

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Carlos Alessandro Coutinho da Silva



MODELAGEM DE SISTEMAS PARA ESTOCAGEM DE
CARBONO(CCS) UTILIZANDO PYTHON-REAKTORO

RIO DE JANEIRO

2024

Carlos Alessandro Coutinho da Silva

MODELAGEM DE SISTEMAS PARA ESTOCAGEM DE CARBONO (CCS)
UTILIZANDO PYTHON-REAKTORO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Ingrid Azevedo de Oliveira
Amaro Gomes Barreto Jr.
Leonardo Tourasse Galdino

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

C284m Coutinho da Silva, Carlos Alessandro
MODELAGEM DE SISTEMAS PARA ESTOCAGEM DE CARBONO
(CCS) UTILIZANDO PYTHON-REAKTORO. / Carlos
Alessandro Coutinho da Silva. -- Rio de Janeiro,
2024.
50 f.

Orientador: Ingrid Azevedo de Oliveira Young.
Coorientador: Amaro Gomes Barreto Jr..
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2024.

1. Armazenamento de carbono. 2. Python-Reaktor.
3. Mineralização de carbono. 4. Simulação. I. Azevedo
de Oliveira Young, Ingrid, orient. II. Gomes
Barreto Jr., Amaro, coorient. III. Título.

Carlos Alessandro Coutinho da Silva

MODELAGEM DE SISTEMAS PARA ESTOCAGEM DE CARBONO (CCS)
UTILIZANDO PYTHON-REAKTORO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 16 de agosto de 2024.

Ingrid Azevedo de Oliveira Young, Orientadora Responsável, Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Amaro Gomes Barreto Jr., Coorientador 1, Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Leonardo Tourasse Galdino, Coorientador 2, Petrobras

Carla Luciane Manske Camargo, Membro Interno Efetivo, Departamento de Engenharia Química (DEQ) - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Diego Tavares Volpatto, Membro Externo, ESSS

Rio de Janeiro
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha família pelo apoio incondicional durante a graduação. Agradeço à minha avó, Maria Fernanda, que sempre me incentivou a gostar das matérias exatas e ajudou a me formar como ser humano. Agradeço à minha mãe e aos meus tios, Renato e Cida, por sempre tentarem me ajudar, mesmo diante das dificuldades. Agradeço também aos meus irmãos, Jéssica e João, pelos momentos de apoio e descontração durante esse período.

Gostaria de agradecer à minha companheira de vida, Brendha, por todo apoio e ajuda que me foram dados durante o tempo em que estamos juntos. Você me incentivou a tentar quando eu achava que não queria mais, e isso fez toda a diferença.

Agradeço também aos meus amigos, que sempre acreditaram em mim: William, Larissa, Jéssica, Thiago, Clara, Rômulo e Duda. Obrigado por, mesmo estando distantes, se preocuparem e me apoiarem quando eu precisava.

Um agradecimento especial aos amigos que fiz após a minha mudança de estado no último ano. Agradeço a cada um dos meus amigos na Petrobras: Danilo, Targino, Laís, J. Eduardo, Katiele, Lucas, Noyala, Paulo e Cibele. Graças a vocês, a vida e esse período longe de casa têm sido mais tranquilos. Em especial, gostaria de agradecer ao Luan, que teve paciência comigo, me ajudou a entender a parte de mineralogia e me deu algumas dicas para a conclusão deste trabalho.

Por fim, agradeço aos meus orientadores, Ingrid, Leonardo e Amaro. Eles, com certeza, me orientaram para que o trabalho fosse concluído, mesmo à distância e com muitos problemas acontecendo ao mesmo tempo. Obrigado por toda a paciência e pela oportunidade de aprender algo novo e desafiador, o que me fez amadurecer e adquirir uma nova habilidade como engenheiro.

*“Eu sou a continuação de um sonho
da minha vó, da minha mãe,
de todos que vieram antes de mim”.*

RESUMO

SILVA, Carlos. **Modelagem de Sistemas para Estocagem de Carbono (CCS) Utilizando Python-Reaktoro**. Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Os níveis atuais de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera estão em patamares elevados, em grande parte devido à contínua queima de combustíveis fósseis, o que intensifica o aquecimento global. Essa alta concentração de CO_2 tem desencadeado uma série de impactos negativos no meio ambiente, como o aumento das temperaturas globais, a elevação do nível dos oceanos e a acidificação dos mares. Para mitigar esses efeitos, pesquisas buscam alternativas para capturar e fixar CO_2 durante a produção de petróleo e seus derivados, visando reduzir as emissões desse gás de efeito estufa e conter o avanço do aquecimento global.

A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS – Carbon Capture and Storage) é uma estratégia crucial no combate às mudanças climáticas, composta por três etapas principais: captura, transporte e armazenamento do CO_2 . Dentro desse processo, existem três métodos principais de mineralização de carbono: ex-situ, superficial e in-situ. Na mineralização ex-situ, fontes alcalinas são transportadas para os locais de captura de CO_2 , onde são combinadas em um reator sob alta temperatura e pressão. Já na mineralização superficial, o CO_2 reage com fontes alcalinas na superfície de rejeitos de mineração ou escórias de fundição. Por fim, a mineralização in-situ, o método mais amplamente utilizado, depende de condições geológicas e operacionais, ocorrendo através da injeção de CO_2 em bacias sedimentares ou rochas reativas.

O Reaktoro é um software de código aberto para modelagem de sistemas quimicamente reativos, implementado em C++ com interface em Python. Ele é aplicado neste trabalho para a realização dos cálculos de equilíbrio químico, pois utiliza métodos numéricos eficientes para resolver o equilíbrio químico e a cinética em sistemas multifásicos, o que é ideal para modelagem de transporte reativo. O Reaktoro utiliza o método de Minimização da Energia de Gibbs (GEM) para determinar fases estáveis em equilíbrio e pode importar base de dados de experimentos e da literatura para cálculos de sistemas termodinâmicos.

Este estudo de caso simula, usando Python e o Reaktoro, condições de reatores e reservatórios minerais para a dissolução de minerais em contato com água saturada de CO_2 . O

objetivo é observar a influência do pH, temperatura e pressão na solubilização de minerais presentes em rochas máficas e ultramáficas e sua conversão em carbonatos insolúveis a partir do contato com o CO₂ solubilizado no meio reacional. Diversos sistemas foram testados, incluindo minerais individuais e misturas de minerais com água saturada. Os minerais testados incluem feldspatos plagioclásios (Anortita), piroxênios (Diopsídio e Enstatita) e olivinas (Forsterita). Neste estudo foram utilizados os seguintes parâmetros: (i) temperaturas na faixa de 20 a 190°C e (ii) pressões de 1 bar, 10 bar e 100 bar.

Notou-se que as condições de mais baixas temperaturas e altas pressões são mais favoráveis à fixação. Além disso, a forsterita foi a que apresentou o maior potencial de fixação de CO₂ pois teve a maior reatividade em toda a faixa de trabalho de temperatura e para as pressões testadas.

Palavras-chave: Carbono, Estocagem, Python-Reaktoro, Reservatórios.

ABSTRACT

SILVA, Carlos. **Modeling Systems for Carbon Storage (CCS) Using Python-Reaktoro**. Rio de Janeiro, 2024. Undergraduate Thesis (Chemical Engineering) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The current levels of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere are at elevated levels, largely due to the ongoing burning of fossil fuels, which intensifies global warming. This high concentration of CO₂ has triggered a series of negative environmental impacts, such as rising global temperatures, sea level rise, and ocean acidification. To mitigate these effects, research is seeking alternatives to capture and sequester CO₂ during the production of oil and its derivatives, aiming to reduce emissions of this greenhouse gas and curb the progress of global warming.

Carbon Capture and Storage (CCS) technology is a crucial strategy in the fight against climate change, consisting of three main stages: CO₂ capture, transport, and storage. Within this process, there are three main methods of carbon mineralization: ex-situ, surface, and in-situ. In ex-situ mineralization, alkaline sources are transported to CO₂ capture sites, where they are combined in a reactor under high temperature and pressure. In surface mineralization, CO₂ reacts with alkaline sources on the surface of mining tailings or smelting slags. Finally, in-situ mineralization, the most widely used method, depends on geological and operational conditions, occurring through the injection of CO₂ into sedimentary basins or reactive rocks.

Reaktoro is an open-source software for modeling chemically reactive systems, implemented in C++ with a Python interface. It is applied in this work to perform chemical equilibrium calculations, as it uses efficient numerical methods to solve equilibrium and kinetics in multiphase systems, which is ideal for reactive transport modeling. Reaktoro uses the Gibbs Energy Minimization (GEM) method to determine stable phases in equilibrium and can import experimental and literature databases for thermodynamic system calculations.

This case study simulates, using Python and Reaktoro, conditions in reactors and mineral reservoirs for the dissolution of minerals in contact with CO₂-saturated water. The objective is to observe the influence of pH, temperature, and pressure on the solubilization of minerals present in mafic and ultramafic rocks and their conversion into insoluble carbonates through contact with CO₂ dissolved in the reactive medium. Various systems were tested, including individual minerals and mixtures of minerals with saturated water. The tested minerals include plagioclase feldspars (Anorthite), pyroxenes (Diopside and Enstatite), and

olivines (Forsterite). The following parameters were used in this study: (i) temperatures ranging from 20 to 190°C and (ii) pressures of 1 bar, 10 bar, and 100 bar.

It was observed that lower temperatures and higher pressures are more favorable for CO₂ fixation. Additionally, forsterite showed the greatest potential for CO₂ fixation as it had the highest reactivity across the entire temperature range and for the pressures tested.

Keywords: Carbon, Storage, Python-Reaktor, Reservoirs.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 2.1 - Classificação dos minerais das rochas ígneas.
- Figura 4.1 - pH da solução $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- Figura 4.2 - Solubilidade do CO_2 em água
- Figura 4.3 - Solubilidade da Calcita (CaCO_3) em água
- Figura 4.4 - Solubilidade da magnesita (MgCO_3) em água
- Figura 4.5 - Solubilidade da Calcita em água saturada com CO_2
- Figura 4.6 - Solubilidade da magnesita em água saturada com CO_2
- Figura 4.7 - pH da solução do sistema 4.3.1
- Figura 4.8 - Dissolução da anortita em contato com água saturada com CO_2
- Figura 4.9 - Calcita formada a partir da dissolução da anortita
- Figura 4.10 - Dissolução da Enstatita em contato com água saturada
- Figura 4.11 - Magnesita formada a partir da dissolução da enstatita
- Figura 4.12 - pH da solução do sistema 4.3.2
- Figura 4.13 - Dissolução do Diopsídio em contato com água saturada de CO_2
- Figura 4.14 - Magnesita formada a partir do Diopsídio
- Figura 4.15 - Calcita formada a partir do Diopsídio
- Figura 4.16 - Dolomita formada a partir do Diopsídio
- Figura 4.17 - pH da solução do sistema 4.3.3
- Figura 4.18 - Dissolução da Forsterita em contato com a água saturada de CO_2
- Figura 4.19 - Magnesita formada a partir da forsterita
- Figura 4.20 - pH da solução do sistema 4.3.4

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Componentes dos *ChemicalState*

Tabela 3.2 - Parâmetros do sistema reacional

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IPPC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*

IEA - *International Energy Agency*

CCS - *Carbon Capture and Storage*

GEM - *Gibbs Energy Minimization*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Captura e Armazenamento de Carbono (carbon capture and storage – CCS)	16
2.2 Métodos de Armazenamento de Carbono	17
2.3 Solubilidade dos carbonatos e especiação do CO ₂	18
2.4 Composição das rochas	20
2.4.1 Feldspatos plagioclásios	21
2.4.2 Piroxênios	22
2.4.3 Olivina	22
2.4.4 Anfibólios	23
2.4.5 Reações dos minerais com CO ₂	23
2.5 Modelos termodinâmicos e Ferramentas computacionais	24
2.5.1 Utilização de Modelos termodinâmicos para CCS	24
2.5.2 Reatoro	24
3 METODOLOGIA	26
4 RESULTADOS	28
4.1 Sistema 1: Solubilidade do CO ₂ em H ₂ O	28
4.2 Sistema 2: Solubilidade da Calcita e Magnesita	29
4.3 Sistema 3: Formação de Carbonatos insolúveis a partir dos minerais à base de Cálcio e Magnésio	32
4.3.1 Mineral 1: Anortita: CaAl ₂ Si ₂ O ₈ - Aluminossilicato de cálcio	32
4.3.2 Mineral 2: Enstatita (Mg ₂ Si ₂ O ₆) - Silicato de Magnésio	35
4.3.3 Mineral 3: Diopsídio: CaMgSi ₂ O ₆ - Silicato de Cálcio e Magnésio	37
4.3.4 Mineral 4: Forsterita: Mg ₂ SiO ₄ - Silicato de magnésio	41
5 CONCLUSÃO	44
6 REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O planeta vem enfrentando, nos últimos anos, um aumento dos níveis de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, em grande parte devido à queima contínua de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural (IPCC,2007). Este aumento da concentração de CO₂ não apenas contribui para o aquecimento global, mas também desencadeia uma série de consequências adversas, incluindo a elevação do nível do mar, a acidificação dos oceanos e ameaças à disponibilidade de alimento, água, áreas habitáveis e recursos energéticos.

O aquecimento global, impulsionado pela liberação de gases de efeito estufa, especialmente o CO₂, na atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis, tem provocado mudanças ecológicas e ambientais significativas em todo o mundo. Aproximadamente 2035 ± 205 Gt de CO₂ foram emitidos na atmosfera entre 1870 e 2015 (Raza et al., 2022). Isso resultou em um aumento de temperatura global de cerca de 1 °C desde o início da revolução industrial, e espera-se que aumente a uma taxa de aproximadamente 0,1 a 0,3 °C por década a partir de 2017 (Tamura, 2022). Em 2020, a concentração anual média de CO₂ atingiu 412,5 ppm, quase 50% acima do nível pré-industrial (Raza et al., 2022).

