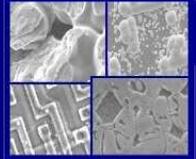




PUCRS

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

SEQÜESTRO DE CO₂ SOB A FORMA MINERAL: PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO DE MAGNÉSIO

Marcos Antônio Klunk

Químico Industrial

Porto Alegre

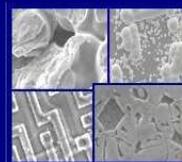
Agosto, 2009



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

SEQÜESTRO DE CO₂ SOB A FORMA MINERAL: PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO DE MAGNÉSIO

Marcos Antônio Klunk

Químico Industrial

Orientador: Prof^a. Dra. Rosane Angélica Ligabue

Co-orientador: Prof^a. Dra. Jeane Estela de Lima Dullius

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

Porto Alegre

Agosto, 2009

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a minha esposa Patrícia M. S. Klunk por sempre ter me apoiado em todas as minhas decisões.

Às minhas orientadoras, a Prof^a. Rosane Ligabue e a Prof^a. Jeane Dullius, pela paciência que tiveram em meus momentos difíceis.

Ao professor Jorge Alberto Villwock pela participação na banca examinadora deste trabalho e pelas valiosas sugestões com relação a geologia.

Ao professor Marçal Jose Rodrigues Pires pela participação na banca examinadora deste trabalho.

Ao meu colega Alexandre que foi também um grande amigo durante o mestrado.

Quero agradecer a Gesiane e Anderson pela colaboração no estudo geológico.

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

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
SUMÁRIO	4
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	8
LISTA DE SÍMBOLOS	9
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	16
2.1. Objetivos Específicos	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. Propriedades gerais do dióxido de carbono	18
3.1.1. Propriedades físicas.....	18
3.1.2. Propriedades químicas	20
3.2. Estimativa da capacidade de armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos profundos	21
3.2.1. Aprisionamento estrutural e estratigráfico.....	23
3.2.2. Aprisionamento por gás – residual.....	24
3.2.3. Aprisionamento por solubilidade	25
3.2.4. Aprisionamento mineral	26
3.2.5. Aprisionamento hidrodinâmico.....	28
3.3. Estudo da precipitação de carbonatos em aquíferos salinos	29
3.3.1. Sistema Fluido-CO ₂	29
3.3.2. Sistema Carbonato-Mg	31
3.3.3. Mecanismos de formação carbonato-Mg	32
3.4. Espectroscopia de infravermelho	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Reagentes	35
4.2. Reações de precipitação	36
4.3. Caracterização Física	36

4.4. Caracterização Química.....	37
4.4.1. Absorção Atômica por Chama	37
4.4.2. Analisador elementar	37
4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho.....	38
4.5. Caracterização Microestrutural.....	38
4.6. Experimental.....	38
4.6.1. Reações do cloreto de magnésio hexahidratado com o CO ₂	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
5.1. Influencia do parâmetro tempo nas reações de carbonatação	41
5.1.1. Formação do precipitado	41
5.1.2. Concentração do íon Mg ²⁺ em solução	44
5.1.3. Comportamento do pH.....	47
5.2. Característica do precipitado	49
5.2.1. Espectroscopia de infravermelho	49
5.2.2. Composição Elementar.....	51
5.3. Caracterização Microestrutural.....	51
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	52
6. CONCLUSÕES	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56
ANEXO A	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Emissão global de CO ₂ nos vários setores da economia em 2004.	13
Figura 3.1. Diagrama de fases do dióxido de carbono.	18
Figura 3.2. Representação gráfica do densidade do dióxido de carbono.	19
Figura 3.3. Espécies iônicas na dissociação do CO _{2(aq)}	21
Figura 3.4. Tempo envolvido no armazenamento geológico de CO ₂	22
Figura 3.5. Segurança do armazenamento geológico de CO ₂	22
Figura 3.6. Aprisionamento estrutural estratigráfico	23
Figura 3.7. Aprisionamento por gás - residual	24
Figura 3.8. Representação esquemática da pluma de CO ₂ no aprisionamento por gás residual	25
Figura 3.9. Fixação do CO ₂ em carbonatos minerais	26
Figura 3.10. Espectro de infravermelho da magnesita	33
Figura 3.11. Espectro de infravermelho da nesqueonita	34
Figura 3.12. Espectro de infravermelho da hidromagnesita	34
Figura 4.1. Reator utilizado para reações íons Mg ²⁺ com CO ₂	36
Figura 4.2. Copo de TEFLON [®] utilizado para evitar corrosão do reator	36
Figura 5.1. Quantidade mássica de precipitado em função do tempo	43
Figura 5.2. Concentração do íon Mg ²⁺ em função do tempo	46
Figura 5.3 Perfil do pH em função do tempo de reação.	48
Figura 5.4. Espectro de infravermelho correspondente a 2 amostras e 1 padrão de carbonato	50
Figura 5.5. MEV do material precipitado da reação R1 – 3 horas	52

Figura 5.6. MEV do material precipitado da reação R2 – 5 horas	53
Figura 5.7. MEV do material precipitado da reação R3 – 3 horas	53
Figura 5.8. MEV do carbonato de cálcio obtido na carbonatação da solução extraída da escória.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condição reacional R1	39
Tabela 4.2. Condição reacional R2	40
Tabela 4.3. Condição reacional R3.	40
Tabela 5.1. Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R1.	41
Tabela 5.2. Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R2	42
Tabela 5.3. Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R3	42
Tabela 5.4. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R1.....	45
Tabela 5.5. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R2.....	45
Tabela 5.6. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R3.....	45

LISTA DE SÍMBOLOS

Unidades

atm	Pressão; atmosfera
bar	Pressão
°C	Temperatura, Celsius
g	Peso, grama
kg	Peso; kilogramas
L	Volume, litro
M	Concentração; molaridade
MPa	Pressão; megapascal
Pa	Pressão; Pascal
m ³	Volume; metro cúbico
min	Tempo; minutos
ppm	Concentração; partes por milhão
Gt	Peso; Bilhões de toneladas

Compostos químicos e minerais

CaCO ₃	Calcita
(Ca,Mg)CO ₃	Dolomita
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio; Cal Hidratada
(Ca,Mg,Fe)CO ₃	Ankerita
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
FeCO ₃	Siderita
Fe ₂ O ₃	Hematita
HCFC	Hidrofluorcarbono
KOH	Hidróxido de potássio
Mg ₂ SiO ₄	Forsterita
Mg(OH) ₂	Brucita

MgCO_3	Magnesita
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nesqueonita
$(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Hidromagnesita
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de magnésio hexahidratado
$\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$	Dawsonita
NaCl	Cloreto de sódio
O_3	Ozônio
PFC	Perfluorcarbonos
SF_6	Hexafluoreto de enxofre

RESUMO

KLUNK, M. A. **Seqüestro de CO₂ sob a forma mineral: precipitação de carbonato de magnésio**. Porto Alegre. 2009. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A queima de combustíveis fósseis, que fornece mais de 85 % da energia do mundo, é uma das maiores fontes de emissão de dióxido de carbono para a atmosfera. Recentemente, várias técnicas de mitigação estão sendo estudadas, incluindo injeções de dióxido de carbono em reservatórios maduros ou esgotados de petróleo e em aquíferos salinos profundos. Este trabalho tem como objetivo armazenar CO₂ sob a forma mineral, através da carbonatação de íons magnésio presentes em uma solução sintética simulando assim, condições propícias para um aprisionamento geológico de CO₂ (120 °C e 60 bar). Os resultados obtidos mostraram o aparecimento de estruturas romboédricas característico de carbonato de magnésio e suas formas básicas e anidras. O rendimento da reação de precipitação de magnésio foi de 91,7 % após 3 horas de reação. A formação do precipitado de magnésio foi maior entre o pH= 6 a 9 em 3 horas de reação. Em tempos maiores ocorre uma diminuição de carbonato formado devido à competição entre os equilíbrios de formação e a dissolução do mesmo.

Palavras-Chaves: carbonato de magnésio, seqüestro de carbono, solução salina.

ABSTRACT

KLUNK, M. A. **Sequestration of CO₂ in the form mineral: magnesium carbonate precipitation.** Porto Alegre. 2009. Masters Thesis in Materials Engineering and Technology. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

Burning fossil fuels, which provides more than 85 % of the energy of the world, is one of the largest emissions of carbon dioxide into the atmosphere. Recently, several mitigation techniques are being studied, including injections of carbon dioxide reservoirs in mature or depleted oil and deep saline aquifers. This work aims to store CO₂ in the form mineral, through the magnesium carbonation of ions in a synthetic solution simulating thus conditions for a trapping geological CO₂ (120 °C and 60 bar). The results showed the appearance of rhombohedra structures characteristic of magnesium carbonate and basic forms and anhydrous. The yield of the reaction of precipitation magnesium was 91,7 % after 3 hours of reaction. The formation of the precipitate of magnesium was between pH = 6 and 9 in 3 hours of reaction. In more time occur decrease in carbonate formation due competition between equilibrium formation and dissolution of precipitation.

Key-words: Magnesium Carbonate, Sequestration of carbon, Brine

1. INTRODUÇÃO

A queima de carvão, petróleo e gás natural, bem como o desmatamento e várias práticas agrícolas e industriais (figura 1.1), estão alterando a composição da atmosfera e contribuindo para as alterações climáticas (IPCC 2001). Estas atividades humanas levaram ao aumento da concentração atmosférica de gases do efeito estufa como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre (SF_6).

O aumento real destes gases começou na época da revolução industrial na segunda metade do século XVIII. Neste período inicia-se a queima de combustíveis fósseis (carvão) em grandes quantidades para impulsionar os motores a vapor para a indústria e geração de energia.

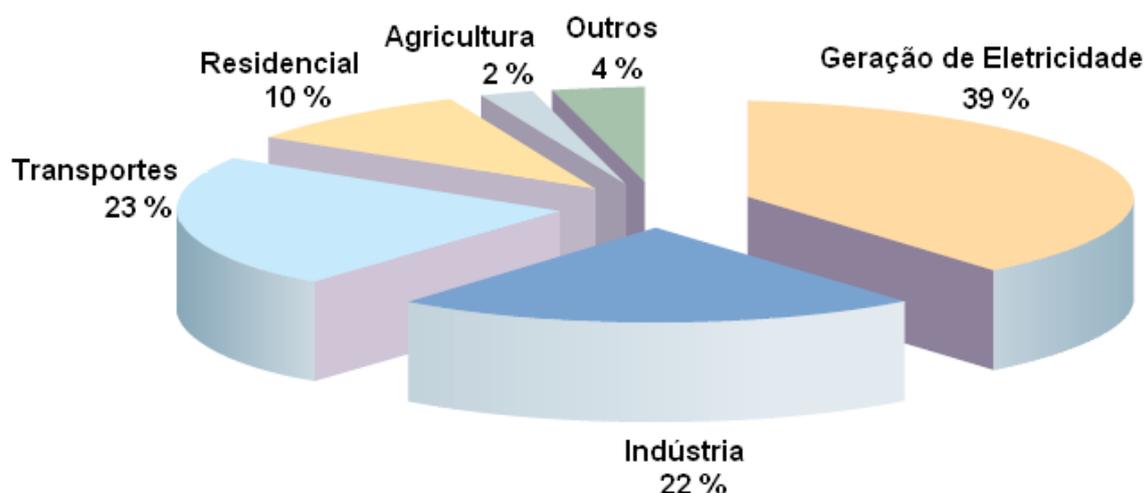


Figura 1.1. Emissão global de CO_2 nos vários setores da economia em 2004. Fonte: Bennaceur et al. (2004)

Muitos pesquisadores estão investigando o problema do aumento da concentração atmosférica de CO₂ através de diversos mecanismos de estabilização (IPCC, 2001, 2002).

Na tentativa de reduzir ou pelo menos retardar o aumento dos níveis atmosféricos do CO₂, vários processos de mitigação estão, atualmente, sendo estudados, dentre os quais, um dos mais promissores é a captura e armazenamento geológico de carbono (DOE, 1999; Smith, 1999).

A captura de CO₂ é um processo que consiste na separação deste gás proveniente de indústrias, refinarias e termelétricas a carvão. O CO₂ é capturado através de três tecnologias distintas: pós-combustão, pré-combustão, oxi-combustão. Na pós-combustão e nos processos industriais o CO₂ é extraído dos gases de exaustão através de técnicas de adsorção, absorção, criogenia ou membranas de separação.

No processo de pré-combustão o carbono é extraído do combustível antes de sua queima, sendo produzido um gás composto por monóxido de carbono e hidrogênio (combustível), e depois reagido com água para transformação do CO em CO₂. A oxi-combustão consiste na queima do combustível com alto teor de oxigênio ao invés de ar, obtendo CO₂ praticamente puro como gás de exaustão (Rao et. al., 2002; IPCC, 2005).

O armazenamento geológico envolve a injeção do CO₂ em um aquífero salino profundo ou em reservatórios de petróleo maduros ou inativos (Holloway, 1997). O CO₂ é armazenado de três maneiras: por aprisionamento hidrodinâmico, por solubilidade e mineral. O aprisionamento hidrodinâmico implica no armazenamento do CO₂ como um gás ou como um fluido supercrítico abaixo de uma rocha selo de baixa permeabilidade. O aprisionamento por solubilidade envolve a dissolução do CO₂ dentro de fase líquida em uma salmoura ou no óleo. O aprisionamento mineral envolve a incorporação do CO₂ em uma fase sólida, por exemplo, na precipitação de carbonatos minerais ou adsorvido no carvão (Hittchon, 1996).

Muitos cientistas se referem ao aprisionamento mineral como um seqüestro permanente de CO₂ por causa da habilidade de muitos carbonatos permanecerem estáveis geologicamente por um longo tempo. Os benefícios do armazenamento de CO₂ na sub-superfície são grandes. O CO₂ injetado abaixo da superfície pode, potencialmente, estar isolado da atmosfera por um longo período de tempo. Estima-se que a capacidade de armazenamento de um aquífero salino profundo equivale a mil anos de emissão de CO₂ (Bachu et. al.; 1995).

Como a carbonatação é uma forma eficiente de armazenamento de CO₂ por tempo indeterminado, julga-se necessário o estudo de sistemas químicos que possam simular, mesmo que de forma simplificada, os processos de armazenamento de CO₂, sob a forma mineral, como forma de mitigar os impactos do CO₂ e evitar danos maiores à natureza.

Neste sentido, este trabalho propõe o estudo das condições reacionais para carbonatação de solução aquosa que contém íons Mg⁺².

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar, através de experimentos, a interação CO₂-fluido em uma solução salina sintética simulando simplificadamente as condições de um aquífero salino profundo.

2.1. Objetivos Específicos

Especificamente, o que se pretende alcançar neste trabalho é:

- Avaliar os efeitos dos parâmetros pH, concentração da solução e tempo de reação na carbonatação de íons Mg⁺²;
- Avaliar quais as condições ideais para a precipitação do carbonato de magnésio;
- Avaliar as características do precipitado formado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Crescente preocupação com as mudanças climática provocados pelo homem, decorrente do desenvolvimento tecnológico, está causando o acúmulo dos gases do efeito estufa na atmosfera (Seneviratne, 2003). A comunidade científica vem conduzindo uma busca de propostas para reduzir tais emissões (E.P.A. 2001).

Vários processos de mitigação estão atualmente sendo estudadas, incluindo injeções de dióxido de carbono em reservatórios maduros ou esgotados de petróleo e em aquíferos salinos profundos. O seqüestro de carbono através da captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂ é uma importante alternativa na redução e estabilização das emissões de gases do efeito estufa (Bachu, 2000).

O armazenamento geológico do CO₂ é realizado com uma combinação de mecanismos de aprisionamento físicos e químicos (IPCC, 2005). O aprisionamento físico ocorre quando o CO₂ é imobilizado como gás livre ou fluido supercrítico.

