 4.3).

Para as análises de ferro em solução utilizou-se chama oxidante com ar/acetileno, comprimento de onda de 248,3 nm, fenda de 0,2 nm, corrente de lâmpada de 5 mA, tempo de leitura de dois segundos. Todas as amostras foram realizadas em quintuplicata. A curva de calibração foi preparada com solução padrão de ferro Titrisol (Tabela 4.3).

#### 4.4.3. Teor de Carbonatos

Para o teor de carbonatos, utilizaram-se dois métodos. No primeiro, chamado perda por ignição (do inglês Loss On Ignition – LOI), seguiu-se o procedimento expresso no método ASTM C25. Pesou-se, analiticamente, aproximadamente 1 grama de amostra menor do que 150 µm em um cadinho de platina. Colocou-se o cadinho em mufla previamente aquecida à 1000°C por 30 minutos. Retirou-se e pesou-se o cadinho com a amostra. Nesta análise há a possibilidade de se quantificar a quantidade de carbonato presente na amostra pela diferença de peso inicial e final, pois, nesta temperatura, há a liberação de CO<sub>2</sub>.

No segundo, utilizou-se o Analisador Elementar LECO TruSpec CHN (LECO), que detecta a quantidade de carbono existente na amostra pela sua queima e conseqüente análise por infravermelho do dióxido de carbono formado. Este aparelho está disponível no Laboratório de Carbonatação do CEPAC.

### 4.5. Caracterização Microestrutural

#### 4.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a observação dos seguintes aspectos da escória de aciaria: textura do material, morfologia e distribuição dos compostos, além do aspecto geral da amostra. O MEV foi utilizado, juntamente com o EDS (Espectrômetro a Dispersão de Energia de Raios-X, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*), de modo que se pode analisar elementarmente as fases observadas para facilitar sua identificação. A multiplicidade

de fases que tem morfologias similares, sem a análise dos seus componentes, pode conduzir a uma identificação errônea.

O estudo da morfologia das partículas foi feito no Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM), por meio do microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30 com um sistema EDS para análises elementares qualitativas.

#### **4.5.2. Difratometria de Raios-X**

A identificação de minerais em uma amostra é difícil utilizando apenas a microscopia eletrônica, ainda mais uma amostra bastante complexa e heterogênea como a escória. Assim, é interessante a utilização da Difração de Raios-X (DRX) na complementação do MEV. As análises foram realizadas no Laboratório de Difratometria de Raios-X, no Instituto de Geociências da UFRGS.

### **4.6. Experimental**

#### **4.6.1. Extração em Batelada**

O sistema de extração é composto por um reator de vidro envolto por uma camisa que é conectada a um banho termostaticado para manter a temperatura constante. A agitação é feita através de um agitador mecânico com haste de vidro e pá de teflon, mantido à 600 rpm (Teir et al., 2007b).

A extração foi feita da seguinte maneira: a solução de ácido, na concentração adequada, foi previamente adicionada ao reator; ao estabilizar a temperatura adicionou-se a escória ao reator sob agitação. A solução de extração foi preparada pela adição de ácido clorídrico e água deionizada; a concentração faz parte do parâmetro a ser avaliado (Tabela 4.1). Além da concentração da solução, foram avaliados parâmetros como temperatura, tempo de reação, proporção líquido/sólido, velocidade de agitação e tamanho de partícula. A Figura 4.5 mostra, passo a passo, como se realizou a avaliação de alguns dos parâmetros.

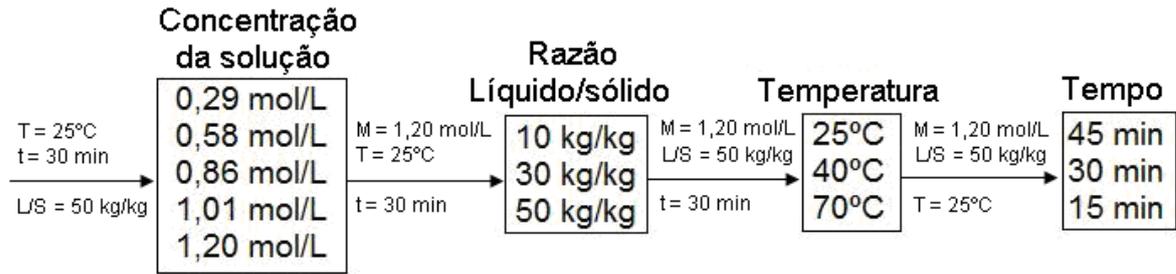


Figura 4.5. Fluxograma representando os parâmetros avaliados em cada etapa.

Depois de realizada a extração, as soluções foram filtradas sem funil de Büchner (papel Whatman n° 42) para remoção dos sólidos não dissolvidos. O filtrado foi então separado para análise. As soluções foram analisadas por AA. A Figura 4.6 mostra em ordem os passos para a extração em batelada.



Figura 4.6. Fluxograma apresentando a ordem dos procedimentos adotados para a extração em batelada.

A cinética dessas extrações foi estudada utilizando para isso escória com tamanho de partícula entre 250 e 425  $\mu\text{m}$ , solução de ácido clorídrico  $0,29 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  e um total de 500 mL. Em cada intervalo de tempo, alíquotas de 2 mL foram retiradas da solução e analisadas por AA.

#### 4.6.1.1. Influência da Solução de Extração

O comparativo entre soluções de extração se deu no sistema de reação em batelada. As reações foram realizadas com escória de tamanho de 150 à 250  $\mu\text{m}$ , sob temperatura de 25°C, com duração de 30 minutos, razão líquido/sólido de 50 kg/kg e concentração dos solutos de 0,29 mol.L<sup>-1</sup>. Os solutos comparados foram o ácido clorídrico, o ácido nítrico, o ácido acético e o cloreto de amônio. Uma reação nas mesmas condições também foi realizada com água da chuva (Tabela 4.1).

#### 4.6.1.2. Influência do Tamanho de Partícula

Para a avaliação da influência do tamanho de partícula, sobre a extração de cálcio, magnésio e ferro utilizou-se o mesmo sistema descrito acima, porém com as seguintes condições de reação: temperatura de 25°C, tempo de 30 minutos, concentração da solução de extração de 1,20 mol.L<sup>-1</sup> e razão líquido/sólido de 10 kg/kg. Os tamanhos médios de partículas testados foram: 25-45  $\mu\text{m}$ , 45-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$ , 250-425  $\mu\text{m}$ , 850-1700  $\mu\text{m}$  e bruta (sem redução de tamanho).

#### 4.6.1.3. Influência do pH

A influência do pH na solução, bem como na carbonatação, foi realizada no mesmo reator utilizado para a extração, porém com uma adaptação adequada para a entrada de gás (Figura 4.7). Essa etapa foi realizada após a extração e filtragem da solução. O filtrado foi então devolvido para o reator, onde se ajustou o pH com uma solução de hidróxido de sódio (Tabela 4.2). Em seguida, sob agitação, borbulhou-se dióxido de carbono 99,99% a uma taxa de 1 mL/min. Esse estudo foi realizado com o produto da extração da escória com tamanho médio entre 75 e 150  $\mu\text{m}$ , nas condições de 25°C, razão líquido/sólido de 10 kg/kg, tempo de 30 minutos e concentração de ácido clorídrico de 1,20 mol.L<sup>-1</sup>.

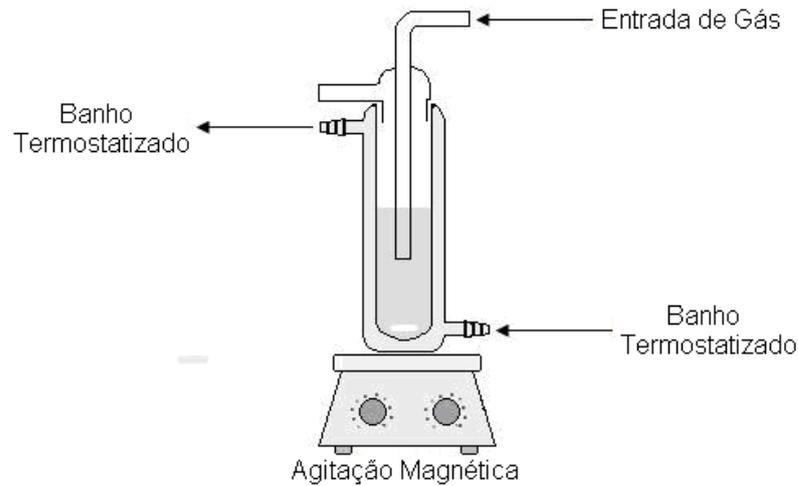


Figura 4.7. Montagem do reator utilizado nos experimentos. A temperatura da reação é mantida por um banho conectado a reator.

Os precipitados obtidos após a extração e ajuste do pH (com solução de hidróxido de sódio) e da carbonatação da solução foram analisados por MEV, o qual serve como análise qualitativa, não quantitativa. Os carbonatos foram avaliados por AA e pelo LECO. Essa avaliação foi conduzida à temperatura de 25°C. O pH foi medido pelo pHmetro Digimed DM-22. A Figura 4.8 mostra o resumo procedimento adotado para a precipitação/carbonatação.

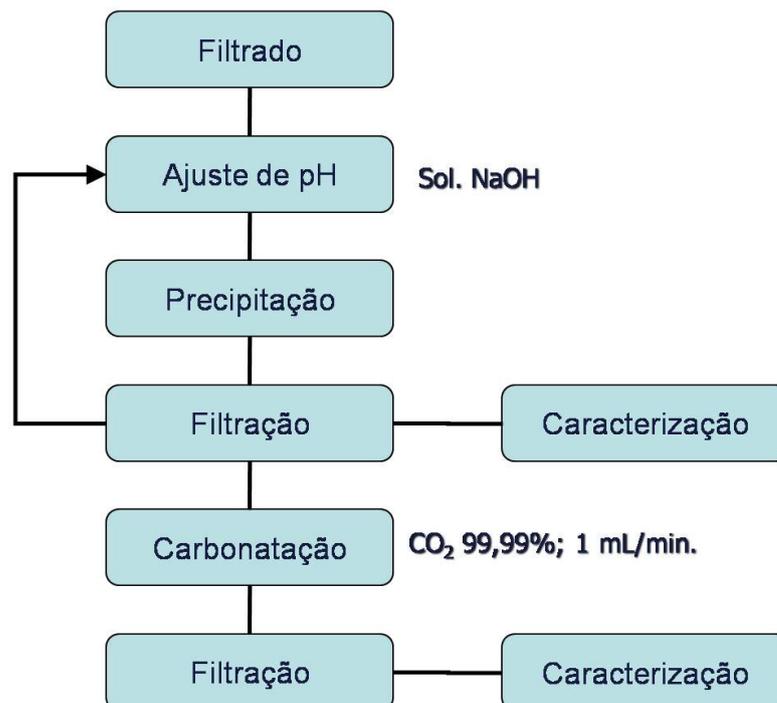


Figura 4.8. Fluxograma mostrando o procedimento de precipitação/carbonatação adotado.

#### 4.6.2. Extração em Leito Fixo

Afim de se comparar a extração realizada no reator com o que realmente ocorre nos pátios da aciaria, realizou-se uma extração “estática”. Fez-se uma montagem que imitasse as pilhas de escória na aciaria, levando-se em conta que a escória fica exposta a intempérie e a água da chuva passa por ela para estabilizá-la.

Utilizou-se na montagem um tubo de vidro, com uma torneira de teflon para controle do fluxo. Na parte de baixo do tubo havia vidro sinterizado que serviu de suporte para a escória, conforme Figura 4.9.

A adição da solução de extração foi feita com uma pêra de separação, procurando sempre não acumular solução e também manter o leito úmido. A velocidade de entrada e de saída do ácido foi mantida a mesma. Ao passar pela escória, a solução foi filtrada em papel filtro (Whatman nro. 42) para reter qualquer sólido que de alguma forma fosse arrastado.



Figura 4.9. Montagem utilizada na extração em leito fixo.

Para a realização desse experimento, utilizou-se 3 gramas de escória de tamanho médio entre 250 e 425  $\mu\text{m}$ , sob a temperatura de 22°C. Foram usados 30 mL de solução de concentração 1,2 mol.L<sup>-1</sup> de HCl.

Como fim comparativo, utilizou-se também água da chuva em outro experimento, nas mesmas condições, simulando a estabilização que atualmente é utilizada.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1. Caracterização Física**

#### **5.1.1. Teor de Umidade**

A partir do momento em que a escória é separada do aço e transportada para os pátios, ela já entra em contato com a água. Logo após ela ser descarregada pelo caminhão que a transporta, ela é despejada num local onde há constante borrifo de água para que essa escória que estava a altas temperaturas seja então resfriada a temperatura ambiente. E, depois desse processamento (redução de tamanho e separação magnética), ela é deixada ao ar livre, em contato com a chuva. Assim sendo, a escória permanece sempre úmida durante quase todo o seu tempo nos pátios. O teor de umidade das amostras utilizadas foi de 1,9%, obtido através da análise das amostras recém chegadas da aciaria.

#### **5.1.2. Tamanho de Partículas**

A escória, depois de ser resfriada nos pátios, passa por um redutor de tamanho (tritador de mandíbulas) produzindo partículas de diversos tamanhos, assim sendo, uma classificação dos tamanhos existentes se torna necessária. O resultado da classificação granulométrica realizada logo após a secagem pode ser conferido na Figura 5.1 e Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Distribuição granulométrica da escória de refino oxidante seca.

Peneira (mesh)	Tamanho ( $\mu\text{m}$ )	Quantidade (%)
Fundo	< 75	1,1
200	75 - 150	0,9
100	150 - 250	0,9
60	250 - 425	1,4
35	425 - 850	3,3
20	850 - 1700	6,8
10	> 1700	85,6

Analisando-se a Tabela 5.1, observa-se que a maior parte da amostra recebida é maior do que 1,7 mm (85,6%). Isso está de acordo com o tratamento que a escória recebe na aciaria, onde a moagem é utilizada apenas para eliminar grandes pedaços formados durante o resfriamento, mesmo assim, em escala laboratorial, os grãos continuam grandes.

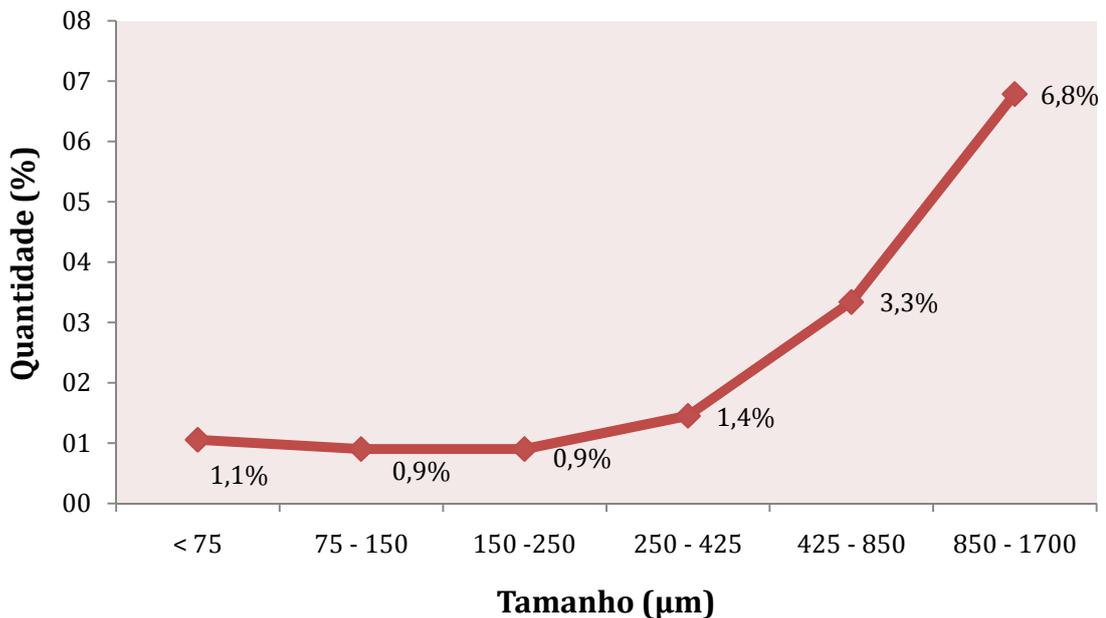


Figura 5.1. Distribuição granulométrica da escória de refino oxidante seca, dados apenas para tamanho de partículas menores que 1,7 mm.

