

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de
Minas

Dissertação de Mestrado

Mineralização de CO₂ em efluentes salinos

Autor: Leonardo Fernandes Santos
Orientadora: Prof^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Novembro/2016

Leonardo Fernandes Santos

Mineralização de CO₂ em efluentes salinos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral.

Orientadora: Prof^ª Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2016

A meus pais e ao Prof. Fernando Carazza (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho, em particular:

Aos meus pais, por desde sempre terem reforçado em mim a curiosidade científica, a conscientização sobre a necessidade de uma boa formação e o espírito questionador que tornou possível a construção de minha carreira.

Ao professor Fernando Carazza (*in memoriam*), por ter aberto para mim as portas da pesquisa científica e por ter sido tão orientador e tão educador ao apresentar o mundo acadêmico.

A professora e orientadora Sônia Denise Ferreira Rocha, pelo acolhimento em um momento onde todas as oportunidades se fecharam. Também pelo incentivo, compreensão e motivação em momentos outrora tão complicados em minha vida pessoal.

Ao André pelo incansável espírito cooperativo quando em atividades de laboratório.

Aos colegas de estudo Emily, Elbert, Carol, Patrícia e Ana Flávia, por todas as discussões técnicas, almoços e alegrias.

A Izabel de Sousa Batista Carvalho, pelo cuidado e carinho com as análises de raios-X e infravermelho.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-graduação em Engenharia, Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM) da UFMG, pelo pronto atendimento e compreensão.

À FAPEMIG, CAPES e CNPQ por haverem viabilizado as instalações utilizadas para esta pesquisa.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	6
3. Revisão Bibliográfica	7
3.1. Efluentes Salinos	7
3.2. O sequestro de carbono e os efluentes salinos	8
3.3. Solubilidade do CO ₂ em meio aquoso salino	15
4. Metodologia.....	17
4.1. Simulação	17
4.2. Efluente de eletrodialise reversa (ESER).....	17
4.3. Efluente de lavra por dissolução (ESLD).....	19
4.4. Ensaio de precipitação por carbonatação.....	19
4.5. Caracterização	22
4.5.1. Solução.....	22
4.5.2. Sólido	23
5. Resultados e discussão	24
5.1. Considerações sobre a solubilidade do CO ₂ nos efluentes sintéticos	24
5.2. Considerações sobre a preparação do efluente sintético simulando o concentrado de efluente diálise reversa.	27
5.3. Simulação da reação de carbonatação do efluente sintético de eletrodialise reversa.....	27
5.4. Reação de carbonatação com o ESER.	31
5.4.1. Caracterização do sólido obtido	31
5.5. Caracterização da solução da reação com ESER.	38
5.6. Simulação da reação de carbonatação do efluente sintético de lavra por dissolução.....	43

5.7. Reação de carbonatação com o ESLD.	47
6. O Processo Industrial.....	51
7. Conclusões.....	54
8. Referências Bibliográficas.....	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-I: Evolução de gás carbônico na atmosfera (Song, 2006).....	2
Figura 3-I: Especiação de CO ₂ em meio aquoso	10
Figura 3-II: Cristalização da nesqueonita a partir de 7 g.L ⁻¹ de Mg, 21 °C. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação do carbonato (Mignardi et al, 2011)	12
Figura 3-III: Cristalização da nesqueonita a partir de 16 g.L ⁻¹ de Mg, 21 °C. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação do carbonato (Mignardi et al, 2011)	13
Figura 3-IV: Cristalização da nesqueonita a partir de 32 g.L ⁻¹ de Mg, 21 °C. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação dos carbonatos (Mignardi et al, 2011).....	13
Figura 3-V: Influência da temperatura na velocidade da síntese da nesqueonita em relação ao Mg ²⁺ em solução (Ma e Yoon, 2013).....	14
Figura 4-I Cilindro de gás com válvula duplo estágio.....	20
Figura 4-II: Rotâmetro	20
Figura 4-III: Montagem, visão geral.....	21
Figura 5-I: Solubilidade de CO ₂ e sua relação com o pH na composição do efluente sintético de eletrodialise reversa	25
Figura 5-II: Solubilidade de CO ₂ e sua relação com o pH na composição do efluente sintético de lavra por dissolução	26
Figura 5-III: Previsão da quantidade de CaCO ₃ de cálcio precipitado na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.....	28
Figura 5-IV: Previsão da quantidade de estroncianita e hidroxiapatita precipitados na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.....	29
Figura 5-V: Previsão da quantidade de brucita precipitada na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.	30
Figura 5-VI: Previsão da quantidade de barita precipitada na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH	31
Figura 5-VII: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 35°C.....	33
Figura 5-VIII: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 30°C.	34

Figura 5-IX: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 25°C.	35
Figura 5-X: Espectrograma IV-FTIR, sólido produzido pela reação com o ESER.....	37
Figura 5-XI: Espectrograma IV-FTIR, fosfato bicálcico P.A.	37
Figura 5-XII: Redução da concentração de Ca em função do tempo para o ESER, 25 °C. pH final 8,8-8,9.....	38
Figura 5-XIII: Redução da concentração de Ca em função do tempo para o ESER, 30 °C. pH final 8,8-8,9.....	39
Figura 5-XIV: Redução da concentração de Ca em função do tempo para o ESER, 35 °C. pH final 8,8-8,9.....	39
Figura 5-XV: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 25 °C	41
Figura 5-XVI: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 30 °C	41
Figura 5-XVII: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 35 °C.	42
Figura 5-XVIII: Concentração de Mg(OH) ₂ precipitado em função do pH para o ESLD, 25 °C.	44
Figura 5-XIX: Concentração de hidromagnesita e artinita precipitadas em função do pH para o ESLD, 25 °C.	45
Figura 5-XX: Solubilidade de CO ₂ no filtrado da primeira reação de carbonatação do ESLD	46
Figura 5-XXI: Solubilidade de CO ₂ no filtrado da primeira reação de carbonatação do ESLD	47
Figura 5-XXII: Difratoograma do sólido amorfo produzido pela reação com o ESLD, 25°C, pH 8,9.....	48
Figura 5-XXIII: Espectrograma IV-FTIR, sólido produzido pela reação com o ESLD.	50
Figura 6-I: Tratamento de efluente salino utilizando gás de combustão	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-I: Composição típica de concentrados de tratamento por separação de membranas	8
Tabela 3-II: Composição típica de gás de combustão proveniente da queima de carvão mineral (Watannaphan et al., 2013).....	15
Tabela 4-I: Parâmetros de efluentes de eletrodialise reversa-Becheleni (2015).....	18
Tabela 4-II: Composição desejada para a solução que simula o efluente sintético de eletrodialise.....	18
Tabela 4-IV: Composição salina do efluente de lavra por dissolução segundo VALE(2009).....	19
Tabela 5-I: Elementos identificados por fluorescência de raios-X na análise dos sólidos	32
Tabela 5-II: Número das fichas para identificação de fases mineralógicas e interpretação dos difratogramas.....	36
Tabela 5-III: Quadro comparativo para a previsão de sólido precipitado e o obtido em laboratório para o Ca.....	40
Tabela 5-IV: Quadro comparativo para a previsão de sólido precipitado e o obtido em laboratório para o Sr	42
Tabela 5-V: Especiação do Mg em fase aquoso, pH 9,25, após reação de carbonatação (ESLD).....	46

RESUMO

Este trabalho objetivou o estudo da mineralização do gás carbônico em soluções sintéticas que simulem efluentes industriais salinos e concluir sobre o potencial de sequestro de carbono através deste método. Em vários processos industriais, como o processo de obtenção de potássio por lavra por dissolução ou mesmo na indústria petrolífera ocorre a queima de combustíveis fósseis concomitantemente a geração de efluentes salinos. A oportunidade de se sequestrar o carbono através da carbonatação destes efluentes é então evidente, com redução de emissões atmosféricas e, dependendo dos produtos de reação obtidos, a redução de efeitos como o potencial de incrustação para reuso da água ou até mesmo o aproveitamento comercial dos precipitados gerados.

Simulou-se a reação com CO₂, através do software OLI[®], de dois tipos de efluentes: concentrado de eletrodialise reversa e efluente de lavra por dissolução do mineral carnalita. O concentrado de eletrodialise reversa pode exibir baixa força iônica (<0,1 mol/kg), enquanto o efluente de lavra por dissolução geralmente possui força iônica bem elevada (> 1,0 mol/kg) antes de sua preparação para o descarte em corpos hídricos. A carbonatação em laboratório de soluções foi conduzida em um reator de 1L, sob controle de temperatura e monitoramento da vazão de gás. A solução-mãe foi caracterizada e também os sólidos formados identificados. Os resultados experimentais foram comparados com aqueles obtidos por simulação com o OLI[®].

A simulação apresentou-se acurada com os resultados experimentais para a solução sintética do concentrado de eletrodialise reversa. Apresentou resultados bastante positivos para diminuição dos conteúdos de Ca e Sr em solução, precipitados na forma de carbonatos. Este resultado leva diretamente não só a comprovação do potencial do sequestro de carbono nesta condição como também apresenta como vantagem a redução do potencial de incrustação da solução, aumentando suas chances de reuso. Já com a solução que simulava o efluente de lavra por dissolução, com o constituinte mais abundante sendo o Mg, observou-se a formação de um sólido amorfo contendo carbonatos, mas também hidróxidos, fato que pode concorrer com a formação de carbonatos neste caso. As reações de carbonatação envolvendo o Mg e ambientes iônicos mais complexos carecem de maiores investigações.

ABSTRACT

The aim of this study was to study the mineralization of carbon dioxide in synthetic solutions that simulate saline industrial effluents and includes the potential for carbon sequestration. In various industrial processes such as the process of obtaining potassium by solution mining or in the oil industry, fossil fuels are burnt concurrently to generate saline effluent. The opportunity to sequester carbon through capturing the carbon dioxide from the flue gas and subsequently performing the carbonation of these effluents is evident, with the reduction of atmospheric emissions also, depending on the reaction products obtained, the potential reduction of fouling or even commercial use of the precipitates generated is possible.

The carbonation reaction was simulated through OLI[®] software using two types of effluents: reverse electrodialysis concentrate and solution mining effluents (from carnallite processing). This choice is in the nature of the brine. The reverse electrodialysis concentrate can exhibit low ionic strength, while the solution mining effluent generally has high ionic strength before preparation for disposal in water bodies. Laboratory scale experiments were then performed on both. The solution which was characterized and also the obtained solid identified. Results from the simulation and the laboratory experiments were then compared.

The simulation results were in line with the experimental results for synthetic solution of reverse electrodialysis concentrate. It showed very positive results for the reduction of calcium and strontium grades in solution, while also precipitating carbonates. This result leads to the carbon sequestration but also to reducing the potential effect of fouling in this type of solution, thus increasing the chances of water reuse. However, with the solution simulating the dissolution mining effluent, the most abundant constituent being magnesium, the results showed an amorphous solid which not only contained carbonates, but also hydroxide, which may compete with the formation of carbonates. The carbonation reaction involving magnesium and more complex ionic environments requires further investigations.

1. Introdução

Desde a Revolução Industrial, no século XIX, as fontes antropogênicas de geração de gases de efeito estufa (GEE) vêm se intensificando com a queima de combustíveis fósseis como o carvão, gás natural e derivados de petróleo. Cada vez mais a divulgação de resultados de pesquisas científicas sobre a influência do efeito estufa no deslocamento do equilíbrio climático global demonstra a importância de se buscar fontes alternativas de energia, melhorar o desempenho dos combustíveis geradores de energia já existentes e acima de tudo controlar e diminuir a geração dos GEE.

O principal gás de efeito estufa, tanto devido à grande quantidade gerada e também a sua influência na intensidade do próprio aumento da temperatura global é o dióxido de carbono ou gás carbônico (CO_2) (Baird, 1999; Figueroa et al., 2008). O gás carbônico está na composição da atmosfera terrestre em aproximadamente 0,4% e tem em suas absorções vibracionais na frequência do infravermelho a causa do bloqueio da radiação do calor da Terra (Atkins et al., 2008). Sua contribuição sobre os efeitos do aquecimento global é grande. Estimativas apontam que 60% do efeito estufa é devido a quantidade total de CO_2 presente na atmosfera (Yang et al., 2008).

Estudos têm sido desenvolvidos para reduzir a emissão de CO_2 através do uso de várias tecnologias. O conjunto de medidas para capturar ou sequestrar o dióxido de carbono emitido, mudar seu estado físico de tal forma que se possa transportá-lo e ainda as diversas formas de disposição final para este gás é identificado na literatura como Captura e Estocagem de Carbono (CEC) (Gibbins e Chalmers, 2008; Pires et al., 2011; Figueroa et al., 2008). Esta abordagem oferece uma potencial redução das emissões de CO_2 em 50% dos níveis de 2005 até o ano de 2050 (White et al., 2011). A Figura 1-I mostra a evolução do CO_2 na atmosfera terrestre no último milênio e em destaque o aumento da concentração deste gás de 1958 a 2004 (Song, 2006).

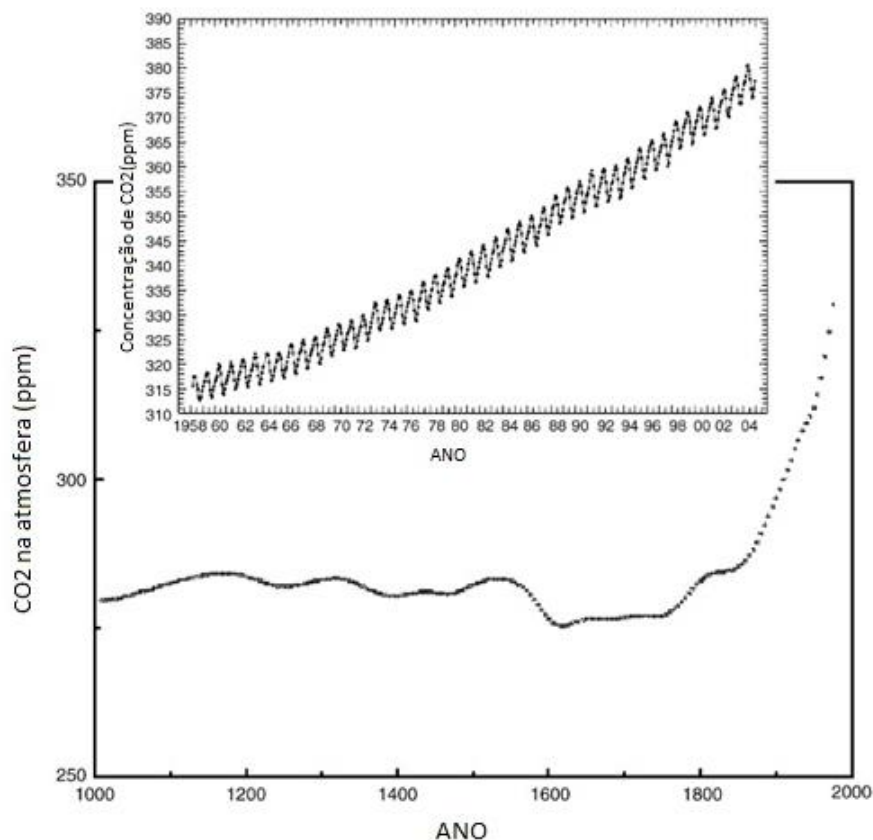


Figura 1-I: Evolução de gás carbônico na atmosfera (Song, 2006)

Em relação à captura do gás carbônico e o processo intrínseco de combustão, três tecnologias são de destaque na literatura segundo Olajire (2010):

- Tecnologias de pós combustão, que envolvem a separação do CO_2 contido no gás de combustão gerado;
- Tecnologias de pré-combustão, onde o combustível é reagido com oxigênio, ar ou até mesmo vapor e só depois é dirigido a combustão gerando principalmente CO e gás hidrogênio; o monóxido de carbono é levado de forma controlada até um reator catalítico onde finalmente é transformado em CO_2 ;
- Tecnologia de oxicomustão onde ocorre a mistura do combustível com oxigênio puro e a geração de CO_2 é muito mais intensa, facilitando sua separação.