Há dois tipos de aprisionamento físico: aprisionamento estático (estrutural e estratigráfico) e aprisionamento do gás residual no espaço poroso do gás de saturação. O aprisionamento químico ocorre quando o CO₂ se dissolve na camada sub-superficial do fluido (aprisionamento iônico e solubilidade) ou em reações químicas fazendo assim o CO₂ ser adsorvido dentro da superfície mineral (aprisionamento pela adsorção). O aprisionamento químico aparece também quando o CO₂ reage com o fluido formando espécies carbonatadas. Sob circunstâncias favoráveis, o CO₂ injetado pode migrar da sub-superfície voltando para a atmosfera antes de ser aprisionado pela

combinação de mecanismos físicos e químicos (Bachu, 2007). Esta velocidade é extremamente baixa, podendo ser considerado como tempo geológico (milhares de milhares de anos).

A seguir será feito uma revisão das propriedades do dióxido de carbono e quais as condições favoráveis para a interação CO_2 – fluido.

3.1. Propriedades gerais do dióxido de carbono

O dióxido de carbono é um gás tóxico, inodoro e incolor. É 1,4 vezes mais pesado que o ar. O dióxido de carbono evapora, a pressão atmosférica, na temperatura de -78°C e pode interagir de forma violenta com bases fortes, especialmente em altas temperaturas (Feltre, 2005).

3.1.1. Propriedades físicas

A figura 3.1 mostra o diagrama de fases do dióxido de carbono. O CO_2 possui atrações intermoleculares fracas que sob condições normais de temperatura e pressão, o mesmo é gasoso.

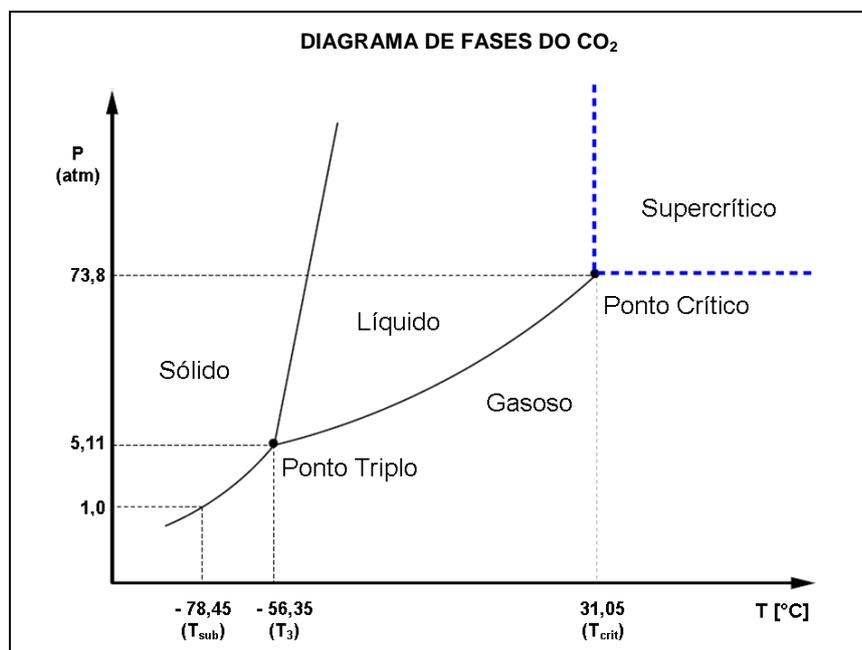


Figura 3.1. Representação gráfica do diagrama de fases do dióxido de carbono. Fonte: Hittchon, (1996).

A análise da figura 3.1 permite identificar que em temperaturas maiores de 31,1 °C e pressões superiores a 73,9 bar, o CO₂ atinge o estado supercrítico, porém sua densidade aumenta muito, chegando a ser maior que a densidade do CO₂ líquido como mostra a figura 3.2 (IPCC, 2005). A densidade do CO₂ aumenta com a profundidade e torna-se um fluido supercrítico abaixo de 0,8 km.

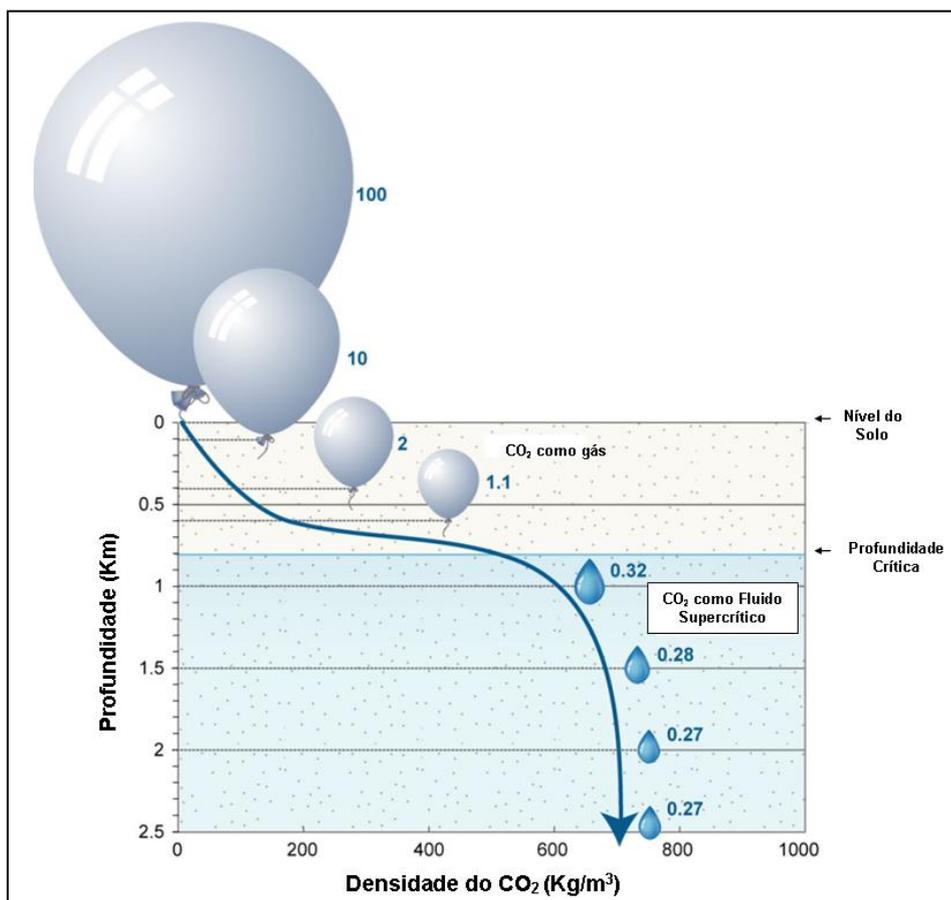
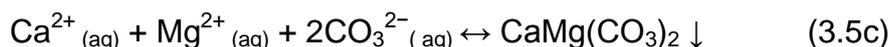
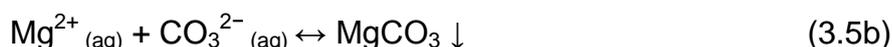
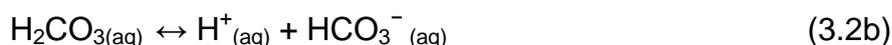


Figura 3.2. Representação gráfica da densidade do dióxido de carbono. Fonte: GAUS et al. (2005)

O fluido supercrítico ocupa menos espaço facilitando a difusão através dos poros da rocha reservatório. A figura 3.2 está representando o volume ocupado de CO₂ em cada profundidade comparando-se com o volume na superfície. É importante salientar que o volume de CO₂ permanece constante após a profundidade de 1,5 km (Angus et. al., 1976).

3.1.2. Propriedades químicas

A dissolução do CO_2 em água depende da temperatura, pressão e salinidade do meio reacional. Este processo envolve reações e equilíbrios químicos entre o estado líquido e gasoso representado pelas equações abaixo:



As equações 3.2a e 3.2b representam a formação do ácido carbônico (H_2CO_3), no qual reduz o pH do sistema e a dissociação do ácido carbônico para formar bicarbonato (HCO_3^-), respectivamente. O íon bicarbonato pode então dissociar-se (reação 3.4) para formar íons carbonatos (CO_3^{2-}). Os íons metálicos reagem com o íon carbonato para formar carbonatos minerais (reações 3.5a, 3.5b e 3.5c) obtendo-se assim a calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), respectivamente. As espécies iônicas do CO_2 estão representadas na figura 3.3.

O pH determina quais etapas estão predominante na reação e a proporção das espécies carbônicas. Em pH baixo, (aproximadamente 4) a produção de H_2CO_3 predomina no sistema. Em pH médio (aproximadamente 6) o HCO_3^- está em maior quantidade e em pH alto (aproximadamente 9) o CO_3^{2-} é a espécie predominante. Em pH básicos a precipitação de carbonatos minerais é favorecida porque existe uma disponibilidade predominante de íons carbonatos. A dissolução dos carbonatos aumenta à medida que a solução torna-se cada vez mais ácida (Gerven et al., 2004)

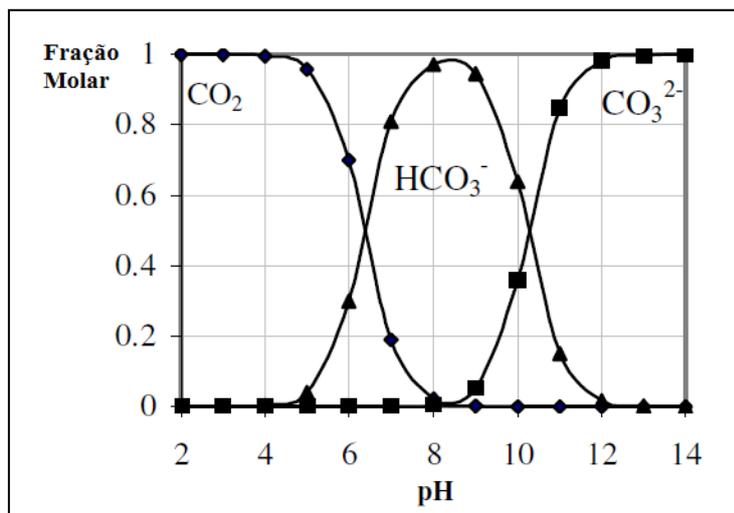


Figura 3.3. Representação das espécies iônicas na dissolução do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ na temperatura de 25°C . Fonte: Gerven, (2004).

3.2. Estimativa da capacidade de armazenamento de CO_2 em aquíferos salinos profundos

Os vários mecanismos de armazenamento de CO_2 são listados abaixo com diferentes escala de aprisionamento (figura 3.4). A característica mais importante do aprisionamento de gás – residual, dissolução e, sobretudo, o aprisionamento mineral é geralmente mecanismos que operam lentamente, durante um longo período de tempo (Pruess et al., 2003).

O aprisionamento gás – residual, dissolução e mineralização de CO_2 desempenham um papel essencial no aumento da segurança no armazenamento geológico de CO_2 após ser cessada a injeção (figura 3.5).

Uma metodologia teórica para estimar o armazenado de CO_2 pelo vários processos que operam em aquíferos salinos profundos é representada nas figuras 3.4 e 3.5. (Bachu, 2007).

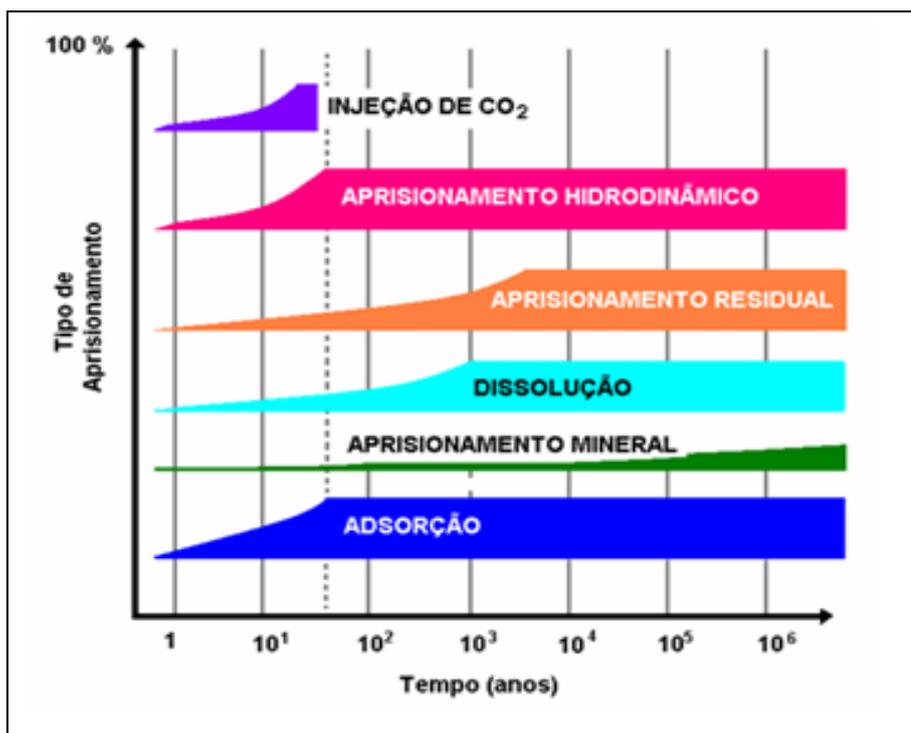


Figura 3.4. Tempo envolvido no armazenamento geológico de CO₂. Fonte: IPCC 2005

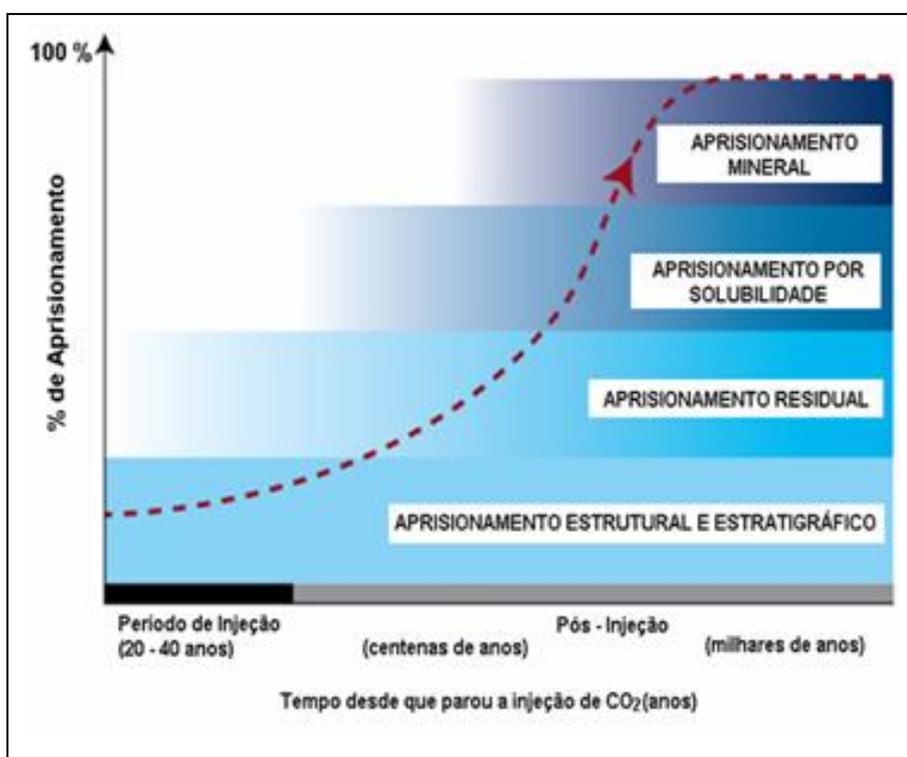


Figura 3.5. Segurança do armazenamento geológico de CO₂. Fonte: IPCC 2005

3.2.1. Aprisionamento estrutural e estratigráfico

O aprisionamento estrutural e estratigráfico pode reter o CO₂ conforme a representação esquemática da figura 3.6. O aprisionamento estrutural é dividido em dois tipos de trapas: (1) dobramento e (2) falhamento representado pelas figuras 3.6 a - b. O aprisionamento estratigráfico ocorre na discordância angular entre as camadas de acordo com, a figura 3.6 c. Armazenar o CO₂ em um aprisionamento estrutural e estratigráfico (aprisionamento estático) é semelhante ao armazenamento de CO₂ em reservatórios maduros ou esgotados de petróleo e gás. A única diferença é o aprisionamento com água saturada ao em vez de conter hidrocarbonetos. A localização do aprisionamento deve ser conhecida e é determinada utilizando a norma técnicas para exploração hidrocarbonetos. Se o volume geométrico estrutural e estratigráfico diminuir bem como sua porosidade e água de saturação, então pode-se calcular o volume teórico de CO₂ (Bachu, 2007).