A urgência de limitar o aumento da temperatura foi enfatizada pelo Acordo de Paris de 2015, que tem como um objetivo manter o aquecimento global abaixo de 2°C em relação aos níveis pré-industriais, com a aspiração de limitá-lo a 1,5°C, reconhecendo as importantes reduções de risco associadas a esse limite inferior. Alcançar essas metas requer uma redução profunda e sustentada no influxo líquido de CO₂ na atmosfera. Uma das metas para atingir esse objetivo é o Net Zero das indústrias, que visa zerar a emissão de CO₂ até 2050 (Fankhauser, 2022). Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), isso pode ser alcançado por meio da maximização das estratégias de diminuição e mitigação de emissão de CO₂ já existentes, eliminando a necessidade de investimento em tecnologias novas para a redução de CO₂ (IEA, 2017).

A *carbon capture and storage* (CCS) é uma das tecnologias fundamentais para atingir os objetivos do Acordo de Paris, conforme enfatizado tanto pela IEA em 2017 quanto pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC) em 2018. A CCS detém a chave para:

- 1) reduzir as emissões líquidas de usinas de energia movidas a combustíveis fósseis enquanto permanecem operacionais;
- 2) reduzir as emissões líquidas de vários processos industriais, como produção de aço, alumínio e cimento; e

3) alcançar "emissões negativas" extraindo diretamente o CO₂ da atmosfera e armazenando-o até meados do século.

Embora a implantação da remoção de dióxido de carbono (*Carbon dioxide reduction* - CDR) em grande escala ainda não tenha sido alcançada, todos os caminhos propostos para limitar o aquecimento global a 1,5°C requerem algum grau de CDR (IPCC, 2018).

Este trabalho, portanto, tem como objetivo desenvolver um código para calcular as reações de equilíbrio termodinâmico no armazenamento de carbono dentro de um reator, considerando uma faixa específica de pressão e temperatura. Com isso, busca-se avaliar a viabilidade do uso de um mineral com base em sua reatividade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Captura e Armazenamento de Carbono (*carbon capture and storage* – CCS)

A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (*carbon capture and storage* - CCS) é considerada uma abordagem eficaz para mitigar as mudanças climáticas (Raza et al., 2022). Ela envolve a captura de CO₂ de fontes estacionárias de emissão, o transporte por meio de dutos ou navios e o armazenamento em várias formações geológicas subterrâneas, como reservatórios de hidrocarbonetos esgotados, aquíferos salinos, camadas de carvão e formações de xisto não convencionais (Snaebjörnsdóttir et al., 2020; Zhang e DePaolo, 2017).

A mineralização de CO₂ permite a injeção em rochas fraturadas e aumenta o armazenamento mineral de CO₂, especialmente quando injetado em rochas ricas em cátions metálicos divalentes, como basaltos e rochas ultramáficas (Gislason et al., 2014). A segurança a longo prazo do armazenamento geológico de carbono é crucial para seu sucesso e aceitação pública (Gislason et al., 2014). Um dos principais riscos associados ao armazenamento geológico é a fluatibilidade do CO₂, que, de acordo com Gislason et al. (2014), ocorre quando o CO₂, que deveria ser mineralizado e armazenado na rocha, não consegue ser capturado pelo mineral no reservatório devido às suas propriedades físicas. Para mitigar esse problema, uma solução eficaz é dissolver o CO₂ na água antes ou durante sua injeção no subsolo. No entanto, esse processo exige uma quantidade significativa de água (Snaebjörnsdóttir et al., 2020).

Para o armazenamento de carbono, são considerados locais de carbonatação oceânica, biológica e mineral, cada um com suas respectivas vantagens e desvantagens (Raza et al., 2022; Snaebjörnsdóttir et al., 2020). Embora locais oceânicos e biológicos precisem ser preservados, a crosta oceânica é onde se encontra a maior concentração de rochas com potencial para armazenar carbono (Oelkers et al., 2008). Regiões geológicas (mineral) requerem investigações aprofundadas para projetos de armazenamento de CO₂ em grande escala, como o projeto CarbFix (Snaebjörnsdóttir et al., 2020). Aquíferos oferecem boa capacidade de armazenamento, mas demandam uma avaliação detalhada da integridade do reservatório. Por outro lado, reservatórios de hidrocarbonetos esgotados têm capacidade de armazenamento comprovada, embora possam apresentar problemas relacionados à integridade dos poços (Raza et al., 2016).

2.2 Métodos de Armazenamento de Carbono

O carbono pode ser armazenado de diferentes formas em um reservatório geológico: em primeiro lugar, no armazenamento estrutural/estratigráfico, o CO₂ migra em direção à superfície devido à diferença de densidade em relação aos outros fluidos do reservatório, até ser contido pela rocha seladora, em um processo semelhante à acumulação de hidrocarbonetos. Em segundo lugar, no armazenamento por solubilidade, o CO₂ dissolve-se na água intersticial, formando uma salmoura densa que, ao longo do tempo, afunda, aumentando a segurança do armazenamento. Em terceiro lugar, no armazenamento residual/capilar, parte do CO₂ fica preso em poros devido a heterogeneidades capilares. Por fim, na mineralização, o CO₂ é convertido em minerais de carbonato por meio de reações diagenéticas na rocha reservatório (Orita et al., 2022).

Existem três categorias principais de métodos de mineralização de carbono: ex-situ, superficial e in-situ. A taxa de mineralização de carbono depende da quantidade de CO₂ dissolvido, da presença de íons divalentes na rocha hospedeira e da alcalinidade da solução (Kelektsoğlu, 2018). Ambientes com baixo pH (<7) promovem a dissolução mineral, enquanto soluções com alto pH (>7) favorecem a precipitação de carbonatos (Raza et al., 2022).

Na mineralização de carbono ex-situ, fontes alcalinas são transportadas para locais de captura de CO₂, onde são combinadas em um reator sob alta temperatura e pressão (Snaebjörnsdóttir et al., 2020), essas fontes são geralmente minerais que favorecem a formação de carbonatos como os silicatos de cálcio e magnésio. Resíduos industriais, wollastonita e olivina são algumas fontes possíveis de serem utilizadas para produzir carbonatos estáveis em grande escala anualmente (Sanna et al., 2014). Os métodos ex-situ são cerca de 10 vezes mais caros do que os métodos convencionais de armazenamento de CO₂ em locais geológicos (Kelemen et al., 2019), porém eles podem gerar produtos importantes para a indústria de construção civil (Yadav e Mehra, 2021).

A mineralização de carbono superficial ocorre quando o CO₂ dissolvido em água ou em estado crítico reage com fontes alcalinas na superfície de rejeitos de mineração ou escórias de fundição (Raza et al., 2022). Resíduos de mineração, como rochas máficas/ultramáficas, são fontes com boa reatividade devido à alta relação superfície/volume (Kelemen et al., 2019). Uma opção dessa técnica é espalhar as rochas trituradas em solos agrícolas e florestais para induzir a mineralização de carbono superficial (Kantola et al., 2017), porém, devido aos

metais tóxicos presentes nessas rochas, pode haver a contaminação do solo e dos lençóis freáticos (Kelemen et al., 2019).

Por último, a mineralização de carbono in-situ é o método mais utilizado e está em exploração (Snaebjörnsdóttir et al., 2020). Este método depende diretamente das condições geológicas e operacionais para a realização da CCS (Raza et al., 2016). Ele é mais empregado de duas formas diferentes:

1. Injeção em bacias sedimentares: Nessa abordagem, o carbono capturado é injetado em bacias sedimentares, onde pode ser fisicamente retido sob uma rocha impermeável, impedindo sua migração para a superfície. No entanto, garantir a estabilidade de longo prazo da rocha impermeável para evitar vazamentos é crucial para o sucesso desse método de armazenamento.

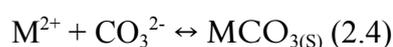
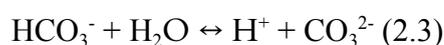
2. Injeção em rochas reativas (por exemplo, basaltos): Uma abordagem alternativa envolve o armazenamento de carbono capturado por meio da injeção em rochas reativas, especialmente basaltos ou rochas ultramáficas. Essa técnica promove a mineralização do CO₂ em minerais de carbonato estáveis como calcita, dolomita ou magnesita. O carbono injetado torna-se permanentemente fixo, com risco negligenciável de retornar à atmosfera.

2.3 Solubilidade dos carbonatos e especiação do CO₂

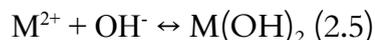
De acordo com Silva-Junior (2020), a especiação do CO₂ e sua solubilização em água se deve à sua dissociação. O CO₂ gasoso é solubilizado em meio aquoso e este passa a HCO₃⁻ em reação com água, conforme equações 2.1 e 2.2.



O HCO₃⁻ em solução poderá reagir com água, gerando carbonato (Eq. 2.3). O CO₃²⁻ em solução reagirá com algum metal em solução formado algum carbonato desse metal (Eq. 2.4).



Outras reações paralelas podem ocorrer, gerando outras espécies a partir da dissociação do CO₂ na água, como a formação de hidróxidos (Eq. 2.5) e bicarbonatos (Eq. 2.6).



A dissolução do dióxido de carbono (CO₂) na água gera ácido carbônico (H₂CO₃), sendo a quantidade dissolvida dependente da pressão parcial do CO₂, temperatura e salinidade (Hegde et al., 2024). Em um ambiente com água pura, a 25 bar de pressão e 25°C, a concentração total de carbono inorgânico dissolvido atinge 0,9 mol/kg, com um pH de 3,2 (Gislason et al., 2014).

O pH inicialmente baixo torna a água altamente reativa, com íons H⁺ atacando minerais primários, como basaltos e minerais que abrigam cátions divalentes como Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺. Esse processo de dissolução consome íons H⁺ e libera os cátions divalentes, tornando-os disponíveis para a subsequente precipitação de carbonato, conforme indicado na reação química.

A quantidade relativa de minerais primários, vidro basáltico e a composição global da solução desempenham um papel significativo na determinação dos minerais de carbonato que serão formados. Além disso, as taxas de dissolução de minerais basálticos e vidros são sensíveis ao pH, com a liberação de cátions divalentes variando com as mudanças de pH em uma temperatura constante.

Em pH baixo, como é típico nas proximidades de poços de injeção durante a injeção de CO₂ dissolvido em água, a dissolução de minerais como a olivina e a piroxênios, que contêm Mg e Fe, domina. À medida que o pH aumenta devido à dissolução de minerais primários, ocorre a aceleração da dissolução do vidro basáltico e da plagioclase, esta que é rica em Ca, especialmente em pH superior a 8-9. Conseqüentemente, espera-se que os carbonatos de Mg-Fe sejam predominantes em pH mais baixo, enquanto os carbonatos de Mg-Fe-Ca se tornam mais abundantes em pH intermediário, e os carbonatos de Ca prevalecem em pH mais alto (Gislason et al., 2014).

Em condições de pressão parcial de CO₂ intermediária, observa-se a predominância dos carbonatos de Mg-Ca, enquanto em pressões parciais mais baixas, os carbonatos de Ca

tornam-se mais predominantes (Gislason et al., 2014). Esse fenômeno está associado à dissolução de silicatos de alumínio enriquecidos com cátions divalentes, resultando na liberação não apenas de cátions que têm a capacidade de formar carbonatos, mas também de silício e alumínio, os quais podem se combinar com os referidos cátions divalentes, levando à precipitação de argilas e zeólitas. Esse processo, por sua vez, impacta negativamente na eficiência da carbonatação, uma vez que esses minerais secundários competem com os carbonatos por esses cátions divalentes e pelo espaço poroso disponível nas rochas.

2.4 Composição das rochas

As rochas são compostas principalmente por minerais. Os principais grupos de rochas incluem:

1. Rochas ígneas (magmáticas):

Composição Principal: Minerais como feldspato, quartzo, mica e minerais ferromagnesianos (como olivina, piroxênio e anfibólio). Rochas ígneas podem ser classificadas como intrusivas (formadas abaixo da superfície, como granito) ou extrusivas (formadas na superfície, como basalto) (De Oliveira Menezes, 2013).

2. Rochas sedimentares:

Composição Principal: Partículas de minerais, fragmentos de rochas pré-existentes, materiais orgânicos ou precipitados químicos. Rochas sedimentares incluem arenito, calcário, folhelho e carvão (De Oliveira Menezes, 2013).

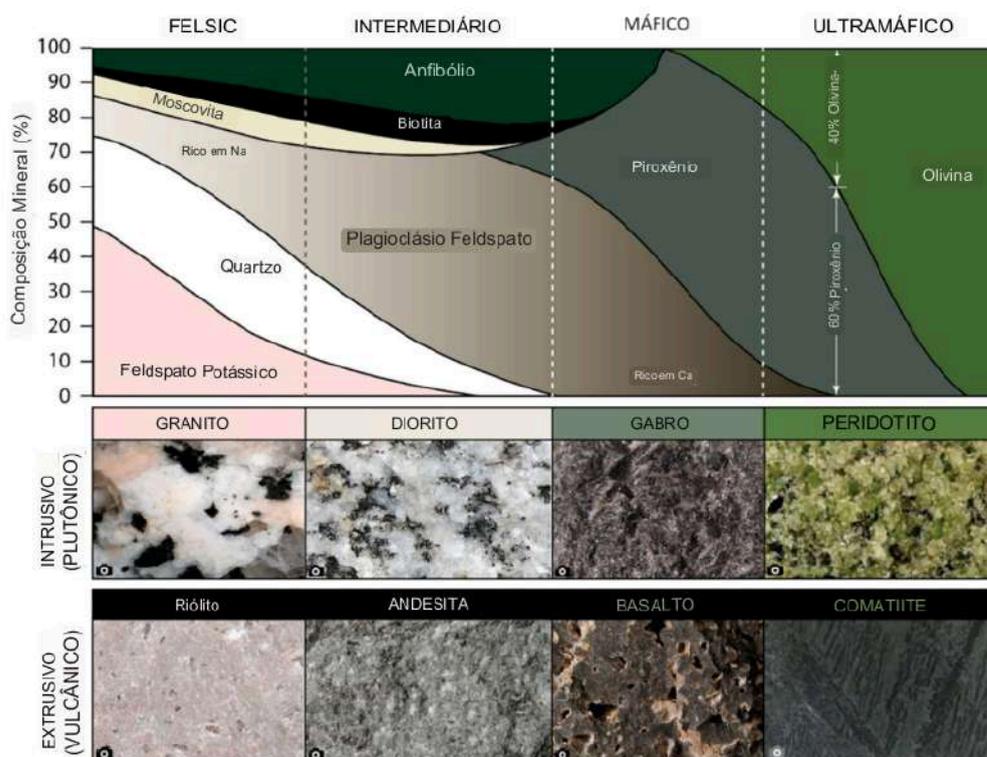
3. Rochas metamórficas:

Composição Principal: Minerais que foram submetidos a altas pressões e temperaturas, resultando em recristalização e rearranjo mineral. Exemplos de rochas metamórficas incluem mármore (a partir de calcário), gnaisse (a partir de granito) e ardósia (a partir de folhelho) (De Oliveira Menezes, 2013).