No entanto todos esses métodos discriminados anteriormente tem a desvantagem de uso adicional de energia se comparado aos processos de combustão conhecidos sem as tecnologias de captura envolvendo a combustão, ou seja, o operador precisa enxergar valor econômico na redução de suas emissões de gás carbônico para que haja interesse

no uso destas tecnologias ou que a legislação determine, de alguma maneira, que estes processos sejam incluídos em sua linha de produção (Gibbins e Chalmers, 2008). Assim o uso de tais métodos ainda carece de maiores investimentos e investigações para que possam ser amplamente aceitos no meio industrial e político.

Há outros métodos de captura de carbono que se apresentam mais atrativos do ponto de vista econômico. Estes métodos envolvem técnicas de mineralização (ou carbonatação), inclusive com a possibilidade de aproveitamento econômico dos subprodutos gerados (Zevenhoven et al., 2006).

Na mineralização, o dióxido de carbono é reagido com minerais para a produção de carbonatos. Esta reação pode ser feita *in-situ* ou *ex-situ* (Sanna et al., 2014; Wolff-Boenisch et al., 2011). No processo *in-situ* o CO₂ é injetado diretamente em rochas, aquíferos ou mesmo em regiões profundas do oceano onde há a presença de minerais ou compostos de magnésio e cálcio para produzir novos compostos carbonatados que apresentam solubilidade muito baixa. No entanto os custos de manutenção para estocagens de longo prazo e também de monitoramento podem levar a valores proibitivos (Wolff-Boenisch et al., 2011). As vantagens do processo *ex-situ* sobre a estocagem geológica ou em oceanos inclui a maior capacidade e tempos mais longos de estocagem, menor risco de vazamentos e até mesmo produção de energia devido à possíveis reações exotérmicas envolvidas (Hemmati et al., 2014).

No caso do processo *ex-situ*, o sequestro de carbono pode se dar em meio aquoso ou não. O gás carbônico pode, por exemplo, ser reagido com sólidos como CaO ou MgO para finalidades específicas e assim gerar uma camada de carbonato (Pacheco F. G., 2012). Em outro exemplo Sanna et al. (2014) citam a carbonatação direta de silicatos de magnésio pelo dióxido de carbono, embora altas pressões entre 100-150 bar sejam exigidas para que a reação direta gás-sólido aconteça.

Fricker e Park (2013) afirmam que a cinética em meio aquoso é mais rápida e apresenta taxas de reação maiores. A exploração da reação de carbonatação em meio aquoso rico em compostos de magnésio como forma de sequestro de dióxido de carbono é descrita

na literatura como uma forma eficaz, rápida e com poucos riscos de liberação novamente de gás carbônico após a formação dos carbonatos devido a estabilidade dos compostos formados (De Vito et al., 2012; Ferrini et al., 2009; Mignardi et al., 2011)). Dentre estes compostos a nesqueonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) é de destaque pela possibilidade de formação a temperaturas ambientes e cinética rápida. O cloreto de magnésio, principal composto utilizado na reação de carbonatação e formação do $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, é abundantemente encontrado em salmouras naturais, efluentes industriais tais como efluentes de lavras por dissolução de potássio ou mesmo água do mar (Ferrini et al., 2009; Ma e Yoon, 2013).

Sanna et al. (2014) citam também reações envolvendo a lixiviação de silicatos de cálcio em meio aquoso com posterior carbonatação pelo CO_2 com taxas de conversão superiores a 75%.

Diversos efluentes salinos, oriundos de vários processos industriais, podem ser fontes adequadas para o sequestro de carbono *ex-situ*. Por exemplo os efluentes gerados na lavra por dissolução da carnalita, para produção de potássio como fertilizante (Vale, EIA-RIMA, 2009) e também o concentrado salino gerado em processos de tratamento de água como o de osmose reversa ou eletrodialise reversa (Becheleni, 2015). Este trabalho pretende estudar o potencial da reação de carbonatação nestes tipos de salmoura e discutir alguns aspectos técnicos como a conversão obtida em laboratório, identificação do sólido e outros pontos vantajosos como a redução do potencial de incrustação para reuso da água. Além disso, a geração de gás carbônico em indústrias e os efluentes salinos constituem um binômio encontrado na indústria do petróleo e outros processos industriais. Assim, a mineralização do gás carbônico de gás de combustão nos próprios efluentes gerados é uma opção a ser estudada pelas indústrias onde esta oportunidade possa ser encontrada. Este trabalho avalia duas situações de efluentes salinos diferentes em relação a reação com o dióxido de carbono: a primeira envolve a simulação, computacional e em laboratório, de um efluente similar ao concentrado gerado no tratamento de água por eletrodialise reversa; a segunda simula as condições de reação com um concentrado salino oriundo do processamento do mineral carnalita. Ambas as situações não foram encontradas na literatura até o momento. Pretende-se,

com o estudo realizado, demonstrar o potencial da reação do CO_2 na formação de compostos pouco solúveis e que permitam o sequestro de carbono e contribua também para o reuso da água.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o potencial de utilização do uso de dois efluentes salinos para o sequestro de carbono de forma *ex-situ*, visando-se a transformação do CO₂ gasoso em espécies sólidas e estáveis através de soluções sintéticas que simulem salmouras oriundas dos processos industriais de tratamento de água de refinarias de petróleo (eletrodialise reversa) e produção de KCl através da lavra por dissolução do mineral carnalita.

Para isso, vários objetivos específicos foram estabelecidos com o intuito de desenvolver uma metodologia de trabalho capaz de suportar as conclusões acerca do potencial de mineralização do CO₂:

- Simular reações de carbonatação e a solubilidade de CO₂ em meios salinos e identificar os produtos da reação e a viabilidade da mesma.
- Estudar experimentalmente a reação de carbonatação com soluções salinas sintéticas para:
 - Comparar os resultados da simulação com os resultados experimentais para se comprovar a eficácia da simulação e eficiência do processo;
 - Identificar os sólidos obtidos;
 - Estudar o efeito da temperatura nas reações.
 - Propor rotas em nível conceitual para a reação do dióxido de carbono e efluentes estudados

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Efluentes Salinos

Efluentes salinos podem ser encontrados em vários processos industriais e de tratamento de água. No caso do tratamento de água, os processos envolvendo membranas exibem boa estabilidade e excelente qualidade de água produzida. A osmose inversa é uma das mais utilizadas técnicas de membranas para tratamento visando o reuso da água removendo poluentes orgânicos, bactérias, vírus, matéria orgânica e sais inorgânicos. No entanto a osmose inversa gera volumes consideráveis de efluente salino que necessitam de uma destinação, por exemplo o lançamento em cursos d'água (Justo et al, 2013).

Outro processo de relevância para o tratamento de água é a eletrodialise. Há plantas instaladas no mundo baseada nesta tecnologia com altas capacidades de tratamento. A GE (General Electric) instalou nos Estados Unidos uma planta com capacidade para tratamento de 950.000 m³/dia de água por eletrodialise. Países como a Espanha tem plantas com capacidade superior a 200.000 m³/dia. Novamente, o grande volume de salmoura produzida como resultado do processo de purificação de água leva o descarte deste concentrado a ser feito em regiões costeiras, poços profundos ou ao uso de lagos artificiais para evaporação (Bosko et al., 2014).

A composição dos concentrados residuais dos efluentes de processos de separação por membranas pode variar muito, sendo dependentes da alimentação e tempo do tratamento. A Tabela 3-I mostra algumas das composições típicas:

Tabela 3-I: Composição típica de concentrados de tratamento por separação de membranas

PARÂMETROS	REFERÊNCIAS		
	REIG et al. (2014)	TUREK, M. (2003)	COB et al. (2014)
Alcalinidade Bicarbonato (mg.L ⁻¹)	-	-	8,9
Cálcio (g.L ⁻¹)	0,83	0,598	0,003
Cloreto (g.L ⁻¹)	38,4	87,75	0,205
Estrôncio (g.L ⁻¹)	0,016	-	-
Fosfato (mg.L ⁻¹)	-	-	8,90
Magnésio (g.L ⁻¹)	2,64	0,434	28,60
Potássio (g.L ⁻¹)	0,75	-	0,003
Sílica (mg.L ⁻¹)	<1	-	0,128
Sódio (g.L ⁻¹)	20,8	553,80	3,3
Sulfatos (g.L ⁻¹)	5,41	1152	0,021

Processos de mineração por dissolução também podem gerar efluentes salinos, como o caso da lavra por dissolução da carnalita ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), na produção de cloreto de potássio para fertilizantes (Wist et al., 2009). Também a mineração de lítio, como no caso da mina de Uyuni Salar na Bolívia, maior depósito de lítio do mundo (Thi Tran et al., 2016), possui efluentes ricos em magnésio de onde a dipingita ($(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e hidromagnesita ($(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são produzidas. Estes efluentes, também de composição bastante variável, geralmente possuem força iônica elevada (da ordem de 5 a 6 mol/kg), com concentrações de MgCl_2 superiores a 200 g/L e NaCl com concentrações superiores a 100 g.L⁻¹ (Vale, EIA-RIMA, 2009).

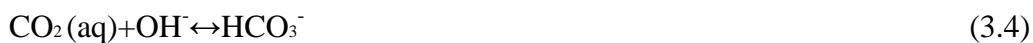
3.2. O sequestro de carbono e os efluentes salinos

A reação de carbonatação em meio aquoso rico em compostos de magnésio e cálcio, como forma de sequestro de dióxido de carbono, é largamente descrita na literatura (De Vito et al., 2012; Ferrini et al., 2009; Mignardi et al., 2011; Liu Q. E Maroto-Valer, M., M., 2011)).

O cloreto de magnésio, abundantemente encontrado em salmouras naturais e efluentes industriais ou mesmo água do mar, é o principal composto utilizado na reação de

carbonatação e formação do $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (nesqueonita) (Ferrini et al., 2009; Ma e Yoon, 2013). A calcita, CaCO_3 , também pode ser facilmente precipitada pela reação do dióxido de carbono com salmouras (Druckenmiller, M., L. e Maroto-Valer, M., M., 2005).

Segundo Druckenmiller e Maroto-Valer (2005), o dióxido de carbono reage com o cátion de metais alcalinos contido em salmouras segundo a seguinte sequência de reações:



A sequência de reações anterior deriva diretamente da especiação do carbonato em meio aquoso mostrado na Figura 3-I:

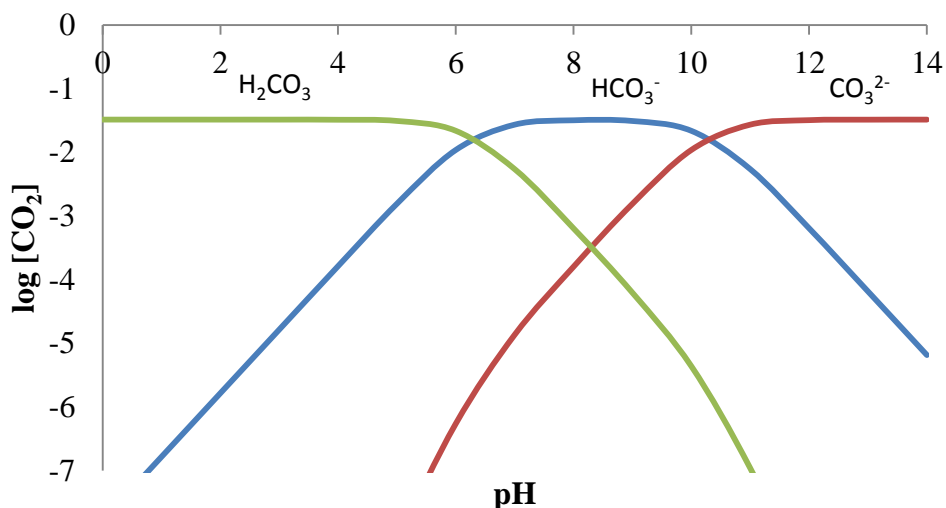
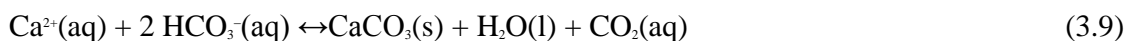


Figura 3-I: Especiação de CO₂ em meio aquoso

No entanto, Xyaoyan et al.(2009) descrevem outra possibilidade para a reação de formação da calcita como apresentado na eq. 3.9:



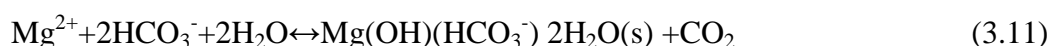
A reação 3.9 é mais provável em valores de pH na zona de predominância do íon bicarbonato. Essa predominância pode variar em salmouras, dependendo da concentração e tipo de ligantes presentes, mas em meio aquoso ela pode ser facilmente determinada entre os pK's das reações 3.3 e 3.5. É a região delimitada entre pH 6.3 e 10.3 da Figura 3-I. A medida que o meio se torna mais básico, a predominância do íon carbonato determina a reação de formação da calcita pela reação da eq. 3.6.