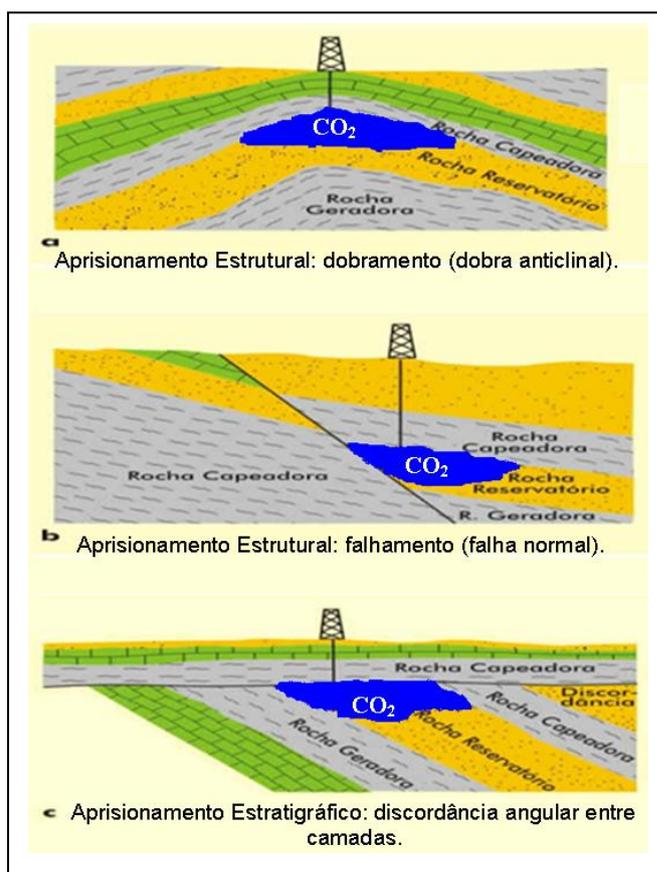
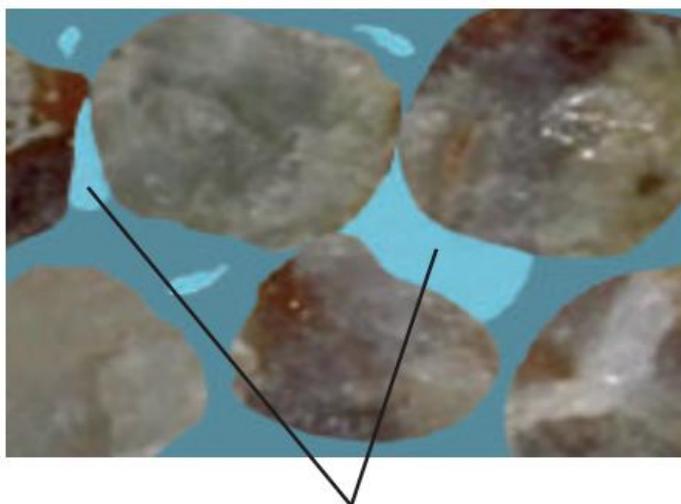


Figura 3.6. Representação esquemática do aprisionamento estrutural estratigráfico Fonte: Moure, (2007).

3.2.2. Aprisionamento por gás – residual

Rochas reservatório agem como uma esponja firme comprimindo o dióxido de carbono conforme a figura 3.7. O gás está aprisionado residualmente onde fica exprimido por milhares de anos. Quando o CO₂ é bombeado na formação rochosa ele fica impedido de se mover pelos poros da rocha (IEA 2007).



Aprisionamento Gás - Residual

Figura 3.7. Representação esquemática do aprisionamento por gás - residual. Fonte: IEA 2007.

O aprisionamento por gás - residual está intrinsecamente ligado ao aprisionamento hidrodinâmico apenas para a migração da pluma de CO₂. Este mecanismo baseia-se no aprisionamento da saturação de gás à esquerda, na seqüência de migração da pluma de CO₂ devido às propriedades de permeabilidade relativa (figura 3.8).

Durante a injeção de CO₂ a saturação aumenta, e caminhos preferenciais são criados. O CO₂ migra lateralmente do poço de injeção para o topo do aquífero. Uma vez cessado a injeção, o CO₂ continua a migrar para cima e deslocando a água para a beira da pluma, enquanto uma trilha de água desloca o CO₂. Uma trilha residual imobiliza o CO₂ a esquerda da pluma (Juanes, 2006). Deste modo, o aprisionamento por gás – residual ocorre após o término da injeção, e não podendo acontecer o aprisionamento estrutural

estratigráfico onde apenas a água é escoada quando o CO_2 é injetado (Juanes et al., 2006; Suekanet et al. 2008).

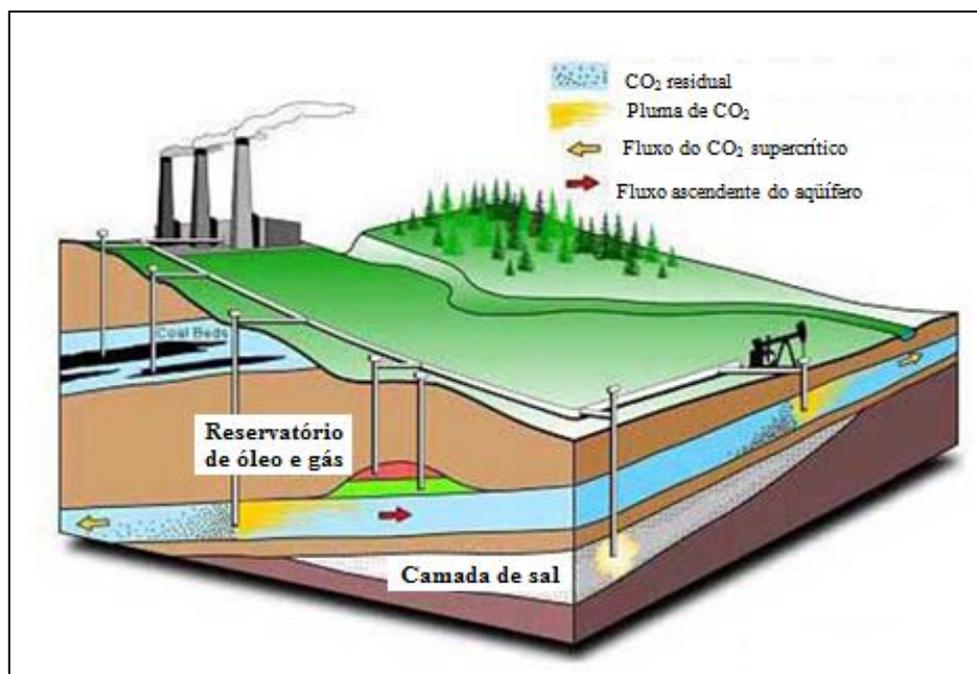


Figura 3.8. Representação esquemática da pluma de CO_2 no aprisionamento por gás residual.
Fonte: Juanes et al., (2006)

3.2.3. Aprisionamento por solubilidade

Aprisionamento por solubilidade é um processo contínuo e mais eficaz ao longo do tempo. O dióxido de carbono pode misturar-se e se dissolver no aquífero salino através da difusão (um processo extremamente lento), dispersão e convecção (Lindeberg et al., 1997).

A taxa na qual o aprisionamento por solubilidade ocorre depende principalmente da pressão, temperatura e das quantidades de CO_2 que entram em contacto com a solução salina. Uma vez cessado a migração de CO_2 a água torna-se saturada de CO_2 , e a difusão torna-se o processo principal, exceto para fluxo natural induzido pelo gradiente hidráulico dentro do aquífero. Como a água com CO_2 – saturado é mais pesada do que sua formação inicial,

se a permeabilidade da rocha é suficientemente alta e se o aquífero for denso, a convecção pode remover a camada de CO_2 - saturado na água formado pelo contato com a fase livre do CO_2 , substituindo a água insaturada, aumentando a dissolução do processo (Ennis-King et al., 2003).

3.2.4. Aprisionamento mineral

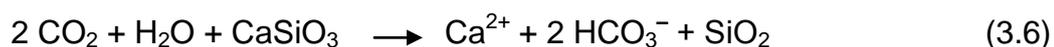
Como no aprisionamento por solubilidade, o aprisionamento mineral é muito dependente da composição química das águas e da rocha bem como pressão e temperatura. Além disso, depende da superfície de contato entre o mineral e a água contendo CO_2 dissolvido e da razão do fluxo de fluido que passa na interface (Gunter et al., 2004). O tamanho da interface depende do tamanho do grão e do poro. O fluxo depende da permeabilidade da rocha, do gradiente hidráulico, da viscosidade da água, temperatura e salinidade. Aprisionamento mineral é a fixação de CO_2 em carbonatos de minerais devido a reações geoquímicas entre aquíferos salinos (figura 3.9). O carbono é imobilizado na estrutura em fase sólida como calcita (CaCO_3), dolomita ($(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$), magnesita (MgCO_3), siderita (FeCO_3), ankerita ($(\text{Ca,Mg,Fe})\text{CO}_3$) ou dawsonita ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$) (Hittchon, 1996).



Aprisionamento Mineral de CO_2

Figura 3.9. Representação esquemática da fixação do CO_2 em carbonatos minerais. Fonte: IEA 2007

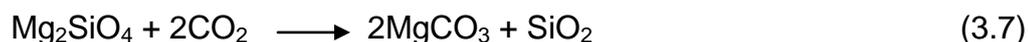
Apesar de ser termodinamicamente favorável, a cinética da reação pode ser muito lenta. A equação 3.6 mostra carbonatação natural de silicatos:



Diferentes tipos de carbonatação têm sido sugeridos e estudados. Esses podem ser divididos em duas rotas: direta e indireta.

3.2.4.1. Carbonatação Direta

No processo de carbonatação direta, os únicos reagentes são o CO_2 e o mineral conforme estudos de Lackner e colaboradores (1995). O objetivo é seqüestrar o CO_2 (em estado gasoso ou supercrítico) através da reação direta com o mineral (equação 3.7, olivina e equação 3.8, serpentinito).



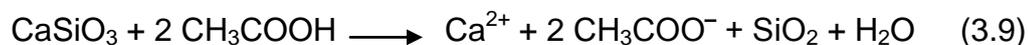
A vantagem da carbonatação direta é a simplicidade, porém, a cinética é muito lenta à temperatura ambiente. A maior taxa de conversão descrita foi de 25 % da estequiometria máxima em 2 horas, a uma temperatura de 500 °C e uma pressão de 340 bar (Teir, 2006).

Outra possibilidade de se realizar a carbonatação direta em minerais é por se introduzir o CO_2 numa dispersão aquosa composta por finas partículas do mineral (Teir, 2006).

3.2.4.2. Carbonatação Indireta

Atualmente, este é o método o qual se tem dado mais atenção, tendo em vista as inúmeras possibilidades. Vários autores têm proposto diferentes formas para a extração dos componentes reativos dos minerais.

Kakizawa e colaboradores (2001) estudou a extração de íons cálcio na primeira etapa a partir do cálcio metassilicato com o ácido acético, mostrado na equação 3.9.



Na etapa de cristalização, o CO_2 foi injetado na solução aquosa de acetato de cálcio formando carbonato de cálcio, como pode ser observado na equação 3.10.



Kakizawa e colaboradores (2001) fez um modelo de um processo de captura e armazenamento operando à 60 °C e à uma pressão de CO_2 de 30 bar. Sob estas condições, ele obteve uma conversão de 100 % em 60 minutos de extração e 10 % durante 10 minutos de carbonatação.

Trabalhos recentes sugerem que a capacidade de armazenamento do CO_2 através do aprisionamento mineral pode ser comparada a capacidade de armazenamento por aprisionamento por solubilidade, embora possam levar milhares de anos para as reações geoquímicas ter impacto significativo (Perkins et al., 2004).

3.2.5. Aprisionamento hidrodinâmico

Ao contrário dos outros mecanismos de aprisionamento, o aprisionamento hidrodinâmico de CO_2 não é baseado em um único mecanismo específico de aprisionamento químico ou físico, mas é uma combinação de mecanismos (Bachu et al., 1994).

A mais importante característica, durante a injeção de CO_2 , no aprisionamento estrutural e estratigráfico é a disponibilidade dos poros nos

aqüíferos profundos. O CO₂ será armazenado em pequenos poros ao longo da migração da pluma de CO₂ (Bachu, 2007).

De acordo com Bachu e colaboradores (2007) a dissolução inicial do CO₂, assim que água entra em contato com o CO₂, a capacidade de armazenamento depende, não apenas da pressão, temperatura, salinidade do aqüífero, mas também do volume de água que entrará em contato com o CO₂ injetado.

A precipitação mineral de CO₂ pode ocorrer no momento que o CO₂ for injetado, mas a dissolução tende a ocorrer como primeira etapa. Mas a capacidade de armazenamento depende das condições mineralógicas e da superfície da rocha que entrará em contato com água saturada de CO₂, onde este processo é extremamente lento (Bachu, 2007).

O aprisionamento por residual de gás ocorre na migração da pluma de CO₂ através do aqüífero, no momento que a injeção de CO₂ for cessada. O CO₂ injetado continua migrar deixando atrás um rasto imóvel, de CO₂ aprisionado. O CO₂ entra em contato com a água, podendo se dissolver ao longo do tempo (Bachu, 2007; Mcpherson, 2000).

3.3. Estudo da precipitação de carbonatos em aqüíferos salinos

3.3.1. Sistema Fluido-CO₂

O CO₂ pode ser injetado e armazenado nos aqüíferos salinos por aprisionamento hidrodinâmico, solubilidade e aprisionamento mineral. No aprisionamento mineral o CO₂ é convertido em carbonatos minerais por uma série de reações com íons encontrados no aqüífero salino. Estes carbonatos podem ser armazenados por milhões de anos. Entretanto, a conversão do CO₂ em carbonatos minerais é muito lenta. Alguns pesquisadores estão conduzindo estudos em laboratório. Sass e colaboradores (2001) estudaram a interação do

CO₂ com uma solução salina durante 7 dias a uma pressão de 5,44 MPa em temperatura de 110 °C. Eles encontraram um aumento nos níveis dos íons cálcio, magnésio e carbonato em solução devido à dissolução da dolomita. Lebro e Suarez (1998) relataram a razão de precipitação da calcita aumentando a pressão parcial de CO₂ (0,035 a 10 kPa). Eles interpretaram que aumentando a pressão parcial de CO₂, o pH da solução salina diminuiu elevando a força iônica, pois nessas condições extremas ocorre a nucleação e formação de calcita.

Para examinar o processo de aprisionamento mineral sob condições controladas de temperatura e pressão, Soong e colaboradores (2004) propuseram uma reação em autoclave com amostras de um aquífero salino.

As amostras foram coletadas a uma profundidade de 2800 metros. Experimentos envolvendo a carbonatação da solução salina foram realizados em autoclave de 500 mL. Este reator de batelada foi carregado com 180 mL de solução salina e dióxido de carbono pressurizado. O pH da solução salina foi ajustado com hidróxido de potássio antes da reação do CO₂ com a solução salina. O efeito do pH (3,6 – 11), do tempo de reação (1 – 6 horas), da pressão de CO₂ (0,34 – 7,63 MPa) e da temperatura (50 – 170 °C) na carbonatação da solução salina foi investigado.