A composição mineralógica específica de uma rocha pode variar amplamente, dependendo de sua origem geológica e história de formação (Klein, 2009).

Os principais minerais encontrados nas categorias máfica e ultramáfica são utilizados na CCS, esses minerais são representados na Figura 2.1.

Figura 2.1 – Classificação dos minerais das rochas ígneas.



Traduzido e adaptado de Raza (2022).

2.4.1 Feldspatos plagioclásios

O feldspato plagioclásio é um tipo amplamente conhecido de feldspato e é um importante constituinte de muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, desempenhando um papel fundamental na geologia e na formação da crosta terrestre (Cherniak, 2010). Esses minerais são compostos principalmente de silício (Si), oxigênio (O), alumínio (Al), sódio (Na) e/ou cálcio (Ca) e a fórmula geral para as plagioclásios é $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$. A proporção exata desses elementos varia dependendo do tipo específico de plagioclásio (Ribbe, 2018).

A composição geral dos plagioclásios é expressa como uma série sólida, na qual a proporção de sódio para cálcio varia gradualmente. As extremidades dessa série são a albita, que contém apenas sódio, e a anortita, composta exclusivamente de cálcio. Entre esses dois extremos, existem várias composições intermediárias, formando uma série contínua de minerais que são classificados com base na quantidade relativa de sódio e cálcio presentes em sua estrutura (Ribbe, 2018).

Alguns exemplos de plagioclásios com diferentes composições são:

- Albita: $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ - Rica em sódio.

- Oligoclase: $(\text{Na,Ca})(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ - Composição intermediária.
- Andesina: $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ - Composição intermediária.
- Labradorita: $(\text{Ca,Na})(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$ - Composição intermediária.
- Bytownita: $(\text{CaNa}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ - Composição intermediária.
- Anortita: $(\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ - Rica em cálcio.

2.4.2 Piroxênios

São um grupo de minerais silicatos que consistem principalmente de silício (Si) e oxigênio (O), juntamente com outros elementos como ferro (Fe), magnésio (Mg), cálcio (Ca), alumínio (Al) e outros elementos em quantidades menores (Prewitt, 2018). Eles fazem parte de um grupo de minerais ferromagnesianos que são comuns em rochas ígneas, como basalto e diorito, bem como em algumas rochas metamórficas.

A composição exata dos piroxênios varia dependendo do tipo específico de piroxênio. Os piroxênios são divididos em duas séries principais, com base na substituição de cálcio (Ca) e sódio (Na) por outros cátions em seus sítios cristalográficos (Cameron, 1981):

1. Série do Piroxênio Clinopiroxênio (Sódio-Cálcio): Nesta série, os piroxênios variam em composição desde o diopsídio, que é rico em cálcio, até a augita, que é rica em sódio e cálcio. A fórmula geral dos piroxênios na série do clinopiroxênio é $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (Prewitt, 2018).

2. Série do Piroxênio Ortopiroxênio (Magnésio-Cálcio): Nesta série, os piroxênios variam em composição desde o enstatita, que é rico em magnésio, até o hiperstênio, que é rico em cálcio. A fórmula geral dos piroxênios na série do ortopiroxênio é $(\text{Mg,Fe,Ca})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ (Prewitt, 2018).

2.4.3 Olivina

É um grupo de minerais silicatos comuns em rochas ígneas e metamórficas. A composição geral da olivina é um silicato de magnésio e ferro, com a fórmula geral $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (Know et al., 2011).

A olivina possui um custo baixo e é o mineral que é mais suscetível ao intemperismo (Smith et al., 1987).

A composição exata da olivina pode variar dependendo da quantidade relativa de magnésio e ferro presentes (Banfield et al., 1991). Existem duas formas principais de olivina com base em sua composição:

1. Forsterita: (Mg_2SiO_4) - É uma variedade rica em magnésio da olivina e é frequentemente encontrada em rochas ricas em magnésio, como o peridotito. Tem uma cor verde-amarelada e é usada como uma gema chamada peridoto.

2. Fayalita: (Fe_2SiO_4) - É uma variedade rica em ferro da olivina. Tem uma cor mais escura e é menos comum que a forsterita.

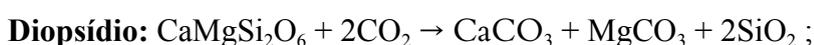
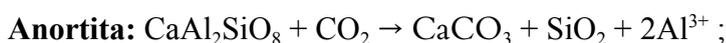
2.4.4 Anfibólios

É um grupo de minerais silicatados amplamente distribuídos na crosta terrestre e têm uma composição química geral bastante variada (Schumacher, 2007). Eles são classificados como minerais do grupo dos inossilicatos, sendo caracterizados pela presença de íons hidroxila (OH^-) em sua estrutura cristalina (Hawthorne e Oberti, 2007).

A composição específica de um mineral anfibólio pode variar dependendo do tipo de anfibólio e das condições geológicas em que se formou. Alguns exemplos de cátions que podem ocorrer nos sítios A, B e C incluem sódio (Na), cálcio (Ca), ferro (Fe), magnésio (Mg), alumínio (Al) e outros (Hawthorne e Oberti, 2007). Essa variação na composição resulta em diferentes tipos de anfibólios, como a hornblenda, a actinolita e a tremolita (Hawthorne e Oberti, 2007).

2.4.5 Reações dos minerais com CO_2

A especiação do CO_2 como já visto, libera H^+ em solução, o que resulta na diminuição do pH. O pH dessa solução depende da pressão parcial de CO_2 , temperatura, alcalinidade e salinidade da água (Sun et al., 2023). A reação de interesse da CCS para cada mineral pode ser descrita em meio ácido da seguinte forma:



2.5 Modelos termodinâmicos e Ferramentas computacionais

2.5.1 Utilização de Modelos termodinâmicos para CCS

A simulação e a criação de código para cálculos de equilíbrio de processos e reações químicas são fundamentais para a compreensão e a otimização de sistemas complexos em diversas áreas da ciência e da engenharia. A modelagem computacional facilita a análise de sistemas multifásicos e multicomponentes, como visto em Moreira et al. (2024). Os autores utilizam o algoritmo em MATLAB e destacam a utilização de modelos termodinâmicos clássicos para prever a viabilidade de processos reacionais e determinar a composição química esperada das espécies participantes no equilíbrio.

A literatura aponta a aplicação de diversos modelos termodinâmicos para calcular o equilíbrio de processos e reações químicas em sistemas complexos, utilizando a minimização da energia livre de Gibbs com dados termodinâmicos de bases de dados diversas. Além disso, a equação de estado de Peng-Robinson é utilizada para modelar gases em sistemas geotérmicos e de sequestro de CO₂ (Moreira et al., 2024). Ela se destaca por sua flexibilidade em sistemas homogêneos e heterogêneos, bem como por sua boa concordância com os valores experimentais em altas pressões (Peng e Robinson, 1976). Em Walsh et al. (2017), Gysi e Stefánsson (2011) e Daminianni (2020), são utilizados modelos como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong para gases e modelos de atividade como Davies, Debye-Huckel, Pitzer e HKF para soluções aquosas, além de modelos como Redlich-Kister e técnicas de somatório de óxidos para soluções sólidas não ideais (Tardy e Garrels, 1977).

Na modelagem e criação de códigos para estudo de casos voltados à otimização e ao aperfeiçoamento de processos químicos, diversos softwares, como MATLAB, Aspen Hysys e Reaktoro, são amplamente utilizados. Ferramentas computacionais como Reaktoro e FEniCS são fundamentais para a simulação precisa e a otimização dos processos, fornecendo uma plataforma robusta para testar cenários e desenvolver novas tecnologias de forma eficiente e segura (Walsh et al., 2017).

2.5.2 Reaktoro

O Reaktoro é um software de código aberto para a modelagem de sistemas quimicamente reativos, desenvolvido em C++ e com uma interface em Python. Ele utiliza métodos numéricos avançados para resolver problemas de equilíbrio químico e cinético em sistemas multifásicos, tornando-se especialmente adequado para aplicações complexas, como

a modelagem de transporte reativo. O Reaktoro emprega o método de Minimização da Energia de Gibbs (Gibbs Energy Minimization - GEM) para determinar as fases estáveis em equilíbrio e possui a capacidade de importar arquivos contendo dados para atualização e enriquecimento da base de dados (Leal, 2015).

O software Reaktoro é capaz de modelar soluções aquosas que não seguem o comportamento ideal, fazendo uso de uma variedade de modelos de coeficiente de atividade, que incluem Davies, Debye-Huckel, Pitzer e HKF (Damiani et al. 2020). No que se refere aos gases, o programa incorpora equações de estado cúbicas, como as equações de Peng-Robinson, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, bem como disponibiliza modelos específicos destinados a misturas particulares, como o descrito em Spycher (2003) para $H_2O - CO_2$ e Spycher (1988) para $H_2O - CO_2 - CH_4$.

Além disso, o software oferece suporte a diversos bancos de dados termodinâmicos, como o CEMDATA, voltado para componentes do cimento, o banco de dados PSI-Nagra, o SUPCRT98 e o banco de dados Phreeqc. O Reaktoro proporciona flexibilidade para modelar altas temperaturas e pressões, podendo alcançar até 1000 °C e 5000 bar (Damiani et al., 2020). No entanto, esses limites podem ser menores, dependendo do banco de dados utilizado nos testes.

3 METODOLOGIA

O código foi desenvolvido em Python utilizando o software Reaktoro, que permite realizar cálculos de equilíbrio para as reações químicas envolvidas no CCS, considerando as fases e componentes presentes. A classe *ChemicalSystem* foi empregada para adicionar os componentes e avaliar as fases presentes, possibilitando a formulação dos diferentes sistemas estudados. Essa abordagem foi implementada por meio de programação orientada a objetos, utilizando uma base de dados do Reaktoro (SUPCRT98) para selecionar os componentes e fases necessários.

As fases são definidas a partir dos componentes presentes em cada sistema avaliado neste trabalho. A fase aquosa (*LiquidPhase* ou *AqueousPhase*) é composta por água (H₂O) e íons dissociados, formados pelos elementos que integram o sistema — como no caso do sistema "CO₂ + H₂O", que inclui C, O e H. A fase mineral (*MineralPhase*) consiste em um ou mais minerais selecionados para estudo (Calcita, Magnesita, Anortita, Enstatita, Diopsídio e Forsterita), os quais estão presentes em determinadas rochas, além dos carbonatos que podem se formar nessa fase. Por fim, a fase gasosa (*GaseousPhase*) é composta exclusivamente por CO₂, que será mineralizado ao sair da fase aquosa dissolvida e se incorporar aos minerais.

Após definir os sistemas químicos e criar um objeto *ChemicalSystem*, é necessário criar um estado químico (*ChemicalState*). No *ChemicalState*, são especificadas as variáveis de processo do sistema, como temperatura, pressão e as quantidades das espécies presentes. No Reaktoro, é comum trabalhar com um único objeto *ChemicalSystem* e vários objetos *ChemicalState*, permitindo a definição das condições específicas para cada cenário. Além disso, foram desenvolvidas funções para criar diferentes *ChemicalStates*, aplicáveis tanto para água pura quanto para água saturada com CO₂. Essas funções permitem ajustar a quantidade de cada componente inicial, bem como definir faixas de pressão e temperatura.

Para a realização dos cálculos pelo software, foram adotados os seguintes valores para os componentes (Tabela 3.1) e parâmetros (Tabela 3.2) dos sistemas reacionais:

Tabela 3.1: Componentes dos *ChemicalState*

Componentes	Quantidade(mol)
Água	55,6
CO ₂ (g)	100,0
Minerais	10,0

Tabela 3.2: Parâmetros do sistema reacional

Parâmetros	
Temperatura	20 - 190 ° C
Pressão	1 bar, 10 bar e 100 bar

Em primeiro lugar, analisou-se a influência do CO₂ no pH da água pura para entender a relação do pH com a absorção do CO₂(g) em água. Esses valores de pH servirão de base para comparar o sistema “CO₂+H₂O” com o sistema “CO₂+H₂O+mineral”, permitindo avaliar como a presença de cada mineral afeta o pH e, conseqüentemente, a solubilidade do CO₂ e dos carbonatos insolúveis, como cálcio e magnésio, tanto em água pura quanto em água saturada com CO₂. Para isso, foi realizada uma análise de solubilidade dos minerais calcita e magnesita, considerando-se tanto a água pura, sem a presença de íons, quanto a água saturada com CO₂, a fim de avaliar a influência da matriz sobre cada mineral.

Após a análise de solubilidade dos carbonatos insolúveis, foram realizados novos testes para investigar como os minerais presentes nas crostas terrestres e oceânicas se mineralizam em uma matriz com água saturada de CO₂. Os parâmetros utilizados tanto na análise de solubilidade quanto na formação de carbonatos insolúveis são os mesmos. Nos testes, foram avaliadas (i) a influência do pH devido à solubilização dos minerais e (ii) a conversão dos minerais em carbonatos insolúveis.

Foram utilizados modelos termodinâmicos para as diferentes fases do sistema: aquosa, gasosa e mineral. Para soluções aquosas, o modelo de Pitzer e o modelo de Drummond (1981) foram empregados para descrever as interações entre íons em solução. Para a fase gasosa, a equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada devido à sua eficácia em modelar o comportamento de gases sob diferentes condições. Além disso, a transição de fase mineral foi modelada usando o modelo de Landau, conforme descrito por Holland e Powell (1998), permitindo uma análise detalhada das mudanças de fase em minerais sob condições variáveis de temperatura e pressão.