Como seria difícil realizar experimentos laboratoriais com materiais maiores que 1,7 mm, e como há pouca amostra menor que 425  $\mu\text{m}$ , optou-se pela moagem, como já foi descrita. O resultado dessa moagem pode ser observado na Figura 5.2.

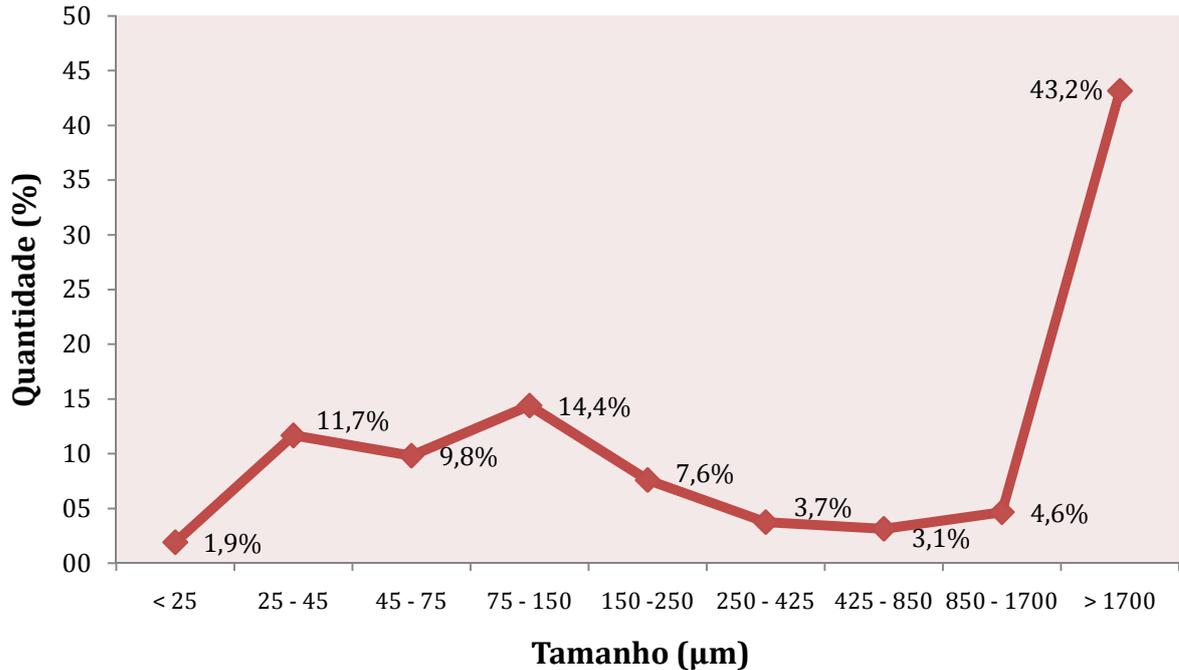


Figura 5.2. Distribuição granulométrica da escória seca, após o tratamento de redução de tamanho.

Após a moagem, obteve-se grande quantidade de partículas menores do que 75 µm (23,4%) e boa parte da escória pós-moagem possui tamanho menor que 425 µm. Isso mostra que é possível obter material de pequeno tamanho (menor que 425 µm) com relativamente pouco tempo de moagem (90 minutos).

Por outro lado, observa-se também que 43,2% do material não reduziu consideravelmente de tamanho, mostrando que ainda é possível melhorar o atual método de moagem, aumentando o tempo ou a característica do moinho. Os grãos maiores remanescentes apresentaram um aspecto bem duro, indicando que o material de que são formados é bem resistente à abrasão.

## 5.2. Caracterização Química

### 5.2.1. Composição Elementar

A composição da escória de aço carbono do refino oxidante é um pouco variada, no entanto, o óxido de cálcio sempre está presente. Essa quantidade varia de acordo com o tipo de aço que é produzido na refinaria. A Tabela 5.2 mostra a

composição média da amostra estudada, analisada por ICP-OES (Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado), realizado no Laboratório ALAC.

Tabela 5.2. Composição da escória de refino oxidante utilizada nas reações obtida por ICP-OES.

<b>Elemento</b>	<b>Quantidade (%)</b>
Al	1,79
Ca	17,03
Cr	2,09
Fe	42,11
Mg	3,62
Mn	3,44
Si	5,31
Na	0,19

Devido à quantidade de cálcio presente nessa escória, conclui-se que esse tipo de escória é passível de carbonatação, e justifica os estudos com ela realizados.

#### 5.2.1.1. Principais Metais

Foi realizada a análise elementar dos componentes principais com as diferentes frações obtidas no peneiramento. Três metais foram quantificados: ferro, magnésio e cálcio. A Tabela 5.3 e a Figura 5.3 mostram os resultados obtidos.

Tabela 5.3. Quantificação dos principais elementos de acordo com a distribuição granulométrica da escória seca.

<b>Peneira (mesh)</b>	<b>Cálcio (%)</b>	<b>Ferro (%)</b>	<b>Magnésio (%)</b>
< 75	15,5	37,9	2,5
75 - 150	16,0	37,1	2,5
150 - 250	16,1	37,8	2,6
250 - 425	16,0	39,0	2,7
425 - 850	15,0	45,5	2,5
850 - 1700	14,9	46,8	2,5

\* As análises de Ca, Fe e Mg foram realizadas por fusão alcalina e AA.

Observa-se que a quantidade de cálcio tem uma pequena variação em todos os tamanhos de partículas analisados (média de 15,6%). Porém, percebe-se na Figura 5.3 que para partículas maiores – acima de 425  $\mu\text{m}$  –, há uma leve diminuição em sua quantidade (por volta de 15,0%).

Com relação ao magnésio, observa-se que sua quantidade permanece praticamente constante quando se varia o tamanho das partículas – média de 2,6%. Já com relação ao ferro presente nos diferentes tamanhos de partículas, observa-se um comportamento diferente do que é observado para o cálcio e o magnésio. Nota-se que há uma curva ascendente à medida que se aumenta o tamanho da partícula.

A diferença maior está entre as partículas maiores e menores do que 425  $\mu\text{m}$ . Nas partículas menores, a quantidade de ferro é menor do que 39%, no entanto, quando analisadas partículas maiores do que 425  $\mu\text{m}$ , a quantidade sobe para quase 50%. Esse resultado confirma o fato de que em grãos maiores observa-se uma dureza maior do que em grãos menores, o que dificulta a moagem e conseqüentemente a extração.

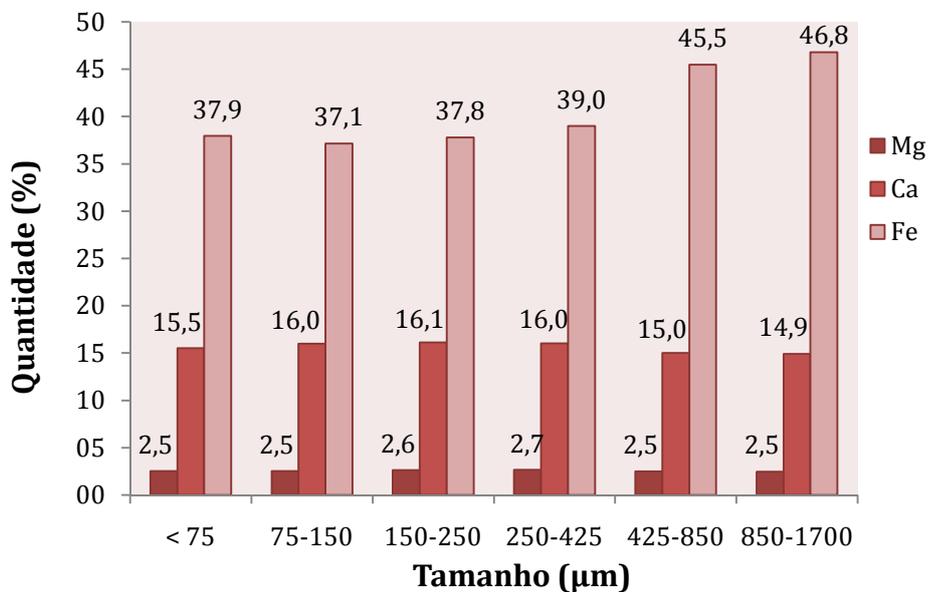


Figura 5.3. Quantidade dos principais elementos nos diferentes tamanhos de partículas analisados conforme dados expressos na Tabela 5.3.

Para confirmar o fato de que grãos maiores possuem maior quantidade de ferro, grãos de aproximadamente 3 mm foram analisados por MEV, conforme as Figuras 5.4.

A análise por EDS (Figura 5.5) realizada na superfície indicada na Figura 5.4, mostra uma alta concentração de ferro (em torno de 56%), e uma baixa concentração nos outros metais (cálcio, em torno de 10% e magnésio, em torno de 3%). Os óxidos de ferro possuem dureza maior do que os óxidos de cálcio e de magnésio. Como o ferro está presente em mais de 50% dos grãos maiores, ele contribui mais para a dureza elevada desses grãos, mais do que em grãos menores. A composição da escória por DRX indica que há relativa quantidade de magnetita e hematita, as quais possuem dureza entre 5,5 e 6,5 mohs, já o óxido de cálcio, constituinte dos grãos menores, possui dureza de 2 a 3 mohs (Neves, 2008; Oates, 2007).

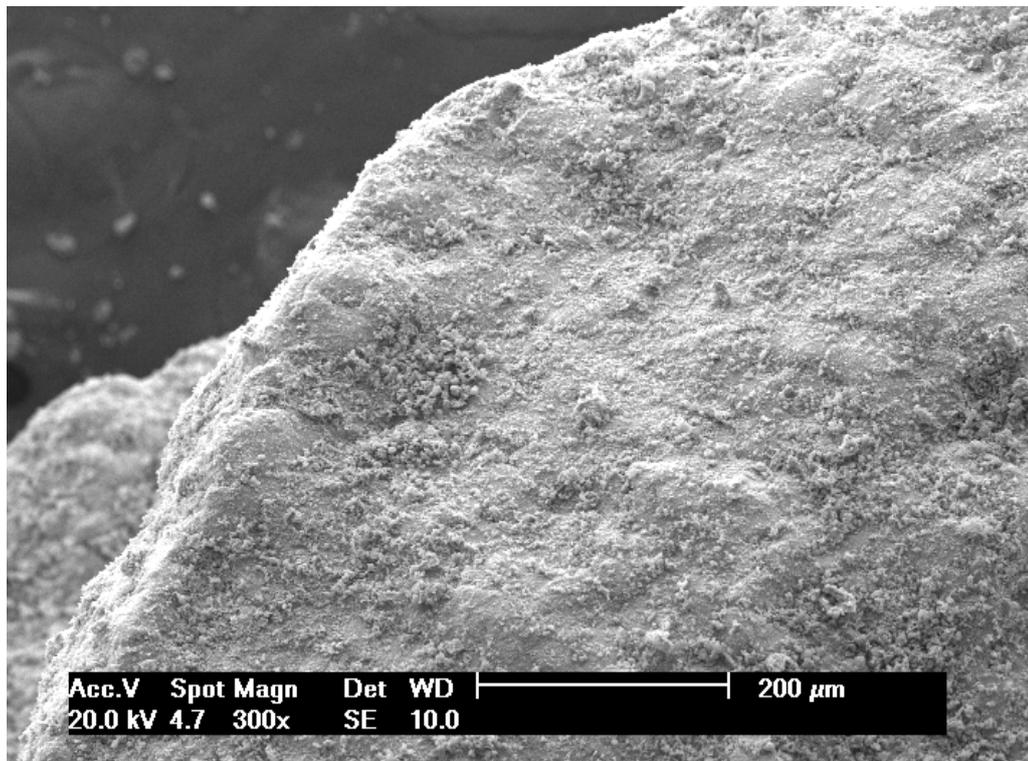


Figura 5.4. Imagem de MEV da superfície do grão sob um aumento de 300x.

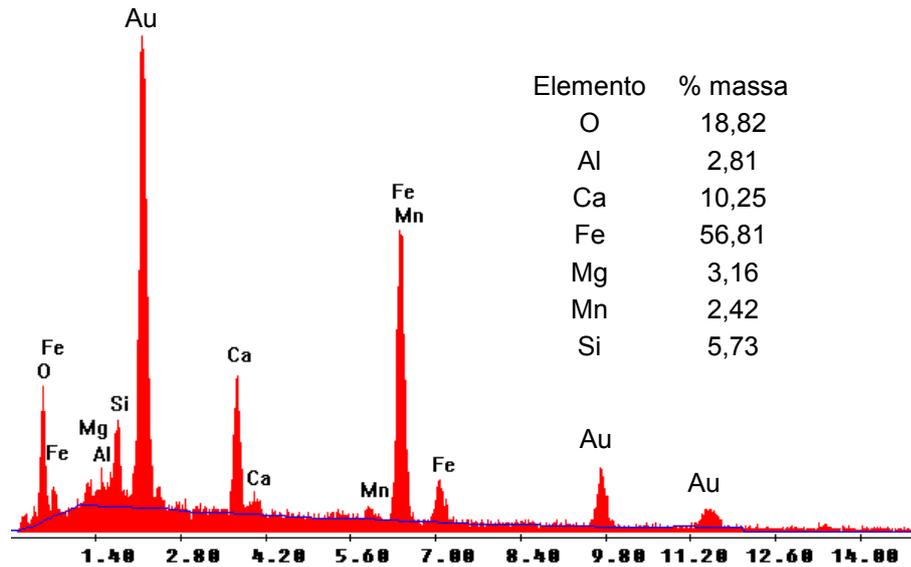


Figura 5.5. Análise SEM da superfície apresentada na Figura 5.4.

### 5.2.2. Teor de Carbonatos

A quantidade de carbonatos presentes na escória é de extrema importância, especialmente quando o objetivo é a carbonatação. Para que a escória seja uma forma de armazenamento de  $\text{CO}_2$  viável, é necessário que a quantidade de carbonatos presentes seja muito baixa ou inexistente, do contrário, o balanço de massa final pode ser nulo ou até então negativo. Isso se dá quando a quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada no pré-tratamento da escória (durante a extração) é maior do que a quantidade total armazenada no processo total de carbonatação.

Assim sendo, duas análises foram realizadas com esse intuito: a perda por ignição e a análise elementar pelo LECO.

A perda por ignição, não apresentou resultados satisfatórios no que se refere a detecção de carbonatos na escória. Não houve perda significativa de massa quando as amostras foram submetidas ao aquecimento. A perda por ignição é uma análise útil para amostras com quantidades significativas de carbonatos. O método prevê a detecção de amostras com teores maiores do que 10%. Assim, isso indicou

que escória apresenta uma quantidade muito pequena de carbonatos, quase nula, devido ao modo como é gerada.

Para confirmar esse fato, realizaram-se análises utilizando o equipamento LECO, onde se detectou em média, 0,23% de carbono na amostra, ou seja, a escória analisada possui em média 0,84% de carbonatos totais. Isso está de acordo com o que foi observado na perda por ignição, uma quantidade muito pequena a ponto de ser detectado por esse método.