O experimento foi conduzido em dois momentos: foi ajustado o pH da solução salina (pH= 3,9) antes da reação do CO₂. As condições utilizadas na reação 1 foi de 155 °C, pressão de 6,19 MPa de CO₂ e sob agitação de 400 rpm em 1 hora. Num segundo momento, o pH da solução salina foi ajustado com hidróxido de potássio (pH= 11) antes da reação do CO₂. As condições utilizadas na condição da reação 2 foi de 155 °C, pressão de 4,6 MPa de CO₂ e sob agitação de 400 rpm durante 1 hora. A quantidade de precipitado encontrado na reação 1 foi em média de 0,27 g.L⁻¹ e para a reação 2 a quantidade de precipitado foi em média de 11,5 g.L⁻¹. A composição do sólido precipitado variou devido as condições das reações. Para a reação 1 a composição do precipitado foi alta para elementos como sódio (Na), ferro (Fe),

bário (Ba) e cálcio (Ca). Porém, quando o pH foi ajustado para pH= 11, na reação 2, as quantidades de Na, Fe e Ba reduziram por um fator de 100; enquanto a concentração de Ca aumentou por um fator de 10. Assim, com o aumento do pH inicial resultaram maiores quantidades de Ca precipitado.

Um segundo experimento foi realizado mantendo o pH da solução (pH= 11), temperatura (155 °C), pressão (6,87 MPa) constante e variando a velocidade de agitação para 800 rpm. As reações foram conduzidas nos tempos de 1 a 6 horas. Ocorreu uma notável mudança na concentração de cálcio após 4 horas de reação. Estas mudanças nas quantidades de precipitado ocorreram apenas para o Ca. As quantidades de cálcio aumentam com o tempo de reação, porém, após 6 horas de reação as quantidades de cálcio precipitado na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3) diminuíram. Segundo Soong e colaboradores (2004) as condições mais favoráveis para a formação de CaCO_3 na reação em autoclave foi observado nos tempos entre 4 e 6 horas.

Após a reação, o pH da solução salina foi medido e constatado que o pH no final da reação era menor que o inicial. Esta diminuição é observada devido à dissolução do CO_2 na solução salina formando ácido carbônico (H_2CO_3). O pH da solução salina afeta as reações e as espécies de precipitado.

A solubilidade dos carbonatos aumenta com a diminuição do pH. Assim o equilíbrio da fase aquosa com o CO_2 gasoso favorece a precipitação de carbonatos em condições básicas (pH= 11) enquanto que em condições ácidas favorece a dissolução de carbonatos. O aprisionamento mineral também é controlado pela pressão de CO_2 e temperatura, mas é menos extenso quando comparado com o pH. A pressão e a temperatura também são importantes para a solubilidade de CO_2 na solução salina (Enick, 1990).

3.3.2. Sistema Carbonato-Mg

A existência natural de minerais, as propriedades e formação de carbonatos-Mg tem sido estudado a um longo tempo. Todavia, ainda

permanecem questões sem resposta sobre a formação de carbonatos-Mg em sistemas naturais bem como na produção em laboratório.

A complexidade de diferentes formas de carbonatos básicos ou hidratados é certamente uma razão para entendermos as questões envolvendo a formação do sistema carbonatos-Mg (Markus, 2008).

A possibilidade de formação de carbonatos-Mg é diversificada. Usualmente, as formas que possuem o grupo hidroxila (OH) são chamadas de carbonatos básicos. Quando o CO_2 estiver presente na solução há a possibilidade de formação de magnesita (MgCO_3), brucita (Mg(OH)_2). A fase estável em equilíbrio com a solução aquosa contém dissolvido íons Mg^{2+} e dióxido de carbono ocorrendo uma reação de carbonatação. (Königsberger et al., 1999).

Apesar da forma estável dos carbonatos, a formação de magnesita em temperatura ambiente é impossível. Apenas o nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) pode ser precipitado em solução aquosa na temperatura de 25 °C e pressões parciais moderadas de CO_2 em condições ambiente. (Zhang et al., 2006).

Em temperaturas acima de 40 °C várias formas básicas de carbonatos-Mg são formados por precipitação, onde a forma mais comum é a hidromagnesita $[(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Fernandez et al., 2000).

As condições para a formação de carbonato anidro, por exemplo, a magnesita (MgCO_3) exige pressão parcial elevada de CO_2 e temperatura entre 60 e 100 °C (Giammar et al., 2005).

3.3.3. Mecanismos de formação carbonato-Mg

A precipitação de carbonato-Mg é fortemente controlada pela cinética. A dificuldade em precipitar carbonato-Mg anidro é atribuída a alta hidratação de íons Mg^{2+} em soluções, pois na forma hidratada o carbonato de magnésio precipita mais facilmente que na forma anidra (Deelman et al., 2001). E por

esta razão, a formação de magnesita é frequentemente produzida pela precipitação da hidromagnesita ou sob a forma de carbonatos hidratados. Com o aumento da temperatura a precipitação de magnesita torna-se rápida o suficiente permitindo a formação de magnesita sem o aparecimento de uma fase hidratada.

3.4. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho tem sido usada com muito êxito por químicos e físicos no intuito de resolver problemas de arranjo estrutural de substâncias orgânicas e inorgânicas. Isto foi possível porque o mecanismo de vibração das moléculas que origina o espectro de infravermelho são influenciados pela simetria molecular.

É possível tratar os íons como grupos funcionais separados, pois a força de ligação das moléculas nos minerais são significativamente mais fortes que as forças iônicas moleculares para o resto da estrutura. Devemos levar em consideração que as vibrações são dependentes da estrutura cristalina (Adler et al., 1963).

O espectro de infravermelho da magnesita, conforme OH e colaboradores (1973), possui bandas de absorção em 870 e 1440 cm^{-1} conforme figura 3.10.

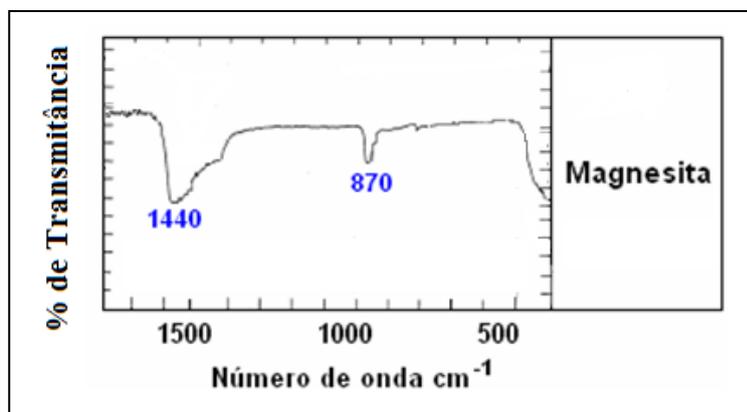


Figura 3.10. Espectro de infravermelho de magnesita. Fonte: OH, 1973

Uma banda de absorção aparece em 870 cm^{-1} , conforme dados de autores, refere-se a formação de estruturas complexas entre os carbonatos. Uma segunda banda de absorção ocorre em 1440 cm^{-1} e é atribuída ao estiramento CO_3^{2-} característico de compostos contendo carbonatos. As figuras 3.11 e 3.12 também representam os espectros de infravermelho de sistemas carbonato-Mg (White, 1971).

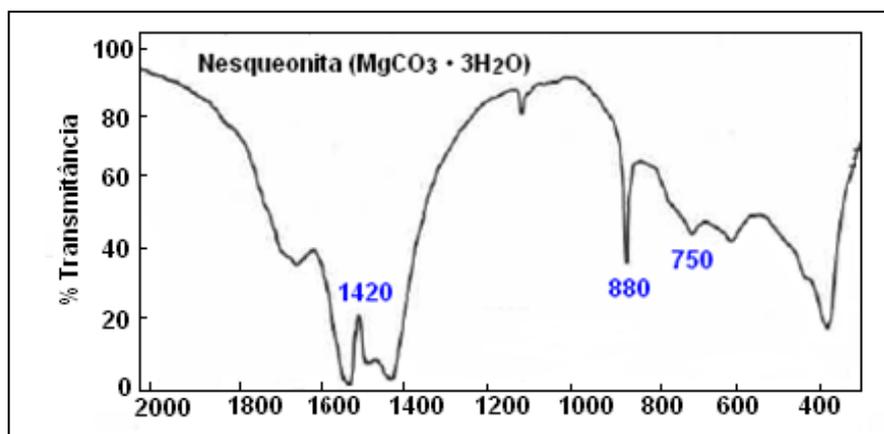


Figura 3.11. Espectro de infravermelho da nesqueonita. Fonte: White, (1971).

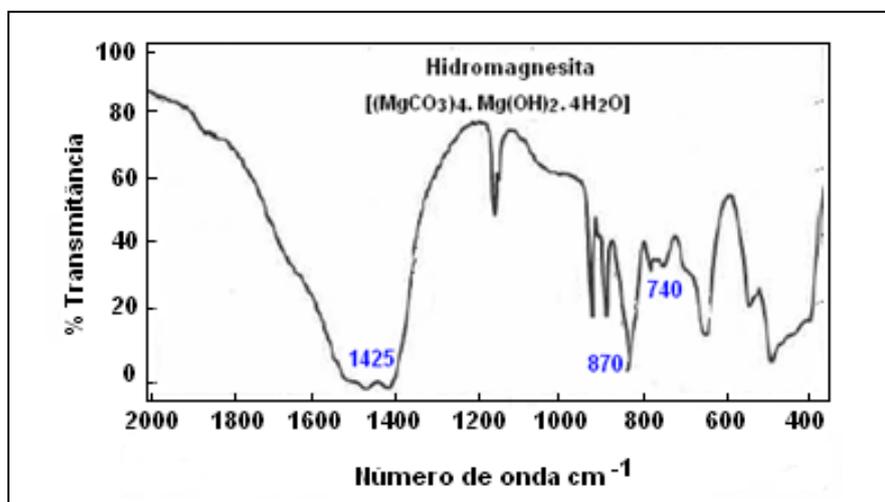


Figura 3.12. Espectro de infravermelho da hidromagnesita. Fonte: White, (1971).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes

Os reagentes empregados na preparação das soluções utilizadas neste estudo partiram do cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da marca MERCK® com uma pureza de 99 %.

A concentração da solução mãe foi dividida em dois momentos: primeiro uma solução contendo 30 g.L^{-1} em íons Mg^{2+} e num segundo momento contendo 15 g.L^{-1} em íons Mg^{2+} . Na preparação de todas as soluções usou-se água deionizada Milli-Q.

Uma curva de calibração foi preparada utilizando a absorção atômica por chama onde foi preparada com solução de 1000 ppm de solução padrão Mg^{2+} Merck®/Titrisol. Também foi utilizado pastilhas de hidróxido de potássio (KOH, 99 % de pureza, MERCK®), para ajustar o pH da solução salina, quando necessário.

Para termos certeza da concentração dos íons Mg^{2+} na solução salina, utilizamos a absorção atômica por chama. As análises nos revelaram que para concentrações de 30 g.L^{-1} o valor real, segundo leitura do equipamento, é de 24 g.L^{-1} em íons Mg^{2+} . E para a solução contendo 15 g.L^{-1} , a concentração real ficou em 12 g.L^{-1} em íons Mg^{2+} .

4.2. Reações de precipitação

A precipitação de carbonatos minerais foi decorrente de reações do dióxido de carbono (CO_2 , 99,95 % de pureza, acondicionado em cilindro da marca WHITE MARTINS PRAXAIR INC[®]) com uma solução salina contendo íons Mg^{+2} preparada em laboratório. Uma solução salina contendo cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi ajustada o pH com hidróxido de potássio antes da reação como CO_2 . A solução contendo os íons Mg^{2+} foi adicionada em reator de aço inox do tipo batelada de 120 mL de volume interno que então passou a reagir com o CO_2 . A figura 4.1 representa o reator utilizado nas reações. Para evitar a corrosão do reator de aço foi utilizado um copo de teflon[®] de 100 mL de volume interno (figura 4.2).



Figura 4.1. Reator utilizado para reações íons Mg^{2+} com CO_2 .



Figura 4.2. Copo de TEFLON[®] utilizado para evitar corrosão do reator.

4.3. Caracterização Física

Após o término das reações, as amostras foram filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ (MILLIPORE[®]) sob vácuo. A quantidade de material precipitado e separado na membrana foi pesado em balança analítica e determinado conforme equação 1:

$$M_{\text{PPT}} = M_2 - M_3$$

(Equação 1)

onde, M_{PPT} é a massa de precipitado; M_2 representa a massa da membrana mais o precipitado; M_3 é a massa da membrana.

4.4. Caracterização Química

Para a caracterização química do precipitado foram utilizados os seguintes equipamentos: Absorção Atômica por Chama, Analisador Elementar, Espectroscopia de Infravermelho.

Para determinar a concentração das amostras foi utilizado a Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama.

4.4.1. Absorção Atômica por Chama

Para a quantificação dos íons em solução, tanto para soluções iniciais quanto para soluções pós-reação, utilizou-se um Espectrômetro de Absorção Atômica por Chama (AA), Varian SpectrAA 55[®], com lâmpada de cátodo-oco de magnésio.

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.

4.4.2. Analisador elementar

Para determinarmos as quantidades de carbono nos precipitados, utilizou-se a técnica de análise elementar através do Analisador Elementar LECO TruSpec CHN (LECO[®]) que detecta a quantidade de carbono existente na amostra pela sua queima e consequente análise por infravermelho do dióxido de carbono formado.

4.4.3. Espectroscopia de Infravermelho

Para a caracterização dos precipitados foi utilizado a espectroscopia de Infravermelho FT-IR (PerkinElmer®, Instrument-spectro One) no modo de transmissão, em uma escala entre 4000 e 400 cm^{-1} . Uma quantidade de amostras (80 a 120 mg) foram misturadas com 500 mg de KBr.

As amostras foram pesadas em um cadinho de porcelana, moídas e homogeneizadas. Em seguida foram levadas para estufa a 105 °C e deixadas secar 12 horas. Passado este período, as amostras foram retiradas da estufa e deixadas esfriando até a temperatura ambiente dentro de um dessecador de vidro. Uma massa de aproximadamente 50 mg das amostras foram pesadas e utilizadas para a confecção das pastilhas. Uma prensa (modelo PerkinElmer®) foi utilizada para comprimir (10 t cm^2) sob vácuo as amostras.

4.5. Caracterização Microestrutural

As características microestruturais dos precipitados formados foram analisadas com o auxílio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia do precipitado formado após a reação de carbonatação 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.

4.6. Experimental

4.6.1. Reações do cloreto de magnésio hexahidratado com o CO_2

Todas as reações de carbonatação foram conduzidas sob as mesmas condições reacionais: temperatura de 120 °C e pressão parcial inicial de CO_2 de 40 bar em tempos variados de 0,5; 1; 2; 3; 4 e 5 horas. O pH da solução foi

medido no início da reação sem adição de KOH, após a adição de KOH e após o término da reação.

As reações foram conduzidas em volume fixo de 50 mL de meio reacional sob três condições de concentração de íons Mg^{2+} diferentes:

1) Condição R1: 25 mL de cloreto de magnésio hexahidratado com 25mL de água deionizada, ou seja, solução salina a 50 % (12g Mg^{2+} /L) com 1 pastilha de KOH.

2) Condição R2: 50 mL de cloreto de magnésio hexahidratado, solução salina a 100 % (24g Mg^{2+} /L) com 1 pastilha de KOH.

3) Condição R3: neste caso foram utilizadas as mesmas condições utilizadas na R2, somente a quantidade de KOH foi diferente (3 pastilhas de KOH).