4 RESULTADOS

Com o intuito de entender os efeitos correspondentes a cada sistema químico e as suas propriedades, os testes foram divididos em 3 tipos de sistemas:

4.1 - Sistema 1 - Solubilidade do Dióxido de Carbono (CO_2) em Água (H_2O);

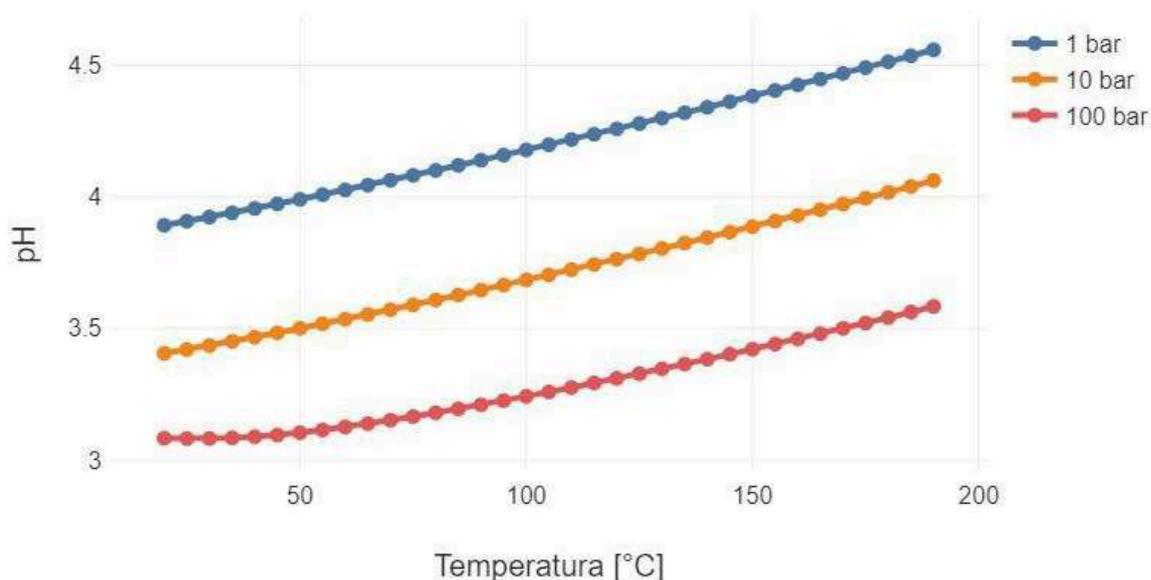
4.2 - Sistema 2 - Solubilidade da Calcita e Magnesita

4.3 - Sistema 3 - Formação de Carbonatos insolúveis a partir dos minerais a base de Ca e Mg.

4.1 Sistema 1: Solubilidade do CO_2 em H_2O

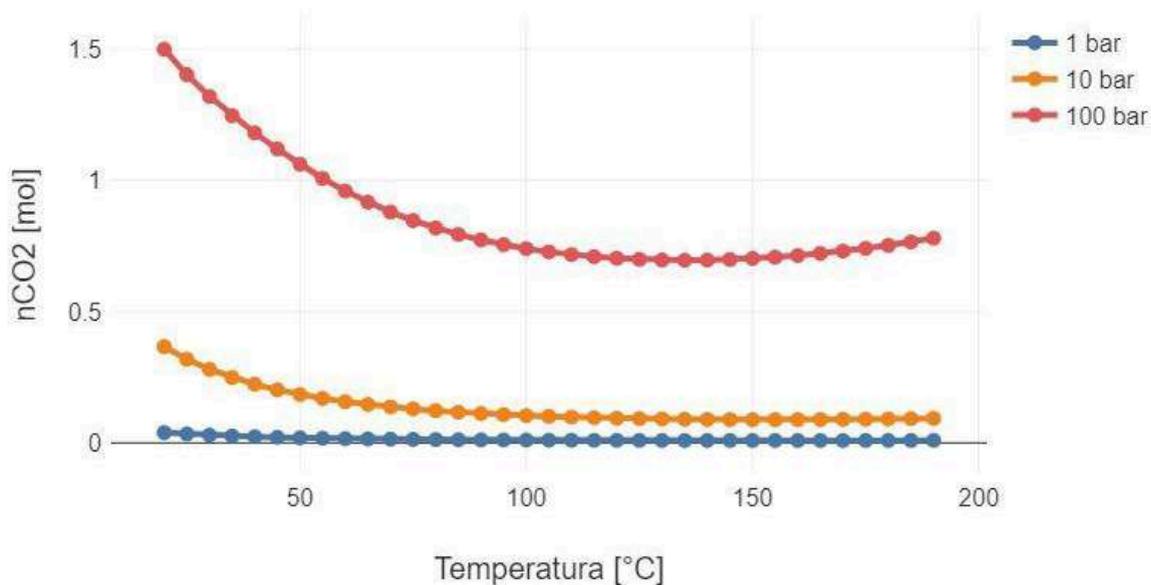
Para o sistema 1, foram realizados os testes de pH, conforme demonstrado na Figura 4.1. O CO_2 absorvido pela água faz com que o pH da água diminua, pois a essa reação libera íons H^+ (Equações 2.2 e 2.3), gerando uma solução ácida proporcional à quantidade de CO_2 dissolvido. O pH da solução também varia com o aumento da temperatura, uma vez que o aquecimento diminui a solubilidade do CO_2 , liberando moléculas de gás antes dissolvidas devido à agitação das moléculas. O resultado desse processo é, então, a elevação do pH. Além desse, um outro fator que influencia diretamente o pH é a pressão do sistema; quanto maior a pressão, aumenta o CO_2 solubilizado em água e, conseqüentemente, menor é o pH da solução.

Figura 4.1: pH da solução $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



Também foi verificado o comportamento do CO_2 dissolvido (Figura 4.2). Os resultados reforçam a análise de que a variação do pH é causada pela solubilização do CO_2 em água. Assim, o comportamento do CO_2 dissolvido acompanha o do pH: sua concentração aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura.

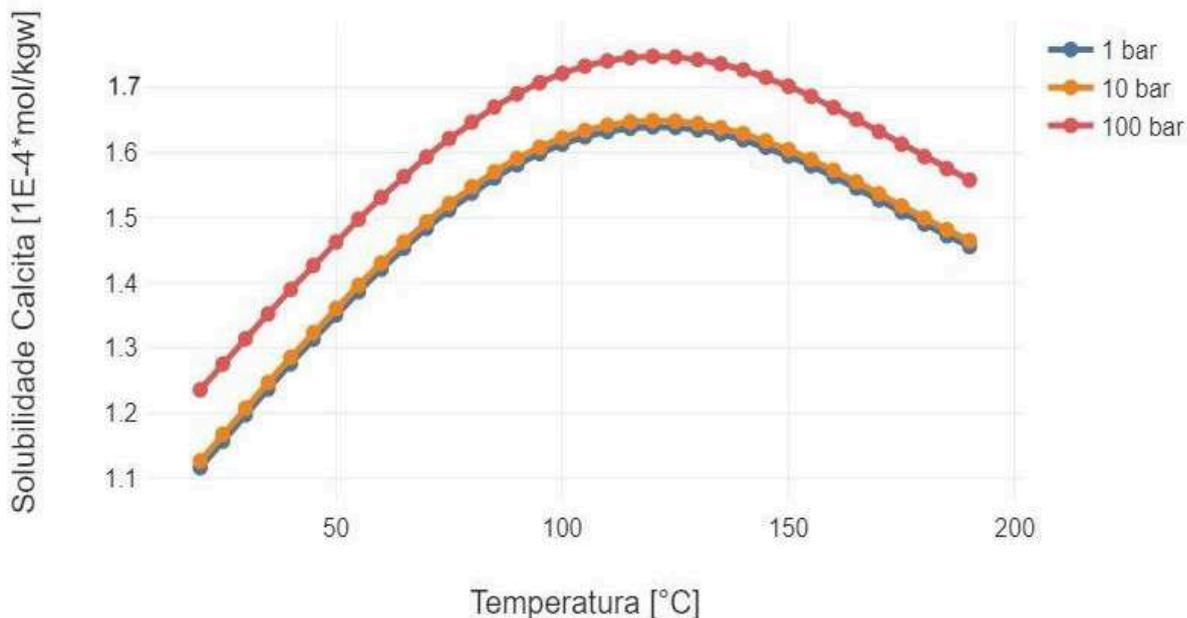
Figura 4.2: Solubilidade do CO_2 em água



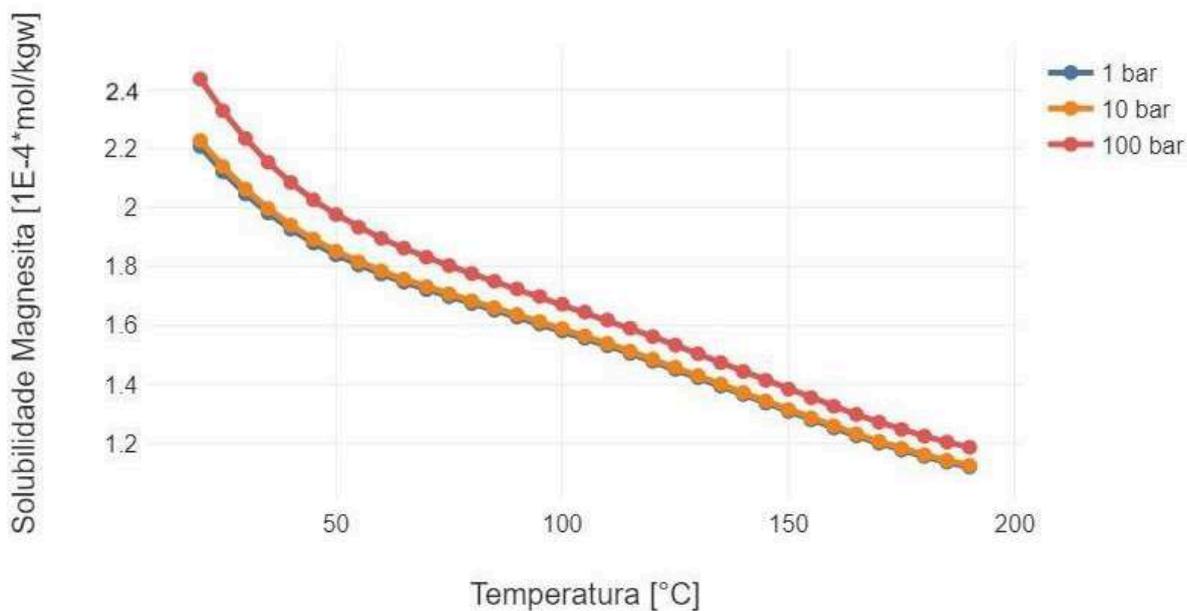
4.2 Sistema 2: Solubilidade da Calcita e Magnesita

No sistema 2, foi realizado o teste de solubilidade dos carbonatos de cálcio e magnésio. Observou-se que a solubilidade de ambos os compostos é muito baixa, o que evidencia a estabilidade desses carbonatos e sua capacidade de fixar CO_2 , se este for mineralizado.

A Figura 4.3 mostra a solubilidade da calcita em 1 kg de água, representada pelo eixo vertical. Pode-se observar que a solubilidade da calcita aumenta com a elevação da temperatura até alcançar um pico após o qual, a partir de 120°C , começa a diminuir. Esse comportamento é consistente em todas as pressões testadas.

Figura 4.3: Solubilidade da Calcita (CaCO_3) em água

Diferente da calcita, a solubilidade da magnesita em água (Figura 4.4) diminui continuamente com o aumento da temperatura. No entanto, os valores apresentados são quantitativamente baixos (da ordem de 10^{-4} mol) em comparação com a quantidade inicial de mineral inserida na reação (10 mol). Assim, os valores obtidos de solubilidade revelam uma semelhança na quantidade pouco significativa de carbonatos dissolvidos em solução saturada de CO_2 , tanto de cálcio quanto de magnésio.

Figura 4.4: Solubilidade da magnesita (MgCO_3) em água

As Figuras 4.5 e 4.6 a seguir ilustram os testes de solubilidade da calcita (Figura 4.5) e da magnesita (Figura 4.6) em água saturada com CO_2 , em função da temperatura para três diferentes pressões. Na Figura 4.5, observa-se que a solubilidade da calcita diminui com o aumento da temperatura em todas as pressões, sendo maior a 100 bar e menor a 1 bar. De maneira semelhante, a Figura 4.6, que apresenta a solubilidade da magnesita, revela um comportamento similar: a solubilidade também diminui com o aumento da temperatura e é maior em pressões mais elevadas, com a solubilidade máxima a 100 bar e mínima a 1 bar.