Esses resultados confirmam que a escória utilizada nos testes mostrou-se viável para ser utilizada como forma de armazenamento de carbono.

### **5.3. Caracterização Microestrutural**

#### **5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura**

A caracterização microestrutural da escória de aciaria foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o auxílio do Espectrômetro a Dispersão de Energia de Raios-X (EDS).

A microestrutura da escória de refino oxidante, produzida no forno elétrico a arco é um pouco complexa. Existem em sua composição muitos metais, conseqüentemente, muitos minerais. No entanto, devido ao modo como é gerada – resfriamento rápido – não há muito tempo para a formação de estruturas cristalinas regulares. Por conseguinte, o que se forma é um aglomerado de elementos químicos sem estrutura bem definida, como se observa na Figura 5.6, que se confirma com a análise de EDS.

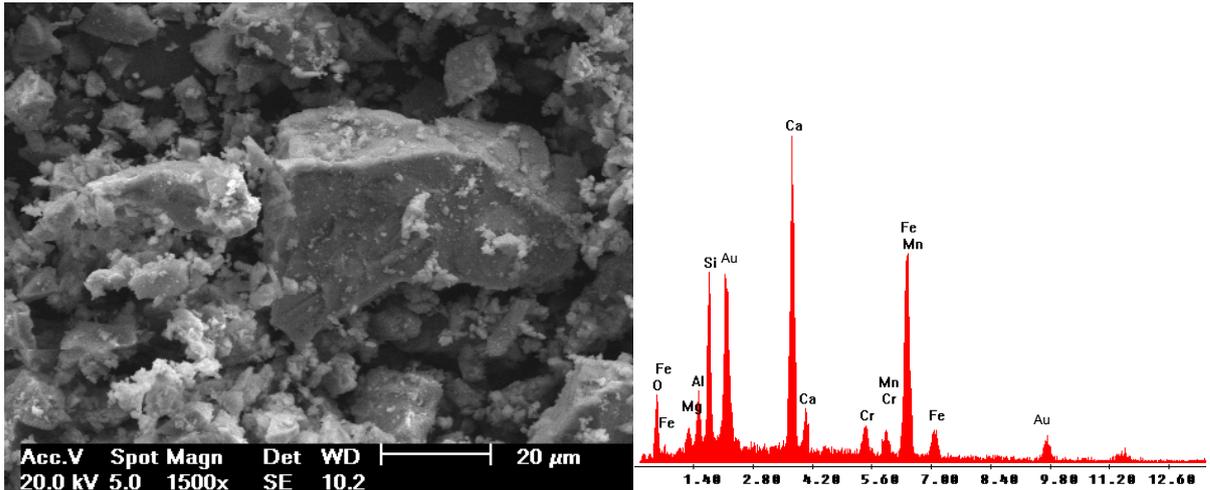


Figura 5.6. Imagem geral da escória de refino oxidante e análise EDS do grão.

Mesmo assim, alguns compostos ainda são identificados pela sua morfologia e composição. O mineral encontrado na amostra estudada em maior abundância foi o quartzo. Observa-se na Figura 5.7 sua estrutura bem definida. A análise do EDS indica a presença de somente oxigênio e silício na proporção aproximada 2:1, característica comum desse mineral.

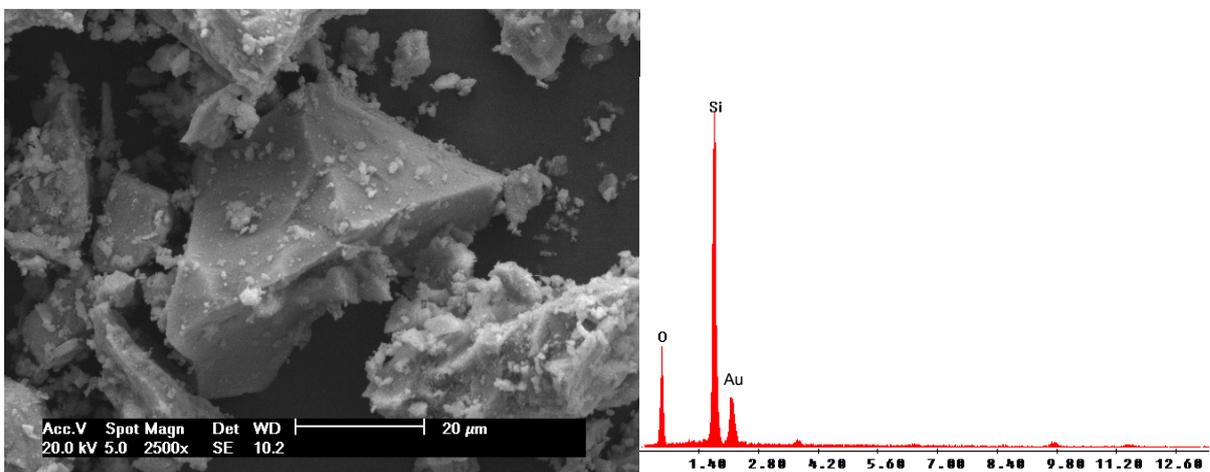


Figura 5.7. Imagem do mineral quartzo encontrado na amostra de escória e análise de EDS do grão.

Encontrou-se também óxido de magnésio praticamente puro, conforme mostrado na Figura 5.8. A análise do EDS confirma que há somente magnésio e oxigênio na formação analisada.

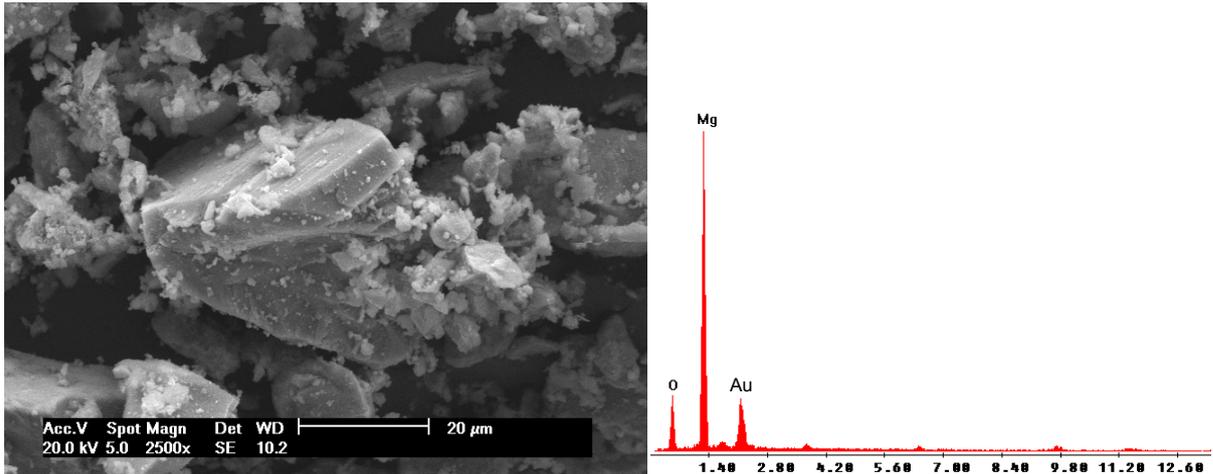


Figura 5.8. Formação de óxido de magnésio e análise de EDS da formação em destaque.

### 5.3.2. Difratometria de Raios-X

Na escória de aciaria é possível encontrar inúmeros minerais com variada composição (Polese et al., 2006). A identificação da maioria desses compostos se torna difícil pela sua baixa concentração na amostra. Na Tabela 5.2, que mostra a sua composição, observa-se que a escória tem em sua maior parte, ferro. Como prova disso, na análise de DRX foram encontrados quatro minerais contendo esse metal: wuestita ( $\text{FeO}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e limenita ( $\text{FeTiO}_3$ ), como pode ser observado na Figura 5.9. Outro mineral identificado foi a gelenita ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ).

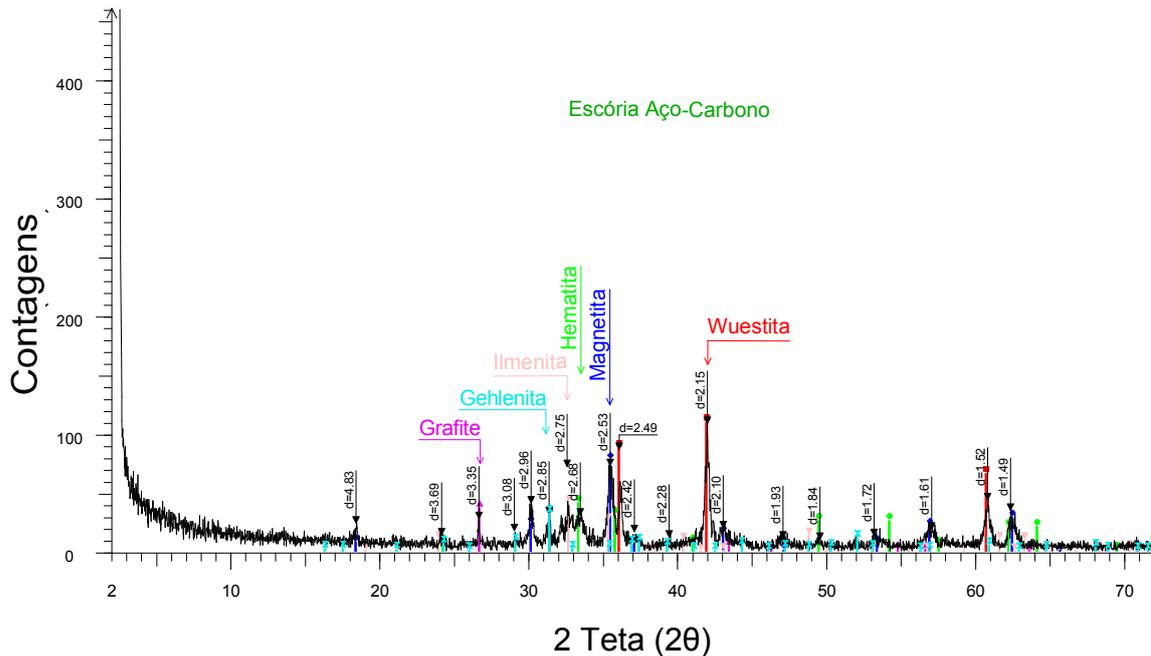


Figura 5.9. Difratograma de Raios-X da escória de aciaria identificando alguns dos minerais presentes.

#### 5.4. Extração em Batelada

Os experimentos de extração realizados com a escória visavam estudar as melhores condições de extração que poderão ser adotadas quando se utilizar da escória como meio de armazenamento de carbono. Os primeiros testes foram realizados com o objetivo de entender o comportamento da escória frente à variação dos principais parâmetros: concentração da solução de extração, razão líquido/sólido, temperatura, tempo de contato e tamanho de partícula.

##### 5.4.1. Cinética da Extração

A cinética da extração dos principais elementos da escória mostrou um comportamento esperado, onde a partir de certo tempo, a extração tende a estabilizar (Figura 5.10). Nota-se que a extração de cálcio atinge o seu máximo rapidamente. Logo com 1 minuto de tempo de contato, há uma extração de 33%. Já

com 11 minutos, a extração quase alcança seu máximo, extraindo 73%. A partir daí, o acréscimo é pequeno, chegando a 81% de extração em 120 minutos de contato.

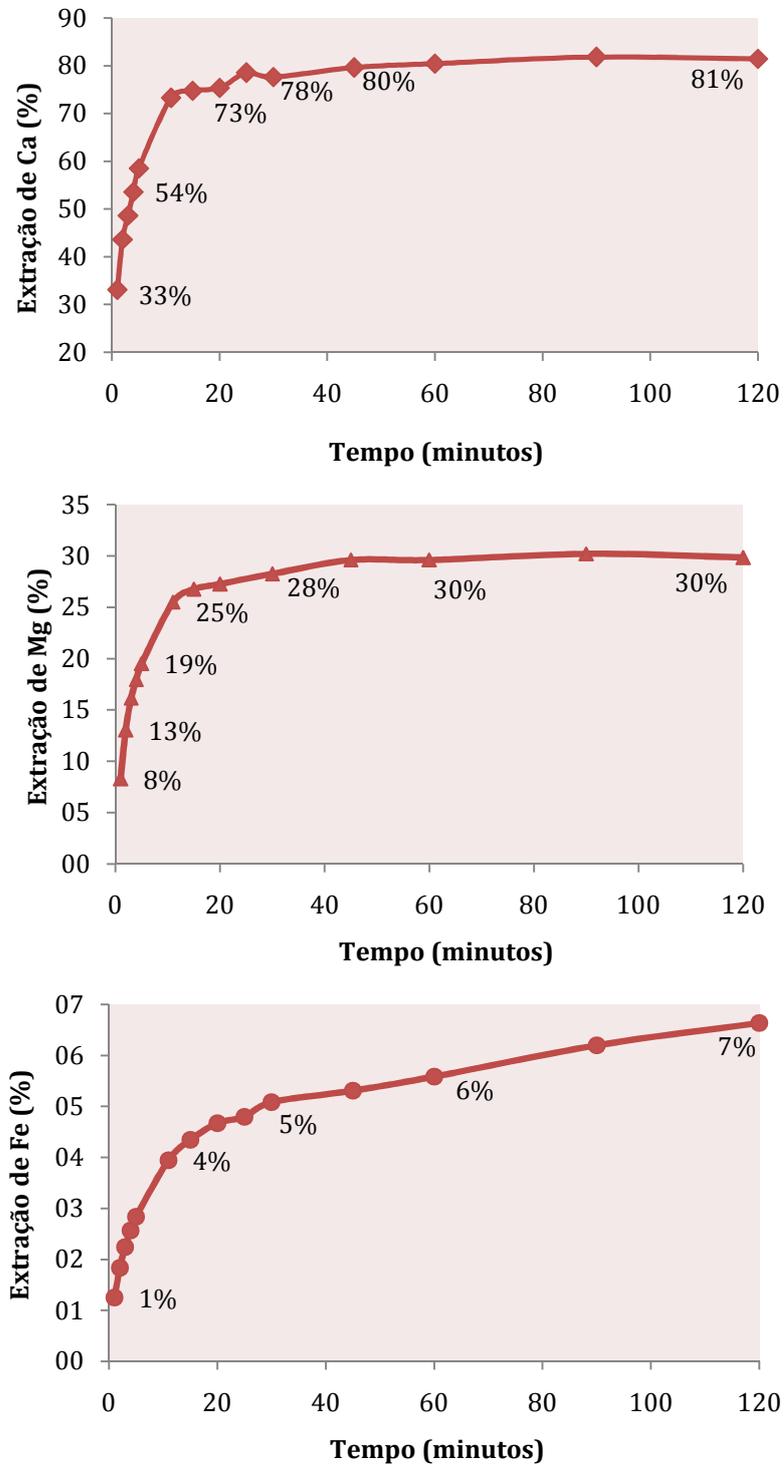


Figura 5.10. Cinética da extração de cálcio, magnésio e ferro, realizadas sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, 50 kg/kg, 250-425 µm e 600 rpm.

A extração de magnésio também aumenta ao longo do tempo, porém sua estabilização ocorre somente por volta dos 60 minutos, quando atinge 20% de extração. Quanto ao ferro, este também possui uma extração acelerada no princípio, mas diferentemente do cálcio e do magnésio, não se observou uma estabilização clara, apesar de a extração ser bem baixa. Com 120 minutos de reação alcançou-se 7% de extração.

#### 5.4.2. Influência da Concentração da Solução

A Tabela 5.4 mostra os resultados de extração obtidos para cada um dos principais metais analisados, quando se variou a concentração do ácido clorídrico em solução. Como o objetivo foi a influência da concentração de ácido, os outros parâmetros foram mantidos constantes: tempo de 30 minutos, razão líquido/sólido 50 kg/kg, temperatura de 25°C, tamanho médio de partícula de 150 a 250  $\mu\text{m}$  e agitação de 600 rpm.