Ainda segundo Xyaoyan et al. (2009), a presença de íons cálcio, estrôncio e bário são responsáveis diretamente por mecanismos de formação de incrustações em tubulações de água para processos industriais. Enquanto o BaSO₄ apresenta solubilidade muito baixa em meio aquoso, $2,8 \times 10^{-10} \text{ mg.L}^{-1}$, e portanto exibe clara tendência a precipitação, os sulfatos de Ca e Sr exibem solubilidades mais altas, 1061 mg.L^{-1} e 104 mg.L^{-1} respectivamente (25°C, 1 bar). O carbonato de cálcio, em meio aquoso, tem solubilidade de 20 mg.L^{-1} a 0°C e 13 mg.L^{-1} a 100°C, já o carbonato de estrôncio apresenta solubilidade da ordem de $4,8 \text{ mg.L}^{-1}$ a 25°C. Em soluções salinas, a solubilidade dos carbonatos cresce decorrente do efeito da força iônica do meio, que interfere

diretamente na precipitação dos carbonatos (Townley et al., 1937; Xyaoyan, 2009). Desta forma, é interessante somar fatores que motivem a reação do CO₂ com efluentes salinos. Além do sequestro de carbono, há oportunidades para redução do potencial de incrustação e tornar a água mais apta ao seu reuso.

Com relação ao magnésio, e no caso particular da nesqueonita, Ferrini et al.(2009) determinaram uma faixa de pH ótima de precipitação utilizando apenas CO₂ puro e NH₃ como agente modificador do pH. Observou-se que entre pH 7,8 e 8,2 a nesqueonita é formada em reações salinas onde o único componente era o MgCl₂.6H₂O. Esta faixa de pH reportada reforça a hipótese do mecanismo de reação envolver o íon bicarbonato, semelhante ao demonstrado na equação 3.9.

Ma e Yoon (2013) apresentam como hipótese mecanística para a reação de formação do carbonato de magnésio na forma de nesqueonita como a sendo representada pelas equações abaixo:



Segundo Hanchen et al. (2008), a temperatura pode influenciar o tipo de carbonato de magnésio precipitado, sendo que a nesqueonita é formada a temperaturas ambientes e em baixas a moderadas pressões parciais de CO₂. Acima de 40°C vários carbonatos hidratados são formados, mas basicamente predomina a hidromagnesita ((MgCO₃)₄.Mg(OH)₂.4H₂O). A transformação da nesqueonita a hidromagnesita em temperaturas entre 50 e 100°C tem sido amplamente divulgada na literatura (Davies e Bubela, 1973; Hanchen et al., 2008). Mignardi et al.(2011) testaram diferentes concentrações de Mg na síntese da nesqueonita, a saber: 7, 16 e 32 g.L⁻¹, a partir de soluções de MgCl₂.6H₂O e injeção de CO₂. Conforme a concentração de Mg vai aumentando a nesqueonita deixa de ser o primeiro produto a ser precipitado e formas amorfas de carbonato de magnésio hidratado são observadas. Entretanto, tais fases se mostram metaestáveis e, nas condições de temperatura avaliadas, estas fases transformam-se em nesqueonita. Em casos mais extremos, a cinética de precipitação da nesqueonita pode ser retardada de tal forma que podem ser necessários dias até que a

nesqueonita seja detectada como produto formado. A variação da concentração de magnésio em solução segundo o trabalho de Mignardi et al.(2011) é apresentada nas figuras Figura 3-II, 3-III e 3-IV. Observou-se que para a concentração inicial de 7 g.L^{-1} (supersaturação mais baixa) a nesqueonita é a única fase presente. No entanto, ao se aumentar a concentração de Mg outras formas de carbonato passam a coexistir.

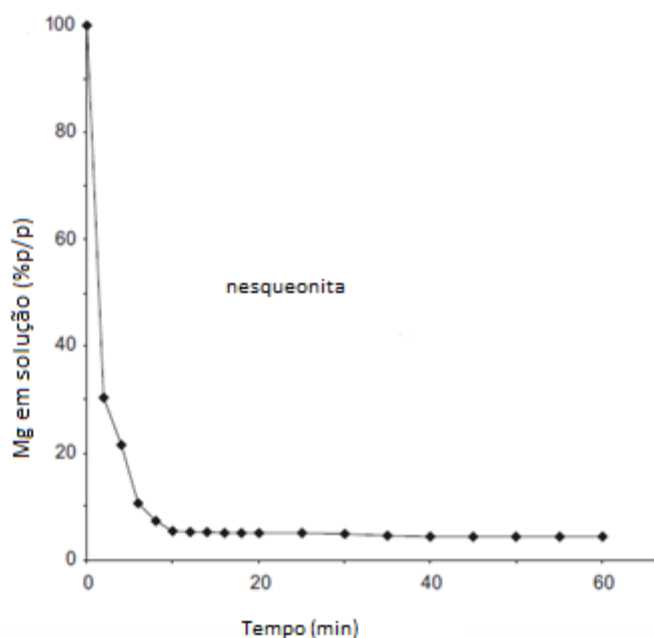


Figura 3-II: Cristalização da nesqueonita a partir de 7 g.L^{-1} de Mg, $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação do carbonato (Mignardi et al, 2011)

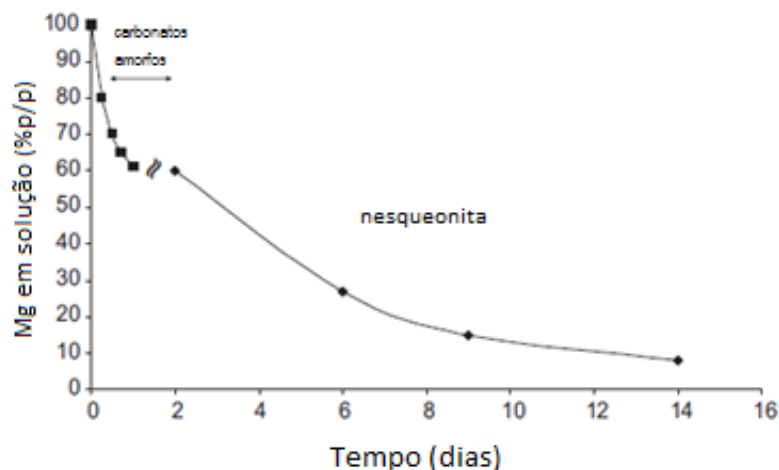


Figura 3-III: Cristalização da nesqueonita a partir de 16 g.L-1 de Mg, 21 °C. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação do carbonato (Mignardi et al, 2011)

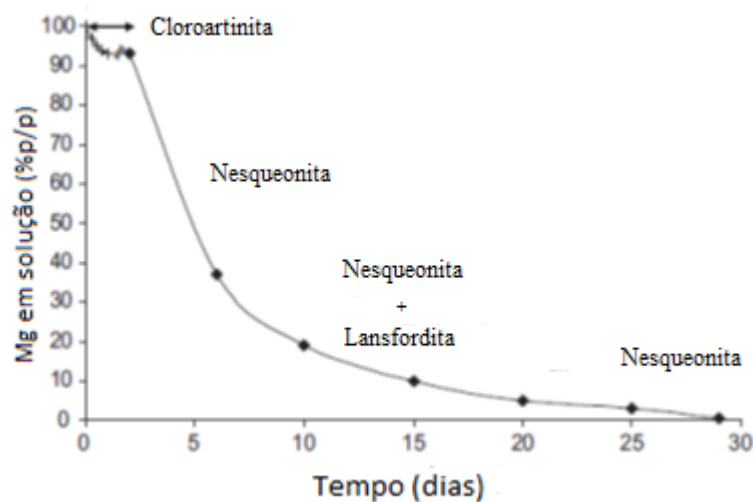


Figura 3-IV: Cristalização da nesqueonita a partir de 32 g.L-1 de Mg, 21 °C. Perfil da queda da concentração de magnésio em solução ao longo da reação de formação dos carbonatos (Mignardi et al, 2011)

Ma e Yoon (2013) estudaram a variação de temperatura, exemplificada na Figura 3-V e suas consequências na síntese do $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, assim como a influência do NaCl em solução em concentrações próximas a água do mar. O resultado do aumento da salinidade neste caso foi a diminuição do uso do cátion Mg^{2+} para a formação da nesqueonita e consequente aumento da concentração do mesmo em solução após a cristalização.

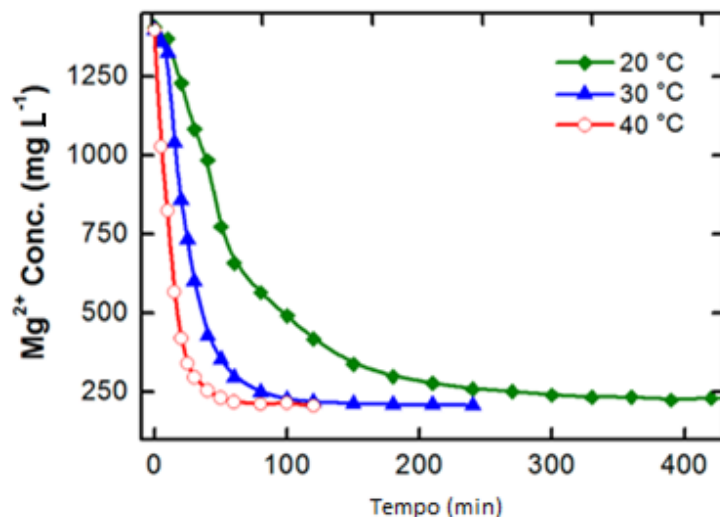


Figura 3-V: Influência da temperatura na velocidade da síntese da nesqueonita em relação ao Mg²⁺ em solução (Ma e Yoon, 2013)

A figura 3-V mostra que a temperaturas mais baixas a reação de carbonatação exige tempos mais longos para atingir conversões maiores.

Embora exista farto material na literatura descrevendo a mineralização de CO₂ através da formação da nesqueonita e outros compostos de magnésio ou cálcio, a influência da qualidade do fluxo de dióxido de carbono não é discutida. Os artigos geralmente se referem a reações com dióxido de carbono com elevada pureza e soluções sintéticas de cloreto de magnésio. Xie et al.(2014) descrevem um método interessante de obtenção de carbonato de magnésio a partir de solução de cloreto de magnésio, uso de células eletrolíticas para transformação do cloreto em hidróxido e só então realizar a carbonatação a partir de uma mistura gasosa simulando um gás de combustão.

Uma composição típica de gases de combustão provenientes de plantas de queima de carvão, após a etapa de lavagem dos gases (Watannaphan et al., 2013) é apresentada na Tabela 3-II:

Tabela 3-II: Composição típica de gás de combustão proveniente da queima de carvão mineral (Watannaphan et al., 2013)

Composição	Concentração (% mole)
CO ₂	7-15
O ₂	2-12
N ₂	65-75
H ₂ O	5-15
SO ₂	2-400 ppm
SO ₃	1-12 ppm
NO _x	1-400 ppm

No caso da queima de gás natural, CO e NO_x podem estar presentes em valores que podem variar de 20ppm a 1500ppm (Veríssimo et al., 2011), dependendo da qualidade do gás, temperatura da chama e do nível de excesso de ar utilizado na combustão.

Na literatura consultada não foram encontrados estudos específicos sobre como componentes diversos contidos nos gases de combustão podem alterar o equilíbrio em meio aquoso e as condições de mineralização do CO₂, tais como pH para precipitação dos carbonatos, modificação da morfologia dos cristais formados, mudanças nas taxas de nucleação, dentre outros.

3.3. Solubilidade do CO₂ em meio aquoso salino

A solubilidade do dióxido de carbono em meio aquoso, a pressão atmosférica e temperatura ambiente, pode ser facilmente calculada através de modelos termodinâmicos ou através da lei de Henry. Carrol et al. (1991) trazem resultados de uma extensa pesquisa de dados existentes na literatura até então e compara vários valores de solubilidade a 101325 Pa com um modelo termodinâmico baseado na lei de Henry com excelentes correlações experimentais.

Como parte importante na previsão dos meios salinos a estarem aptos ao sequestro de carbono, a solubilidade do CO₂ influenciará na capacidade que as salmouras podem exibir para reter o gás carbônico e o tornarem disponível nas diversas possibilidades de especiação segundo o pH do meio.

Zhao et al. (2015) estudaram a solubilidade do CO₂ em salmouras contendo NaCl e CaCl₂ e estenderam suas conclusões a modelos contendo Mg²⁺, K⁺ e SO₄²⁻. Neste trabalho dados experimentais foram contrastados com modelos computacionais disponíveis através de softwares. Dentre estes softwares o OLI[®] Studio, versão 9.0.6, apresentou desvios médios absolutos para a solubilidade do gás carbônico nos sistemas estudados entre 1,85 a 9,48% em relação aos dados experimentais.

Yasunishi e Yoshida (1979) realizaram uma série de experimentos e determinaram a solubilidade do CO₂ através do coeficiente de Ostwald em relação a 16 eletrólitos diferentes, a 760mmHg e temperaturas de 15, 25 e 35°C. Analisando os resultados obtidos pelos autores, pode-se verificar que a solubilidade do CO₂ sempre diminui com a molaridade do eletrólito, mesmo comportamento exibido com o aumento da temperatura.

4. Metodologia

4.1. Simulação

Para se investigar a eficácia e possível aplicação da mineralização do CO₂, dois tipos diferentes de salmouras foram escolhidas: uma com baixa força iônica ou baixo grau de salinidade e outra com alta força iônica ou alto grau de salinidade. O concentrado salino de eletrodialise reversa descrito por Becheleni (2015) foi utilizado como exemplo de salmoura com baixo grau de salinidade em relação ao efluente de lavra por dissolução de carnalita (Vale, EIA-RIMA, 2009), considerado neste estudo como salmoura com alto grau de salinidade.

De posse da composição das salmouras, a reação com o dióxido de carbono foi então simulada no software OLI[®], para previsão do comportamento dos produtos de reação em relação ao pH. O OLI[®] utiliza equações do modelo de Helgeson (Becheleni, 2015, *apud* Helgeson *et al.*, 1974) para estimar os coeficientes de atividade. Também possui uma formulação termodinâmica para equações utilizando arranjos de Helgeson e colaboradores para os termos no estado padrão e de Bromley, Zemaitis, Pitzer, Debye-Huckel, dentre outros, para os demais termos (Becheleni, 2015, *apud* Rafal *et al.*, 2003).