Figura 4.5: Solubilidade da Calcita em água saturada com CO_2

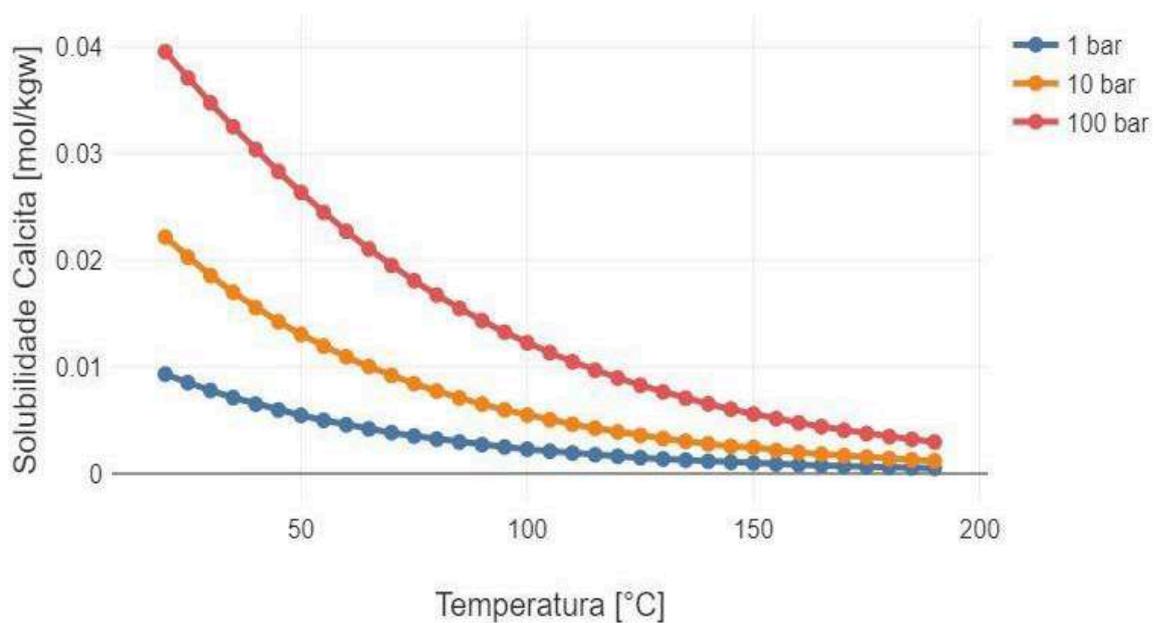
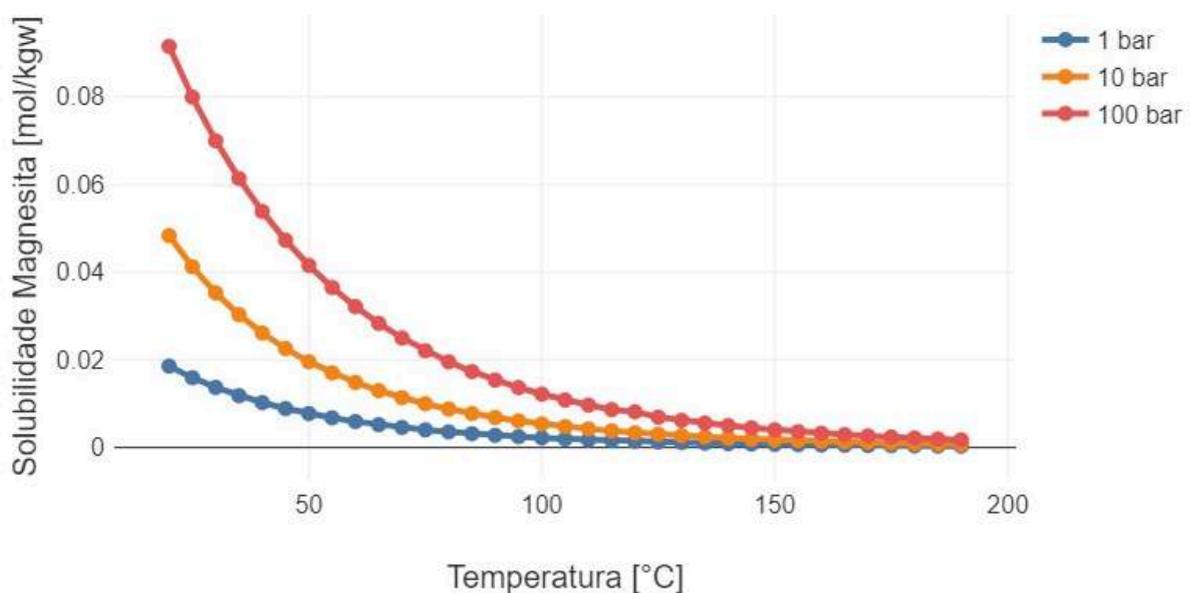


Figura 4.6: Solubilidade da magnesita em água saturada com CO_2



A magnesita apresenta uma solubilidade inicial maior do que a calcita em todas as pressões. A solubilidade de ambas é mais sensível à pressão, aumentando significativamente de 1 bar para 100 bar, especialmente em temperaturas mais baixas. Em temperaturas acima de 150°C, a diferença de solubilidade entre as pressões tende a diminuir para ambas as substâncias. Esses resultados estão de acordo com a literatura, que indica que a solubilidade da calcita (Plummer, 1982) e da magnesita (Pokrovsky, 1999) em água saturada com CO₂ diminui com o aumento da temperatura e aumenta com a pressão, confirmando as tendências gerais observadas nos gráficos.

4.3 Sistema 3: Formação de Carbonatos insolúveis a partir dos minerais à base de Cálcio e Magnésio

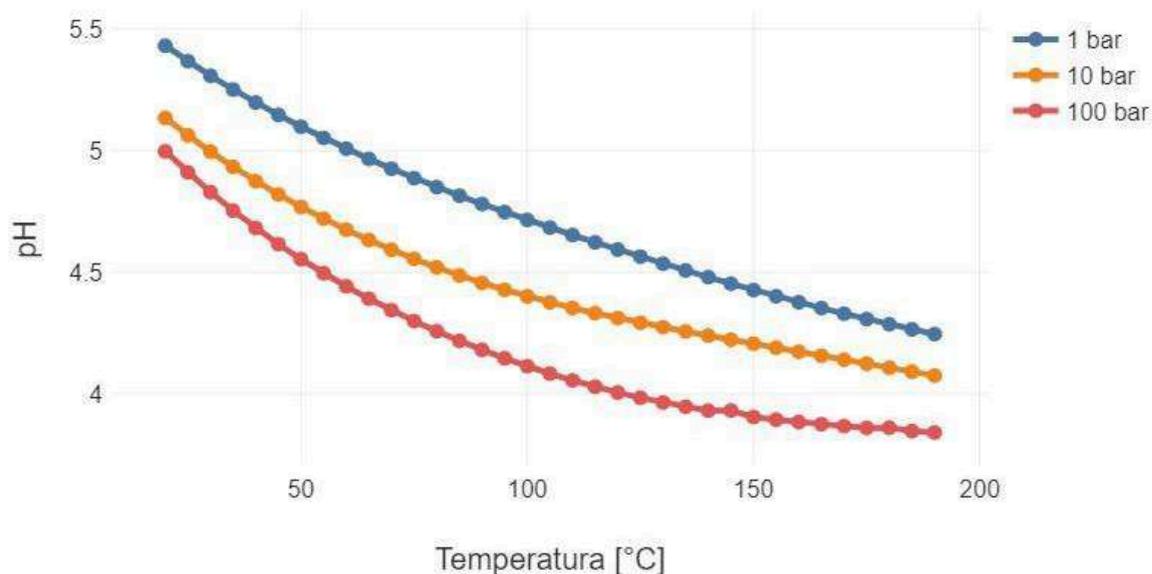
No sistema 3, a reatividade de cada mineral será avaliada e comparada com o que já foi observado na literatura. De acordo com a ordem de reatividade, a olivina e o vidro basáltico são os mais reativos, seguidos por clinopiroxênio, ortopiroxênio, plagioclásio, K-feldspato, magnetita, apatita e quartzo (Kwon et al., 2011).

Os sistemas testados com os minerais seguiram os mesmos parâmetros do sistema 2, com a diferença de que, em vez de minerais carbonáticos, foram utilizados minerais que serão mineralizados com CO₂. Para padronizar o experimento, a quantidade inicial de cada mineral no sistema foi fixada em 10 mol.

4.3.1 Mineral 1: Anortita:CaAl₂Si₂O₈ - Aluminossilicato de cálcio

A Figura 4.7 ilustra o efeito do pH da solução após a dissolução da anortita sólida. Observa-se que, conforme demonstrado anteriormente pela solubilização do CO₂, o pH da solução diminui com o aumento da temperatura em todas as pressões, tornando-se mais ácido em pressões mais elevadas. Esse comportamento ocorre devido à liberação de íons H⁺ na água após a formação dos carbonatos, uma vez que a fase aquosa continua a absorver o CO₂ presente na fase gasosa até atingir sua saturação (Equações 2.2 e 2.3). Portanto, o pH diminui tanto com o aumento da temperatura quanto com o aumento da pressão.

Figura 4.7: pH da solução do sistema 4.3.1



A Figura 4.8 ilustra a dissolução da anortita em água saturada de CO_2 para as diferentes temperaturas e pressões. O eixo vertical indica a quantidade de anortita que permaneceu em estado sólido após os cálculos de equilíbrio. Os dados indicam que a quantidade de anortita sólida, a qual não reage, aumenta com o aumento da temperatura, e, posteriormente, mantém-se inalterada durante a maior parte do intervalo estudado. À medida que a anortita é consumida, ocorre também a formação de calcita, como mostrado na Figura 4.9. Essa formação de calcita resulta da reação entre o CO_2 e a água saturada, sendo diretamente proporcional ao consumo de anortita. Sendo assim, a formação de calcita tende a aumentar em pressões maiores e temperaturas menores. Além disso, para a anortita, a maior acidez correlaciona-se com uma maior dissolução do mineral, o que é evidenciado pelo aumento na quantidade de anortita consumida em pressões maiores.

Figura 4.8: Dissolução da anortita em contato com água saturada de CO₂

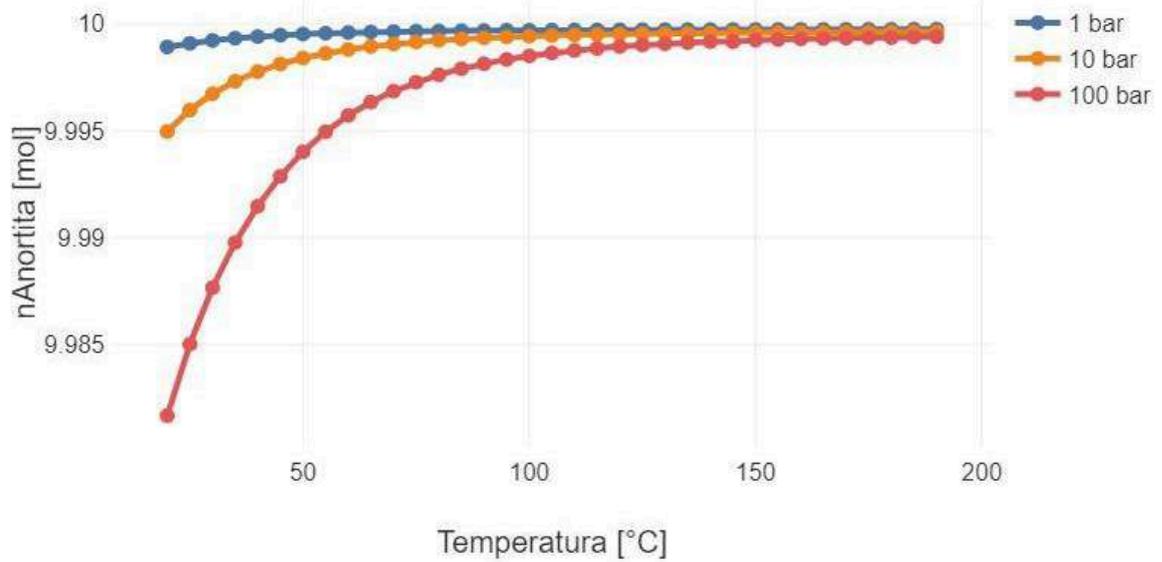
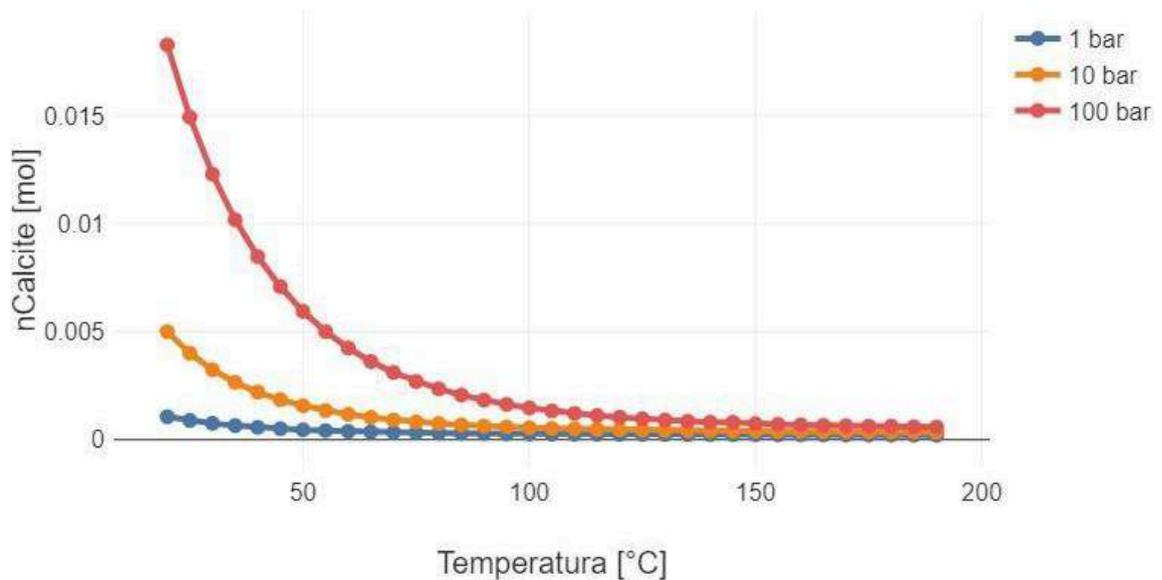


Figura 4.9: Calcita formada a partir da dissolução da anortita



Dessa forma, condições de alta temperatura e baixa pressão não apenas reduzem o pH da solução, mas também diminuem o consumo de anortita na reação de equilíbrio, apesar de essa dissolução ser quantitativamente pequena, conforme indicado pelos gráficos acima. A anortita, devido à sua composição, libera íons de alumínio na solução, que precisam ser tratados antes do descarte, pois seu despejo no ambiente pode prejudicar o ecossistema local.

4.3.2 Mineral 2: Enstatita ($Mg_2Si_2O_6$) - Silicato de Magnésio

As Figuras 4.10 e 4.11 ilustram, respectivamente, a quantidade de enstatita que permaneceu em estado sólido após não reagir na solução ácida e a formação de magnesita ($MgCO_3$) a partir da enstatita ($Mg_2Si_2O_6$). As condições de temperatura e pressão são idênticas às utilizadas nos testes anteriores. Observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de enstatita consumida diminui, pois temperaturas mais elevadas favorecem a permanência do mineral como enstatita.