Tabela 5.4. Porcentagem de cálcio, magnésio e ferro extraídas de acordo a concentração de HCl na solução, realizados sob as seguintes condições: 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250  $\mu\text{m}$  e 600 rpm.

Molaridade Solução	Porcentagem média extraída (%)		
	Cálcio	Magnésio	Ferro
0,00 mol.L <sup>-1</sup>	0,0	0,0	0,0
0,05 mol.L <sup>-1</sup>	25,2	7,8	5,20
0,29 mol.L <sup>-1</sup>	76,1	27,1	4,2
0,58 mol.L <sup>-1</sup>	84,8	33,1	8
0,86 mol.L <sup>-1</sup>	81,7	35,3	9,5
1,01 mol.L <sup>-1</sup>	84	35,2	10,2
1,20 mol.L <sup>-1</sup>	85,2	36,3	10,3
2,00 mol.L <sup>-1</sup>	85	42,5	11,7

\* Experimentos realizados em triplicata.

#### 5.4.2.1. Cálcio

Com relação à variação da concentração do ácido, há um aumento gradativo na quantidade de cálcio extraído quando se utilizam concentrações de ácido com até  $0,58 \text{ mol.L}^{-1}$ . Esse comportamento, observado na Figura 5.10, onde a elevação da concentração de ácido tende a aumentar a eficiência da extração, é um comportamento esperado e já relatado na literatura (Teir et al., 2007b). A estabilização ocorre aparentemente a partir de  $0,58 \text{ mol.L}^{-1}$ , onde quase 84,8% do cálcio é extraído. Deste ponto em diante, a variação é mínima. Mesmo aumentando-se a concentração para  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , não há acréscimo significativo na extração.

A Figura 5.11 também mostra que nessas condições de temperatura, tempo e relação líquido/sólido só é possível extrair no máximo 85% de cálcio da escória analisada. Outro fato observado é que para se obter essa extração máxima, não é necessário utilizar uma concentração muito elevada desse ácido, pois com apenas  $0,58 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido clorídrico já se consegue isso.

Por outro lado, com uma concentração de  $0,29 \text{ mol.L}^{-1}$ , o ácido clorídrico consegue extrair 76,1% de cálcio. Esse valor é muito importante, pois indica que apenas 0,53g de HCl/g de escória são necessários para se obter uma extração adequada de cálcio. Observa-se também que qualquer variação na concentração de ácido nesse ponto está sujeita a uma grande variação de quantidade de cálcio extraída. Pode-se perceber isso pela curva acentuada e pela quantidade de cálcio que é extraída quando a concentração do ácido é  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  (25,2%).

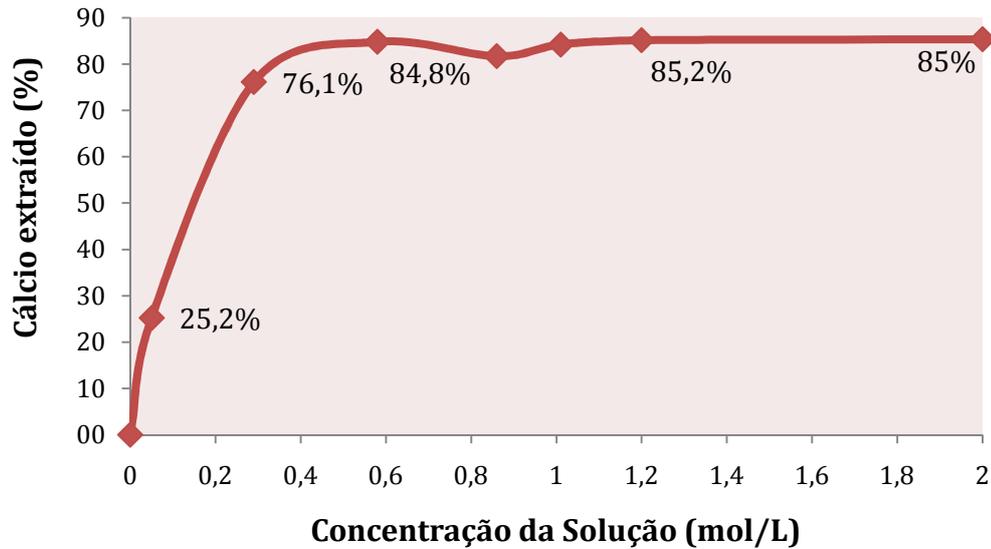


Figura 5.11. Extração de cálcio em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250  $\mu\text{m}$  e 600 rpm.

Também é importante relatar que com 0,29 mol.L<sup>-1</sup> de solução de ácido o pH da solução após a extração é de 5. E de acordo com Kodama e colaboradores (2006) para haver precipitação de carbonato de cálcio o pH da solução deve estar acima de 5. Portanto, o uso de uma solução com esta concentração se torna viável, tendo em vista que será necessária pouca base para correção da alcalinidade e posterior precipitação do carbonato de cálcio.

#### 5.4.2.2. Magnésio

O magnésio está presente em pequena quantidade na escória de aço carbono. Apesar disso, ele é um dos principais elementos presentes nesse material e também pode ser utilizado para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, sob a forma de carbonato de magnésio. Porém, neste trabalho, será considerado como interferente, visto que está presente em pouca quantidade e o objetivo foi obter carbonato de cálcio puro.

Observa-se que o comportamento de extração do magnésio é um pouco diferente do comportamento observado na extração do cálcio (Figura 5.12). Há também um aumento gradativo da quantidade extraída sempre que se aumenta a

quantidade de ácido em solução. No entanto, a ascensão da extração aqui é menos acentuada do que a do cálcio no princípio. Com  $0,29 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido clorídrico se obtém apenas 27,1% de extração. Logo em seguida, nota-se uma tendência a estabilização, onde com concentração de  $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$  se obtém 36,3% de magnésio em extraído. Porém, quando se analisa o comportamento da curva de extração, percebe-se que ainda há a possibilidade de se extrair mais magnésio, desde que se tenha uma condição mais energética.

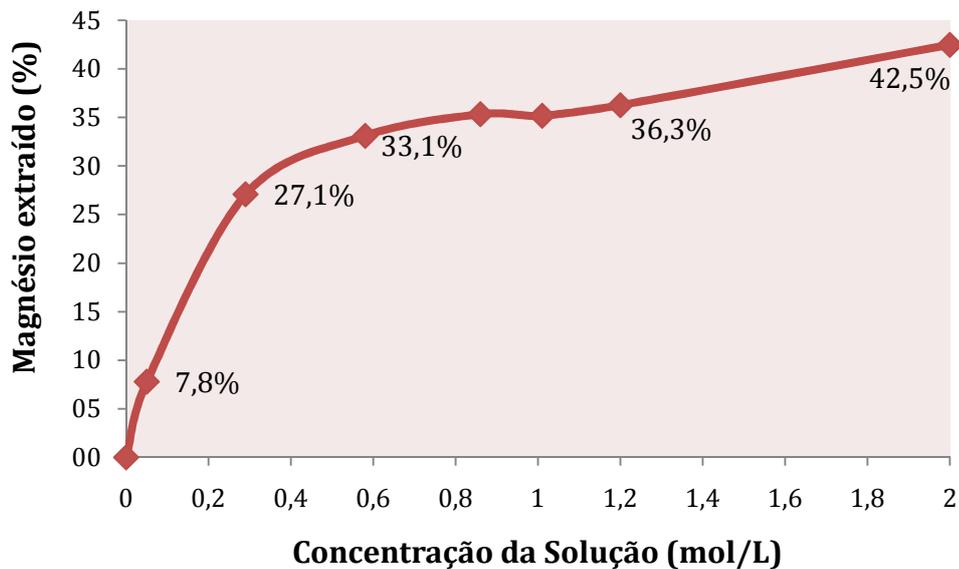


Figura 5.12. Extração de magnésio em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos,  $25^{\circ}\text{C}$ , L/S 50 kg/kg, 150-250  $\mu\text{m}$  e 600 rpm.

A extração máxima obtida nessas condições é de 42,5%. É baixa quando comparada com a extração de cálcio, mas o fato é que, como já foi comentado, existe pouco magnésio na constituição da escória, assim, será mais difícil extrair uma porcentagem maior desse metal. Além do mais, a solubilidade do cloreto de cálcio é maior do que a do cloreto de magnésio, por isso, o ácido clorídrico extrairá preferencialmente o cálcio antes que o magnésio.

A extração do magnésio é uma variável bem importante a ser controlada, pois se o foco for a obtenção de carbonato de cálcio com alto grau de pureza, quanto menos magnésio estiver em solução, menos tratamento terá de ser feito posteriormente. Por outro lado, se o objetivo for somente produzir carbonatos, apenas como forma de armazenamento de  $\text{CO}_2$ , a pureza do carbonato de cálcio

não importará tanto. E quanto mais magnésio tiver em solução, melhor, pois mais carbono poderá ser armazenado.

A obtenção de carbonato de cálcio puro é muito mais interessante onde quer que seja aplicado o processo de extração e carbonatação, pois, a formação de um produto com valor de mercado justifica a implantação de uma planta desse tipo. Se a planta não apresentar nenhuma vantagem comercial, até o momento, isso pouco interessaria para uma indústria.

Sob este ponto de vista, observa-se que utilizando-se uma concentração de  $0,29 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido a extração de cálcio é alta (76,1%) e a de magnésio baixa (27,1%), isso significa que para cada grama de cálcio extraído, 0,06 g de magnésio está presente em solução.

#### 5.4.2.3. Ferro

Apesar de o ferro estar em grande quantidade na escória utilizada nos testes, a sua extração se mostrou pouco eficiente nessas condições (Figura 5.13). A quantidade máxima extraída foi de 11,7%, alcançada com uma concentração de  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Na variação da concentração do ácido, a extração desse elemento não mostrou tendência à estabilização em nenhum momento. A medida que se eleva a concentração, a extração aumenta sempre gradativamente.

A extração do ferro, mesmo sob altas concentrações de ácido, é bem baixa quando comparada com a de cálcio. Um motivo é que os grãos de escória formados principalmente por ferro são muito duros e pouco porosos. Diferentemente, os grãos onde há predominantemente óxidos de cálcio e magnésio são mais frágeis e mais porosos, facilitando a penetração da solução, e conseqüentemente, melhorando a extração.

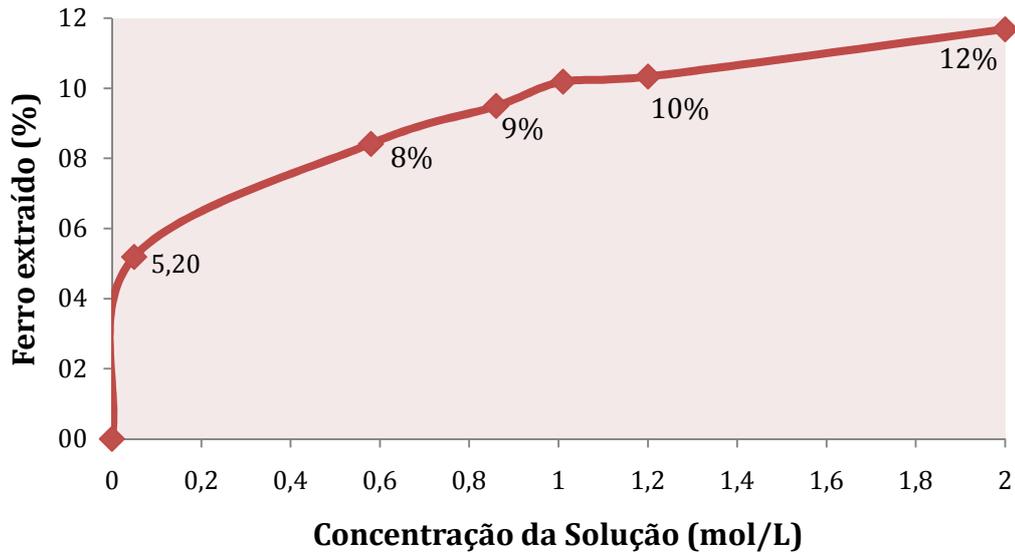


Figura 5.13. Extração de ferro em função da variação da concentração de HCl na solução, sob as condições de 30 minutos, 25°C, L/S 50 kg/kg, 150-250  $\mu$ m e 600 rpm.

Outro fato que contribui para a maior extração de cálcio do que a de ferro é a composição da escória, que é composta basicamente por óxidos de ferro, cálcio, magnésio, silício, manganês, entre outros. O óxido de cálcio, quando em contato com água, reage e se transforma facilmente em hidróxido, dissolvendo-se prontamente na solução. Os óxidos de ferro são por sua natureza insolúveis em água (com pH 7), e mesmo sob a ação do ácido clorídrico, a reação é lenta. Desta forma, a extração do cálcio será favorecida, visto que a solução de ácido irá reagir preferencialmente com o óxido de cálcio ao invés de com o óxido de ferro. Por isso, mais cálcio é extraído com uma menor concentração de ácido na solução de extração.

#### 5.4.3. Influência da Temperatura

Com todos os outros parâmetros mantidos constantes, avaliou-se então a influência da temperatura na extração dos principais elementos da escória de aciaria.

A Figura 5.14 mostra os resultados obtidos nesse teste. Analisando-se os dados, pode-se notar que a extração de cálcio é pouco influenciada pelo aumento de

temperatura. Há uma extração de 85,2% à 25°C. Quando a temperatura do sistema de extração é elevada para 70°C, a extração aumenta apenas 2,8%, passando para 87,6%.

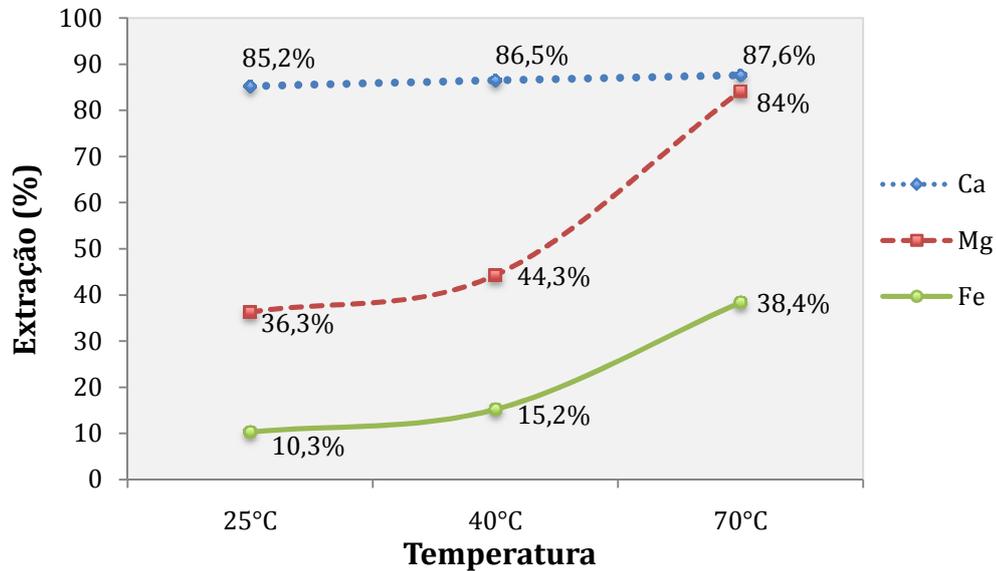


Figura 5.14. Extração de cálcio, magnésio e ferro em função da variação da temperatura, sob as condições de 30 minutos,  $1,20 \text{ mol.L}^{-1}$ , L/S 50 kg/kg, 150-250  $\mu\text{m}$  e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Com relação ao magnésio e o ferro observa-se um comportamento bem diferente do que acontece com o cálcio. Há uma forte influência da temperatura na extração desses dois elementos, como pode ser visto na Figura 5.14.