4.2. Efluente de eletrodialise reversa (ESER)

Foi utilizado um efluente sintético, preparado em laboratório e com composição típica de salmouras encontradas em concentrados do processo de eletrodialise reversa. Becheleni (2015), na tabela 4-I transcrita abaixo, descreve diversas características em amostras variadas destes concentrados advindos de uma alimentação originada do tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

Tabela 4-I: Parâmetros de efluentes de eletrodialise reversa-Becheleni (2015)

PARÂMETROS	AMOSTRAS						
	18/06/2012	24/07/2012	9/8/2012	19/05/2014	28/05/2014	12/11/2014	4/1/2015
Alcalinidade Bicarbonato (mg.L ⁻¹)	105,00	237,00	271,00	326,40	79,80	-	-
Cálcio (mg.L ⁻¹)	208,60	294,20	289,50	119,0	252,0	239,45	212,53
Cloreto (mg.L ⁻¹)	1497,00	1350,00	1278,00	1390,20	1306,00	1972,65	1592,42
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	5,20	4,20	7,50	3,20	6,91	12,30	8,04
Fosfato (mg.L ⁻¹)	7,90	10,80	8,90	< 1	0,86	0,77	2,24
Magnésio (mg.L ⁻¹)	24,60	25,40	28,60	20,00	34,80	63,61	41,32
N Amoniacal (mg.L ⁻¹)	2,30	4,60	15,30	16,29	6,80	-	-
Nitratos (mg.L ⁻¹)	55,60	61,50	12,70	290,00	59,37	-	-
Potássio (mg.L ⁻¹)	22,70	31,00	31,80	42,00	37,40	38,12	34,43
Sílica (mg.L ⁻¹)	10,20	31,70	47,40	13,00	15,30	-	-
Sódio (mg.L ⁻¹)	889,50	553,80	557,10	1050,00	352,00	990,99	1024,02
Sulfatos (mg.L ⁻¹)	183,00	543,00	415,00	320,00	407,00	318,00	313,60
Carbono orgânico dis. (mg.L ⁻¹)	28,17	26,89	27,2	-	-	45,52	40,82
pH	6,68	7,50	7,20	7,00	7,40	7,53	7,62
Condutividade (mS/cm)	6,66	6,07	5,51	4,28	5,08	-	-
Sólidos totais dis. (mg.L ⁻¹)	3323,00	2746,00	2760,00	2200,00	3616,00	3252,0	3057,0

A composição do efluente sintético teve como base a média dos valores apresentados na tabela 4-I, relativos aos cátions dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, bem como teores médios de cloreto, nitratos, sulfatos e fosfato. Para tanto preparou-se 10L de solução com a seguinte concentração desejada de íons que consta na Tabela 4-II.

Tabela 4-II: Composição desejada para a solução que simula o efluente sintético de eletrodialise

Íon	Concentração(mg.L ⁻¹)
Ba ⁺	0,9
Sr ⁺	6,8
PO ₄ ³⁻	5,2
Ca ²⁺	230,8
K ⁺	33,9
Na ⁺	773,9
SO ₄ ²⁻	357,1
NO ₃ ⁻	95,8
Mg ²⁺	34
Cl ⁻	1483,8

Assim como demonstrado na Tabela 3-I, a composição do efluente final pode conter grandes variações. Isto não é um problema, visto que o tratamento através da eletrodialise reversa, na refinaria de petróleo, também é alimentado com um fluxo com composição variável.

As concentrações levaram em conta a pureza dos reagentes disponíveis em laboratório. Os reagentes utilizados foram grau P.A. porém sem purificação ou qualquer outra preparação antes da pesagem e da solubilização. Foi utilizada água destilada e preparada no próprio laboratório.

4.3. Efluente de lavra por dissolução (ESLD)

Para a simulação da possibilidade de mineralização de CO₂ em efluente com maior força iônica, optou-se por utilizar a composição do efluente salino de lavra por dissolução do mineral carnalita, de acordo com EIA-RIMA do projeto Carnalita de Sergipe da empresa VALE (2009), transcrito na Tabela 4-III.

Tabela 4-III: Composição salina do efluente de lavra por dissolução segundo VALE(2009)

Composto	Concentração (g.L⁻¹)
KCl	17
NaCl	120
MgCl ₂	211

Foi preparada uma solução com KCl anidro P.A. (SYNTH), NaCl anidro P.A. (SYNTH) e MgCl₂.6H₂O (SYNTH) nas mesmas concentrações da Tabela 4-III.

4.4. Ensaio de precipitação por carbonatação

Para a reação de carbonatação, além dos efluentes sintetizados, foi utilizado como fonte de CO₂ um cilindro de gás carbônico, adquirido na empresa OXIPRESS, com válvula de controle de gás duplo estágio e capacidade de 9 Kg, como mostra a Figura 4-I. A válvula de controle de duplo estágio é necessária para se reduzir a vazão de gás a intervalos de 5-35 NL.h⁻¹.

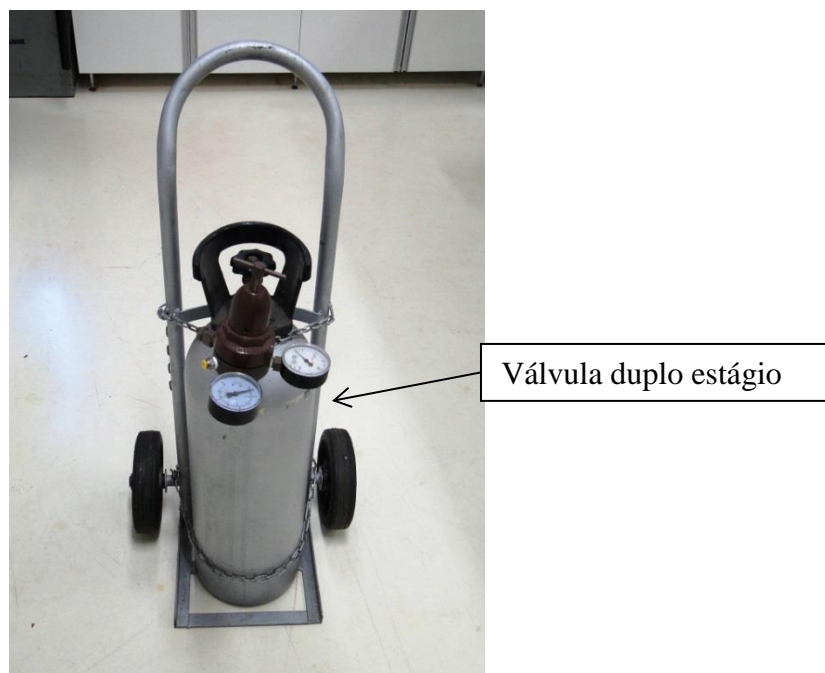


Figura 4-I Cilindro de gás com válvula duplo estágio

Além da válvula duplo estágio, a vazão de gás foi controlada através de válvula tipo agulha acoplada a um rotâmetro, detalhado na Figura 4-II. A vazão de CO_2 foi mantida entre 100 e $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, adaptado da metodologia de Ferrini et al. (2009).

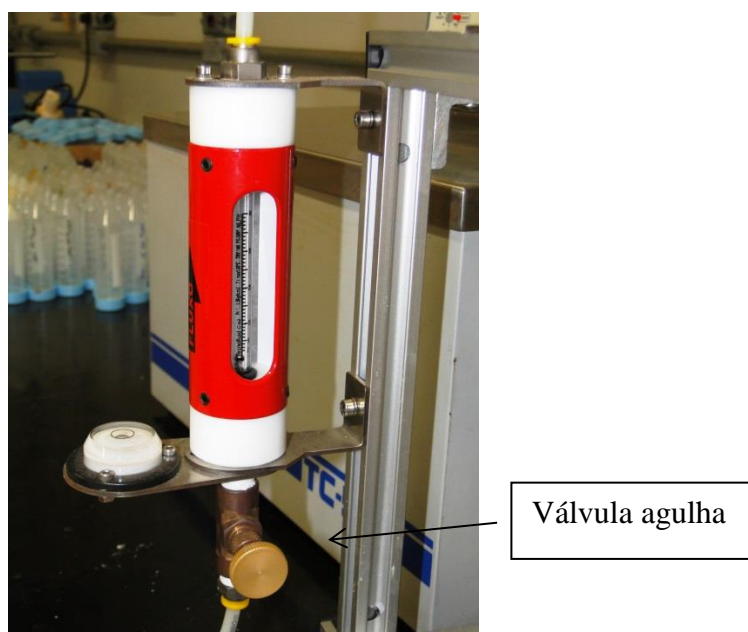


Figura 4-II: Rotâmetro

O reator com o efluente foi imerso em banho termostático (Figura 4-III), com controlador de temperatura e também sob agitação, realizada com agitador mecânico

com impelidor revestido em polipropileno e rotação de, aproximadamente, 200 rpm. Para medição do pH e temperatura interna ao reator foi utilizado um medidor de pH TECNOPON MPA-210 com termopar e eletrodo de Ag/AgCl da marca ANALION, com calibração a cada batelada realizada.

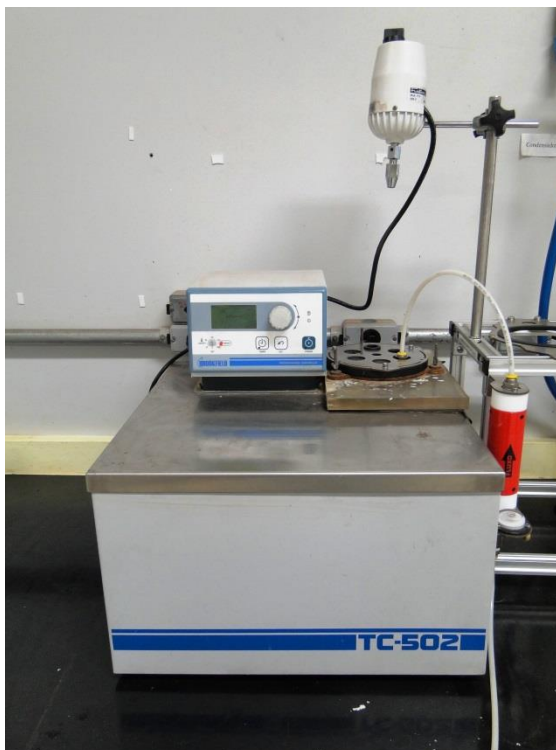


Figura 4-III: Montagem, visão geral

O gás carbônico foi solubilizado inserindo-se uma mangueira de TEFLON[®] em um reator de vidro com capacidade de 1L. A vazão utilizada variou entre 10 e 20 NL.h⁻¹ durante o tempo necessário para que o pH fosse estabilizado entre 4,2 e 4,4 para o ESER. A partir de então foi gotejado hidróxido de amônio P.A. até pH 8,9. Esta metodologia foi adaptada aos equipamentos disponíveis e segundo metodologias envolvendo a precipitação de carbonatos de magnésio, particularmente a nesqueonita, contidas nos trabalhos de DE VITO et al. (2012), FERRINI et al. (2009) e MIGNARDI et al. (2011).

A escolha da limitação do pH ao máximo de 8,9 foi devido a dois motivos principais: o primeiro para limitar ou mesmo evitar a precipitação de hidróxidos ao invés de

carbonatos em pH mais elevados, o que iria contra o objetivo de se fixar o CO₂ em forma estável e definitiva. A precipitação preferencial de hidróxidos poderia manter o íon carbonato na fase aquosa. O segundo é que devido a resolução 43/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) o pH máximo para lançamento de efluentes nos corpos hídricos é 9.

A formação de carbonatos a partir de salmouras é descrita como viável a temperatura ambiente por vários autores (Ma e Yoon, 2013; Ferrini et al., 2009; Thi Tran et al., 2016). Neste trabalho, foi escolhido estudar as possíveis reações de mineralização do CO₂ a temperaturas de 25, 30 e 35°C tomando-se essas temperaturas como representativas do termo *temperatura ambiente*.

Cerca de 10 mL da solução do reator eram retirados a cada 30 min, por um período de 4 horas. Cada alíquota era filtrada em seringa utilizando-se um filtro de seringa hidrofílico de PVDF de 0,2 µm. O filtrado era acondicionado em frascos de 25mL com duas gotas de uma solução de HCl 50% v/v. Este cuidado foi tomado para tornar possível a medição dos cátions em fase aquosa em relação ao tempo da reação. Um total de oito alíquotas foi retirado de cada ensaio.

A reação continuava sob agitação por 24 horas quando uma alíquota final era retirada. A solução mãe era então filtrada para separação dos sólidos finais, sob vácuo através de membrana de éster de celulose de 0.8µm ou ainda em papel de filtração faixa azul (porosidade de 8 micrometros), na ausência da membrana.

O sólido era seco em estufa a 60°C por 72h e submetido a análise. As reações foram realizadas em triplicatas sob as temperaturas de 25, 30 e 35°C.

4.5. Caracterização

4.5.1. Solução

A determinação das concentrações dos metais foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica GBC, modelo AVANTA. Foram analisados os teores de Ca, Sr, Mg e

Ba de cada alíquota coletada para se verificar o perfil de concentração destes elementos ao longo do tempo de precipitação. Durante todo o decorrer da reação e retirada das alíquotas a mesma foi monitorada em relação ao pH e temperatura.

4.5.2. Sólido

O sólido foi caracterizado por difratometria de raios-X (DRX) para identificação de fases cristalinas, identificação semi-quantitativa de elementos químicos por fluorescência de raios-X (FRX) e identificação de grupos químicos por espectrometria no infravermelho com transformada de fourier (FTIR).

A difração de raios-x foi realizada no equipamento Panalytical, modelo Empryan, utilizando-se um tubo de cobre e ângulo de varredura de 2σ . A interpretação dos difratogramas das análises de DRX foram realizadas através das fichas de identificação do Centro Internacional de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data-JCPDS*) com o objetivo de se identificar as fases cristalinas formadas pelos diversos compostos presentes no sólido.

A fluorescência de raios-X foi realizada em aparelho PHILIPS PW-2400 e foi conduzida com o objetivo de se analisar semiquantitativamente os elementos presentes no sólido e assim auxiliar na identificação das fases presentes identificadas pelo DRX.

A espectrometria na região do infravermelho foi realizada em aparelho BRUKER ALPHA para auxiliar na identificação de compostos amorfos, em caso de ocorrência, e confirmar a presença de grupos funcionais inorgânicos como carbonato, sulfato e fosfato.

5. Resultados e discussão

5.1. Considerações sobre a solubilidade do CO₂ nos efluentes sintéticos

O artigo de Yasunishi e Yoshida (1979) traz importantes conclusões sobre a solubilidade do CO₂ na presença de 16 eletrólitos distintos e em várias concentrações destes eletrólitos sob temperaturas de 15, 25 e 35 °C. Na presença de concentrações crescentes de todos os eletrólitos, a solubilidade do CO₂ decresceu. No entanto as taxas de decréscimo foram distintas de acordo com o eletrólito e sua concentração. Portanto, um estudo da solubilidade de CO₂ de acordo com os sistemas a serem estudados se faz necessário para determinar a quantidade disponível de CO₂ tanto para o ESER quanto para o ESLD.

Entendendo a saturação do CO₂ em água como ocorrendo a partir do surgimento do próprio CO₂ em fase vapor, podemos verificar que, de acordo com cada temperatura simulada, o pH interrompe seu decréscimo no momento em que a solução torna-se saturada. Sendo assim pode-se utilizar o pH como medida prática de saturação do CO₂ em meio aquoso.