Devido à presença de dois átomos de magnésio na molécula de enstatita, espera-se que a quantidade de magnesita gerada seja o dobro da quantidade de enstatita consumida. Ou seja, se 10 mol de enstatita forem consumidos, até 20 mol de carbonato de magnésio podem ser formados. Na Figura 4.11, observa-se que, à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de magnesita formada diminui em todas as pressões, com a redução sendo mais gradual em pressões maiores. Isso indica que a formação de magnesita a partir da enstatita é mais favorecida em condições de baixa temperatura e alta pressão, com as pressões mais elevadas promovendo maior conversão de enstatita e, conseqüentemente, maior formação de magnesita.

Quando comparada à formação de carbonato a partir da anortita (Figura 4.9), observa-se que, com a mesma quantidade inicial de mineral, a enstatita resulta em uma maior formação de carbonato. Isso indica que a enstatita é mais reativa para a carbonatação do que a anortita.

Figura 4.10: Dissolução da Enstatita em contato com água saturada

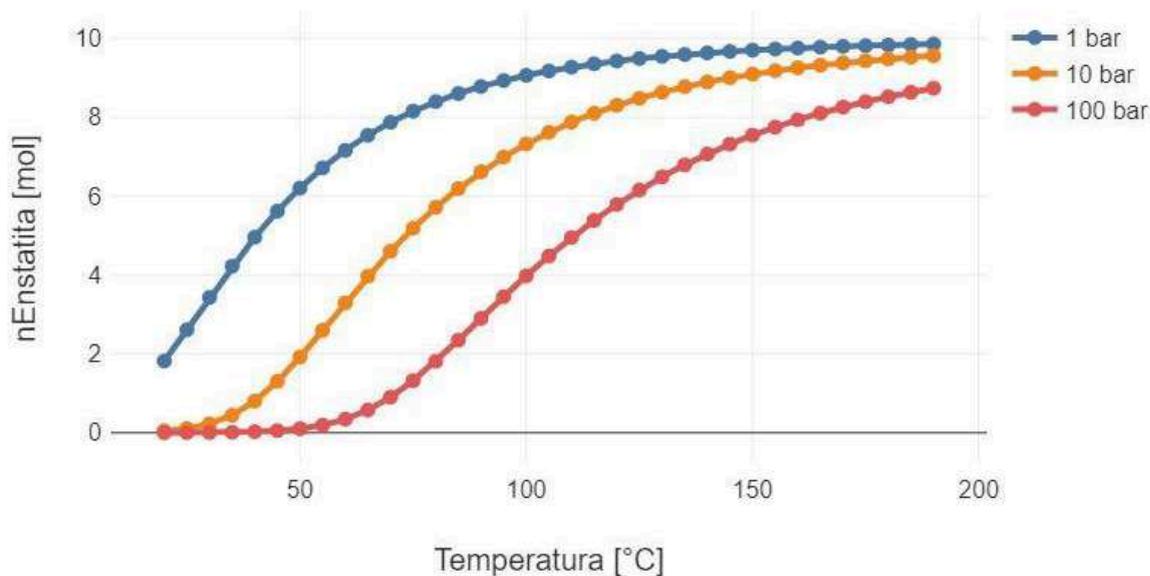
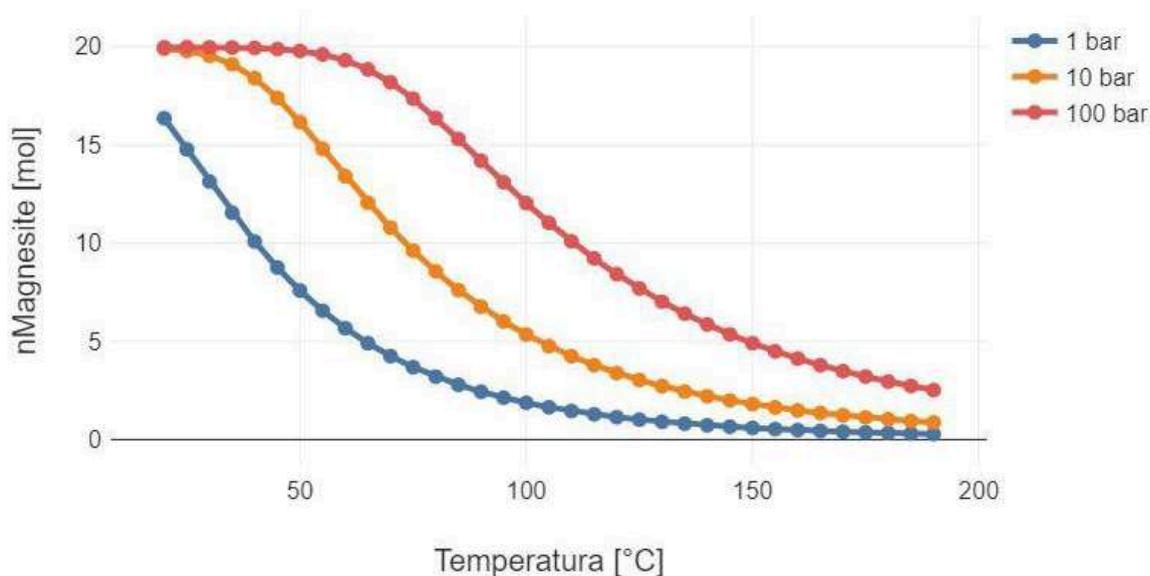


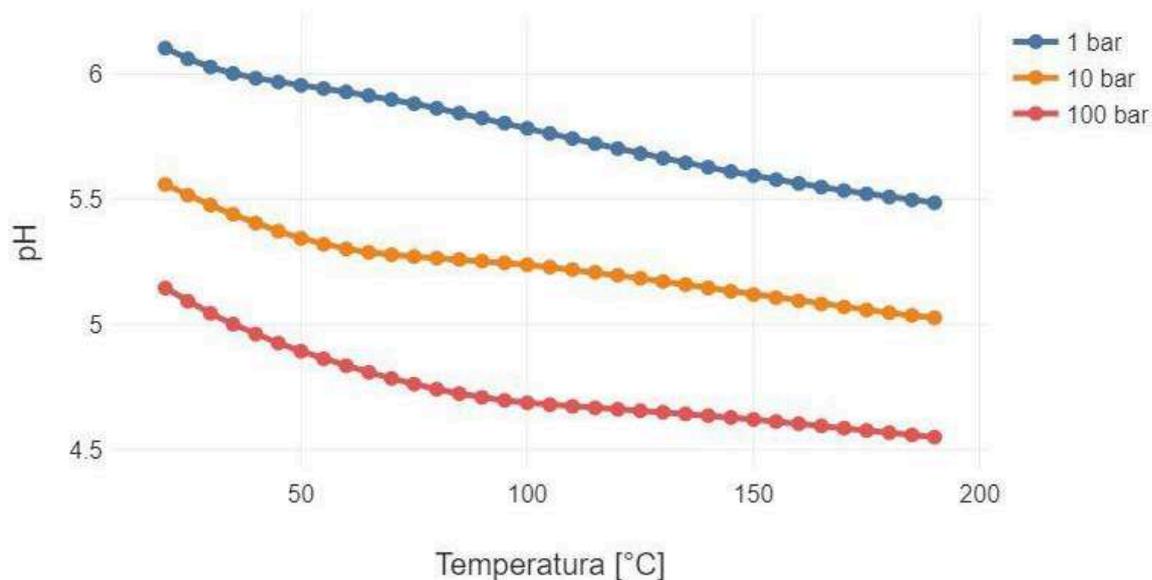
Figura 4.11: Magnesita formada a partir da dissolução da enstatita



A Figura 4.12 apresenta a variação do pH da solução no sistema testado com a Enstatita, evidenciando uma diminuição do pH com o aumento da temperatura em todas as pressões, o que indica que a solução se torna mais ácida em temperaturas mais elevadas. A 1 bar, o pH é de aproximadamente 6 a 25°C, caindo para 5,5 a 190°C. Em 10 bar, o pH passa de cerca de 5,5 a 25°C para aproximadamente 5 a 190°C. Já em 100 bar, o pH varia de cerca de 5,1 a 25°C para 4,6 a 190°C. Esses resultados demonstram que o delta de pH entre as diferentes pressões é relativamente pequeno. Conforme observado anteriormente, esse

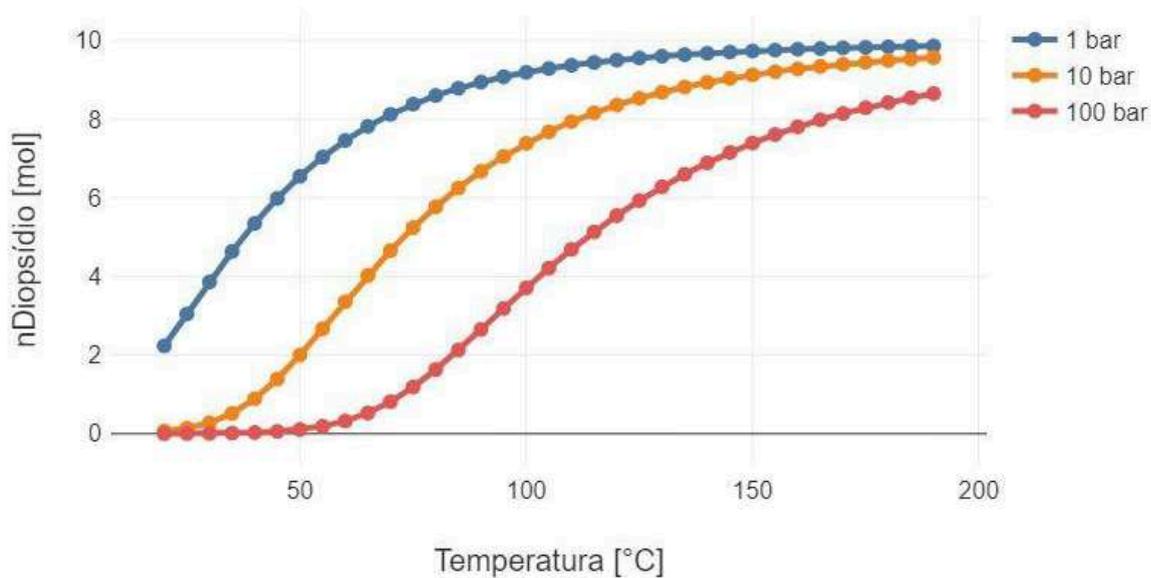
comportamento resulta da absorção de CO_2 pela fase líquida e da dissociação do CO_2 na água (Equação 2.2).

Figura 4.12: pH da solução do sistema 4.3.2



4.3.3 Mineral 3: Diopsídio: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - Silicato de Cálcio e Magnésio

A Figura 4.13 apresenta a dissolução do diopsídio em água saturada com CO_2 em diferentes temperaturas e pressões. Ao analisar o gráfico, observa-se que o diopsídio é completamente consumido em baixas temperaturas e alta pressão (100 bar), pois, nessas condições, a concentração do mineral no sistema em equilíbrio é praticamente zero entre 0°C e 50°C . Além disso, à medida que a temperatura aumenta, o consumo do mineral diminui. Esse comportamento, esperado, é similar ao observado na enstatita (Figura 4.10), já que ambos pertencem ao mesmo grupo de minerais, os piroxênios. O diopsídio resulta na formação de três minerais diferentes: calcita, magnesita e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Figura 4.13: Dissolução do Diopsídio em contato com água saturada de CO₂

Nas Figuras 4.14 e 4.15, observam-se os resultados dos testes realizados em diferentes pressões e temperaturas para a formação de magnesita e calcita, respectivamente. A formação de magnesita, por exemplo, inicialmente aumenta com a temperatura, atingindo um pico antes de diminuir (Figura 4.14). Esse padrão é evidente nas pressões de 10 e 100 bar, sendo mais acentuado a 100 bar. A pressão mais elevada favorece a formação de magnesita em temperaturas mais baixas, com a maior quantidade de carbonato sendo formada entre 70 e 80°C. A calcita (Figura 4.15) apresenta um padrão de formação semelhante ao da magnesita, devido à proporção 1:1 entre Mg e Ca, resultando em quantidades muito próximas de magnesita e calcita formadas.