A extração do magnésio é baixa à temperatura ambiente (36,3%), mas à temperatura de 40°C a extração aumenta em 22%, passando de 36,3% para 44,3%. Porém, quando se aumenta a temperatura em 70°C, a quantidade de magnésio extraída é mais que o dobro, chegando a 84%.

No caso do ferro ocorre um comportamento semelhante ao do magnésio, porém a extração não é tão eficiente, como já foi citado anteriormente. A extração à temperatura ambiente é de apenas 10%, porém, quando a temperatura da solução é de 70°C, a extração aumenta em quase quatro vezes o valor da extração à temperatura de 25°C, passando para 38%.

O fato de a temperatura ter maior influência na extração do magnésio e do ferro do que na extração de cálcio, é favorável no que diz respeito à carbonatação da escória. Isso mostra que não é necessário aumentar a temperatura para se obter uma extração eficiente de cálcio, evitando assim gastos energéticos desnecessários. Além do mais, à temperatura ambiente, a extração de elementos que podem ser considerados interferentes para a obtenção do carbonato de cálcio puro, é menor do que quando há aquecimento.

#### 5.4.4. Influência da Razão Líquido-Sólido

A razão líquido/sólido é um fator muito importante no que diz respeito a quantidade de resíduo que será gerada no final do processo. Quanto menos efluente, menor será o custo final do processo. Com base nisso, decidiu-se avaliar a influência dessa variável na extração de metais da escória.

A Figura 5.15 mostra os resultados obtidos na variação da proporção líquido/sólido. Como se pode observar, a influência na quantidade de solvente sob a extração de qualquer um dos três metais analisados é evidente.

A influência sob o cálcio é claramente observada. À medida que se aumenta a razão líquido/sólido, aumenta consideravelmente a quantidade de cálcio extraído. Assim, com a razão de 10/1 a extração é de 70%, porém, quando a razão é de 50/1 a extração aumenta para 85%. Essa é uma situação delicada, pois para uma baixa razão líquido/sólido, a extração de cálcio também é baixa. Por outro lado, com uma razão líquido/sólido um pouco maior, o rendimento de extração aumenta bastante, ao mesmo tempo, a quantidade de líquido no final do processo seria bem maior.

Para resolver essa situação, é importante avaliar qual dos procedimentos a ser adotado não elevaria demais o custo do processo. Baixa quantidade de resíduo e menor quantidade de cálcio em solução ou alto rendimento e mais resíduo a ser tratado. Outro fator a pesar é o fato de que quanto menor a quantidade de líquido na extração, mais fácil será a precipitação do carbonato de cálcio, menos reagente será necessário para correção de alcalinidade, caso seja necessário.

Outro fator que contribui para o aumento da extração de cálcio é que quanto mais solução, maior a quantidade de ácido. Pois a concentração das soluções utilizadas foi a mesma para todas as situações, assim, quanto mais líquido se adicionava, mais mols de ácido clorídrico tinha em solução para reagir com o cálcio e os outros elementos da escória. Em termos de quantidade de ácido por quantidade de cálcio presente, pode-se fazer a seguinte relação: quando a razão líquido/sólido é de 10/1, há 2,7 g de HCl para cada grama de cálcio presente na amostra; e quando a razão é de 50/1, há 13,5 g de HCl para cada grama de cálcio da amostra.

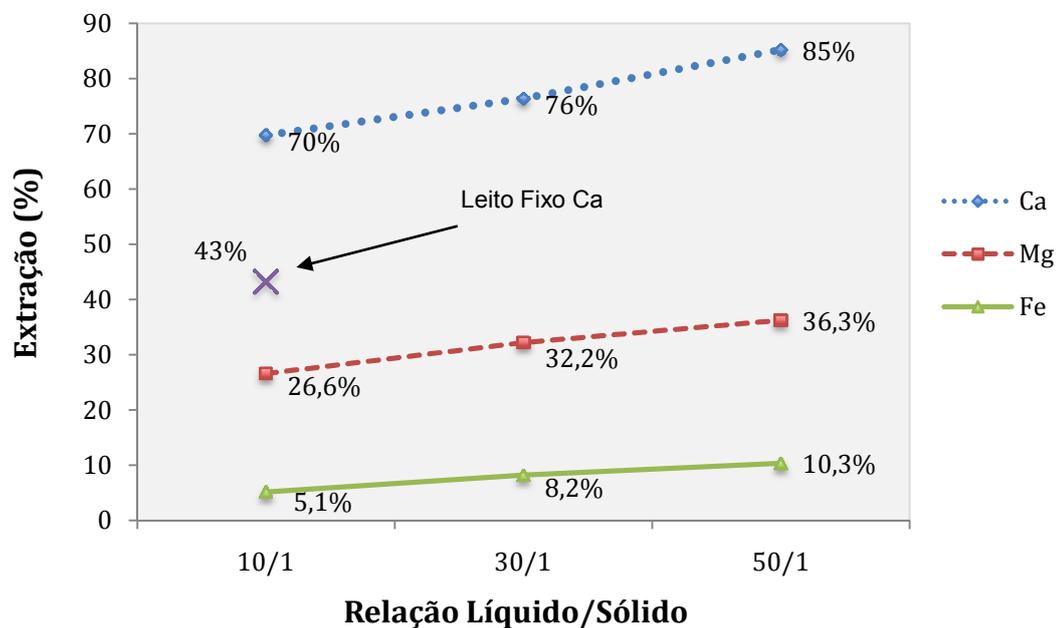


Figura 5.15. Extração de cálcio, magnésio e ferro em função da variação da relação líquido/sólido, sob as condições de 30 minutos, 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, 150-250 µm e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Portanto, é óbvio que utilizar a razão líquido/sólido de 10/1 é muito mais vantajoso para o processo, porém, neste caso, consegue-se extrair apenas 70% de cálcio. Mas, se a concentração do ácido for aumentada, quando se utilizar a razão 10/1, por exemplo, maior será o pH final, mais reagente será necessário para correção da alcalinidade.

A extração de magnésio também é influenciada pelo aumento da relação líquido/sólido. Com uma relação de 10/1 a extração é de 24,9%, e quando se aumenta essa relação para 50/1, a extração aumenta para 36,3%. Assim também

ocorre com o ferro. Para uma razão de 10/1, a extração é de 5,1%, e quando a razão passa para 50/1, a extração é de 10,3%.

Da mesma maneira que foi citado anteriormente, quanto menos interferentes (ferro, magnésio, manganês, etc.), mais fácil será de se obter carbonato de cálcio com pureza comercial. Neste caso, utilizando-se a razão de 10/1 existem no mínimo três vantagens: menor quantidade de resíduos, menor quantidade de reagente (ácido clorídrico) e menor quantidade de interferentes em solução.

#### 5.4.5. Influência do Tempo

O tempo, num processo de produção de uma indústria, é um dos fatores chave. No que diz respeito ao reaproveitamento de resíduo, isso não é diferente. Quanto mais rápido se dá um destino útil para um resíduo, especialmente no caso da escória, menor o acúmulo deste material.

No caso da extração de cálcio a partir da escória, a comparação entre os vários tempos de contato ajudam a determinar como se comporta esse material quando em contato com solução de ácido clorídrico. Os resultados apresentados na Figura 5.16 mostram que os tempos de contato avaliados não apresentaram grande diferença, de um modo geral, na extração dos principais elementos.

No caso do cálcio, a diferença entre o menor tempo (15 minutos) e o maior (45 minutos) é de menos de 1%. Para um melhor entendimento, realizou-se uma reação, nas mesmas condições, porém com 5 horas de duração. A extração de cálcio obtida foi de 91%. Isso confirma o fato de que quanto mais íons estiverem em solução, mais difícil será de se extrair esse íon, como acontece no caso do cálcio. Diferentemente do magnésio e do ferro, por exemplo, que possuem baixa extração nessas condições, qualquer melhora nos parâmetros há um incremento considerável dos íons em solução.

Com relação ao magnésio e o ferro observa-se um comportamento semelhante ao do cálcio, talvez com uma variação maior por causa da baixa

extração desses elementos nessas condições. O magnésio sobe de 33,0% para 38,6% quando se aumenta o tempo de contato de 15 para 45 minutos. A extração de ferro já apresenta uma variação um pouco menor. Aumenta de 8,2% para 11,4% neste mesmo intervalo.

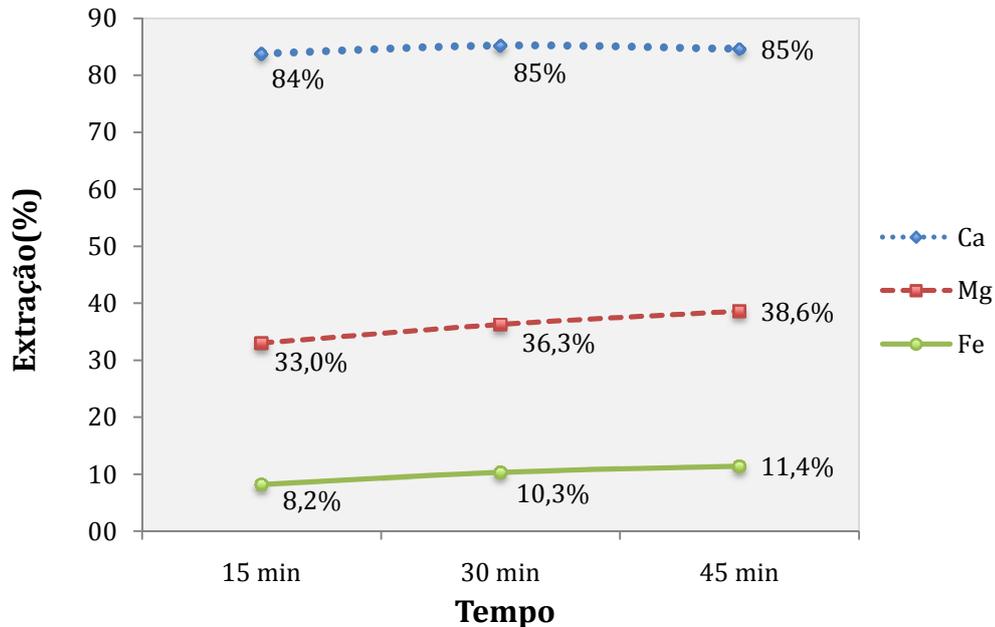


Figura 5.16. Extração de cálcio, magnésio e ferro de acordo com os diferentes tempos de contato, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 600 rpm. Os experimentos foram realizados em triplicata.

Os resultados apresentados acima serviram para determinar se o tempo de contato de 30 minutos, estabelecido no princípio, seria suficiente para se obter resultados satisfatórios. Os dados apresentados mostram que sim, que com 30 minutos, se obtém um bom rendimento de extração, e mais do que isso, que com um tempo de 15 minutos, os resultados também são interessantes.

#### 5.4.6. Influência da Agitação

Para fins comparativos, estudou-se a influência da velocidade de agitação sobre a extração dos principais elementos. Desta forma, pode-se também justificar a utilização de agitação nos testes de extração. Se os testes tivessem sido realizados sem agitação, utilizando somente leito fixo (conforme será abordado mais adiante),

os resultados, com certeza, não teriam uma boa repetibilidade, contrário do que ocorreu com agitação, onde os erros foram bem baixos.

Observa-se que há realmente pouca diferença nos testes apresentados na Figura 5.17. Tanto a extração de cálcio, como a de ferro e de magnésio apresentaram pouca diferença numérica. Assim sendo, qualquer agitação utilizada, por menor que fosse, já apresentaria resultados satisfatórios em termos de extração. Na maioria dos testes utilizou-se a agitação de 600 rpm, a qual foi razoável e suficiente para que toda massa de escória entrasse em contato com a solução.

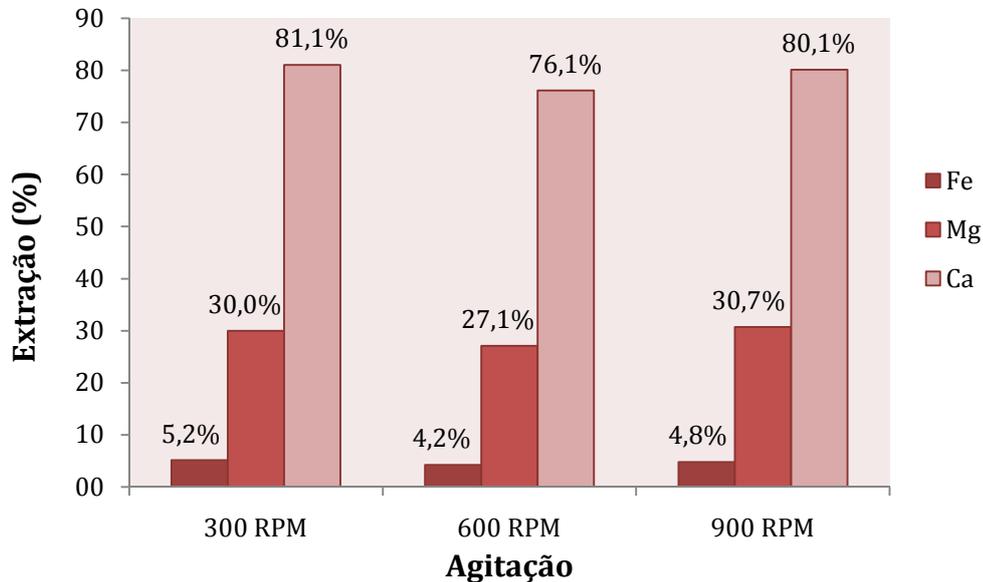


Figura 5.17. Extração de cálcio, magnésio e ferro de acordo com as diferentes velocidades de agitação, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 150-250 µm e 30 minutos.

Experimentos realizados em triplicata.

#### 5.4.7. Influência do Tamanho de Partícula

A influência do tamanho de partícula da escória sobre a extração de cálcio, magnésio e ferro mostrou-se bem significativa. Sabe-se que investimentos econômicos em equipamentos para redução de tamanho de grandes volumes, bem como o custo energético do processo, pode ser bem alto. Isso justifica uma investigação sobre a possibilidade de se usar a escória nas mesmas condições em que é descartada pela aciaria ou, caso seja necessário passar por uma moagem,

que esta não seja tão severa. Os resultados obtidos nesse estudo, para cada tamanho médio de partícula estudado, estão na Figura 5.18.

Os resultados mostram que de um modo geral, a extração dos três principais metais aumenta à medida que se diminui o tamanho de partícula. Esse já era um comportamento esperado e o qual também já foi citado na literatura (Kakizawa et al., 2001).