Tal artifício é utilizado também por DE VITO et al. (2014), FERRINI et al. (2009), e MIGNARDI et al. (2011).

Foram, então, simulados também no OLI[®] a solubilidade do gás carbônico nos efluentes salinos sintéticos de eletrodialise reversa (ESER) e de lavra por dissolução (ESLD). A simulação da solubilidade do CO₂ em relação ao pH para ao ESER encontra-se na Figura 5-I.

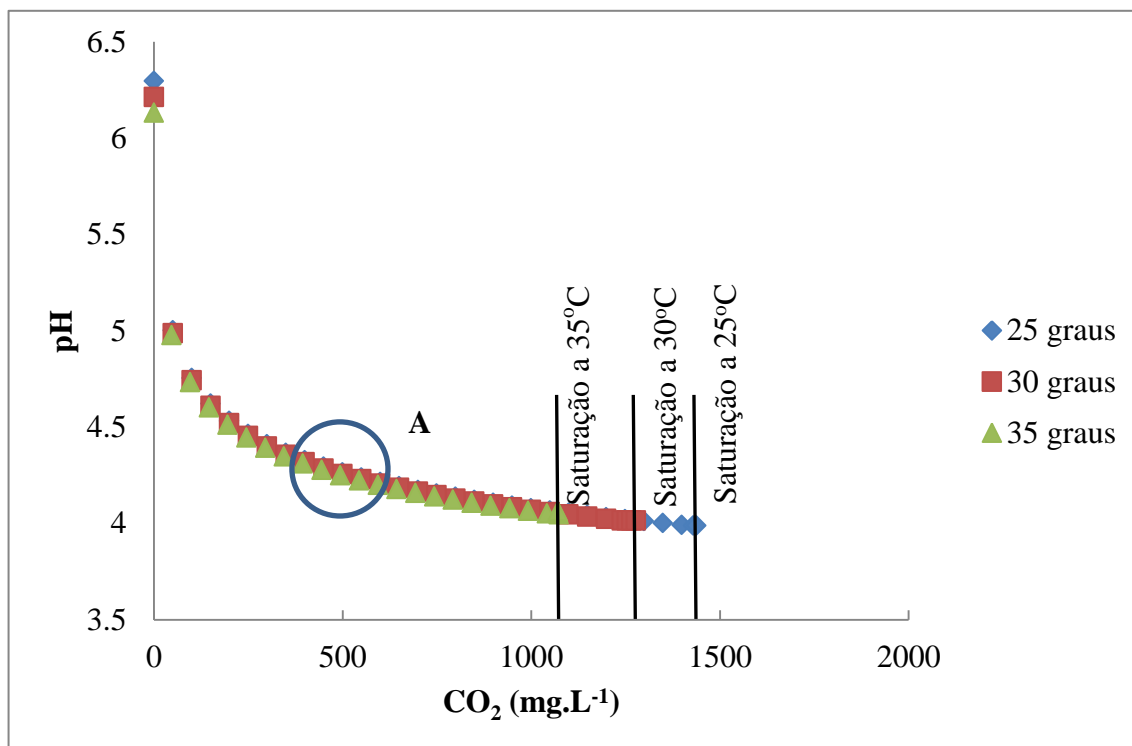


Figura 5-I: Solubilidade de CO₂ e sua relação com o pH na composição do efluente sintético de eletrodialise reversa

Como pode ser verificado na Figura 5-I acima, a quantidade máxima de CO₂ que pode ser dissolvida no efluente sintético de eletrodialise reversa apresenta variação na faixa de temperatura simulada, sendo que a 35 graus cerca de 1100 mg.L⁻¹ de CO₂ podem ser solubilizados levando a um pH mínimo em torno de 4. Já a 25 graus este valor sobe para pouco mais de 1450 mg.L⁻¹, com pH mínimo também igual a 4.

No entanto se uma quantidade determinada de CO₂ inferior ao limite de solubilidade for fixada, observa-se que não há grande variação da quantidade de gás solubilizada em relação ao pH.

Ainda, de acordo com a simulação realizada, se o pH fosse fixado entre 4,4 e 4,2, após o borbulhamento do CO₂, a quantidade solubilizada estaria entre 300 e 600 mg.L⁻¹, tal qual região A da Figura 5-I. São valores em excesso do gás suficiente para a reação de carbonatação em relação a quantidade de íons em solução. Desta forma estabeleceu-se

esse intervalo como controle da quantidade de CO₂ a ser solubilizada no ESER, racionalizando-se o tempo dos experimentos e uso do gás.

Na Figura 5-II a seguir demonstra-se as mesmas relações de solubilidade do gás carbônico em relação ao pH para o ESLD. Embora a diferença de solubilidades máximas estejam entre 360 e 450 mg.L⁻¹ devido à variação de temperatura, a diferença entre os valores de pH para os valores de solubilidades é pequena. Para uma mesma quantidade de CO₂ solubilizado a variação de pH é, inclusive com os meios de medição empregados, difícil de se verificar.

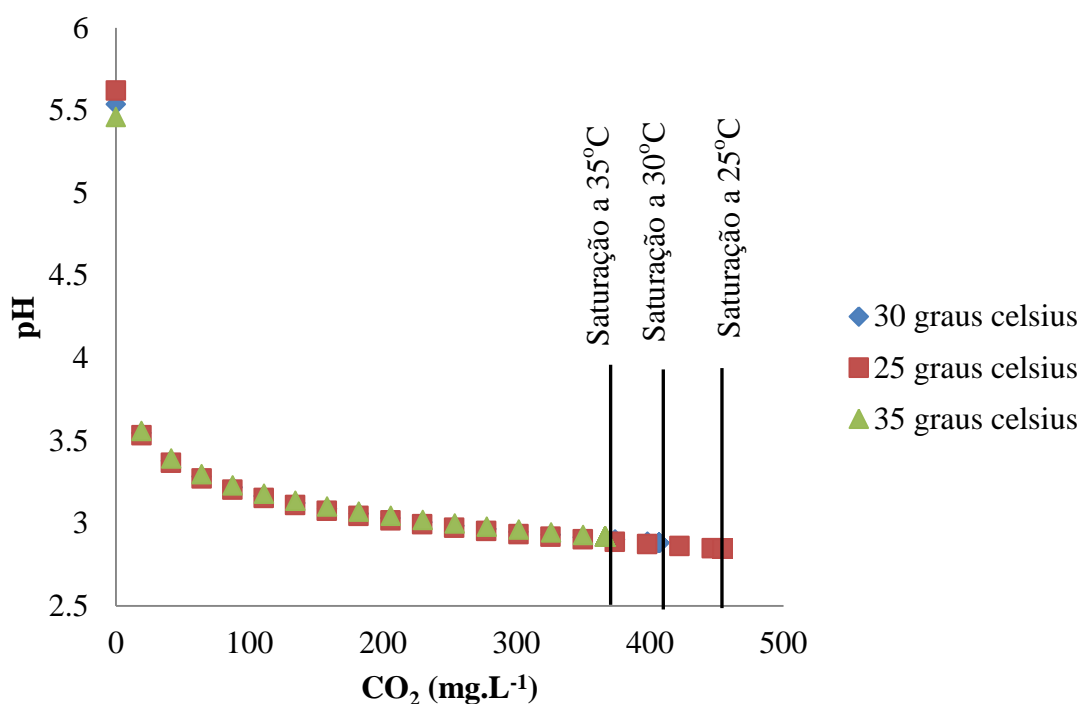


Figura 5-II: Solubilidade de CO₂ e sua relação com o pH na composição do efluente sintético de lavra por dissolução

É importante destacar a diferença das solubilidades em ambos os efluentes devido à concentração total de íons ou grau de salinidade, essa diferença é encontrada em alguns trabalhos na literatura (Yasunishi e Yoshida, 1979; Carrol et al. 1991; Zhao et al., 2015, Gilbert et al., 2016). Segundo calculado pelo software, a força iônica do ESLD é de 5,84 mol.kg⁻¹, sendo que a solubilidade a 25 °C atinge cerca de 454 mg.L⁻¹; já para o ESER a

força iônica calculada é bem menor, igual a $0,06 \text{ mol.kg}^{-1}$ e a solubilidade atinge o valor de 1429 mg.L^{-1} .

5.2. Considerações sobre a preparação do efluente sintético simulando o concentrado de efluente diálise reversa.

Simulou-se no software OLI[®] a alcalinidade segundo a composição do efluente na data de 18/06/2012 tal qual consta na Tabela 4-I. O valor calculado foi de $20,9 \text{ mgHCO}_3^-/\text{L}$ em contraste com o valor de $105 \text{ mgHCO}_3^-/\text{L}$ medido para o concentrado. Esta diferença indica que há ainda íons em quantidades apreciáveis que não foram identificados na análise apresentada. Este fato, dependendo da especiação dos ligantes faltantes, pode influenciar nos resultados da reação com o CO_2 . A alcalinidade medida nas amostras oriundas do concentrado de eletrodialise reversa na Tabela 4-I possui valores entre 79,8 e $326,4 \text{ mgHCO}_3^-/\text{L}$. De acordo com o simulado no software a alcalinidade do efluente sintético é de $9,34 \text{ mgHCO}_3^-/\text{L}$.

Com a escolha dos reagentes descritos na **Error! Reference source not found.** o pH medido foi de 6,6. O pH previsto no software OLI[®] para as concentrações previstas na Tabela 4-I e utilizando-se os reagentes da tabela **Error! Reference source not found.** foi de 6,3, diferença que foi considerada aceitável.

5.3. Simulação da reação de carbonatação do efluente sintético de eletrodialise reversa.

A reação de carbonatação do efluente sintético foi simulada através do software OLI[®] como forma de se avaliar a eficácia da mineralização do CO_2 e se obter parâmetros para os experimentos de precipitação em escala de laboratório.

Os seguintes compostos tiveram previsão de precipitação: calcita, brucita, hidroxiapatita, estroncianita e barita. Esta previsão a partir de uma solução contendo a composição do ESER, 500 mg.L^{-1} de CO_2 e variando-se o pH com adição de NH_4OH . Tal resultado é obtido através de cálculos realizados em intervalos de pH definidos pelo

operador do software. A dosagem de NH_4OH é determinada para se obter de pH desejados. De acordo com os parâmetros termodinâmicos e a especiação prevista pela composição da solução as quantidades dos compostos precipitados são determinados.

A Figura 5-III abaixo mostra que a partir de pH 6,5 o cálcio começa a precipitar na forma de carbonato.

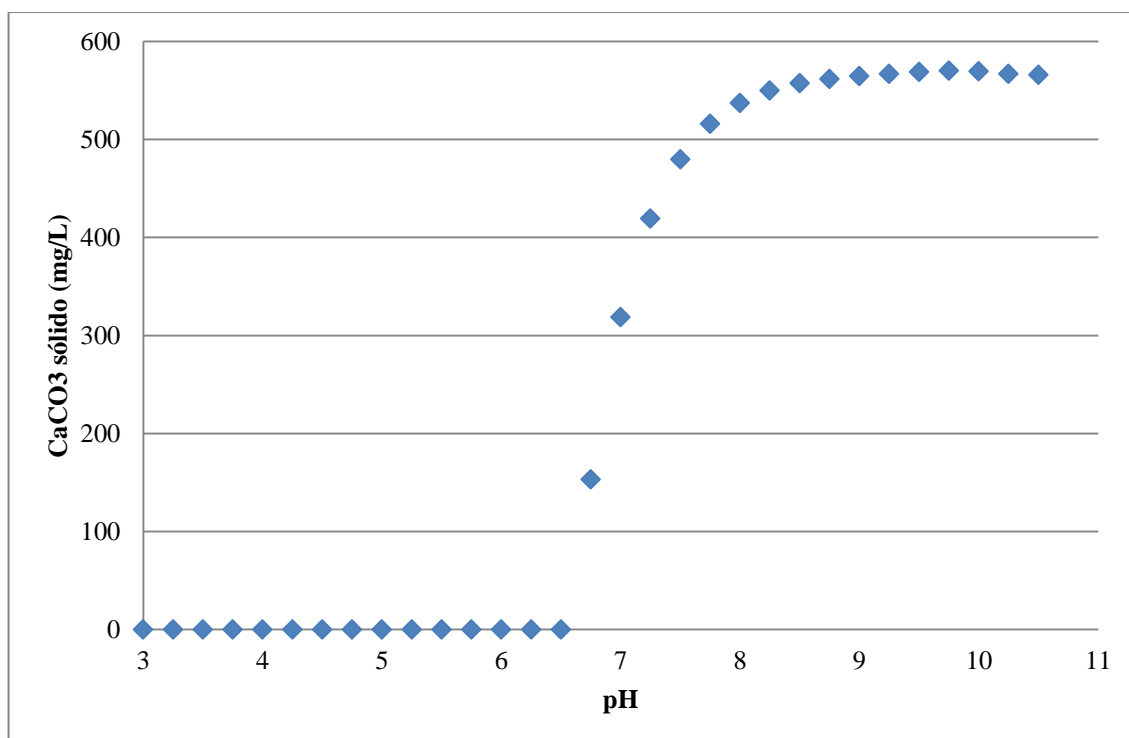


Figura 5-III: Previsão da quantidade de CaCO_3 de cálcio precipitado na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.

A quantidade máxima de carbonato de cálcio (estrutura semelhante a calcita) precipitado prevista pela simulação foi de $570,2 \text{ mg.L}^{-1}$ em pH 9,75. Esta quantidade equivale a $228,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ca retirado da solução na forma de CaCO_3 . Isto significa que a mineralização do CO_2 como calcita tem um potencial de reduzir em até 98,8% a quantidade de Ca total da solução, nas condições determinadas pela simulação.

A calcita não é o único composto com precipitação prevista, o carbonato de estrôncio SrCO_3 (com estrutura semelhante a estroncianita) e hidroxifosfato de cálcio

$\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ (com estrutura semelhante a hidroxiapatita) também podem se formar nas mesmas condições simuladas, conforme apresentado, conforme Figura 5-IV.