Figura 4.14: Magnesita formada a partir do Diopsídio

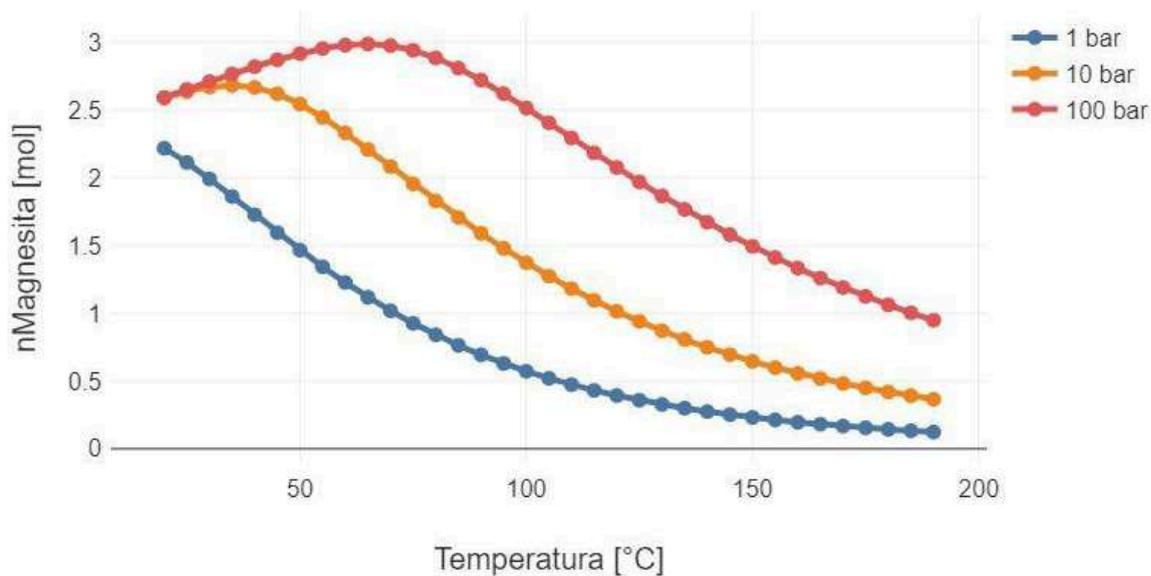
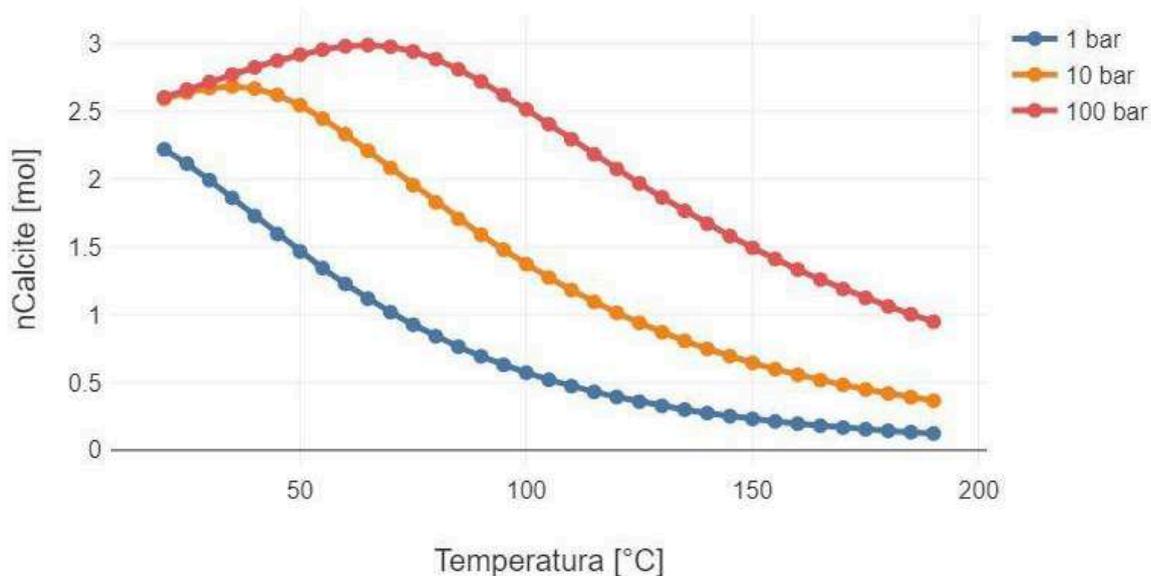
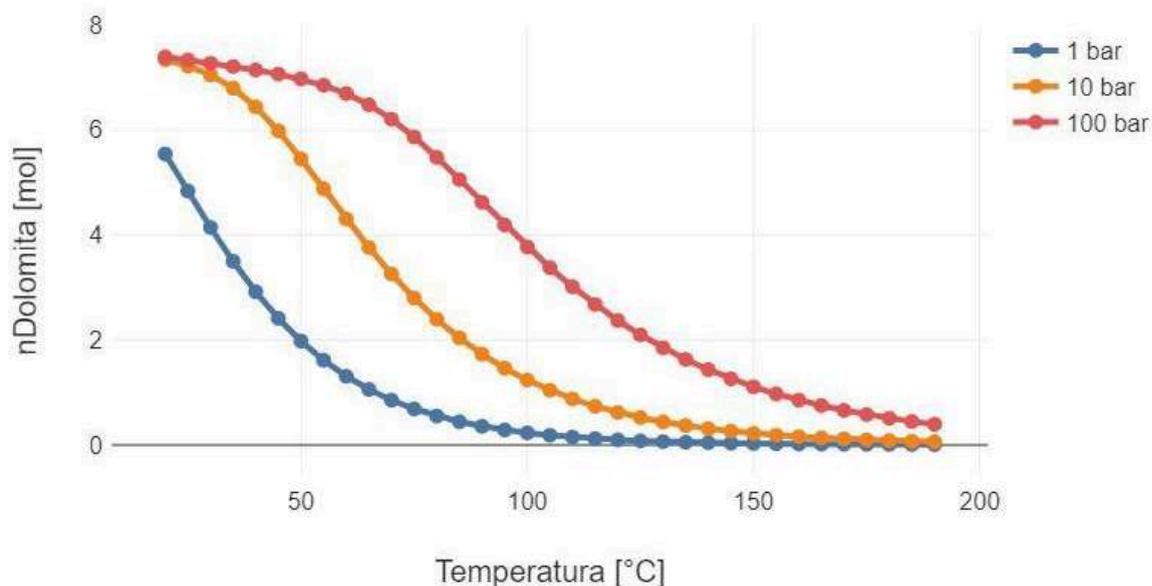


Figura 4.15: Calcita formada a partir do Diopsídio



De maneira semelhante, a formação de dolomita (Figura 4.16) aumenta com a diminuição da temperatura e o aumento da pressão. Sob pressões elevadas, a dolomita se forma em quantidades mais significativas, embora, em temperaturas mais altas (acima de 100°C), sua formação seja menor, atingindo valores próximos às quantidades de calcita e magnesita formadas nas mesmas condições. A Figura 4.16 ilustra a formação de dolomita a partir do diopsídio em diferentes temperaturas e pressões.

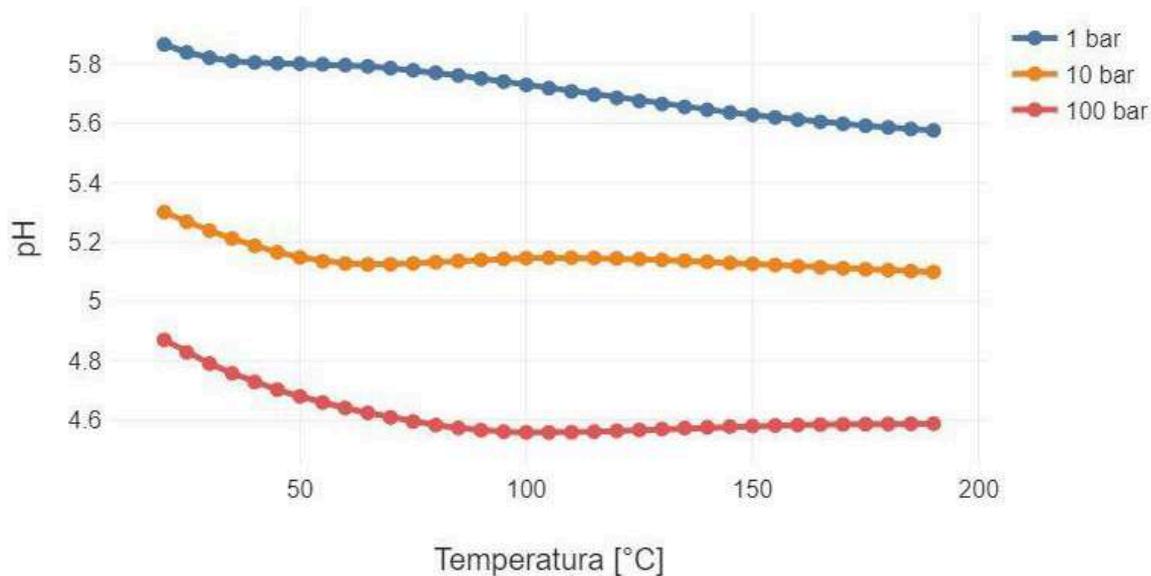
Figura 4.16: Dolomita formada a partir do Diopsídio



Comparando os três minerais formados, a calcita e a magnesita revelam um padrão em que a formação aumenta com a temperatura até um certo ponto e depois diminui, com os picos de formação variando entre 50°C e 100°C. Já a dolomita tem sua formação favorecida em temperaturas mais baixas e possui uma queda acentuada na faixa de pico dos outros dois carbonatos nas pressões de 10 e 100 bar. A pressão alta (100 bar) sempre favorece a formação de maiores quantidades de cada mineral. No entanto, a quantidade de dolomita formada é significativamente maior do que a de magnesita e calcita, especialmente sob altas pressões. Esse padrão sugere que as condições de formação favorecem mais a dolomita do que os outros minerais, isso porque a calcita reage com o magnésio dos minerais (diopsídio e magnesita) para a uma formação maior de dolomita, através da dolomitização (Brey, 1983; Mckenzie, 2009).

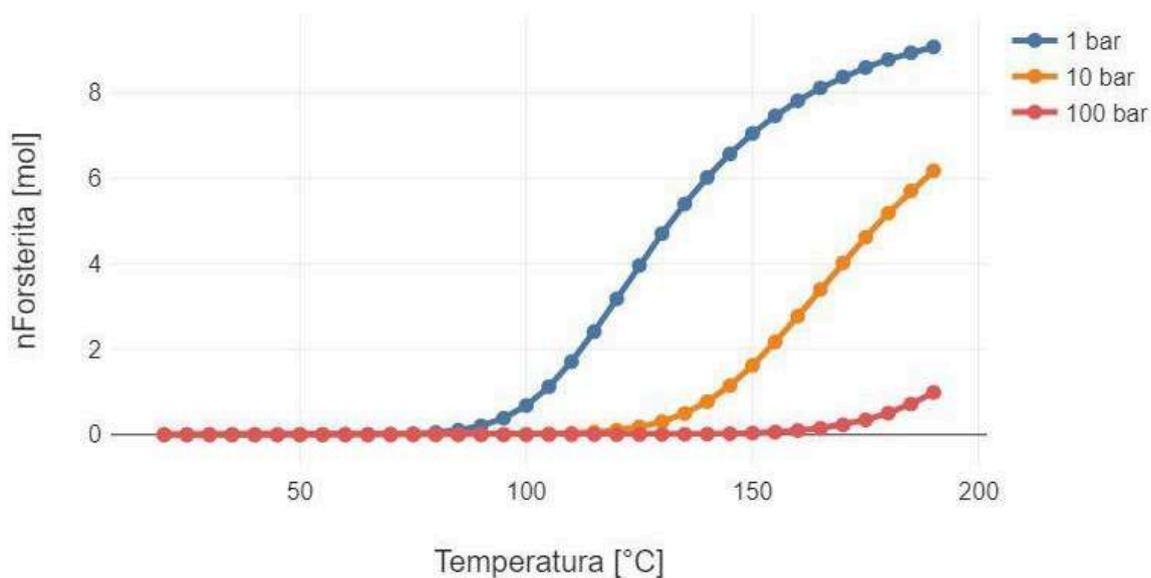
Por fim, a Figura 4.17 apresenta o resultado do pH da solução aquosa, obtido a partir dos cálculos de equilíbrio químico. A análise do pH do sistema revelou um comportamento similar ao observado nos outros dois minerais estudados, Anortita e Enstatita, em que o pH diminui com o aumento da temperatura e em condições de menor pressão.

Figura 4.17: pH da solução do sistema 4.3.3



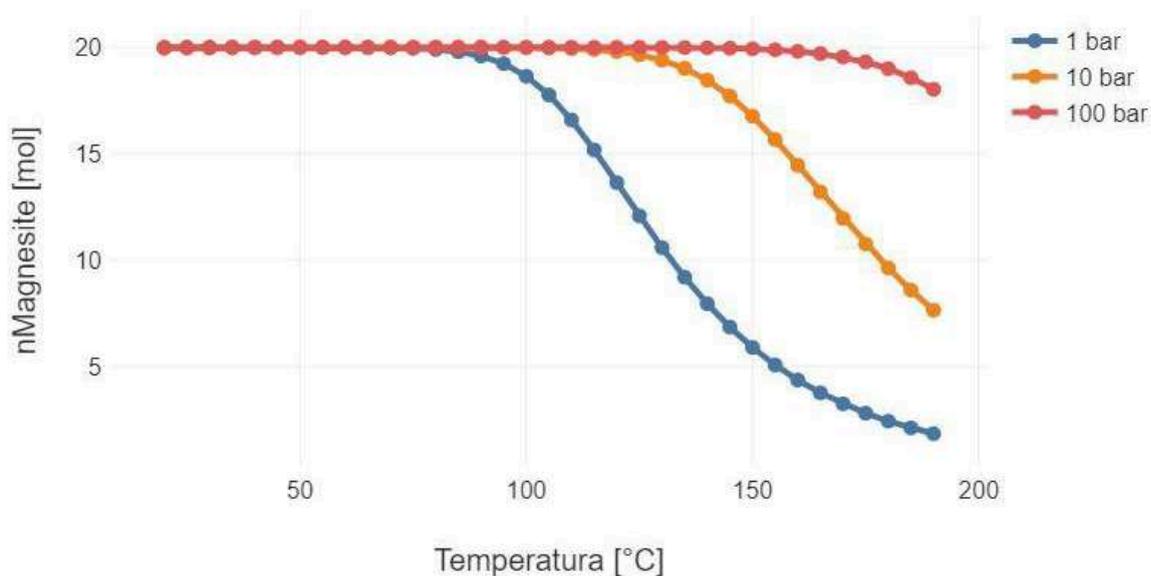
4.3.4 Mineral 4: Forsterita: Mg_2SiO_4 - Silicato de magnésio

Inicialmente, no sistema, foram adicionados 10 mol de forsterita, conforme feito nos outros casos. A Figura 4.18 apresenta a quantidade de forsterita que não reagiu com a água saturada em diferentes pressões e temperaturas. Após os cálculos de equilíbrio, foram obtidos os seguintes resultados: (i) a quantidade de forsterita restante (não reagida) aumenta com o aumento da temperatura (Figura 4.18); e (ii) maiores pressões são favoráveis para o consumo de forsterita neste sistema. A 100 bar, quase não há forsterita até temperaturas muito altas (acima de 175°C), o que significa que nessa pressão o mineral é totalmente consumido para a formação de magnesita. Conforme Know et al. (2011), temperaturas abaixo de 200°C favorecem a utilização da olivina para a CCS devido ao delta G favorável (Know et al., 2011).