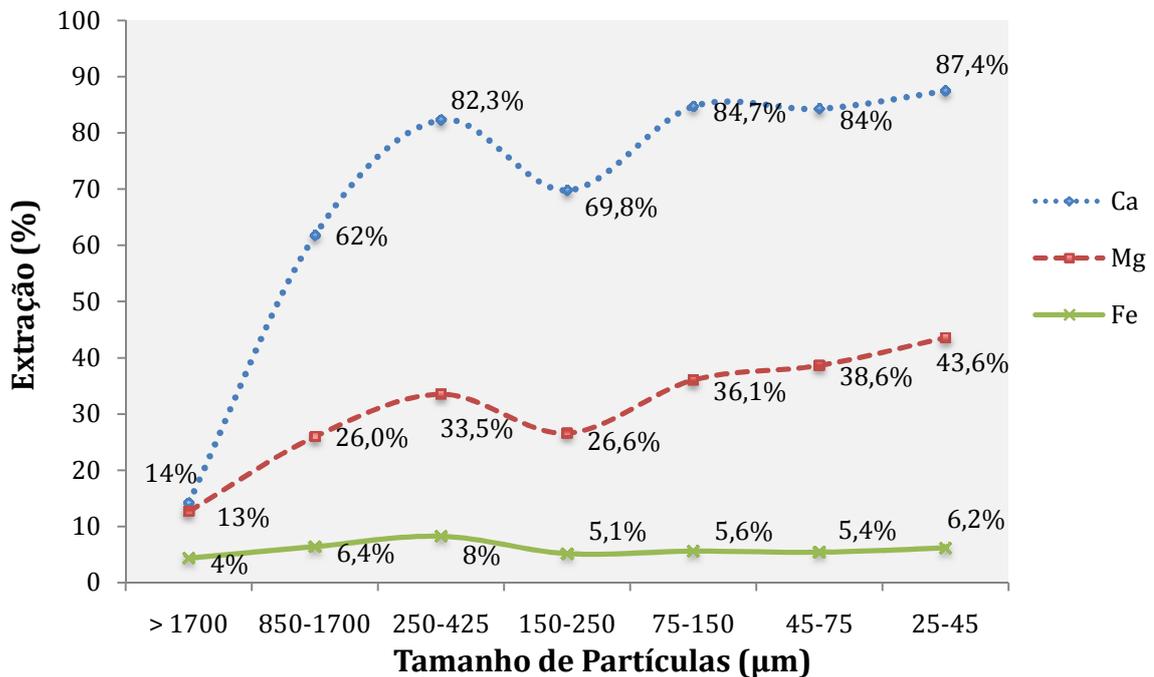


Figura 5.18. Extração de cálcio, ferro e magnésio de acordo com o tamanho médio de partícula de escória, sob as condições de 25°C, 1,20 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 600 rpm e 30 minutos, experimentos realizados em triplicata.

O fato de que para partículas maiores a extração é menor do que naquelas de tamanho menor, mostra que, além da superfície de contato ser menor, os grãos maiores (após o tratamento de moagem) possuem maior dureza e menor porosidade, dificultando assim a penetração do solvente. Isso se deve ao que já foi citado anteriormente, onde nesses grãos maiores predominam os óxidos de ferro, que são mais duros que os de cálcio e de magnésio, e que por isso resistem mais ao tratamento de redução de tamanho. Observa-se claramente isso no caso do cálcio, onde se extrai 87,4% para partículas de tamanho médio entre 25 e 45 µm, mas para partículas de tamanho acima de 1,7 mm a extração cai para 14%. Da mesma forma,

a extração de magnésio em partículas com tamanho de 25 a 45  $\mu\text{m}$  é de 43,5%, e quando os grãos são maiores do que 1,7 mm, a extração é de 13%. Na extração de ferro, o comportamento é o mesmo, porém em menores proporções. Para partículas entre 25 e 45  $\mu\text{m}$  a extração é de 6,2% e em partículas maiores que 1,7 mm, a extração é de apenas 4%.

Os dados plotados na Figura 5.18 mostram que realmente, a extração de cálcio a partir da escória não tratada apresenta rendimento muito baixo. Isso mostra que para que haja uma boa extração desse metal, é necessário uma redução de tamanho de partículas. Isso pode representar um grande aumento no custo para o desenvolvimento desse processo. Por exemplo, para se obter 1 kg de escória com tamanho menor que 1,7 mm (a partir do qual se obtém um rendimento razoável) são necessários 372,9 W (dados obtidos no próprio aparelho).

#### **5.4.8. Influência da Solução de Extração**

Para a escolha da melhor solução de extração, tendo como objetivo o armazenamento de  $\text{CO}_2$  através da precipitação de carbonato de cálcio, vários fatores devem ser avaliados, tais como: custo, facilidade de recuperação, potencial de extração de cálcio, etc. Para a realização dos parâmetros acima descritos, optou-se pelo uso do ácido clorídrico levando-se em conta que este ácido pode ser recuperado de maneira relativamente fácil, conforme já relatado na literatura (Teir et al., 2007a). Assim, o grau de recuperação do ácido clorídrico tende a ser alto. Além do mais, se não for possível reaproveitá-lo, se realizado um tratamento adequado a tendência é a não gerar resíduo perigoso. No entanto, o reuso do ácido em uma nova extração é um fato desejável e conveniente.

Nos resultados obtidos neste estudo (Tabela 5.5), percebeu-se que a seletividade deste ácido não é muito alta, pois extrai, junto com o cálcio, magnésio e ferro, além de outros compostos não analisados neste caso. Tem-se dito que o cloreto de amônio, apresenta alta seletividade (Kodama et al., 2008), o qual também foi introduzido nos testes, embora não se tenha tido bons resultados nessas condições.

Tabela 5.5. Porcentagem de cálcio, magnésio e ferro extraídas em função da solução de extração, sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 600 rpm, 150-250 µm e 30 minutos.

Solução	Porcentagem média extraída (%)		
	Cálcio	Magnésio	Ferro
HNO <sub>3</sub>	83	0	6
HCl	76	27	4
CH <sub>3</sub> COOH	66	0	2
NH <sub>4</sub> Cl	8	0	0
Água da Chuva	1	0	0

Alguns autores mencionam o ácido acético como opção para uma boa extração de cálcio (Teir et al., 2007b). Os testes realizados nesse estudo comprovaram sua eficácia. A seletividade deste ácido, neste trabalho, também se mostrou bem alta; não extraiu nada de magnésio e apenas uma pequena quantidade de ferro (2%). No entanto, sua extração de cálcio foi mais baixa do que a do ácido clorídrico e a do nítrico. Na Figura 5.19 podem-se observar os dados apresentados na Tabela 5.5.

O ácido nítrico, por sua vez, também apresentou resultados bem significativos. Foi o que mais extraiu cálcio, 83%, e, além disso, não extraiu nada de magnésio. Porém, a quantidade de ferro extraída foi a maior de todos os solventes e, além do mais, esse é um ácido que sua recuperação e seu tratamento envolveriam um esforço maior do que o realizado para tratar ou recuperar o ácido clorídrico, por exemplo.

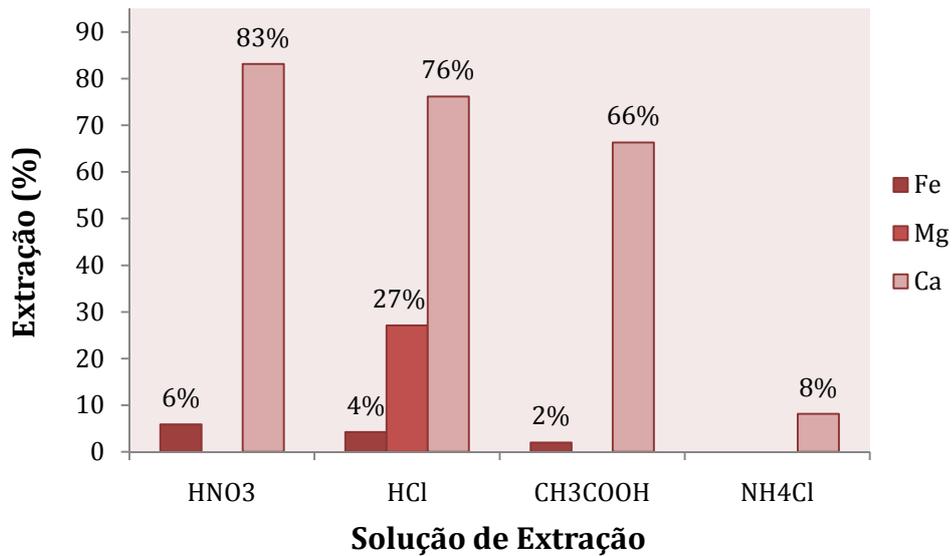


Figura 5.19. Extração de cálcio, ferro e magnésio de acordo com a solução de extração utilizada, sob as condições de 25°C, 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, L/S 50 kg/kg, 600 rpm, 150-250 µm e 30 minutos.

A fim de se comparar com o que ocorre com a escória nos pátios da aciaria, realizou-se uma extração nas mesmas condições das outras soluções, porém com água da chuva. Percebeu-se que realmente, nestas condições, praticamente nada de cálcio é extraído. O pH da chuva é muito alto para poder funcionar como boa solução de extração (pH em torno de 7).

### 5.5. Extração em Leito Fixo

Conforme se pode observar na Figura 5.15, a eficiência da extração em leito fixo é muito menor do que quando há agitação. Mas mesmo assim, pode-se ter uma idéia de como funcionará caso esse método venha a ser aplicado na indústria. A extração de 43% é um pouco diferente de 70% quando realizada pelo método com agitação. No entanto, essa extração ainda pode ser melhorada, se essa mesma quantidade de líquido entrar em contato com uma quantidade maior de escória, ou seja, se a mesma solução de extração for utilizada mais de uma vez para diferentes frações de escória. Uma situação similar ocorre normalmente na aciaria, onde a chuva percorre um caminho de 3 a 4 metros de escória. Desta forma, uma solução nova (sem íons) está sempre em contato com a amostra com menor quantidade de cálcio (no topo da pilha), por sua vez, a solução mais carregada de íons, entra em

contato com o material com maior quantidade de cálcio (na parte abaixo da pilha). Assim, mais cálcio poderia ser extraído com uma mesma solução, tornando o resíduo final mais concentrado e melhor de ser carbonatado. Na Figura 5.20 pode-se observar como seria a disposição da escória nos pátios da aciaria.

Outra observação importante a respeito desse experimento é o fato de que a quantidade de ferro extraída foi muito baixa, apenas 4%. Tendo em vista que o ferro pode ser um contaminante no carbonato de cálcio precipitado, isso é de grande valor.



Figura 5.20. Modelo de uma pilha de escória no pátio da aciaria (extraído da apresentação de M. V. A. M. Silva e P. P. N. Leite).

Além disso, não foi possível detectar magnésio quando se utilizou esse processo de extração com leito fixo. Mais um ponto favorável que reforça a idéia de que a extração pode funcionar muito bem quando aplicada em larga escala.

O teste de extração estática com água de chuva mostrou que esse método é praticamente ineficiente no que se refere à extração de cálcio e magnésio da escória. Não foi possível detectar cálcio nessa solução de extração. É certo que essa situação não é idêntica ao que ocorre na indústria, no entanto, o que foi realizado com o ácido clorídrico também não seria situação real. Mas os resultados mostraram que por pior que tenha sido esse teste, a extração com ácido clorídrico é muito mais eficiente que a extração com a água da chuva.

Outro fato interessante observado quando comparado esses dois experimentos – água da chuva e solução de ácido clorídrico – foi o tempo de contato. Sem poder controlar devido à lentidão, o tempo de contato com o ácido clorídrico foi de 80 minutos, enquanto que o tempo de contato com a água da chuva foi de 36 minutos. Fato este que provavelmente é devido à reação que o ácido teve com a escória, o qual foi muito maior. Isso também é apoiado pela quantidade de cálcio extraída, que foi muito maior.

## 5.6. Precipitação

### 5.6.1. Influência do pH

A escória de aciaria é uma mistura composta por diversos elementos. Assim, a solução extraída deste material também será um sistema complexo, com concentração variada desses elementos. E para se obter um precipitado de carbonato de cálcio com pureza elevada é necessário um pré-tratamento para eliminação de interferentes.

Os resultados apresentados em outra parte deste trabalho mostram que junto com o cálcio, magnésio e ferro são extraídos. Sabe-se também que por causa da composição da escória, silício, manganês entre outros também estarão presentes na solução de extração. Desta forma, procurou-se remover e caracterizar alguns desses compostos em solução, antes mesmo de se adicionar  $\text{CO}_2$ .

#### 5.6.1.1. Ajuste de Alcalinidade

O pH inicial dos extratos utilizados era menor do que zero, devido a concentração de ácido utilizado para extração (1,2 mol/L). A primeira precipitação ocorre com o pH entre 3,5 e 4,5. Analisou-se o precipitado por MEV, conforme mostrado na Figura 5.21. Pelo EDS da formação em destaque (a qual era predominante sobre todo precipitado), o precipitado foi identificado como óxido de

silício. Na Figura 5.22 observam-se também alguns traços de alumínio e ferro que podem ter sido arrastados juntos na hora da precipitação.

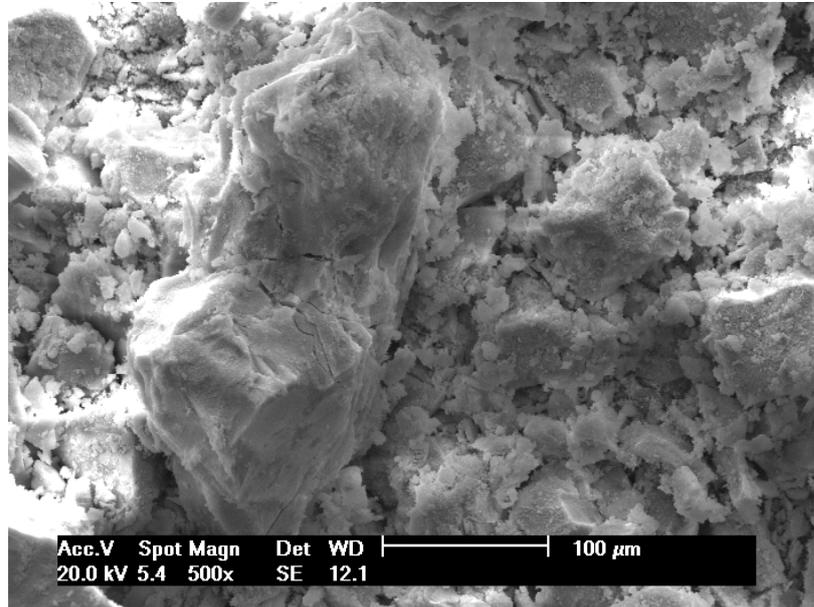


Figura 5.21. MEV do material precipitado a partir da solução de extração no pH entre 3,5 e 4,5.

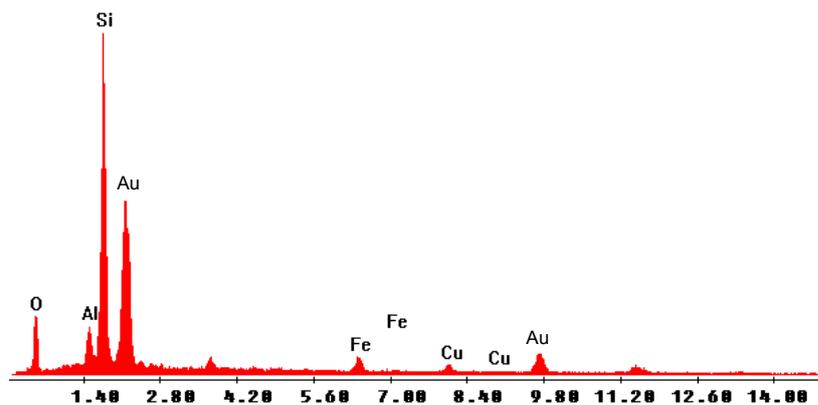


Figura 5.22. EDS da formação em destaque da Figura 5.21.

À medida que se eleva o pH, há a formação de novos precipitados. Observou-se que a partir do pH 4,5 até 5,5, há predominantemente a precipitação de hidróxido de ferro conforme identificado por microscopia eletrônica (Figura 5.23). Do pH 5,5 até o pH 8,9 ainda há predominância na precipitação de hidróxido de ferro, porém, agora, com uma pequena quantidade de hidróxido de manganês (Figura 5.24). E, a partir do pH 7,8 até o pH 10, obtém-se praticamente só hidróxido de manganês (Figura 5.25), apesar de um pouco de magnésio aparecer na análise de EDS. Do pH

9,4 até o pH 10,7 acontece algo interessante: há precipitação do que parece ser hidróxido de magnésio, conforme se observa na Figura 5.26. Mas houve também a formação de carbonato de cálcio (destacado na Figura 5.26), embora ainda não se tenha adicionado  $\text{CO}_2$  de maneira artificial.