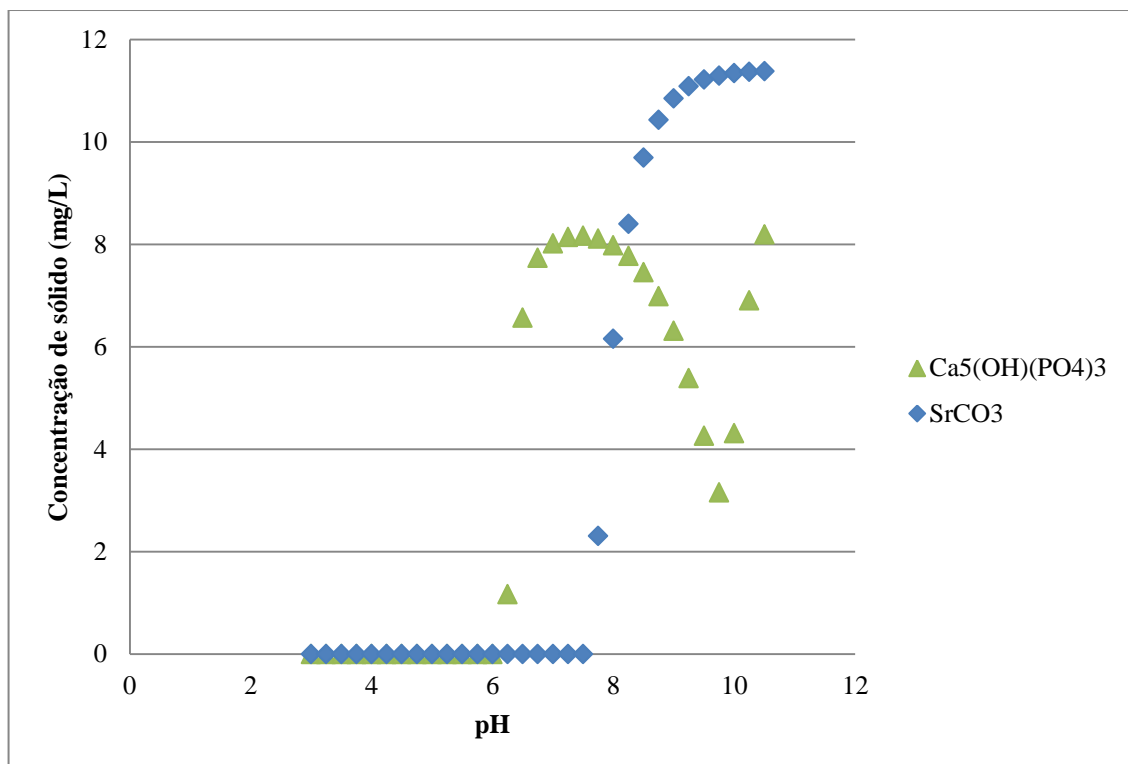


Figura 5-IV: Previsão da quantidade de estroncianita e hidroxiapatita precipitados na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.

O máximo de carbonato de estrôncio precipitado ocorre em pH 10 com concentração de $11,3 \text{ mg.L}^{-1}$. Esta quantidade equivale a $6,7 \text{ mg.L}^{-1}$ de Sr. A reação de mineralização, nas condições estudadas tem potencial, portanto, para retirar até 99,6% do estrôncio total na forma de estroncianita.

Também há previsão da hidroxiapatita ser precipitada na mesma faixa de pH. A precipitação de outros compostos além do carbonato pode significar uma diminuição do potencial de sequestro de carbono, embora isso possa refletir em efeitos benéficos secundários como a redução de toxicidade e/ou do potencial de incrustação do efluente.

Todas as simulações acima foram realizadas a temperatura de 25°C. Também foram simuladas as temperaturas de 30 e 35°C, no entanto, a temperatura afetou muito pouco tanto as espécies a serem precipitadas quanto as quantidades formadas. Para a calcita,

por exemplo, a 35°C ainda seria possível retirar 98,2% de todo cálcio presente segundo a simulação versus 98,8% a 25°C.

Na Figura 5-V abaixo apresenta-se a concentração de $Mg(OH)_2$ que pode ser precipitado. O hidróxido de magnésio (brucita) também teve previsibilidade de ocorrência em fase sólida no mesmo conjunto de simulações nas condições descritas anteriormente. É de se notar aqui que a simulação não prevê a formação de nenhuma forma sólida de carbonato de magnésio.

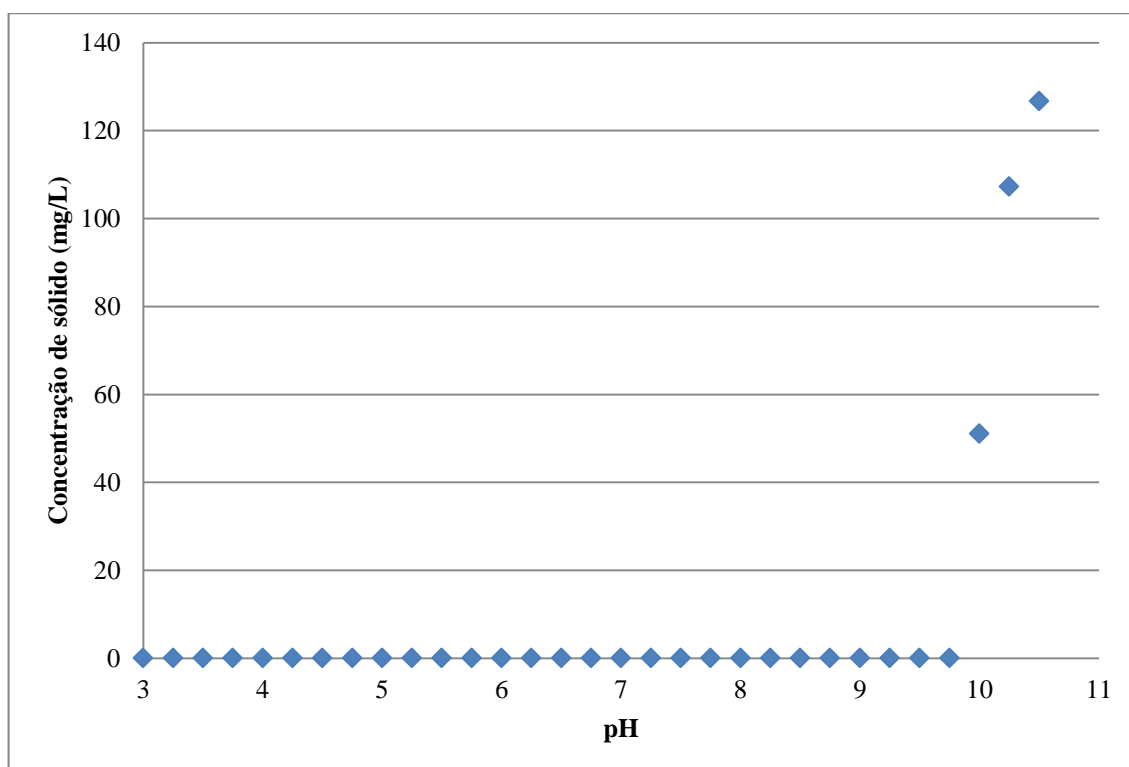


Figura 5-V: Previsão da quantidade de brucita precipitada na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH, 25 °C.

A brucita pode começar a precipitar a partir de pH 9,75 nos intervalos simulados. Um cálculo específico para a formação do $Mg(OH)_2$, também realizado no OLI[®] indica que o pH exato, nas condições estudadas seria de 9,88.

O último composto com previsão de precipitação segundo a simulação foi o sulfato de bário. No entanto, o sulfato de bário já estaria precipitado em pH com valores bem menores, segundo mostrado na Figura 5-VI abaixo.

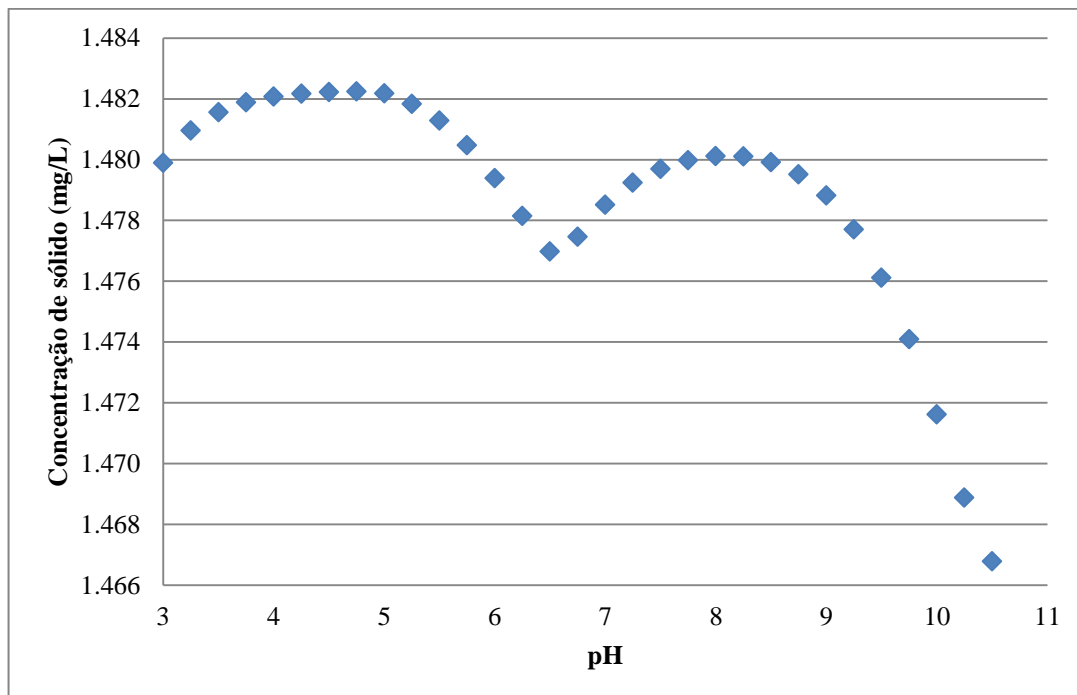


Figura 5-VI: Previsão da quantidade de barita precipitada na reação de carbonatação para o ESER em relação a variação do pH

Este sem dúvida foi um efeito inesperado na concepção do efluente sintético, uma vez que no efluente real encontra-se o Ba em solução em valores de pH bem maiores. Outros íons podem estar interferindo no equilíbrio e que não foram identificados *a priori* no efluente real. Mesmo assim, como a precipitação da barita não interferiria na quantidade de CO₂ em solução ou na forma de carbonatos, o Ba não foi motivo de maiores investigações e não foi avaliado nos experimentos.

5.4. Reação de carbonatação com o ESER.

5.4.1. Caracterização do sólido obtido

A Tabela 5-I apresenta a composição qualitativa dos sólidos a 35, 30 e 25°C. A presença de Ca, Sr, P e S corrobora a previsão das fases determinadas pela simulação. Não se esperava a precipitação de compostos de Mg, se se compara com a simulação em pH tão baixo. Também a simulação não previu a presença de Cl em fase sólida. Os demais elementos provavelmente são advindos de traços contidos nos reagentes, com exceção

do Si. Infelizmente os sólidos precipitados aderiram à superfície interna do reator, feito de vidro. Para a filtração foi necessária a raspagem deste sólido e assim a presença do Si deve ser oriunda do material do reator.

Tabela 5-I: Elementos identificados por fluorescência de raios-X na análise dos sólidos

Intensidade	Elementos Químicos
Alta	Ca
Média	Mg, Sr, S, P
Baixa	Cl, Si
Traços	Fe, K, Ba, Na, Al

Foram realizadas análises por difração de raios-X. As fases cristalinas identificadas no sólido produzido pela reação a 35°C foram: calcita (CaCO_3), estroncianita (SrCO_3), brucita (Mg(OH)_2), sulfato duplo hexahidratado de magnésio e amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sulfato hidratado de cálcio ($\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$) e cloreto de fosfato e cálcio ($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$) com difratograma mostrado na Figura 5-VII.

Os picos em maior número e de maior intensidade foram os da calcita, confirmando a previsão da simulação. No entanto uma diferença entre a simulação e as fases detectadas pela análise mostra que, ao invés da hidroxiapatita, a espécie de fosfato detectada foi um cloreto de fosfato e cálcio.

Com relação ao difratograma da análise do sólido produzido a 25°C, Figura 5-IX, a única fase de destaque além da calcita foi o sulfato duplo hexahidratado de magnésio e amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Novamente, as outras fases não devem ter sido formadas em proporções suficientes em relação a calcita para serem acusadas pela análise por difração.

Pode ter havido também formação de fases amorfas ou mesmo metastáveis que necessitariam de um tempo maior de reação para que atingissem uma forma final em equilíbrio. Essa hipótese pode ter ocorrido inclusive a 35°C.

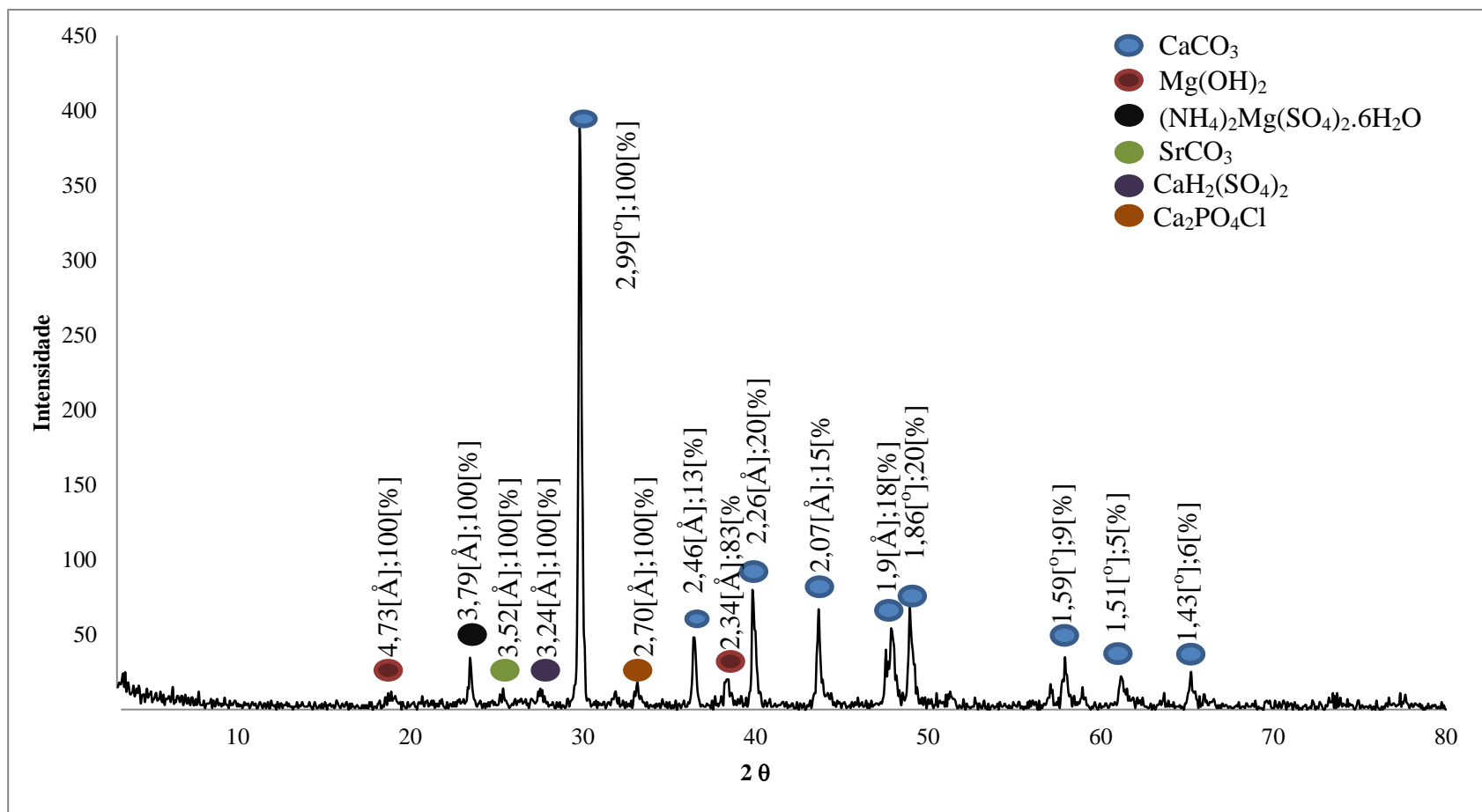


Figura 5-VII: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 35°C.