Para todas as condições, após a adição da base, foram realizadas medida de pH em temperatura ambiente como mostram as tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 a seguir.

Tabela 4.1: Condição reacional R1

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução (s/ KOH)	pH Inicial da solução (c/ KOH)	pH Final	Pressão Final (bar)
R1 – 01	0,5	5,40	9,85	4,50	32
R1 – 02	1	5,19	8,69	5,00	30
R1 – 03	2	5,31	9,33	5,50	28
R1 – 04	3	4,39	9,15	6,80	28
R1 – 05	4	5,64	9,61	5,20	30
R1 – 06	5	6,76	9,24	5,10	32

* concentração da solução em condição reacional R1 é de 50 % (12g Mg^{2+} /L) de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

Tabela 4.2: Condição reacional R2

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução (s/ KOH)	pH Inicial da solução (c/ KOH)	pH Final	Pressão Final (bar)
R2 – 07	0,5	5,50	8,79	5,21	30
R2 – 08	1	5,32	8,62	5,55	30
R2 – 09	2	5,39	8,62	5,82	32
R2 – 10	3	4,25	8,53	6,31	31
R2 – 11	4	5,61	8,74	6,52	33
R2 – 12	5	6,08	8,88	6,90	30

* concentração da solução em condição reacional R2 é de 100 % (24g Mg²⁺/L) de MgCl₂.6H₂O

Tabela 4.3: Condição reacional R3

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução (s/ KOH)	pH Inicial da solução (c/ KOH)	pH Final	Pressão Final (bar)
R3 – 13	0,5	5,35	8,81	4,74	30
R3 – 14	1	5,24	8,52	5,00	30
R3 – 15	2	5,15	8,99	5,40	32
R3 – 16	3	5,00	8,71	6,82	30
R3 – 17	4	5,50	8,88	6,64	32
R3 – 18	5	6,35	8,57	6,73	30

* concentração da solução em condição reacional R3 é de 100 % (24g Mg²⁺/L) de MgCl₂.6H₂O com excesso de hidróxido de potássio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Influencia do parâmetro tempo nas reações de carbonatação

5.1.1. Formação do precipitado

Após o término das reações foi observado a formação de material precipitado no interior do reator. Após filtrar as amostras e deixar secar em dessecador foi realizado a pesagem dos precipitados, cujas massas estão apresentadas na tabela 5.1, 5.2 e 5.3.

Tabela 5.1: Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R1

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Massa de precipitado (mg)
R1 – 01	0,5	5,35	4,50	91,7
R1 – 02	1	5,24	5,00	127,0
R1 – 03	2	5,15	5,50	138,4
R1 – 04	3	5,00	6,80	148,2
R1 – 05	4	5,50	5,20	121,1
R1 – 06	5	6,35	5,10	114,1

* concentração da solução 50 % (12g Mg²⁺/L) em MgCl₂.6H₂O

Tabela 5.2: Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R2

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Massa de precipitado (mg)
R2 – 07	0,5	5,50	5,21	59,2
R2 – 08	1	5,32	5,55	62,7
R2 – 09	2	5,39	5,82	65,0
R2 – 10	3	4,25	6,31	71,0
R2 – 11	4	5,61	6,52	79,1
R2 – 12	5	6,08	6,90	83,1

* concentração da solução 100 % (24g Mg²⁺/L) em MgCl₂.6H₂O

Tabela 5.3: Quantidade de precipitado obtido na condição reacional R3

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Massa de precipitado (mg)
R3 – 13	0,5	5,35	4,74	21,1
R3 – 14	1	5,24	5,00	37,8
R3 – 15	2	5,15	5,40	51,8
R3 – 16	3	5,00	6,82	64,7
R3 – 17	4	5,50	6,64	59,4
R3 – 18	5	6,35	6,73	63,1

* concentração da solução 100 % (24g Mg²⁺/L) em MgCl₂.6H₂O com excesso de hidróxido de potássio.

A figura 5.1 apresenta as quantidades de precipitado após as reações do CO₂ com o MgCl₂.6H₂O nas condições reacionais R1, R2 e R3.

No intervalo de tempo entre 0,5 – 3 horas, para o sistema R1, encontrou-se um aumento na quantidade de precipitado formado. Neste período as massas encontradas variam de 91,7 – 148,2 mg. Esta variação corresponde a um aumento de 62 % na massa de precipitado comparado com as primeiras 0,5 horas de reação. Este aumento percentual mássico está de acordo com os estudos realizados por Soong e colaboradores (2004), onde o aumento percentual de precipitado ocorreu nas primeiras 3 horas de reação. Para reações de 4 e 5 horas ocorreu uma diminuição das quantidades mássicas (121,1 e 114,1 mg).

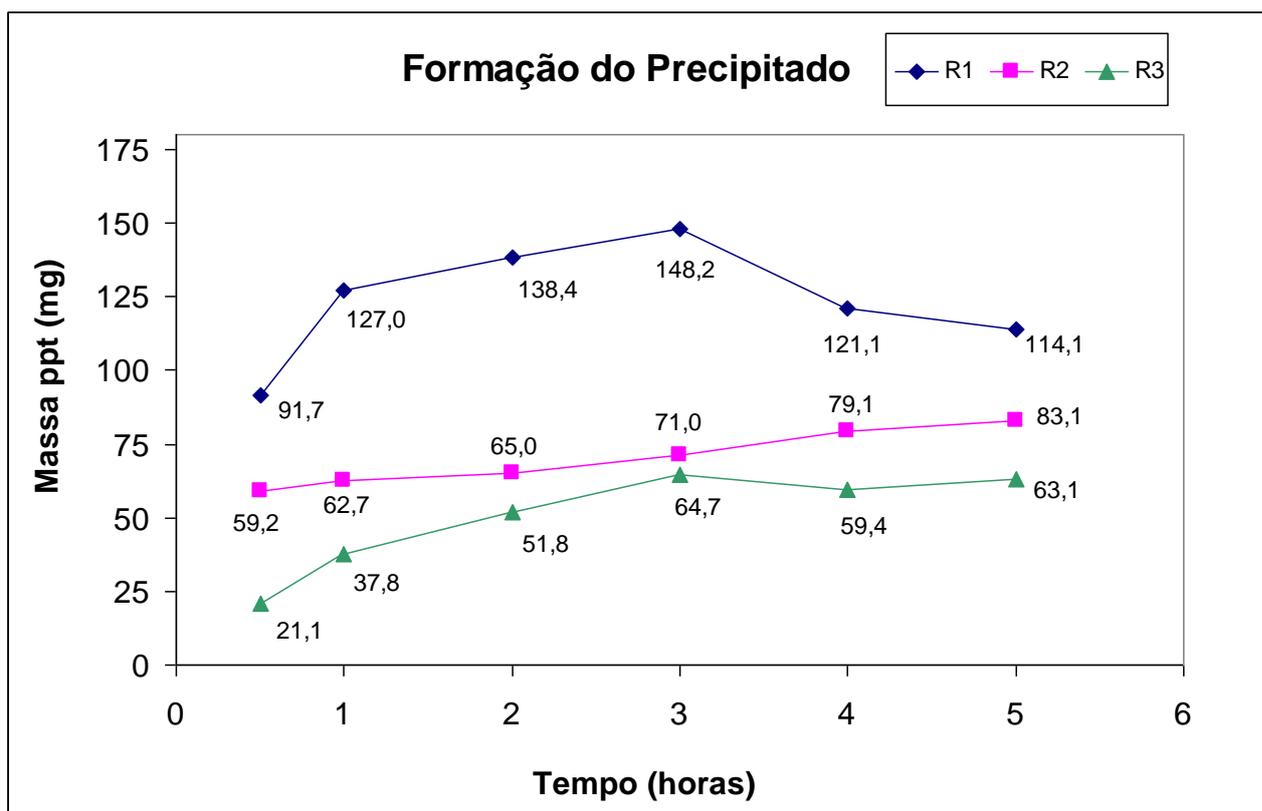


Figura 5.1. Quantidade mássica de precipitado em função do tempo.

Para as condições reacionais R2 encontrou-se um novo tipo de comportamento na formação de precipitados. Entre 0,5 - 5 horas de reação encontramos 59,2 – 83,1 mg de precipitado respectivamente. Este aumento corresponde a 41 % quando comparado com o valor de massa nas primeiras 0,5 horas. O perfil do gráfico para o sistema reacional R2, na figura 5.1, nos permite observar que as quantidades de precipitado continuam crescendo em todo o tempo de reação. Este comportamento é diferente daquele descrito por Soong e colaboradores (2004), onde após 4 horas de reação se observa diminuição do precipitado.

No sistema reacional R3 obteve-se quantidades mássicas de precipitado abaixo das quantidades obtidas em R1 e R2. Há uma variação de 21,1 – 64,7 mg, respectivamente. Neste sistema observou-se a maior taxa percentual de todas as reações efetuadas tendo um aumento no precipitado de

aproximadamente 200 %. Este resultado observado é decorrente da quantidade de hidróxido de potássio adicionado em excesso para corrigir o pH. Nestas reações segundo Hanchen e colaboradores (2008) há formações de compostos intermediários carbonatos-Mg. A formação de precipitado na condição reacional R3 é crescente até 3 horas de reação e após manteve-se com valores relativamente constantes.

Fazendo um comparativo dos três sistemas reacionais R1, R2 e R3 (figura 5.1) pode-se observar que a condição reacional R1 é mais favorável para a formação de precipitado, obtendo-se um valor total máximo de 148,2 mg de precipitado. Mesmo com uma concentração menor em íons Mg^{2+} (12 g.L^{-1} , valor obtido experimentalmente via AA) obteve-se o maior valor em massa de precipitado, isto se deve ao maior pH inicial favorável (9,1-9,8) a formação de carbonatos metálicos já que num pH acima de 9, o íon CO_3^{2-} é predominante (conforme figura 3.3).

Para as reações R2 e R3 onde a concentração da solução inicial é de 100 % em íons Mg^{2+} (correspondendo a 24 g.L^{-1}) obteve-se um valor máximo de 83,1 mg de precipitado. Neste caso, mesmo com maior quantidade de íons Mg^{2+} livres em solução o pH inicial, nestas condições, foi em torno de 8,5, tendo como forma predominante o íon HCO_3^- (figura 3.3). Estes resultados estão em conformidade com dados da literatura (Soong, et al, 2004).

5.1.2. Concentração do íon Mg^{2+} em solução

Após as amostras serem filtradas em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ sob pressão reduzida foi determinado às quantidades de íon Mg^{2+} no filtrado com o auxílio da absorção atômica por chama. As concentrações do íon Mg^{+2} estão apresentadas nas tabelas 5.4; 5.5 e 5.6.

Tabela 5.4. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R1

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Concentração Mg^{2+} ($g.L^{-1}$)
R1 – 01	0,5	5,35	4,50	8,20
R1 – 02	1	5,24	5,00	5,54
R1 – 03	2	5,15	5,50	3,51
R1 – 04	3	5,00	6,80	2,00
R1 – 05	4	5,50	5,20	3,12
R1 – 06	5	6,35	5,10	5,10

* concentração da solução 50 % ($12g Mg^{2+}/L$) em $MgCl_2.6H_2O$

Tabela 5.2. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R2

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Concentração Mg^{2+} ($g.L^{-1}$)
R2 – 07	0,5	5,35	5,21	14,20
R2 – 08	1	5,24	5,55	13,10
R2 – 09	2	5,15	5,82	12,5
R2 – 10	3	5,00	6,31	11,9
R2 – 11	4	5,50	6,52	9,74
R2 – 12	5	6,35	6,90	8,12

* concentração da solução 100 % ($24g Mg^{2+}/L$) em $MgCl_2.6H_2O$

Tabela 5.3. Quantificação do íon Mg^{2+} na condição reacional R3

Reação	Tempo (horas)	pH Inicial da solução	pH Final da solução	Concentração Mg^{2+} ($g.L^{-1}$)
R3 – 13	0,5	5,35	4,74	18,33
R3 – 14	1	5,24	5,00	17,15
R3 – 15	2	5,15	5,40	14,12
R3 – 16	3	5,00	6,82	10,81
R3 – 17	4	5,50	6,64	10,33
R3 – 18	5	6,35	6,73	12,30

* concentração da solução 100 % ($24g Mg^{2+}/L$) em $MgCl_2.6H_2O$ com excesso de hidróxido de potássio.

A figura 5.2 apresenta a concentração residual do íon Mg^{2+} nas condições R1, R2 e R3.

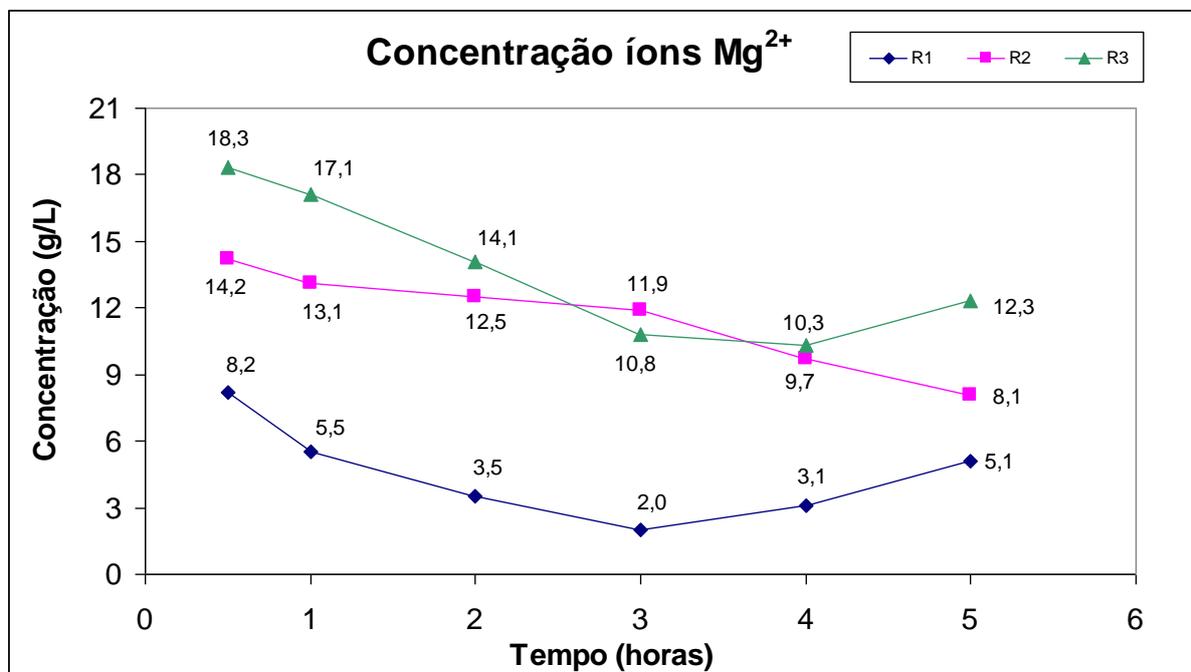


Figura 5.2. Concentração do íon Mg^{2+} em solução pelo tempo

A condição reacional R1 corresponde a 50 % em Mg^{2+} , ou seja, a presença de íons Mg^{2+} inicialmente é de 12 g.L^{-1} . Para o ajuste de pH utilizou-se 1 pastilha de hidróxido de potássio (KOH). No momento do ajuste, a solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ficou praticamente incolor. A concentração de íons Mg^{2+} residual na solução foi de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, isso corresponde a 8,3 % de íons Mg^{2+} na solução. Desta forma, pode-se dizer que ocorreu 91,7 % de carbonatação mineral.

Na condição reacional R2, que corresponde a 100 % em Mg^{2+} livres inicialmente na solução, ou seja 24 g.L^{-1} , o ajuste de pH, foi feito adicionando-se 1 pastilha de KOH. Em poucos minutos a solução que antes era límpida se tornou levemente turva.