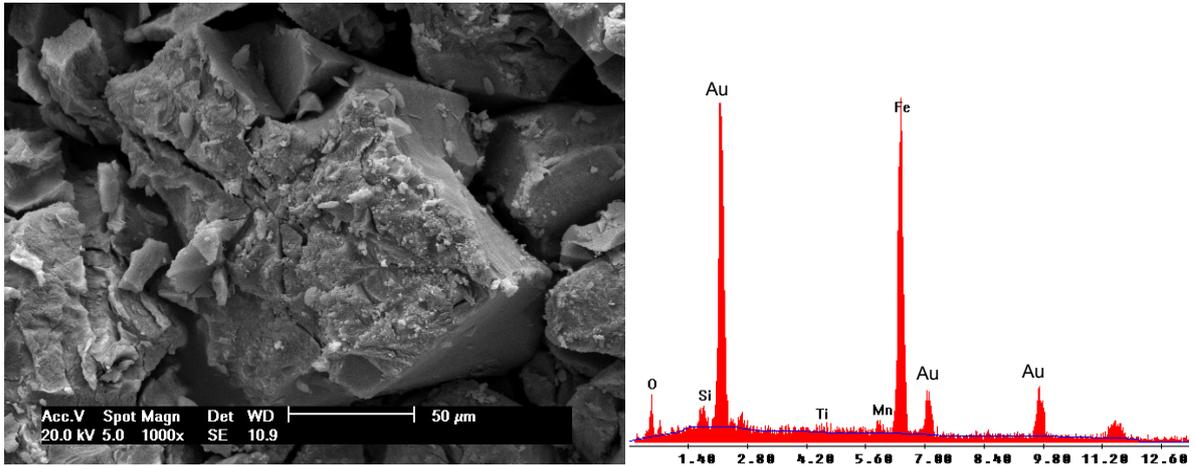


Figura 5.23. Microscopia eletrônica do precipitado de hidróxido de ferro obtido entre o pH 4,5 e 5,5.

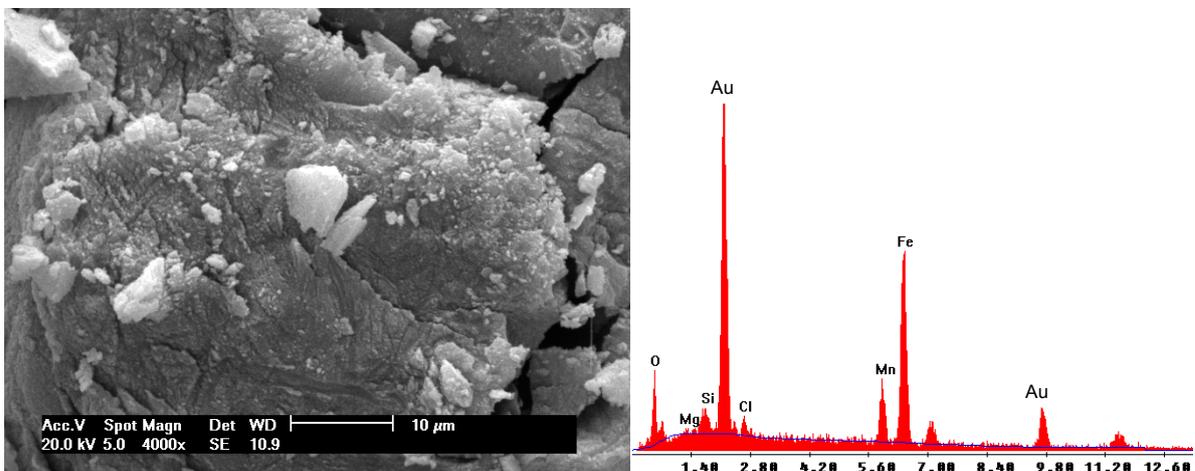


Figura 5.24. Microscopia eletrônica do precipitado ferroso com uma pequena quantidade de manganês, obtidos entre o pH 5,5 e 8,9.

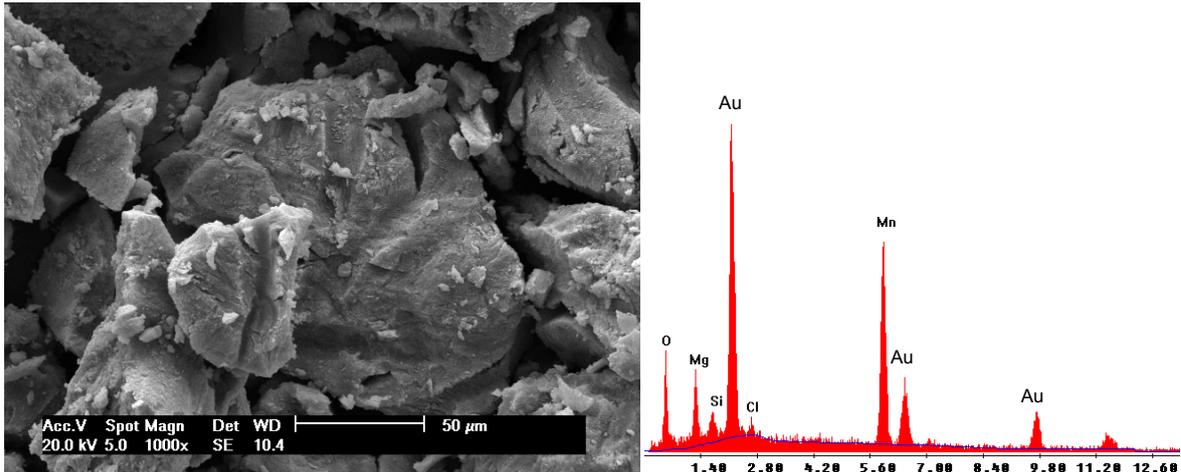


Figura 5.25. Microscopia eletrônica do precipitado com predominância de manganês.

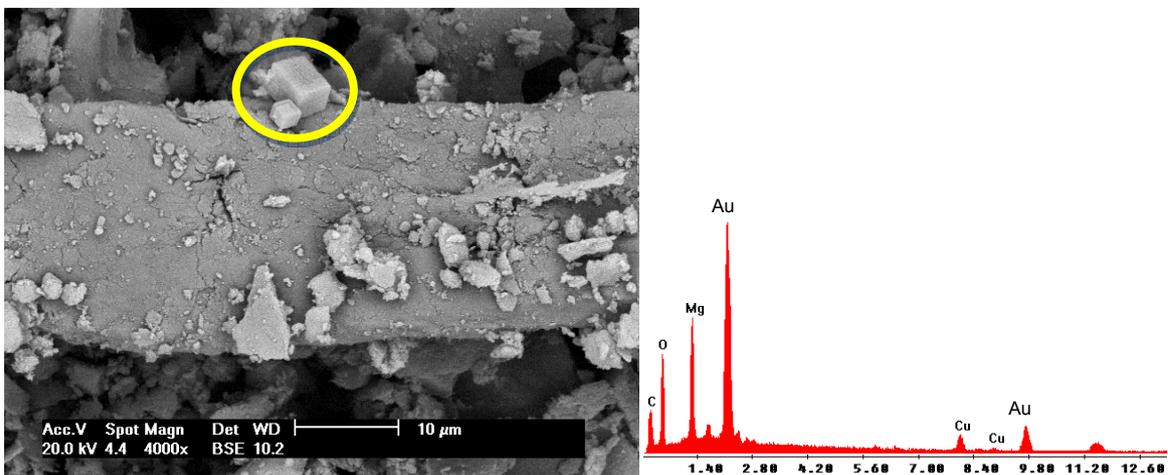


Figura 5.26. Imagem de MEV do precipitado de magnésio e junto com uma pequena quantidade de carbonato de cálcio.

#### 5.6.1.2. Carbonatação

Após a remoção dos precipitados obtidos apenas pela influência da alcalinidade, inicia-se a adição de  $\text{CO}_2$  sob o pH 10, que logo baixa o pH para 5,5. Observa-se um aumento gradativo na precipitação à medida que se aumenta a alcalinidade. A precipitação de carbonato de cálcio também começa entre o pH 6 e 7 (Kodama et al., 2006), e a precipitação continua até o pH 12, mas maior intensidade de precipitação entre o pH 9 e 10. O precipitado,  $\text{CaCO}_3$ , foi identificado pela morfologia estrutural, conforme Figura 5.27. Isso também é confirmado pelo EDS da formação predominante (Figura 5.28).

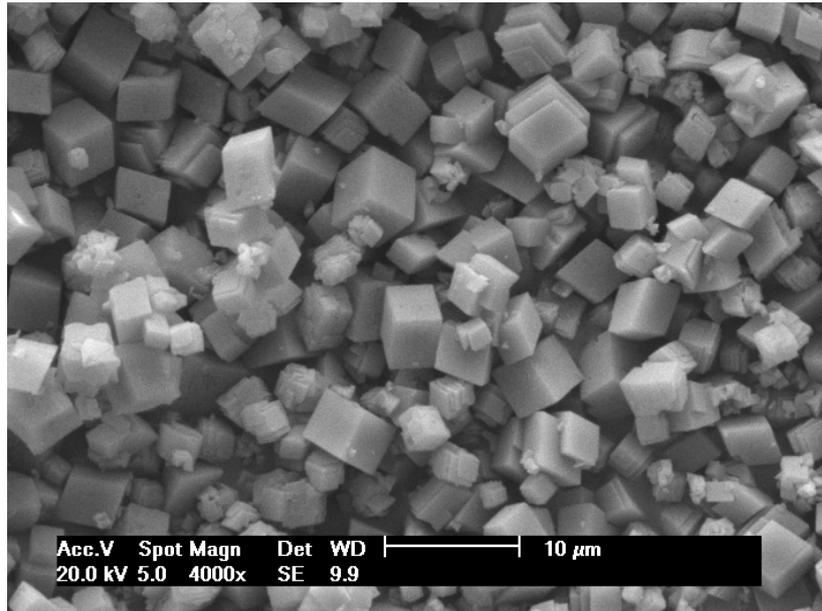


Figura 5.27. Carbonato de cálcio obtido na carbonatação da solução extraída da escória.

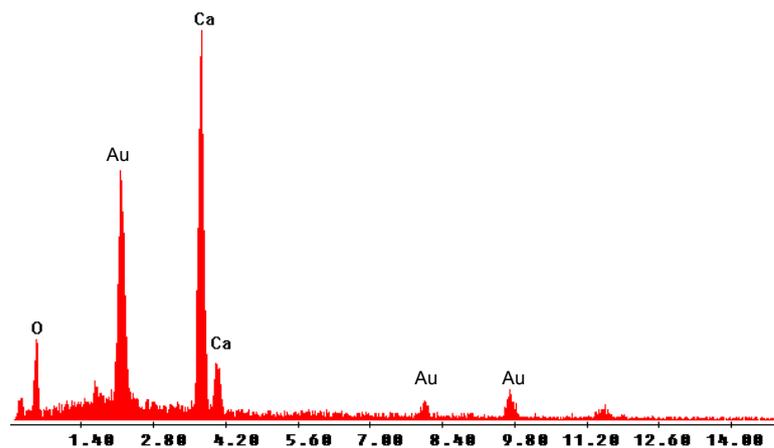


Figura 5.28. EDS da Figura 5.27, indicando que há praticamente só carbonato de cálcio no precipitado.

A pureza dos carbonatos de cálcio obtidos nos experimentos mostrou-se bem alta, obtiveram-se carbonatos com mais de 97% de pureza (analisados por AA e LOI). Porém, ainda é necessário estabelecer um tratamento para elevação da pureza desses materiais obtidos por esse processo, para que estes se tornem produtos comerciais.

O rendimento da carbonatação também mostrou ser bem significativo. Em algumas reações de carbonatação, alcançou-se um rendimento de até 98%, em carbonato de cálcio formado. O rendimento foi calculado de acordo com a massa de carbonato de cálcio separada e pesada em relação à quantidade total de cálcio presente na escória.

## 6. PROCESSO PROPOSTO

A proximidade de termelétricas de fontes geradoras de escória no estado do Rio Grande do Sul intensifica a importância deste trabalho. A ideia principal visa canalizar os gases de queima provenientes da usina e utilizá-lo diretamente para a precipitação dos carbonatos (Kodama et al., 2008). Este gás seria borbulhado na solução resultante da extração dos principais elementos. O estudo das melhores condições é importante para a economia de energia. Por isso, temperaturas brandas e pressão ambiente foram prioridades neste trabalho.

Sabe-se do problema de geração de resíduos, por isso escolheu-se o ácido clorídrico, que pode ter seu excesso removido e reaproveitado por evaporação/condensação.

Como a cura da escória já é um processo utilizado pela indústria do aço, a implantação deste projeto em escala industrial é facilitada, pois não serão necessárias muitas alterações na estrutura da fábrica.

Para compensar o custo inicial de implantação do projeto e demais gastos ao longo do tempo, poderá ser obtido carbonato de cálcio de pureza elevada que será então comercializado.

Outro ponto relevante é o reaproveitamento do ferro contido na escória. A escória de aço carbono (utilizada neste estudo) possui mais de 42% de ferro em sua composição. Assim sendo, um processo para separação e reaproveitamento desse ferro é de grande importância. Isso mostrou ser possível por se elevar o pH a ponto de precipitá-lo. Com esse resíduo em mãos, dá-se um destino útil para esse material que é tão importante e que de outra forma é simplesmente descartado.

A Figura 6.1 mostra um fluxograma de como poderia funcionar a planta para carbonatação de escória. Como alimentação, de um lado tem-se a escória de aço carbono proveniente do processo, previamente moída. A extração será realizada com solução de ácido clorídrico  $1,2 \text{ mol.L}^{-1}$  que será borrifada sobre a escória. Como suporte, sob a escória, haverá uma membrana porosa que permitirá a passagem apenas da solução. Essa solução, contendo todos os elementos provenientes da extração, será aquecida para a evaporação do ácido clorídrico (HCl). O HCl condensado poderá ser reutilizado.

Após a evaporação de parte do ácido, a solução possuirá pH mais alto do que no princípio, facilitando a precipitação dos elementos. Se necessário, se adicionará hidróxido de sódio (NaOH) para correção do pH e precipitação da sílica, que será separada. Logo em seguida, mais NaOH é adicionado e o hidróxido ferro é precipitado e também separado para posterior reuso na produção do aço.

Após a separação do hidróxido de ferro, a alcalinidade será corrigida para a precipitação do carbonato de cálcio. Nesta etapa é quando o gás de queima proveniente da termelétrica entra no processo. Este gás, contendo uma grande porção de  $\text{CO}_2$  (aproximadamente 13%), é borbulhado na solução. O carbonato de cálcio precipitado é então separado e enviado para comercialização ou para purificação.

A solução restante, possuindo alta alcalinidade poderá ser reutilizada nesse processo ou utilizada para correção de pH em outro processo.

O processo proposto é de batelada. Após o esgotamento da escória exposta, o material deve ser renovado. A escória que sofreu extração e estabilização poderá então ser repassada e aplicada em outros fins.