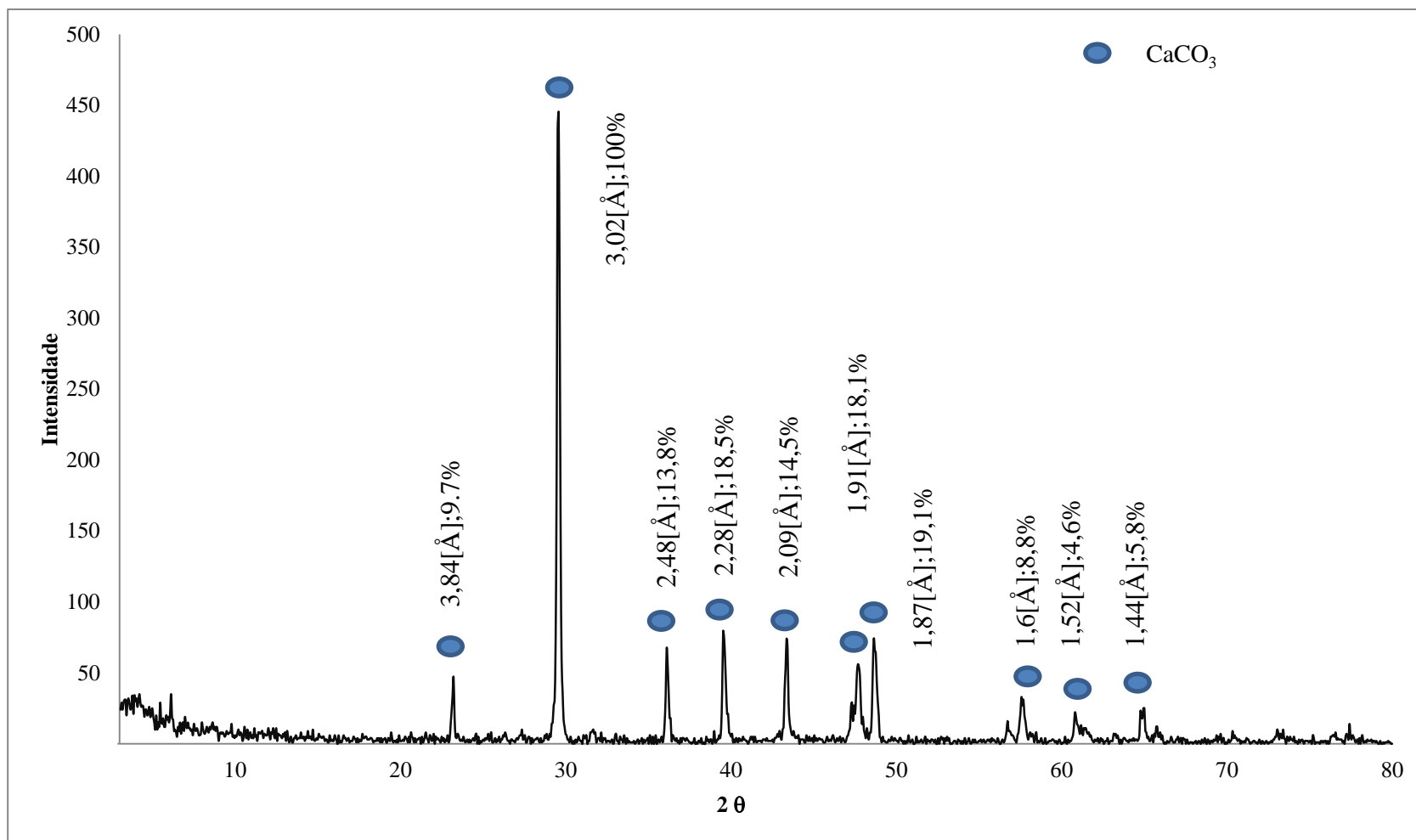


Figura 5-VIII: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 30°C.

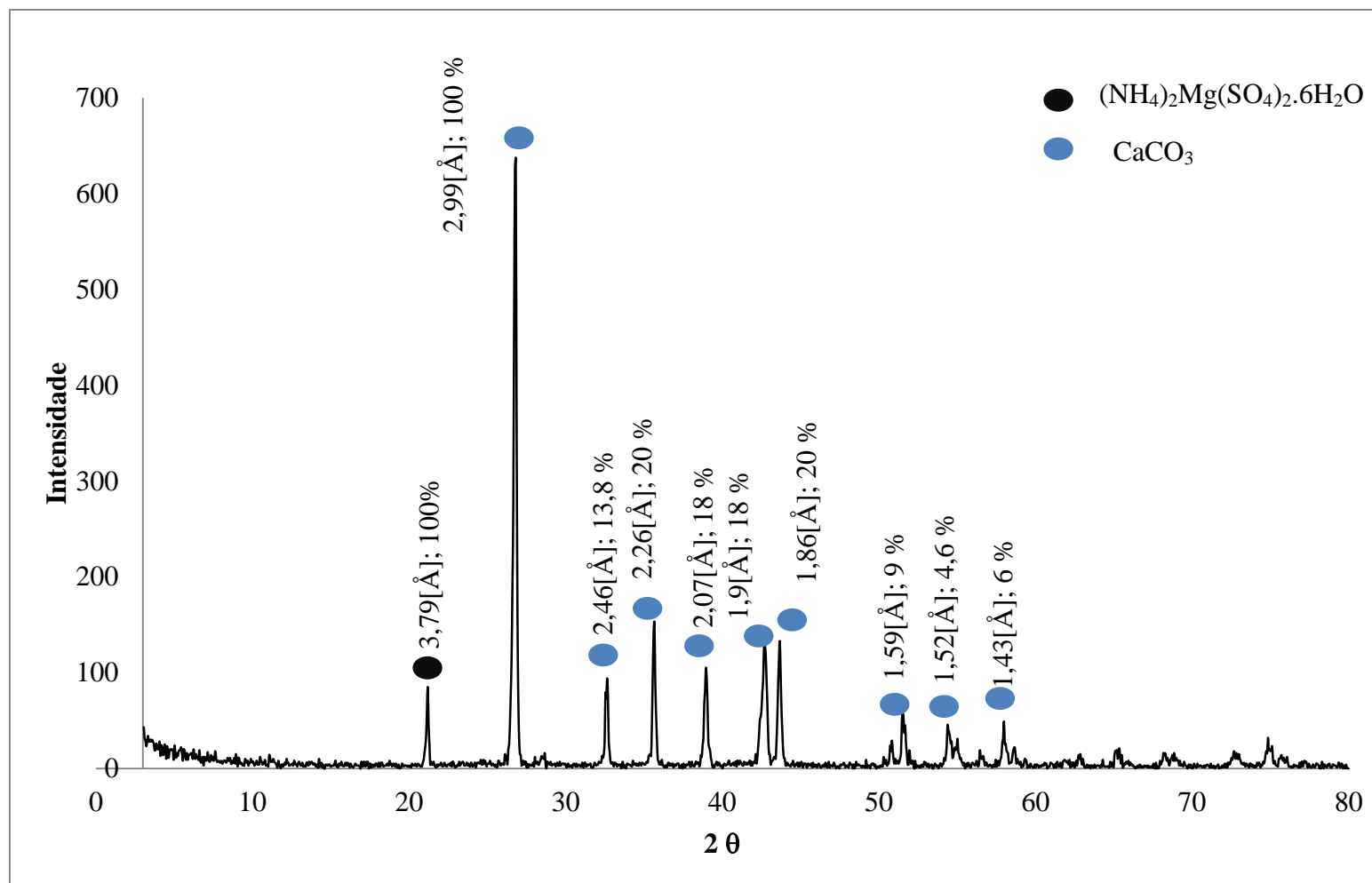


Figura 5-IX: Difratoograma do sólido da reação de carbonatação para o ESER – 25°C.

Na Tabela 5-II constam os números das fichas de acordo com o JCPDS.

Tabela 5-II: Número das fichas para identificação de fases mineralógicas e interpretação dos difratogramas

Fase	Número da Ficha
CaCO ₃	721650; 721651
SrCO ₃	841778
Ca ₂ PO ₄ Cl	720010
Mg(OH) ₂	742220
NH ₄ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	110073
CaH ₂ (SO ₄) ₂	390522

A análise por infravermelho, Figura 5-X, revelou a presença das bandas características de carbonato em 1400 (estiramento assimétrico C-O), 872 (flexão CO₃⁻²), 713 (flexão CO₃⁻²) e 1081 cm⁻¹ (estiramento simétrico C-O) (Andersson et al., 2014; Chen et al., 2010). A absorvância detectada em 3696 cm⁻¹ é típico de estiramento de ligações O-H de brucita (Frost e Klopogge, 1999). As bandas de estiramento características do PO₄³⁻ são encontradas na região de 800-1200 cm⁻¹ podendo estar superpostas as bandas de carbonato, sendo que a banda em 872 cm⁻¹ coincide com um teste de referência feito com fosfato de cálcio bibásico P.A.(Figura 5-XI). Estiramentos assimétricos de SO₄²⁻ podem ser encontrados em 400-500cm⁻¹ (Sandhya et al., 2012) e coincidem com as bandas encontradas na análise em 459 e 438cm⁻¹, o que também justifica o enxofre presente na fluorescência e as fases de sulfatos no difratograma. As outras bandas podem estar superpostas com as bandas de carbonato e fosfato. Não houve diferenças nos espectros de infravermelho em relação a temperatura de reação.

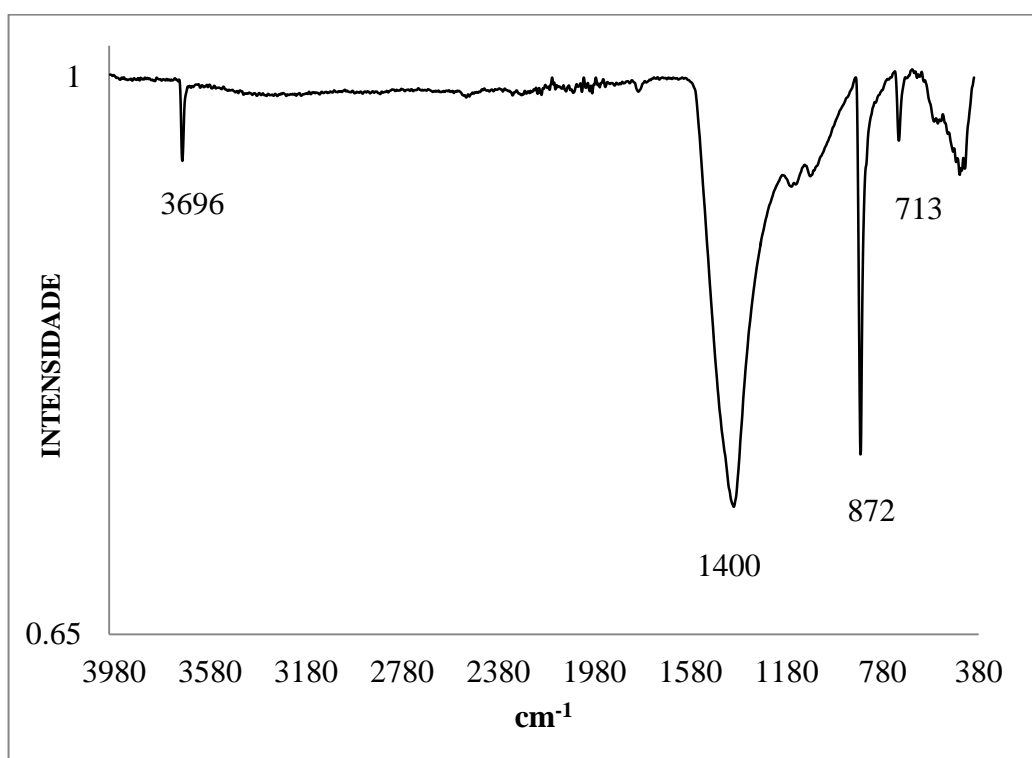


Figura 5-X: Espectrograma IV-FTIR, sólido produzido pela reação com o ESER

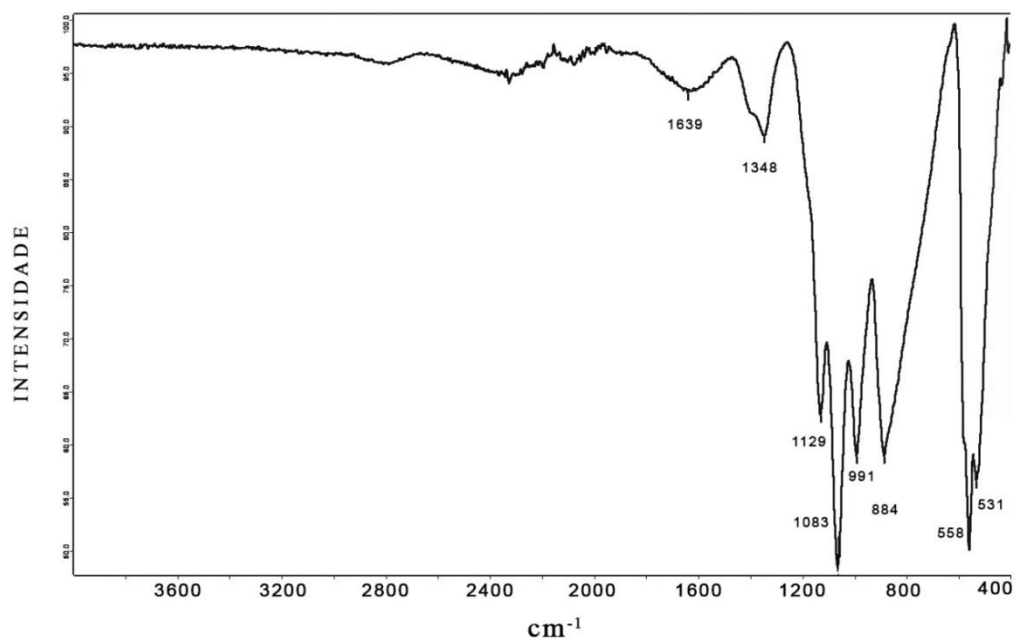


Figura 5-XI: Espectrograma IV-FTIR, fosfato bicálcico P.A.