Segundo dados de literatura (Hanchen et al. 2008), neste momento de turvação começa a formar compostos intermediários de sistema carbonatos-Mg, como por exemplo, carbonatos hidratados conhecidos como nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); hidromagnesita ($(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Embora segundo Hanchen e colaboradores (2008) ser quase impossível a carbonatação desses minerais em condições naturais. Segundo estes autores, apenas a nesqueonita poderia ser formada em temperatura de 25 °C e pressão de 1 bar reagindo por no mínimo 16 horas.

Nas reações com condição R2, a partir da solução em 100 % de íons Mg^{2+} , obteve-se uma concentração residual de íons Mg^{2+} de 8,1 g.L^{-1} em 5 horas. Isso corresponde a 34 % de íons Mg^{2+} restantes na solução, desta forma podemos dizer que ocorreu 66 % de carbonatação mineral.

Na condição reacional R3 foi utilizado, novamente, 100 % da solução em Mg^{2+} livres na solução, ou seja 24 g.L^{-1} . Para o ajuste do pH foi adicionado um excesso de KOH (3 pastilhas) antes da reação com o CO_2 . No momento da adição ocorreu novamente o fenômeno da turvação da solução, porém com maior intensidade. Fazendo-se reagir o CO_2 com a solução 100 % em íons Mg^{2+} obteve-se uma concentração mínima de íons Mg^{2+} livre na solução de 10,3 g.L^{-1} . Isso corresponde a 43 % de íons Mg^{2+} na solução, desta forma podemos dizer que ocorreu 57 % de carbonatação mineral.

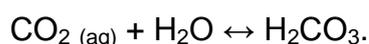
A condição reacional R3 representa a concentração de Mg^{2+} em um intervalo de tempo que variam de 0,5 – 5 horas. Observa-se que a concentração de Mg^{2+} começa a diminuir a medida que o tempo de reação aumenta (figura 5.2). O valor mínimo encontrado é de 10,3 g.L^{-1} após 4 horas de reação. Para 5 horas de reação nota-se que a concentração tem um leve aumento (12,3 g.L^{-1}).

5.1.3. Comportamento do pH

Para as reações de precipitação o comportamento do pH em função do tempo nos mostra quais espécies estão predominantes na solução. A figura 5.3

nos permite analisar em quais tempos de reação é mais favorável a precipitação de carbonatos em função do pH.

Para os sistemas reacionais R1 – 01 e R3 – 13 o pH predominante na solução final é 4,50 e 4,74 respectivamente. Em pH baixo, (aproximadamente 4) segundo Gerven e colaboradores (2004) a produção de ácido carbônico (H_2CO_3) predomina no sistema, conforme a reação:



Nestas condições o precipitado sofre um processo de dissolução, pois neste momento, ocorrem as maiores quantidades de íons Mg^{2+} livres na solução (8,20 e 18,33 g.L^{-1} respectivamente).

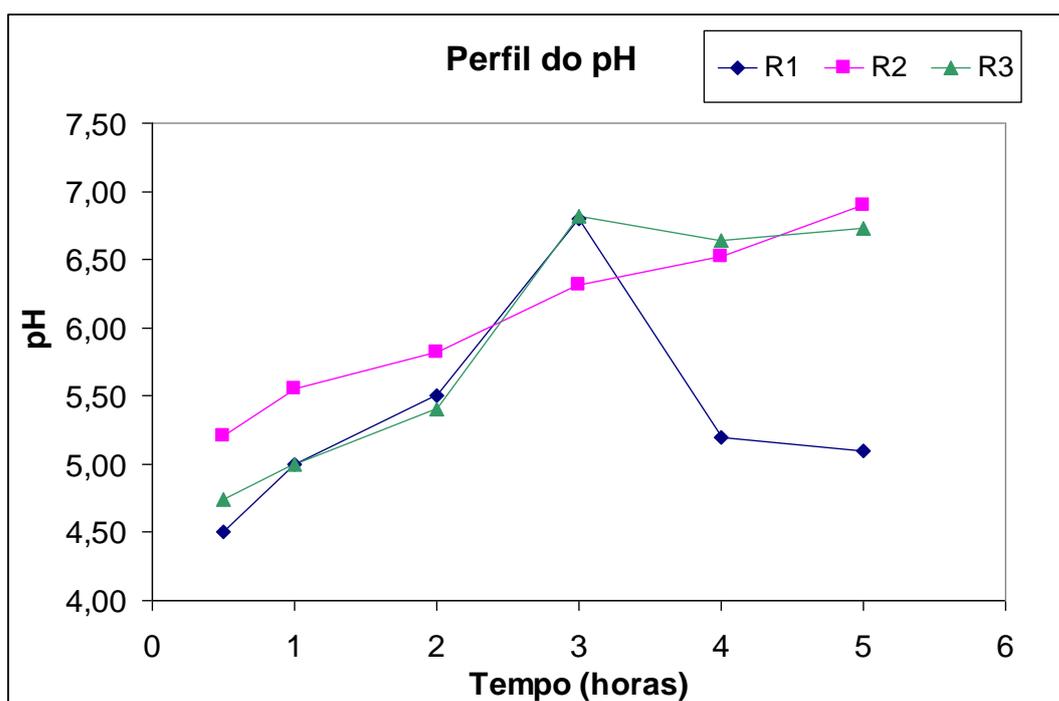
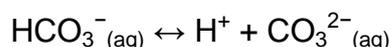


Figura 5.3. Perfil do pH em função do tempo de reação

Na condição reacional R2 – 07, no tempo de 0,5 horas, o pH final da solução (5,21), neste pH com caráter levemente ácido, co-existem as espécies H_2CO_3 e íons bicarbonatos (HCO_3^-). Neste momento da reação a quantidade de íons Mg^{2+} livre na solução é de 14,20 g.L^{-1} .

Nas reações R1 – 04 e R3 – 17 a predominância do pH da solução final é de 6,80 e 6,64 respectivamente. Este aumento do pH em comparação com as reações R1 – 01 e R3 – 13, resultou no decréscimo da concentração dos ions Mg^{2+} livres na solução (2,00 e 10,33 $g.L^{-1}$). Em pH médio (aproximadamente 6) o HCO_3^- está em maior quantidade. Nestas condições, o surgimento da espécie CO_3^{2-} também predomina. Neste momento a formação do precipitado se intensifica. As reações predominantes, neste caso, são a formação do ions bicarbonato (HCO_3^-) e íon carbonato (CO_3^{2-}) conforme as reações:



Para a condição reacional R2 – 12, no tempo de 5 horas, o pH final da solução é de 6,90. Novamente observe-se a predominância de ions bicarbonato (HCO_3^-) na solução. Neste momento, a quantidade de ions Mg^{2+} livre corresponde a 8,1 $g.L^{-1}$. O comportamento do pH em função do tempo para o sistema reacional R2 é linear. A formação de precipitado vai se intensificando a cada momento.

Segundo Soong e colaboradores (2004) quanto maior for a pH da solução final, maior será a tendência na formação de precipitado. Em seus experimentos, os autores conseguiram ajustar o pH da solução final em aproximadamente 11 com KOH, que conseqüentemente, lhe renderam precipitados com massas de até 7,5 $g.L^{-1}$.

5.2. Característica do precipitado

5.2.1. Espectroscopia de infravermelho

A figura 5.4 representa o espectro de infravermelho de duas amostras de precipitados correspondendo a R1 – 06 no tempo de 5 horas e R2 – 12 em 5 horas de reação. Um comparativo dos espectros obtidos destes precipitados foi feito com $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (carbonato de magnésio pentahidratado) como um padrão de carbonato.

As bandas de absorção correspondente a 3389, 3397 e 3412 cm^{-1} são características de estiramento O-H, conforme literatura (Lanc, et al. 1997) que pode ser atribuída a água ou compostos contendo hidroxila. Um segundo grupo de bandas de absorção aparece em 1421, 1418 e 1421 cm^{-1} . Estas bandas correspondem ao estiramento CO_3^{2-} característico de compostos contendo carbonatos.

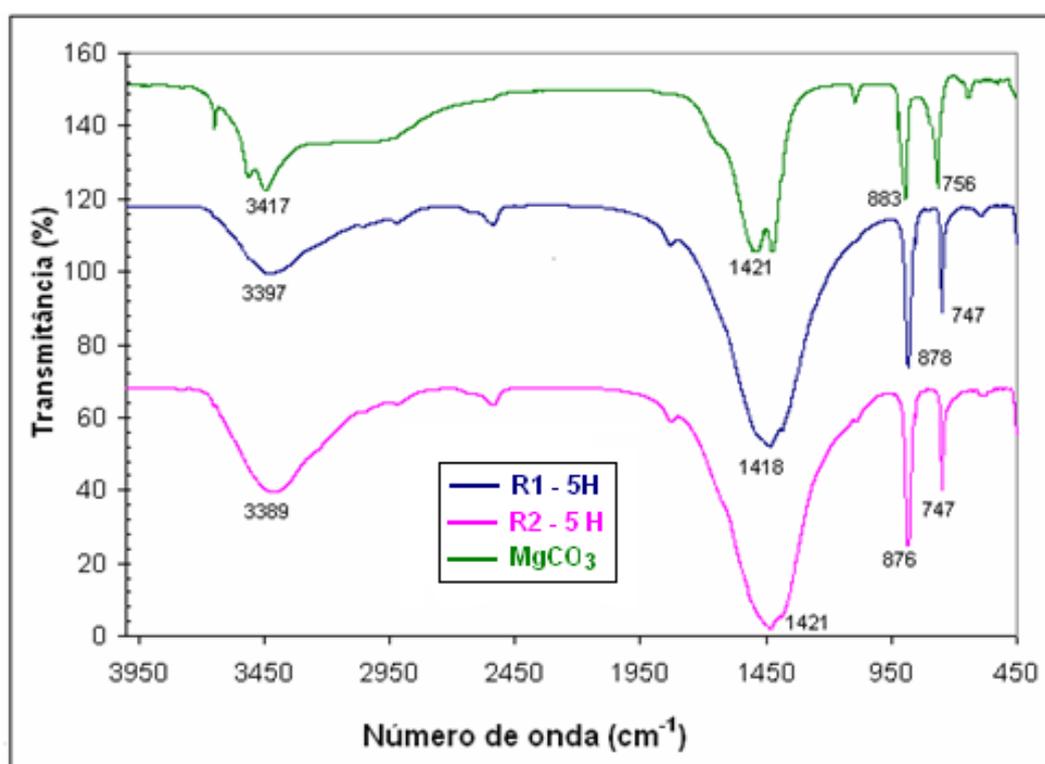


Figura 5.4. Espectro de infravermelho correspondente a 2 amostras e 1 padrão de carbonato conhecido

Para os espectros R1 – 5H; R2 – 5H e $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aparecem bandas de absorção entre 883 – 756; 878 – 747 e 876 – 747 cm^{-1} respectivamente.

Conforme dados de autores, isto deve a estruturas complexas de um sistema carbonato-Mg (White 1971).

Comparando as bandas de absorção das amostras R1 – 5H, R2 – 5H e $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ observamos semelhanças nos estiramentos CO_3^{2-} (1440 e 1420 cm^{-1}) e em formas complexas entre 870 e 880 cm^{-1} .

Os resultados obtidos dos espectros de precipitados das reações R1 – 5H e R2 – 5H são semelhantes ao obtidos por OH e colaboradores (1973) com a mnesita e com os estudos de White (1971) sobre as formas complexas do sistema carbonatos-Mg, em especial a nesqueonita e hidromagnesita.

5.2.2. Composição Elementar

Com o auxílio da espectroscopia de infravermelho podemos identificar que as amostras sofreram carbonatação, pois quando comparado com espectros existentes na literatura, a semelhança de formação de sistema carbonato-Mg é visível.

Para confirmar a formação de carbonatos, realizou-se análises utilizando o equipamento LECO[®], onde se detectou em média, 15 % de carbono na amostra, ou seja, a amostra analisada sofreu carbonatação.

O percentual de carbono teórico em uma amostra de carbonato de magnésio anidro é de 14 %. Comparando este valor com o valor experimental encontrado, pode-se estimar que uma forma predominante dos precipitados obtidos na reação de carbonatação é MgCO_3 . Não podemos especificar quais espécies de carbonatos-Mg estão presentes na amostra, pois este método não permite tal identificação.

5.3. Caracterização Microestrutural

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização da microestrutura dos precipitados obtidos a partir da reação de carbonatação dos íons Mg^{2+} foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), com o auxílio do Espectrômetro a Dispersão de Energia de Raios-X (EDS). No anexo A é possível observar a microestrutura da maioria dos precipitados obtidos.

Para a condição reacional R1, a maior quantidade de precipitado obtida foi para a reação R1 – 3 horas com 148,2 mg. A micrografia deste precipitado é mostrada na figura 5.5.

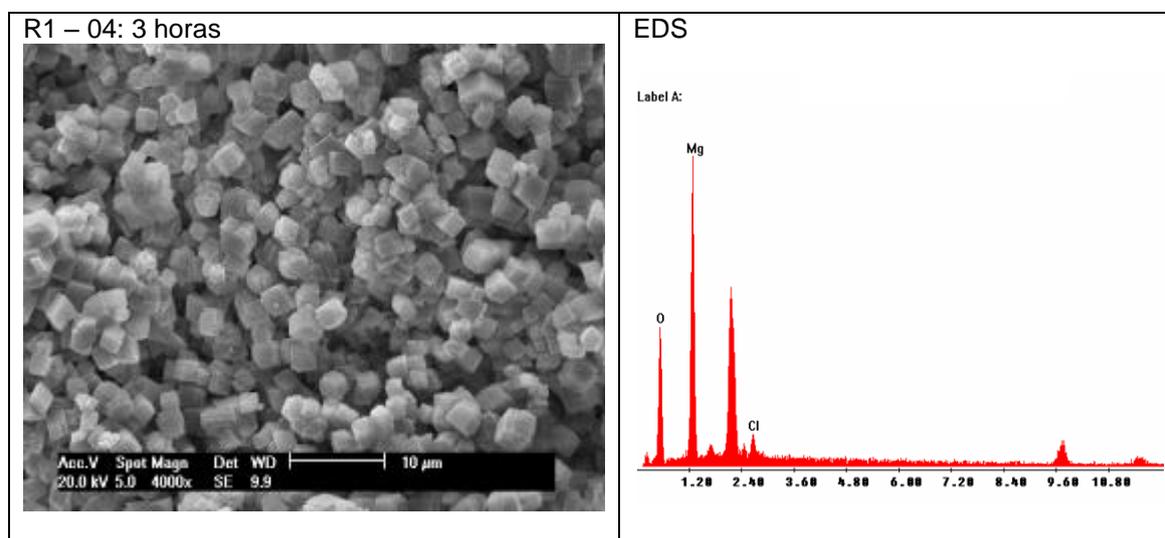


Figura 5.5. MEV do material precipitado da reação R1 – 3 horas.

Pela análise de EDS podemos identificar a presença de magnésio e oxigênio. O aparecimento do elemento Au (ouro) é devido metalização das amostras.

Para a condição reacional R2 a maior quantidade de precipitado encontrado foi para a reação R2 – 5 horas com 83,1 mg. A análise da microestrutura é mostrada na figura 5.6.