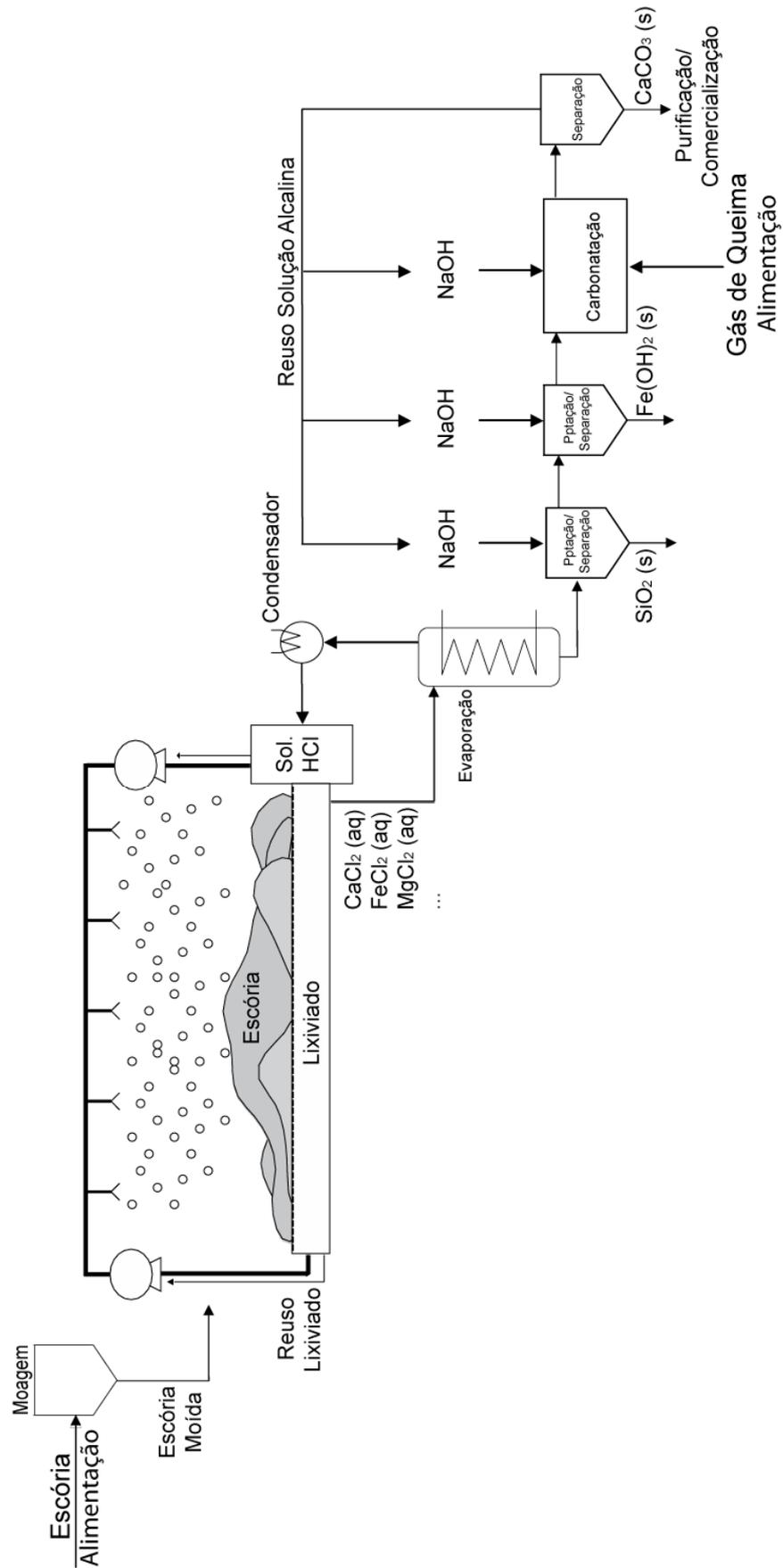


Figura 6.1. Fluxograma de carbonatação mineral utilizando como fonte de cálcio a escória de aciaria e como fonte de CO<sub>2</sub> gás de queima de uma termelétrica (parte adaptado de Stolaroff et al., 2005).

## 7. CONCLUSÕES

Vários processos que utilizam o resíduo da indústria do aço vêm sendo propostos como alternativa para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, embora este ainda não seja o principal método sugerido pela sociedade científica, devido ao seu elevado custo energético. Mesmo assim, impulsionados pelo seu grande potencial, pela capacidade de armazenamento e estabilidade, muitos pesquisadores tem se esforçado em reduzir seu custo energético.

Este trabalho mostrou que é possível a utilização da escória do refino oxidante (que possui baixa quantidade de CaO), gerada no forno elétrico a arco, para o armazenamento de carbono. O rendimento global do processo – entre extração e carbonatação – para a obtenção de carbonato de cálcio mostrou ser bem significativo (até 83%). E a pureza dos carbonatos de cálcio obtidos foi de 97%.

A melhor concentração de ácido clorídrico para extração a partir da escória foi a de 0,29 mol.L<sup>-1</sup>, a qual extrai 76,1% do cálcio, 27,1% do magnésio e apenas 4,2% do ferro total contido no material. A melhor temperatura foi de 25°C que extrai 85,2% de cálcio e baixas quantidades de magnésio e ferro. Embora a relação líquido/sólido de 10 kg/kg gere bem menos resíduo líquido, a melhor extração se deu quando se utiliza 50 kg de solvente para cada quilo de escória.

No estudo da influência do pH, obteve-se primeiramente sílica para pH entre 3,5 e 4,5, entre os pH 4,5 e 5,5 há precipitação de hidróxido de ferro, porém é do pH 5,5 até 8,9 que se obtém esse material com maior pureza; e, a partir do pH 7,8 até o pH 10, obtém hidróxido de manganês. Na carbonatação, percebeu-se que o carbonato de cálcio começa sua precipitação no pH 6 e termina no pH 12.

A redução de massa da escória foi, em média, de 40% por reação. Além do mais, o resíduo depois de reagido, apresenta características ideais para o uso na indústria cimenteira, devido ao fato de que os principais causadores da expansibilidade – óxidos de cálcio e magnésio – são extraídos. Esse estudo mostrou também que é possível a redução do tempo de cura da escória, que atualmente é de 6 meses, para um dia ou até então algumas horas, apenas pelo uso de uma solução de extração ácida.

Enfim, levando-se em conta que anualmente são produzidos 34 milhões de toneladas de aço no Brasil, assumindo que para cada tonelada de aço, em média, são gerados 200 kg de escória de refino oxidante e que sua composição média possui 22% de CaO, serão gerados 1,5 milhões de toneladas de óxido de cálcio por ano. Se considerarmos o rendimento global da carbonatação indireta como 83%, seriam 0,99 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> armazenadas por ano. Isso significa 10,6% das emissões provenientes da produção de cimento no Brasil.

## 8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, tem-se principalmente a otimização das condições de carbonatação da solução de extração. Várias proporções do gás borbulhado ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) poderiam ser testadas, visto que se deseja utilizar o gás de queima como fonte de  $\text{CO}_2$ ; bem como testar o fluxo ideal do gás, visando aumentar a quantidade seqüestrada pela solução. Como se pretende utilizar gás de queima, que possui diversos compostos, é interessante também se estudar qual a influência que estes teriam sobre a solução na qual estes estariam sendo borbulhados.

Visto que há a dificuldade do ajuste de pH, seria importante o aprimoramento da precipitação de carbonato de cálcio, talvez buscando alternativas ao hidróxido de sódio (que será usado em grandes quantidades).

A obtenção de carbonato de cálcio é de extrema importância para a validação do processo. Talvez não seja possível obter o  $\text{CaCO}_3$  puro apenas por ajuste de pH, tendo em vista a grande quantidade de outros elementos presentes. Assim, o desenvolvimento de um processo de purificação simples, adaptado ao sistema, dará mais valor ao processo como um todo.

É importante o estudo da eficiência da reutilização da solução de extração. Testar quantas vezes consegue-se obter um resultado razoável utilizando a mesma solução, apenas trocando a escória. Outro estudo que deve ser aprofundado é com relação ao reuso do ácido clorídrico, utilizando o ciclo evaporação/condensação, até que ponto isso é viável que quantas vezes esse ciclo é possível de ser realizado.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIA. Impacts of a Warming Arctic: Arctic Climate Impact Assessment. ACIA Overview report. Cambridge University Press 2004. Disponível em: <amap.no/acia>. Acesso em: 24 dez 2007.

ALEXANDER, G.; Maroto-Valer, M. M.; Gafarova-Aksoy, P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. **Fuel**, v. 86, pp. 273-281, 2007.

ARCELORMITTAL, 2008. Perguntas e Respostas Frequentes. Disponível em: <[http://www.cst.com.br/produtos/co\\_produtos/faq/faq.asp](http://www.cst.com.br/produtos/co_produtos/faq/faq.asp)> Acesso em: 15 maio 2008.

ASTM D 2216 - American Society For Testing And Materials, 1998. Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass.

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

ASTM C 25 - American Society For Testing And Materials, 2002. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime.

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

BACIOCCHI, R.; Polentini, 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.

BEARAT, H.; Mckelvy, M. J.; Chizmeshya, A. V. G.; Gormley, D.; Nunez, R.; Carpenter, R. W.; Squires, K.; Wolf, G.H. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. **Environmental Science & Technology**, v. 40, pp. 4802-4808, 2006.

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**, v. 16, nro. 3, outono de 2004. Disponível em: <[www.slb.com/content/services/resources/oilfieldreview/index.asp](http://www.slb.com/content/services/resources/oilfieldreview/index.asp)>. Acesso em: 24 dez 2007.

CORRÊA, R. SOS Terra. **Veja**, São Paulo, 24 out 2007. pp. 86-96.

FERNÁNDEZ BERTOS, M.; Simons, S.J.R.; Hills, C.D.; Carey, P.J. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, pp. 193–205, 2004.

ELONEVA, S.; Teir, S.; Salminen, J.; Fogelholm, C-J.; Zevenhoven, R. Fixation of CO<sub>2</sub> by carbonating calcium derived from blast furnace slag. **Energy**, v. 33, pp. 1461-1467, 2008.

EPRI. **Enhanced Oil Recovery Scoping Study**. Palo Alto: 1999. TR-113836. Disponível em: <[www.energy.ca.gov/process/pubs\\_list.html#ind](http://www.energy.ca.gov/process/pubs_list.html#ind)>. Acesso em: 10 mar 2009.

GERDEMANN, J.; Dahlin, C.; O'Connor, K.; Penner, R. Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. DOE/ARC-2003-018, U.S. Department of Energy, **Albany Research Center**, Albany, 2003.

HERZOG, H. J.; D. Golomb. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. **Encyclopedia of Energy, Elsevier Science Inc.**, New York, pp. 277-287, 2004. Disponível em: <[sequestration.mit.edu/bibliography/index.html](http://sequestration.mit.edu/bibliography/index.html)>. Acesso em: 25 dez 2007.

HUIJGEN, W. J. J.; Witkamp, G. J.; Comans, R. N. J. Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation. **Environmental Science & Technology**, v. 39, pp. 9676-9682, 2005.

HUIJGEN, W. J. J.; Comans, R. N. J.; Witkamp, G. J. Cost Evaluation of CO<sub>2</sub> sequestration by aqueous mineral carbonation. **Energy Conversion and Management**, v. 48, pp. 1923-1935, 2007.

IBS – Instituto Brasileiro de Siderurgia, 2008. Estatística Anual. Disponível em: <[http://www.ibs.org.br/estatisticas/estatisticas\\_abril\\_2008.htm](http://www.ibs.org.br/estatisticas/estatisticas_abril_2008.htm)> Acesso em: 01 maio 2008.

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

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Capítulo 7: Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide, 10 out 2005. Disponível em: <[www.ipcc.ch/ipccreports/special-reports.htm](http://www.ipcc.ch/ipccreports/special-reports.htm)>. Acesso em: 10 dez 2007.

IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 30 out 2007.

JONES, I. S. F.; Young, H. E. Engineering a large sustainable world fishery. **Environmental Conservation**, v. 24, pp. 99-104, 1997.

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.

KIEHL, J. T.; Trenberth, K. E. Earth's Annual Global Mean Energy Budget. **Bulletin of the American Meteorological Society**. v. 78, pp. 197-208, 1997.

KODAMA, S.; Nishimoto, T.; Yamamoto, N.; Yogo, K.; Yamada, K. Development of a new pH-swing CO<sub>2</sub> mineralization process with a recyclable reaction solution. **Energy**, v. 33, pp. 776-784, 2008.

KODAMA, S.; Nishimoto, T.; Yogo, K.; Yamada, K. Design and evaluation of new CO<sub>2</sub> fixation process using alkaline-earth metal wastes. In: **8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-8)**: 2006, Trondheim.

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

NEVES, P. C. P.; Schenato, F.; Bachi, F. A. **Introdução a Mineralogia Prática**. 2<sup>a</sup> ed. Canoas: Ed. ULBRA, 2008. 336p.

OATES, J. A. H. Physical and Chemical Properties of Quicklime. **Lime and Limestone**, pp. 117-123, 2007. Wiley Interscience.

O'CONNOR, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Walters, R. P.; Turner., P. C. Carbon dioxide sequestration by direct aqueous mineral carbonation. DOE/ARC-2001-028, U.S. Department of Energy, **Albany Research Center**, Albany, 2001.

OLDENBURG, C. M.; Pruess K.; Benson, S. M. Process Modeling of CO<sub>2</sub> Injection into Natural Gas Reservoirs for Carbon Sequestration and Enhanced Gas Recovery. **Energy & Fuels**, vol. 15, pp. 293-298, 2001.

POLESE, M. O.; Rodrigues, G. L. C.; Silva, M. G.; Silva, M. R. Caracterização Microestrutural da Escória de Aciaria. **Revista Matéria**, v. 11, pp. 444-454, 2006.

RENDEK, E., Ducom, G., Germain, P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, pp. 73-79, 2006.

SIPILÄ, J.; Teir, S.; Zevenhoven, R. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. Turku: Åbo Akademi University, 2008. 52p (report VT 2008-1).

SEED. **Science Watch**. Mudança no clima global e energia: Captura e armazenamento de carbono. Disponível em: <[www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/climate\\_change/capture.htm](http://www.seed.slb.com/pt/scictr/watch/climate_change/capture.htm)>. Acesso em: 10 dez 2007.

SOCLOW R.; Pacala, S. Um Plano para Manter o Carbono Sob Controle. **Scientific American Brasil**, ed. 56, outubro, pp. 30-37, 2004.

STANTON, R.; Flores, R.; Warwick, P. D.; Stricker, G. D. Coal bed sequestration of carbon dioxide. In: **First National Conference on Carbon Sequestration: 2001**, Washington DC. Sessão 3A.

STOLAROFF, J. K.; Lowry, G. V.; Keith, D. W. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. **Energy Conversion and Management**, v. 46, pp. 687–699, 2005.

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

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, pp. 3059-3068, 2006b.

TEIR, S.; Eloneva S.; Fogelholm C.; Zevenhoven, R. Carbonation of minerals and industrial by-products for CO<sub>2</sub> sequestration. In: **The 3rd International Green Energy Conference**: 2007a, Västerås. Paper ID-129.

TEIR, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C.-J.; Zevenhoven, R. Dissolution of Steelmaking Slags in Acetic Acid for Precipitated Calcium Carbonate Production. **Energy**, v. 32, pp. 528-539, 2007b.

TUBINO GEYER, R. M. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. Porto Alegre. 2001. 226p. Tese (Doutorado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. Demographic Yearbook 2003. Disponível em: <<http://unstats.un.org/unsd/demographic/sconcerns/densurb/densurb2.htm>>. Acesso em: 30 out 2007.

WANG, C.; Jia, L.; Tan, Y.; Anthony, E. J. Carbonation of fly ash in oxy-fuel CFB combustion. **Fuel**, v. 87, pp. 1108-1114, 2008.

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/Aquecimento\\_Global](http://pt.wikipedia.org/wiki/Aquecimento_Global)>. Acesso em: 26 dez 2007.

XU, T.; Apps, J. A.; Pruess, K. Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone–shale system. **Chemical Geology**, vol. 217, pp. 295-318, 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.