Figura 4.18: Dissolução da Forsterita em contato com a água saturada de CO_2 

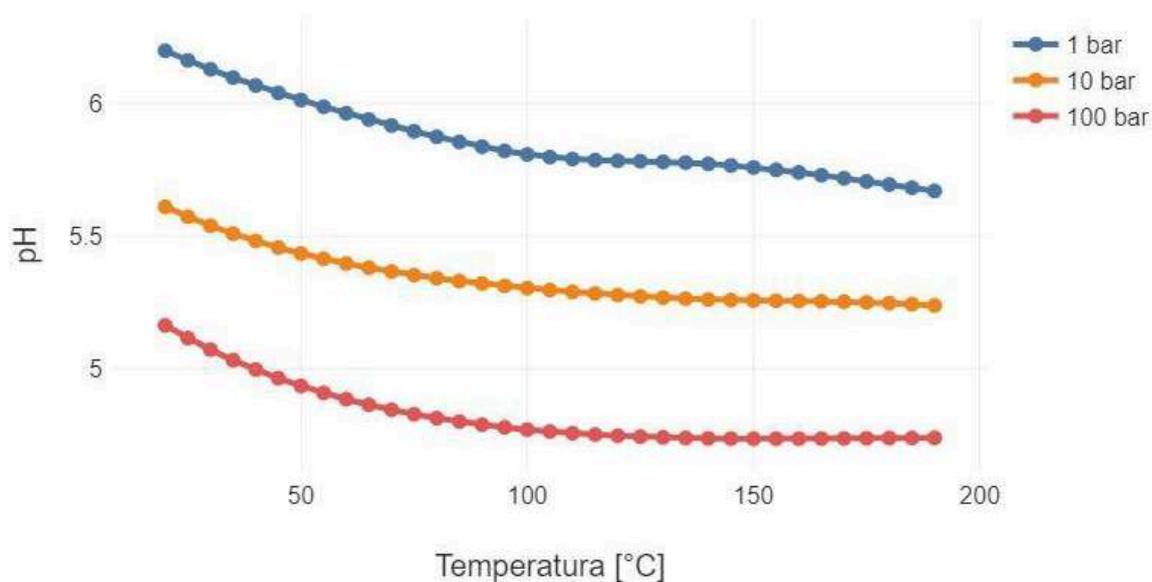
A formação de magnesita a partir da forsterita, representada na Figura 4.19, diminui com o aumento da temperatura em todas as pressões, com o efeito sendo mais acentuado em pressões mais baixas. A quantidade de magnesita formada é o dobro da quantidade inicial de forsterita (20 mol de magnesita a partir de 10 mol de forsterita) devido à presença de dois átomos de magnésio, como também foi observado na enstatita. Assim, com base nos gráficos apresentados, pode-se afirmar que a forsterita é mais reativa do que a enstatita.

Figura 4.19: Magnesita formada a partir da forsterita



Por fim, a Figura 4.20, que representa o pH da solução, revela que o pH diminui com o aumento da temperatura em todas as pressões analisadas, indicando uma maior acidez à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento está de acordo com o observado antes para os outros minerais, Anortita, Enstatita e Diopsídio. Além disso, para a pressão de 100 bar, o pH é inferior ao observado em 1 bar, já que pressões mais elevadas resultam em maiores quantidades de CO_2 solubilizado (Equações 2.2 e 2.3). Considerando-se as condições de pH, espera-se que carbonatos de Mg-Fe predominem em pH baixo; carbonatos de Mg-Fe-Ca, em pH intermediário; e carbonatos de Ca, em pH alto (Gislason et al., 2014). Portanto, o pH desempenha um papel crucial, pois também influencia diretamente o produto da reação (Gysi, 2017).

Figura 4.20: pH da solução do sistema 4.3.4



Assim, a ordem de reatividade dos minerais estudados, do mais reativo ao menos reativo, é: Forsterita > Diopsídio e Enstatita > Anortita. Essa ordem se deve à menor estabilidade das olivinas e piroxênios em temperaturas mais baixas, os quais sofrem reestruturação na superfície. Essa reestruturação torna esses minerais mais reativos, facilitando a remoção dos cátions de interesse dos sítios cristalográficos (Banfield, 1991).

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostram a eficácia e as variáveis envolvidas no processo de mineralização de CO₂ utilizando diferentes sistemas químicos. O estudo foi dividido em três sistemas principais para entender os efeitos e propriedades de cada um: dióxido de carbono e água (Sistema 1), solubilidade de calcita e magnesita (Sistema 2), e formação de carbonatos insolúveis a partir de minerais à base de cálcio e magnésio (Sistema 3).

No Sistema 1, observou-se que o pH da solução de CO₂ e H₂O diminui com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura, devido à solubilização do CO₂ na água. No Sistema 2, a solubilidade de carbonatos de cálcio (calcita) e magnésio (magnesita) aumenta com a pressão e a temperatura, embora quantitativamente seja baixa, demonstrando a estabilidade desses carbonatos como formas de armazenamento de CO₂. No Sistema 3, envolvendo a formação de carbonatos insolúveis a partir de diferentes minerais, a forsterita mostrou-se a mais reativa, seguida por diopsídio e enstatita, e, por último, a anortita, com a formação de carbonatos como calcita, magnesita e dolomita sendo favorecida em condições de alta pressão e baixa temperatura.

Esses resultados confirmam as tendências esperadas e os dados da literatura, validando o uso desses minerais na captura e armazenamento de CO₂ (CCS). A ordem de reatividade dos minerais analisados e a influência das condições de pressão e temperatura fornecem uma base sólida para futuras aplicações e estudos na área de mitigação de carbono.

Para estudos futuros, planeja-se realizar análises cinéticas dos sistemas apresentados neste trabalho, visando também avaliar a viabilidade econômica desses processos, já que o tempo de reação pode ser decisivo para a implementação de projetos de armazenamento de carbono. Além disso, o tipo de sistema heterogêneo (mineral + solução saturada de CO₂) pode prolongar o tempo de reação, tornando o sistema inviável. É também fundamental realizar experimentos para validar os valores obtidos com dados experimentais reais. Adicionalmente, testes utilizando águas salinas e de chuva serão realizados para calcular a absorção de CO₂, especialmente em condições de pressão e temperatura mais elevadas, simulando as condições dos reservatórios na crosta oceânica e no manto (mineralização in situ).

6 REFERÊNCIAS

BANFIELD, Jillian F.; JONES, Blair F.; VEBLEN, David R. **An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon: I. Weathering reactions in the volcanics.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 10, p. 2781-2793, 1991.

BRANTLEY, S. L. et al. **Chemical weathering rates of pyroxenes and amphiboles.** *Reviews in mineralogy*, v. 31, p. 119-172, 1995.

BREY, G_ et al. **Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle.** *Earth and Planetary Science Letters*, v. 62, n. 1, p. 63-74, 1983.

CAMERON, Maryellen; PAPIKE, J. J. **Structural and chemical variations in pyroxenes.** *American Mineralogist*, v. 66, n. 1-2, p. 1-50, 1981.

CHERNIAK, D. J. Cation diffusion in feldspars. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 72, n. 1, p. 691-733, 2010.

DAMIANI, Leonardo Hax et al. **A framework for reactive transport modeling using FEniCS-Reaktoro: governing equations and benchmarking results.** *Computational Geosciences*, v. 24, p. 1071-1085, 2020.

DE OLIVEIRA MENEZES, Sebastião. **Rochas: manual fácil de estudo e classificação.** Oficina de Textos, 2013.

DRUMMOND JR, SEGAL EDWARD. **Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation.** The Pennsylvania State University, 1981.

FANKHAUSER, Sam et al. The meaning of net zero and how to get it right. **Nature Climate Change**, v. 12, n. 1, p. 15-21, 2022.

GISLASON, Sigurdur R. et al. **Rapid solubility and mineral storage of CO₂ in basalt.** *Energy Procedia*, v. 63, p. 4561-4574, 2014.

GYSI, A. P.; STEFÁNSSON, A. **CO₂-water-basalt interaction. Low temperature experiments and implications for CO₂ sequestration into basalts.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, n. 17, p. 4728-4751, 2011.

GYSI, A. P. **Numerical simulations of CO₂ sequestration in basaltic rock formations: challenges for optimizing mineral-fluid reactions.** *Pure and Applied Chemistry*, v. 89, n. 5, p. 581-596, 2017.

HAWTHORNE, Frank C.; OBERTI, Roberta. **Classification of the amphiboles.** *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 67, n. 1, p. 55-88, 2007.

HEGDE, Chinmay; VOIGT, Andreas; SUNDMACHER, Kai. **Towards pH Swing-based CO₂ Mineralization by Calcium Carbonate Precipitation: Modeling and Experimental Analysis.** In: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier, 2024. p. 1519-1524.

HOLLAND, T. J. B.; POWELL, R. T. J. B. **An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest.** *Journal of metamorphic Geology*, v. 16, n. 3, p. 309-343, 1998.

IEA, 2017. *World Energy Outlook 2017*, OECD Publishing, Paris/IEA, Paris.

JOHNSON, James W.; OELKERS, Eric H.; HELGESON, Harold C. **SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C.** *Computers & Geosciences*, v. 18, n. 7, p. 899-947, 1992.

KANTOLA, Ilsa B. et al. **Potential of global croplands and bioenergy crops for climate change mitigation through deployment for enhanced weathering.** *Biology letters*, v. 13, n. 4, p. 20160714, 2017.

KELEMEN, Peter et al. **An overview of the status and challenges of CO₂ storage in minerals and geological formations.** *Frontiers in Climate*, v. 1, p. 482595, 2019.

KELEKTSOGLOU, Kyriaki. **Carbon capture and storage: A review of mineral storage of CO₂ in Greece.** *Sustainability*, v. 10, n. 12, p. 4400, 2018.

KLEIN, Cornelis; HURLBUT, Cornelius Searle; DANA, James Dwight. **Manual of mineralogy.** 1993.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual de ciência dos minerais.** Bookman Editora, 2009.

KWON, S. et al. **Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 23, n. 8, p. 1233-1239, 2011.

LEAL, A. M. M. Reaktor: **An open-source unified framework for modeling chemically reactive systems.** 2015.

MIN, Y.; JUN, Y.-S. **Anorthite dissolution under conditions relevant to subsurface CO₂ injection: effects of Na⁺, Ca²⁺, and Al³⁺.** *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 20, p. 11377-11385, 2016.

MOREIRA, Pedro Henrique de Lima Ripper; DE SIQUEIRA, Rogério Navarro Correia; VILANI, Cecília. **A simple chemical equilibrium algorithm applied for single and multiple reaction systems.** *Computer Applications in Engineering Education*, v. 32, n. 3, p. e22728, 2024.

OELKERS, Eric H.; GISLASON, Sigurdur R.; MATTER, Juerg. **Mineral carbonation of CO₂.** *Elements*, v. 4, n. 5, p. 333-337, 2008.

ORITA, Gustavo Kenji Lacerda et al. CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO₂: UMA REVISÃO DAS TECNOLOGIAS EXISTENTES, CARBONATAÇÃO IN SITU DE BASALTOS E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA FORMAÇÃO SERRA GERAL COMO RESERVATÓRIO DE CO₂: Carbon capture and storage: a review about current technologies, in situ carbonatation of basalts, and the evaluation of the Serra Geral Group as a potential CO₂ reservoir. **Geosciences= Geociências**, v. 41, n. 3, p. 779-795, 2022.

PENG, Ding-Yu; ROBINSON, Donald B. A new two-constant equation of state. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n. 1, p. 59-64, 1976.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. **The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, n. 6, p. 1011-1040, 1982.

PREWITT, Charles T. (Ed.). **Pyroxenes**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J.; THOMAS, F. **Processes at the magnesium-bearing carbonates solution interface. II. Kinetics and mechanism of magnesite dissolution.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 63, n. 6, p. 881-897, 1999.

RAZA, Arshad et al. **A screening criterion for selection of suitable CO₂ storage sites.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 28, p. 317-327, 2016.

RAZA, Arshad et al. **Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges.** *Earth-Science Reviews*, v. 229, p. 104036, 2022.

RIBBE, Paul H. (Ed.). **Feldspar mineralogy**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2018.

SANNA, A. et al. **A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂.** *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 23, p. 8049-8080, 2014.

SCHUMACHER, John C. Metamorphic amphiboles: composition and coexistence. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 67, n. 1, p. 359-416, 2007.

SILVA-JUNIOR, Gerson Francisco da. **Equilíbrio químico e de fases da especiação do CO₂ na presença de íons cálcio e outros contaminantes.** 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

SMITH, Katherine L.; MILNES, Anthony R.; EGGLETON, Richard A. **Weathering of basalt: formation of iddingsite**. *Clays and Clay Minerals*, v. 35, n. 6, p. 418-428, 1987.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, Sandra Ó. et al. **Carbon dioxide storage through mineral carbonation**. *Nature Reviews Earth & Environment*, v. 1, n. 2, p. 90-102, 2020.

SPYCHER, Nicolas; PRUESS, Karsten; ENNIS-KING, Jonathan. **CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 C and up to 600 bar**. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 67, n. 16, p. 3015-3031, 2003.

SPYCHER, Nicolas F.; REED, Mark H. **Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 52, n. 3, p. 739-749, 1988.

SUN, Lintao et al. **Review on multiscale CO₂ mineralization and geological storage: mechanisms, characterization, modeling, applications and perspectives**. *Energy & Fuels*, v. 37, n. 19, p. 14512-14537, 2023.

TAMURA, Makoto. **Climate Change Risk and Adaptation**. In: **Interlocal Adaptations to Climate Change in East and Southeast Asia: Sharing Lessons of Agriculture, Disaster Risk Reduction, and Resource Management**. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 1-16.

TARDY, Yves; GARRELS, Robert M. **Prediction of Gibbs energies of formation of compounds from the elements—II. Monovalent and divalent metal silicates**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 41, n. 1, p. 87-92, 1977.

WALSH, Stuart DC et al. **Calculating thermophysical fluid properties during geothermal energy production with NESS and Reaktoro**. *Geothermics*, v. 70, p. 146-154, 2017.

YADAV, Shashikant; MEHRA, Anurag. **A review on ex situ mineral carbonation**. *Environmental science and pollution research*, v. 28, n. 10, p. 12202-12231, 2021.

ZHANG, Shuo; DEPAOLO, Donald J. **Rates of CO₂ mineralization in geological carbon storage.** Accounts of chemical research, v. 50, n. 9, p. 2075-2084, 2017.

ZIMMER, Kurt et al. **SUPCRTBL: A revised and extended thermodynamic dataset and software package of SUPCRT92.** Computers & geosciences, v. 90, p. 97-111, 2016.