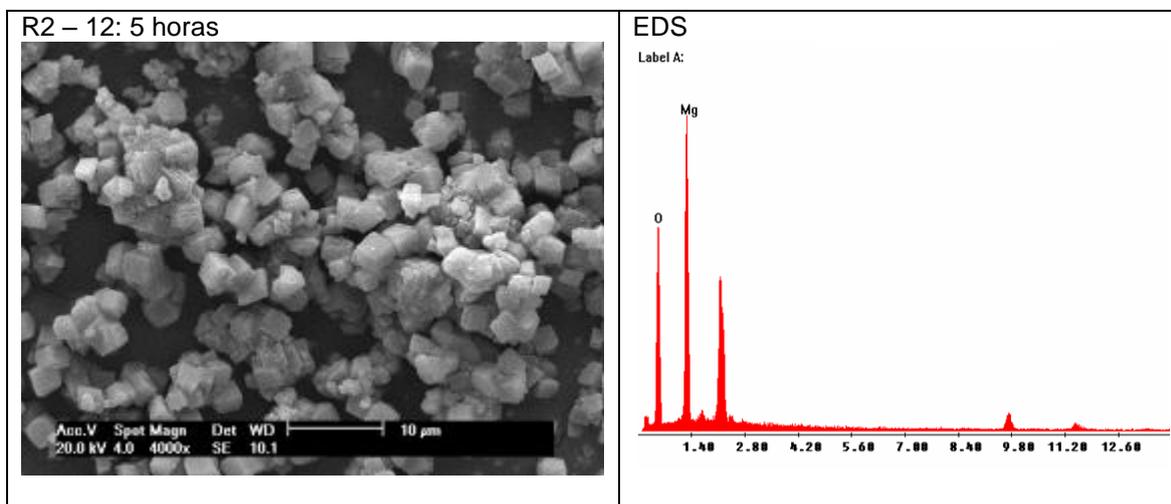


Figura 5.6. MEV do material precipitado da reação R2 – 5 horas

Segundo a análise de EDS para o sistema reacional R2 – 5 horas, a mesma identificação dos elementos magnésio e oxigênio é repetida.

O sistema reacional R3 obteve maior quantidade mássica de precipitado para a reação R3 – 3 horas (64,7 mg). A microscopia eletrônica de varredura nos revela a microestrutura do precipitado (figura 5.7). A reação R3 – 3 horas tem a identificação do EDS para os elementos magnésio e oxigênio.

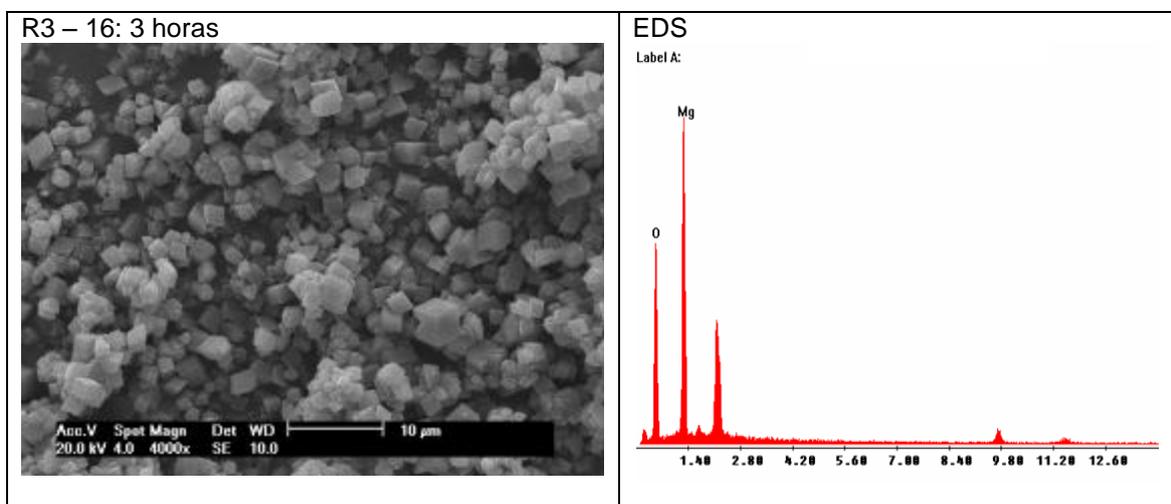


Figura 5.7. MEV do material precipitado da reação R3 – 3 horas

Segundo OH, K. D., et al. (1973) a estrutura cristalina da magnesita é similar da calcita e ambas possuem estrutura romboédricas sendo possível um estudo comparativo. A figura 5.8 representa a estrutura romboédrica de calcita (Nienczewsk 2008) sendo semelhante as estruturas obtidas pelas reações do entre os íon Mg^{+2} em solução e CO_2 .

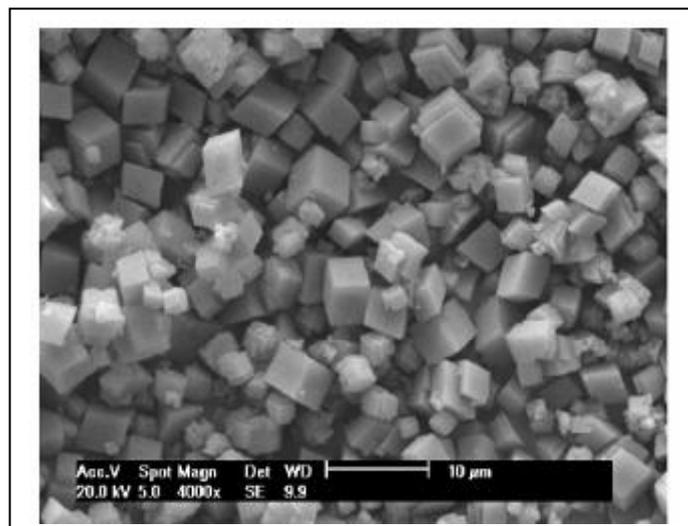


Figura 5.8. MEV do carbonato de cálcio obtido na carbonatação da solução extraída da escória (Nienczewsk 2008).

As reações envolvendo íons Mg^{2+} e CO_2 realizado nestes experimentos nos revelam, com o auxílio da análise elementar (15% de carbono), espectroscopia de infravermelho (bandas de absorção característicos de estiramento (CO_3^{-2})) e microscopia eletrônica de varredura (estruturas romboédricas característico de carbonatos) que ocorreu formação de precipitados típico de um sistema conhecido como carbonatos-Mg.

6. CONCLUSÕES

As reações de precipitação tiveram um rendimento máximo de 91,7 % (sistema reacional R1) e um rendimento mínimo de 57 % (sistema reacional R3) de carbonatação mineral em uma solução hipotética em íons Mg^{2+} .

O fator decisivo para o surgimento de precipitados é o ajuste de pH na faixa de 6 – 10.

A partir do estudo com relação ao tempo reacional, observou-se que a partir de 4 horas começam a surgir espécies ácidas que são capazes de dissolver os precipitados. Este comportamento não foi observado para o sistema reacional R2.

As técnicas de caracterização nos revelaram a existência de uma mistura de carbonato de magnésio sendo eles compostos básicos e anidros. O aparecimento de formas romboédricas característicos de algumas espécies de carbonatos permite identificar estruturas conhecidas na literatura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, D.E.T, Strazisar B.R., Soong Y., Hedges S.W. Modeling carbon dioxide sequestration in saline aquifers: Significance of elevated pressures and salinities. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1569 – 1580, 2005.

ANGUS, S., B. Armstrong and K.M. Reuck D., **International Thermodynamic Tables of the Fluid State Volume 3. Carbon Dioxide**. IUPAC Division of Physical Chemistry. London, 1973, p. 266–359.

BACHU S., Adams J.J., Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution, **Environmental Conservation Management**, v. 44, p. 3151– 3175, 2003.

BACHU S., Bonijoly D., Bradshaw J., Burruss R., Holloway S., Christensen N. P., Mathiassen O. M. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. **International journal of greenhouse gas control**, 430 – 443, 2007.

BACHU S., Gunter W. D., Perkins, E. H. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamics and mineral trapping, **Environmental Conservation Management**, v. 35, p. 269– 279, 1994.

BACHU, S.; Sequestration of CO₂ in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change, **Energy Conversion and Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BENNACEUR, K.; Gupta, N.; Monea, M.; Ramakrishnan, T. S.; Randen, T.; Sakurai, S.; Whittaker, S. CO₂ Capture and Storage Solution. **Oilfield Review**, v. 16, n. 3, 2004.

DEELMAN, J. C., Breaking Ostwald's rule. **Chemie der Erde-Geochemistry**, v. 61 (3), p. 224–235, 2001.

DOE, 1999. **Carbon Sequestration Research and Development**. DOE/SC/FE-1.

DUAN, Z., Sun R., An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar, **Chemical Geology**, v. 193, p. 257–271, 2003.

DUTRE, V.; Vandecasteele, C., Effect of CO₂ leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p.1103-1109, 2004.

E.P.A.,**2001**. Environmental Protection Agency. Part 144 — Underground Injection Control. 2001.

ENICK R.M., Klara S.M., CO₂ solubility in water and brine under reservoir conditions, **Chemical Engineering Communications**, v. 90, p. 23– 33, 1990.

ENNIS-KING, J.P., Gibson-Poolel, C.M., Lang, S.C., Paterson, L., Long term numerical simulation of geological storage of CO₂ in the Petrel sub-basin. **Proceedings of the Sixth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**, 2003, Australia. v. 1, p. 507–511.

FELTRE R., **Fundamentos da Química: Volume Único - 1 série - 2 grau**, 2ª Edição. Editora: Moderna, 2005, 646 p.

FERNANDEZ, A. I., Chimenos, J. M., Segarra, M., Fernandez, M. A., Espiell, F., Procedure to obtain hydromagnesite from a MgO-containing residue. **Kinetic study. Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39 (10), p. 3653–3658, 2000.

GAUS I., Azaroual M., Czernichowski I. L., Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). **Chemical Geology**, v. 217, p. 319– 337, 2005.

GERVEN, V. T.; Moors, J.; Dutre, V.; Vandecasteele, C., Effect of CO₂ leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1103-1109, 2004.

GIAMMAR, D. E., Bruant, R. G., Peters, C.A., Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. **Chemical Geology**, v. 217 (3–4), p. 257–276, 2005.

GUNTER, W.D., Bachu, S., Benson, S.M., The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide. **Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society Special**, v. 233, p. 129–145, 2004.

GUNTER, W.D., Perkins, E.H., Huttchon, I. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water–rock reactions for trapping of acid wastes. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 1085– 1095, 2000.

HANCHEN M., Prigiobbe V., Baciocchi R., Mazzotti M., Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1012 – 1028, 2008.

HELLEVANG H., Kvamme B. A. – **Geochemistry solver for CO₂-water-rock interactions**, v. 55, p. 507- 521, 2006.

HITTCHON, B., Aquifer disposal of carbon dioxide: Hydrodynamics and mineral trapping - proof of concept. **Geoscience**, Publishing Ltd., Alberta, Canada 1996.

HOLLOWAY, S., 1997. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, 38, 193– 198.

IEA **2007**. Greenhouse Gas R&D Programme Orchard Business Centre Stoke Orchard, Cheltenham, Glos. GL52 7RZ, UK

IPCC **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage; Intergovernmental Panel of Climate Change**: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, p. 443, 2005.

IPCC. Climate change: Synthesis Report, Summary for policy makers, p 34. **2001**.

IPCC., Climate change and biodiversity, Technical paper, p 77. **2002**

JUANES, R., Spiteri, E.J., Orr Jr., F.M., Blunt, M.J., Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. **Water Resources**, v. 42, p. 124-128, 2006.

KAKIZAWA, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. **Energy**, v. 26, p. 341–354, 2001.

KÖNIGSBERGER, E., Königsberger, L.C., Gamsjager, H.. Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃–MgCO₃–CaCO₃–H₂O. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63 (19–20), p. 3105–3119, 1999.

LACKNE, K.S.; Wendt, C.H.; Butt, D.P.; Joyce, E.L.; Sharp, D.H. Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. **Energy**, v. 20, p. 1153–1170, 1995.

LEBRON, I.; Suarez D. L., **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62; p. 405–416, 1998.

LINDEBERG, E., Wessel- Berg, D., Vertical convection in an aquifer column under a gas cap of CO₂. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. 229- 234, 1997.

MOURE, G. T., I Seminário Brasileiro Sobre Seqüestro de Carbono e Mudanças .PETROBRAS/CENPES, **2007**.

MCPHERSON, B.J.O.L., Cole, B. S., Multiphase CO₂ flow, transport and sequestration in the Powder River basin, Wyoming, USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 6, p. 69–70, 2000.

PERKINS, E., Czernichowski-Lauriol, I., Azaroual, M., Durst, P., 2004. Long term predictions of CO₂ storage by mineral and solubility trapping in the Weyburn Midale. **Proceedings of the Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**, v 2, p. 2093–2101, 2004.

OH, K. D., Morikawa, H., Iwai S., Aoki H., The cristal structure of magnesite. **American Mineralogist**, v 58, p. 1029 - 1033, 1973.

PRUEES, K., Garcia J. Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal in aquifers, **Environmental Geology**, v.42, p. 282–295, 2003.

RAO, A. B.; Rubin, E. S., A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control. **Environmental Science and Technology**, v. 36, 4467- 4475, 2002.

ROCHELLE, C.A., Bateman, K., and Pierce, J.M., 2002. **Geochemical interactions between supercritical CO₂ and the Utsira Formation: an experimental study**. British Geological Survey Report CR/02/060

SASS B. N., Gupta J, Ickes J, Egelhard M, Bergman P, Byaer C. Interaction of rock minerals with CO₂ and brine: a hydrothermal investigation. In: **Conference Proceedings, 1st National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC**, May 15–17, 2001.

SENEVIRATNE, G., Global warming and terrestrial carbon sequestration. **Journal of Biosciences**, v. 28, p. 653–655, 2003.

SMITH, I.M., CO₂ reduction-prospects for coal. **IEA Coal Research**, v. 26, p. 329- 336, 1999.

SOONG, Y., Goodman A. L., McCarthy-Jones J.R., Baltrus J.P. Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO₂ with brine. **Energy Conversion and Management**, v. 45, p. 1845–1859, 2004.

SUEKANET, T., Nobuso T, Hirai S., Kiyota., M., Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 58– 64, 2008.

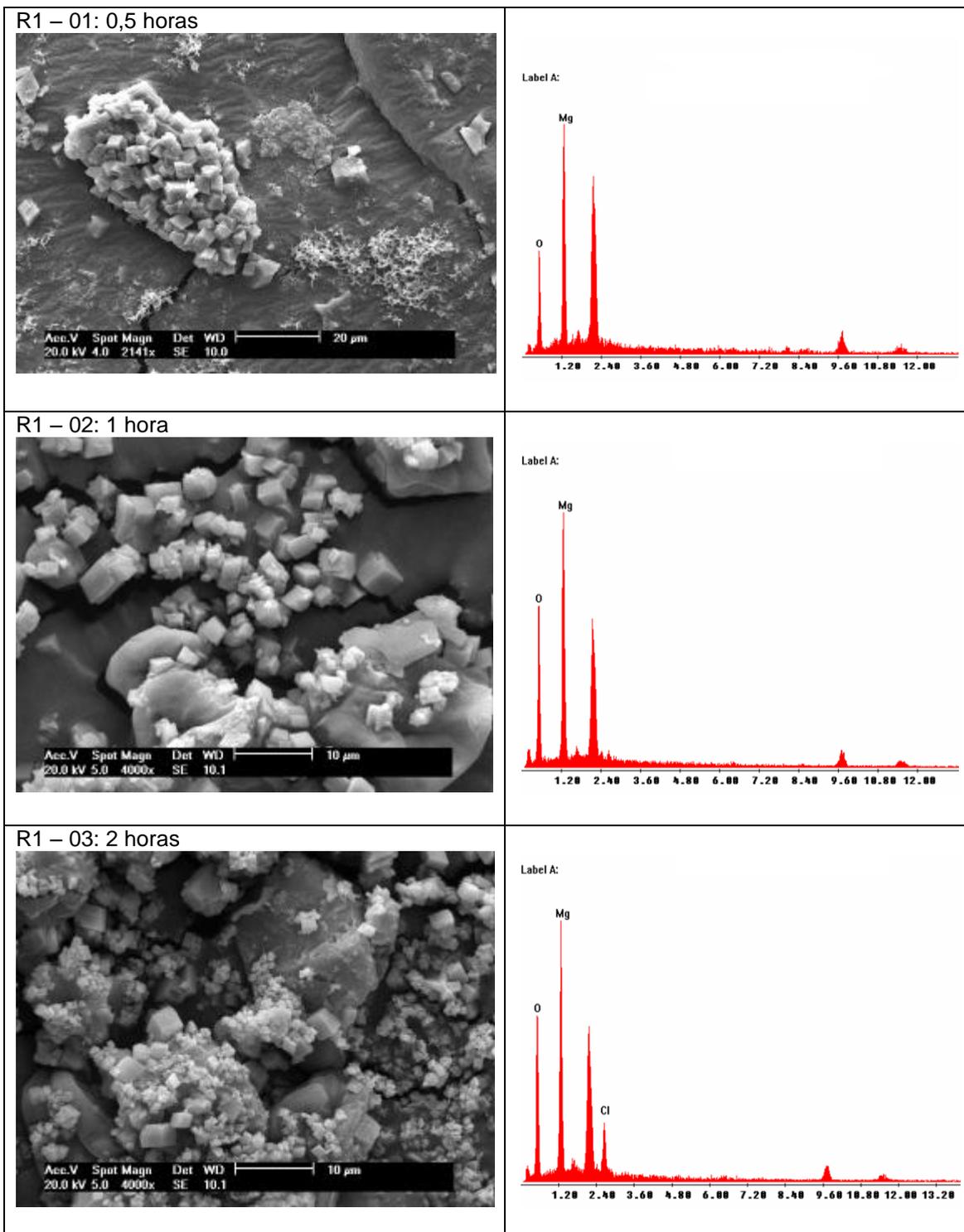
TEIR, S. Reduction of CO₂ Emissions by Producing Calcium Carbonates from Calcium Silicates and Steelmaking Slags. **Department of Mechanical Engineering**, p. 64, 2006.

ZHANG, Z. P., Zheng, Y. J., Ni, Y. W., Liu, Z. M., Chen, J. P., Liang, X.M., Temperature- and pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates, **Journal of Physical Chemistry**, v. 26, p. 12969–12973, 2006.

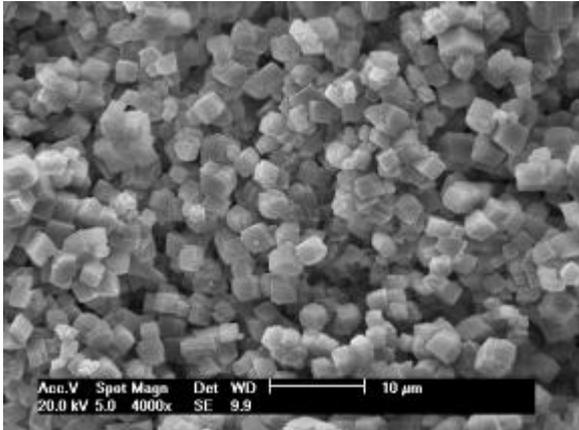
WHITE, W. B., Infrared Characterization of Water and Hydroxyl Ion in the Basic Magnesium Carbonate Minerals. **The American Mineralogist**, v. 56, p. 46 – 53, 1971.

ANEXO A

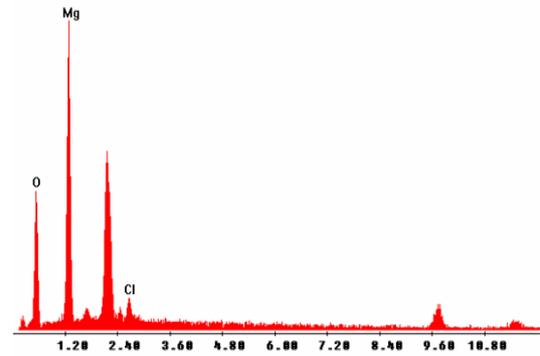
Representação da microestrutura do sistema reacional R1, R2 e R3



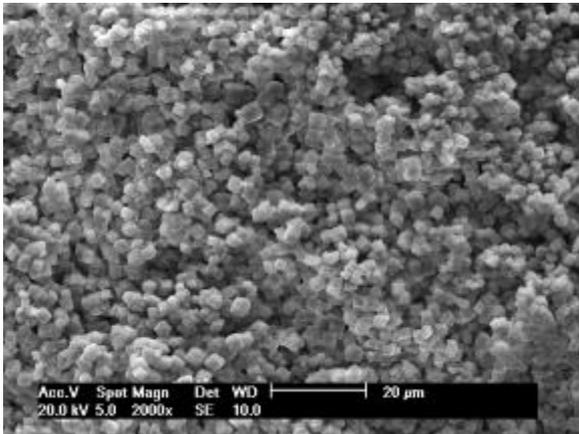
R1 – 04: 3 horas



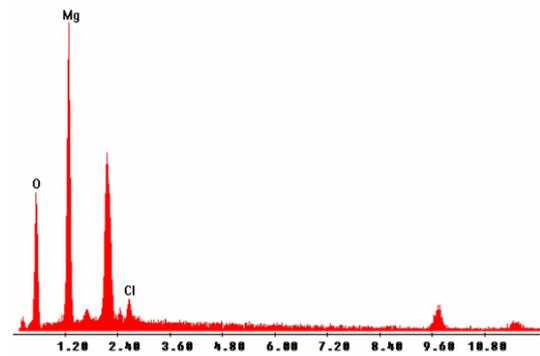
Label A:



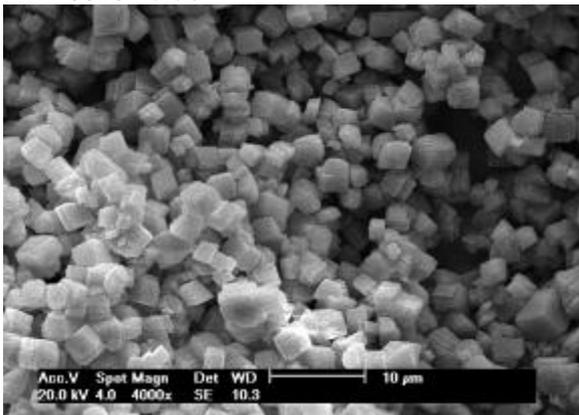
R1 – 05: 4 horas



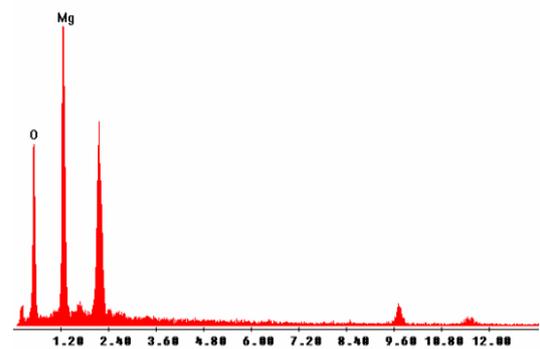
Label A:



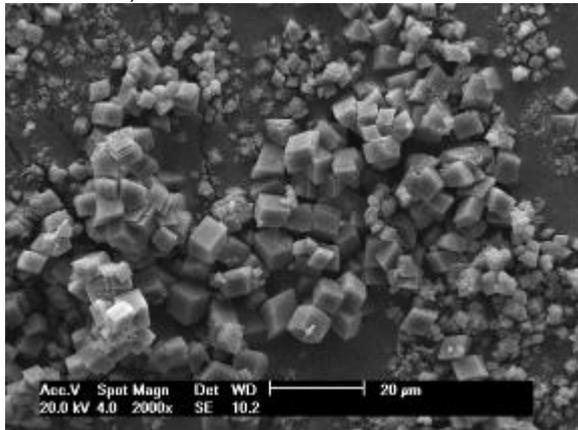
R1 – 06: 5 horas



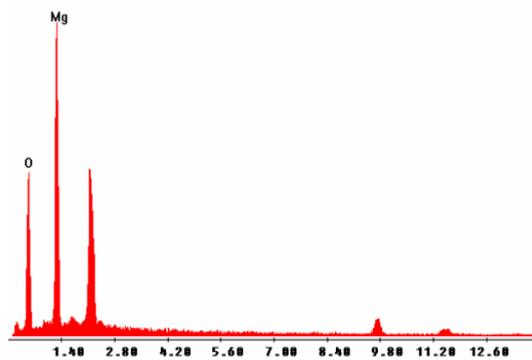
Label A:



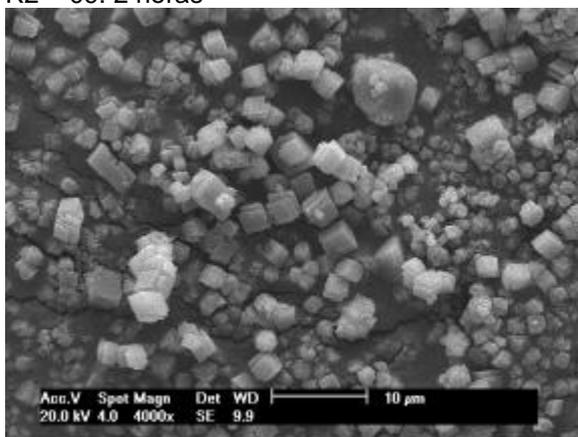
R2 – 07: 0,5 horas



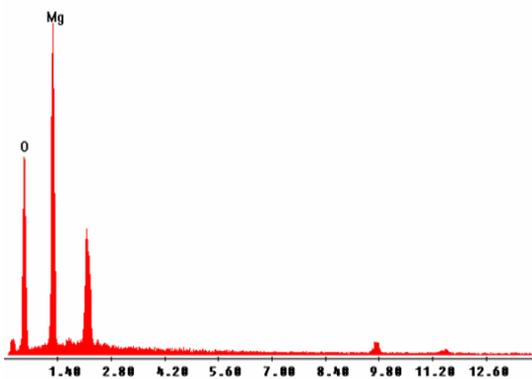
Label A:



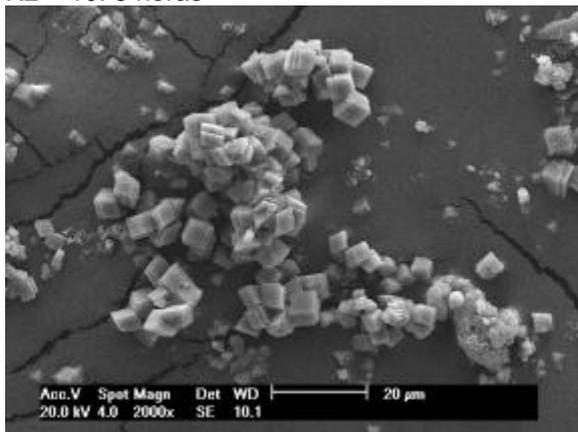
R2 – 09: 2 horas



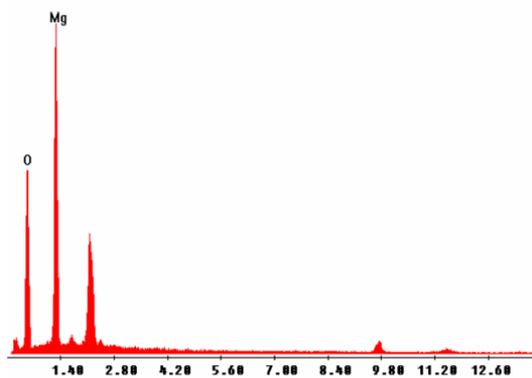
Label A:



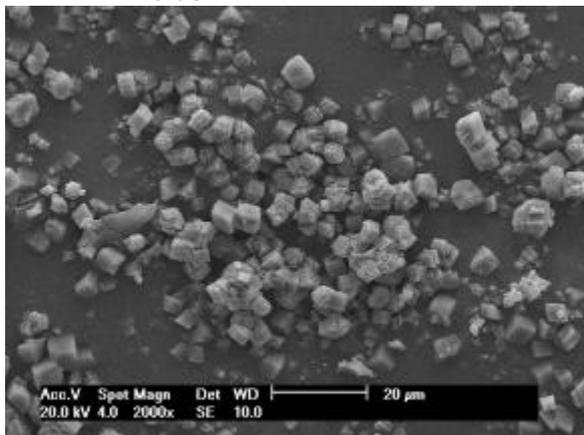
R2 – 10: 3 horas



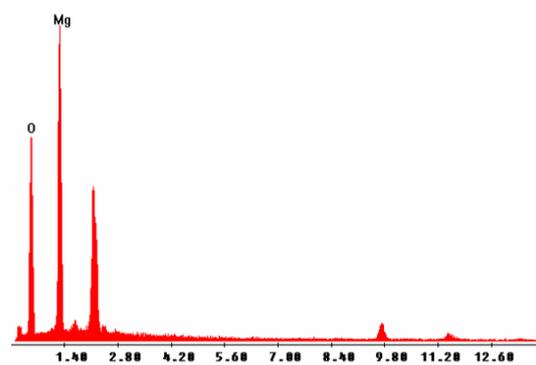
Label A:



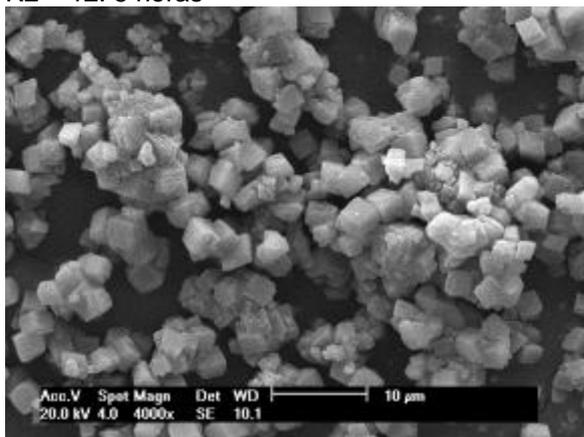
R2 – 11: 4 horas



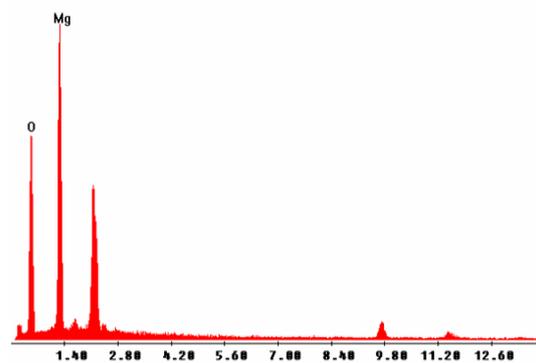
Label A:



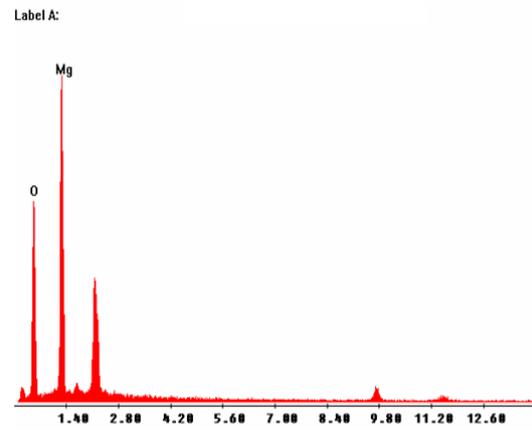
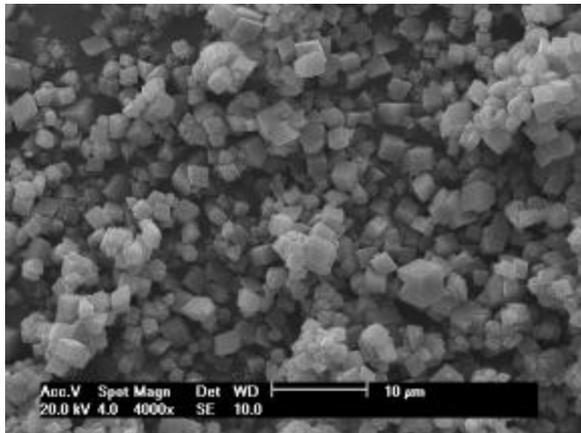
R2 – 12: 5 horas



Label A:



R3 – 16: 3 horas



R3 – 18: 5 horas