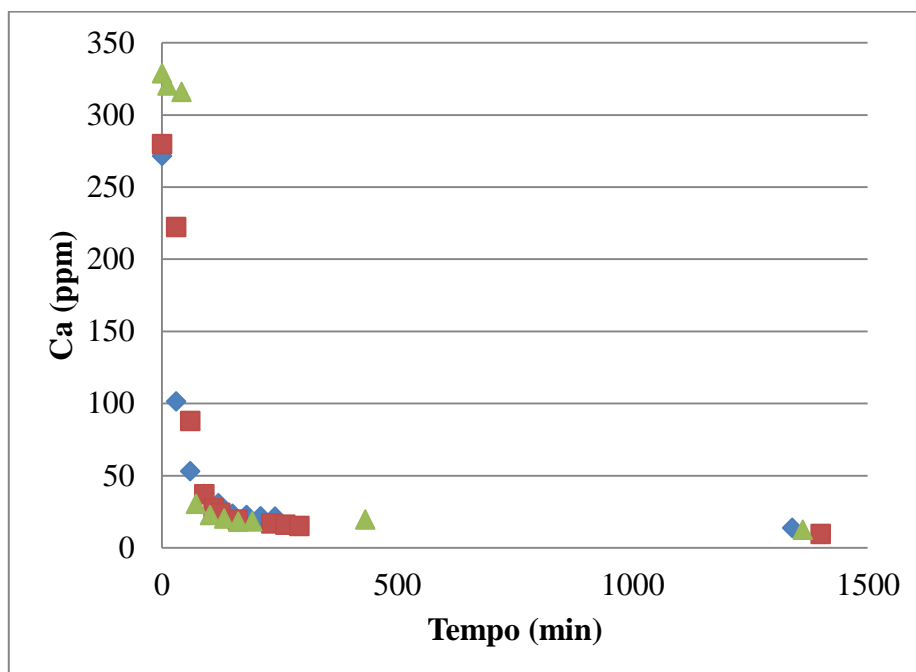


Figura 5-XIII: Redução da concentração de Ca em função do tempo para o ESER, 30 °C. pH final 8,8-8,9

A Figura 5-XIV mostra a redução da quantidade de cálcio em solução ao longo do tempo sob a temperatura de 35°C.

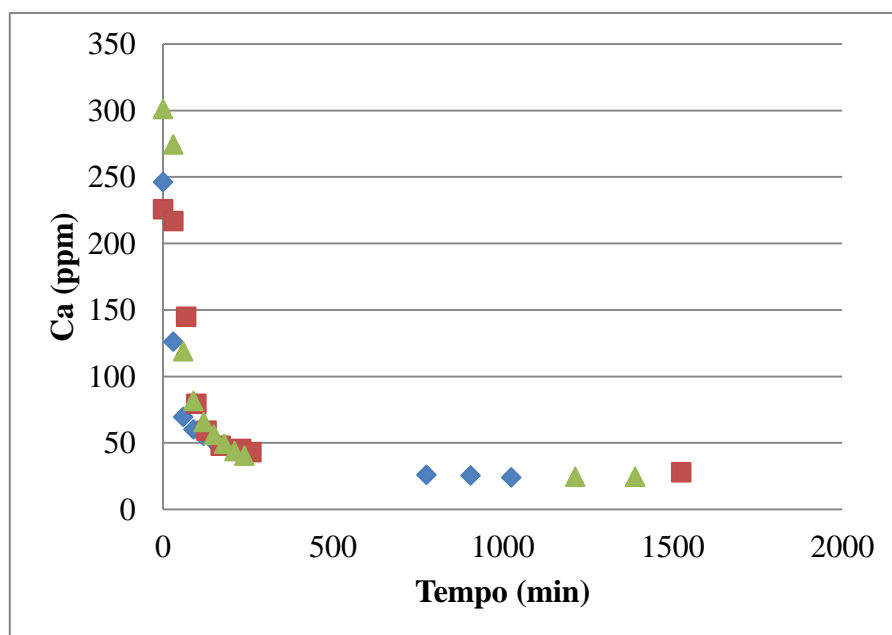


Figura 5-XIV: Redução da concentração de Ca em função do tempo para o ESER, 35 °C. pH final 8,8-8,9

A Tabela 5-III abaixo mostra um quadro comparativo entre o predito na simulação e o obtido em laboratório. Os resultados estão representados pelo intervalo de confiança das médias percentuais de retirada de Ca total da solução inicial, calculadas a um nível de confiança de 95%.

Tabela 5-III: Quadro comparativo para a previsão de sólido precipitado e o obtido em laboratório para o Ca

Temperatura °C	Simulação OLI (%)[®]	Experimental (%)
25	98,68	97,76±0,98
30	98,73	95,27±0,8
35	98,78	89,8±2.4

O resultado simulado pelo software é obtido através de cálculos termodinâmicos, ou seja, respeitando-se condições de equilíbrio. A discrepância entre os resultados práticos e a simulação pode estar ligada ao tempo de reação, uma das hipóteses é que tempos mais longos podem ser requeridos para temperaturas maiores.

O resultado simulado anterior está em acordo com o trabalho de Karlj e Brecevic (1995) que mostra pouca influência da temperatura, na faixa entre 25 e 35°C, para a precipitação do CaCO₃ com estrutura similar a calcita. Tanto Karlj e Brecevic (1995) quanto Mohammed et al. (2011) demonstram que a solubilidade do carbonato de cálcio também é governada pela pressão parcial de CO₂ no sistema, aumentando-se a dissolução do CaCO₃, a medida que se aumenta a pressão parcial do gás. Cálculos ou medições mais acuradas em relação a pressão parcial do CO₂ no sistema estudado seriam necessários para verificar a acurácia do resultado simulado e do sistema experimental.

A Figura 5-XV apresenta a redução da quantidade de Sr em solução ao longo do tempo sob a temperatura de 25°C.

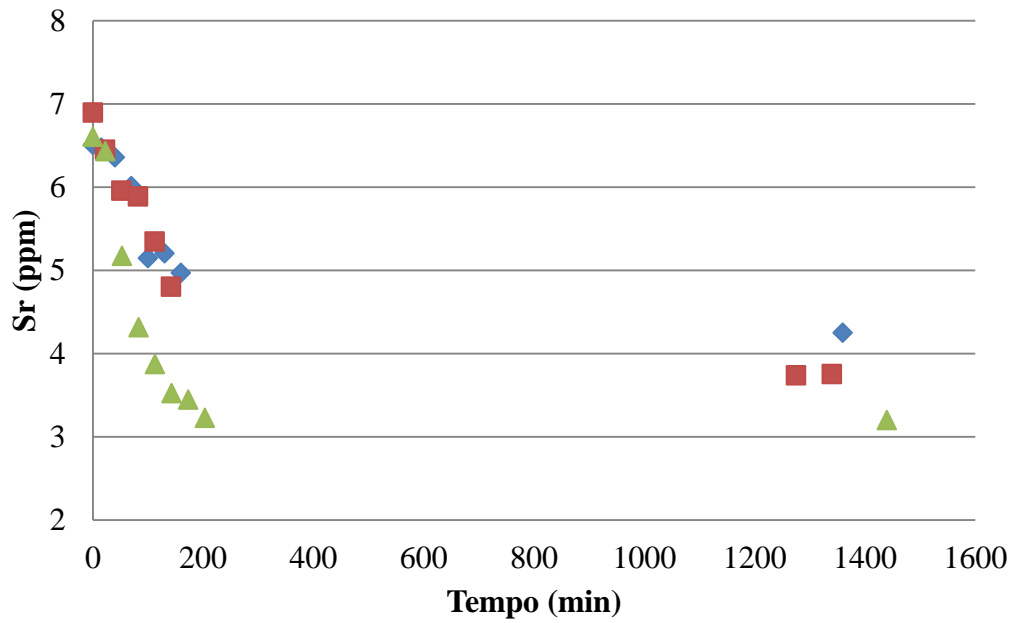


Figura 5-XV: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 25 °C

A Figura 5-XVI apresenta a redução da quantidade de Sr em solução ao longo do tempo sob a temperatura de 30°C.

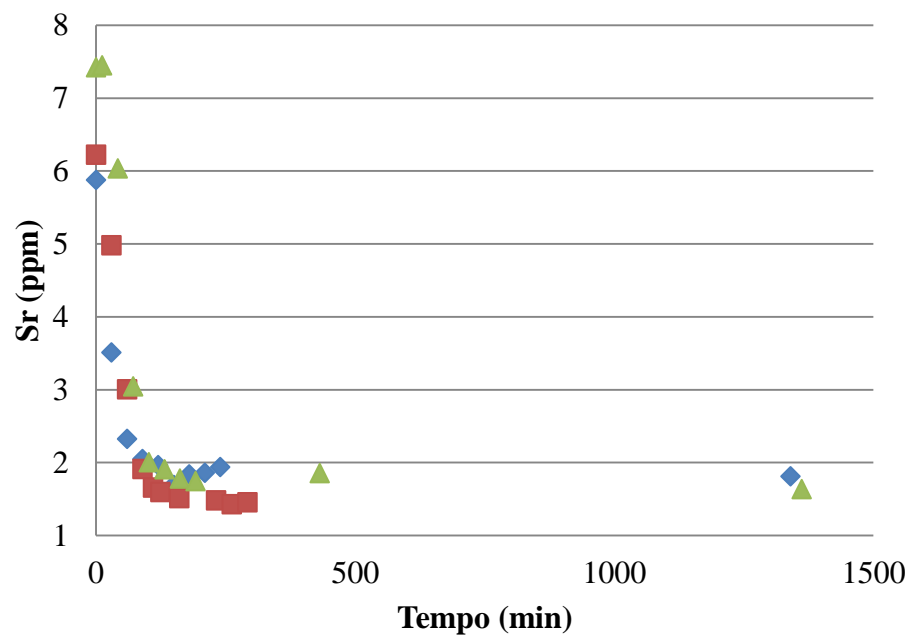


Figura 5-XVI: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 30 °C

A Figura 5-XVII apresenta a redução da quantidade de Sr em solução ao longo do tempo sob a temperatura de 35°C.

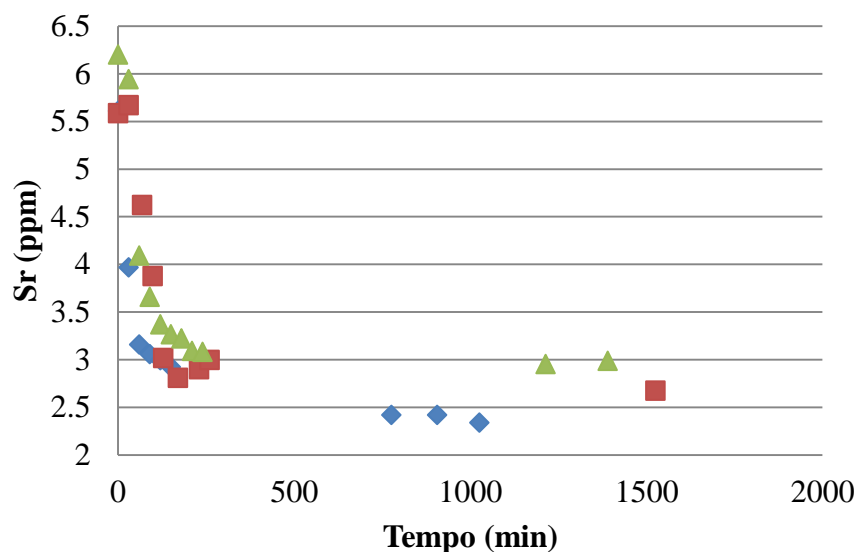


Figura 5-XVII: Redução da concentração de Sr em função do tempo para o ESER, 35 °C.

A Tabela 5-IV abaixo mostra um quadro comparativo entre o predito na simulação e o obtido em laboratório. Os resultados estão representados pelo intervalo de confiança das médias percentuais de retirada de Sr total da concentração inicial da solução, calculadas a um nível de confiança de 95%.

Tabela 5-IV: Quadro comparativo para a previsão de sólido precipitado e o obtido em laboratório para o Sr

Temperatura °C	Simulação OLI (%) [®]	Experimental (%)
25	90,96	43,8±7,2
30	91,43	77,3±4,72
35	91,95	53,7±4,9

A solubilidade do carbonato de estrôncio sofre pouca influência na faixa de temperatura estudada segundo o resultado simulado. O resultado a 30 graus Celsius é discrepante do restante das análises, no entanto todas as alíquotas nesta faixa de temperatura foram submetidas a reanálise e os resultados mantiveram a mesma ordem de magnitude.

Outros elementos como K e Na não apresentaram variação significativa em solução após a reação nem apresentaram fases identificáveis na difração por raios-X. O Mg apresentou pequena variação em solução aquosa e com resultados variáveis de reação para reação. O máximo de variação encontrada foi a 35°C onde houve uma redução de aproximadamente 16% da concentração de Mg final em relação ao inicial. A concentração de Ba na solução inicial é pequena, inferior a 1ppm, e não foi possível sua detecção através da espectrofotometria de absorção atômica. Como a precipitação do sulfato de bário (barita) é independente do aumento do pH é possível que nem se tenha conseguido solubilizar o Ba, uma vez que a solução contém sulfato em excesso suficiente e a barita ter se precipitado ainda durante o preparo do efluente sintético.

5.6. Simulação da reação de carbonatação do efluente sintético de lavra por dissolução.

A reação de carbonatação do efluente sintético de lavra por dissolução foi simulada através do software OLI[®] como forma de se avaliar a eficácia da mineralização do CO₂ e se obter parâmetros para as reações em escala laboratorial. A quantidade de CO₂ informada ao software dependeu dos resultados já discutidos na seção 5.1. e foi escolhido o valor de 350 mg.L⁻¹.

As fases com previsão de precipitação foram a brucita (Mg(OH)₂), a hidromagnesita (Mg₅(OH)₂(CO₃)₄.4H₂O) e a artinita (Mg₂(OH)₂CO₃.3H₂O).

Na Figura 5-XVIII segue o gráfico da precipitação do Mg(OH)₂ em função do pH.

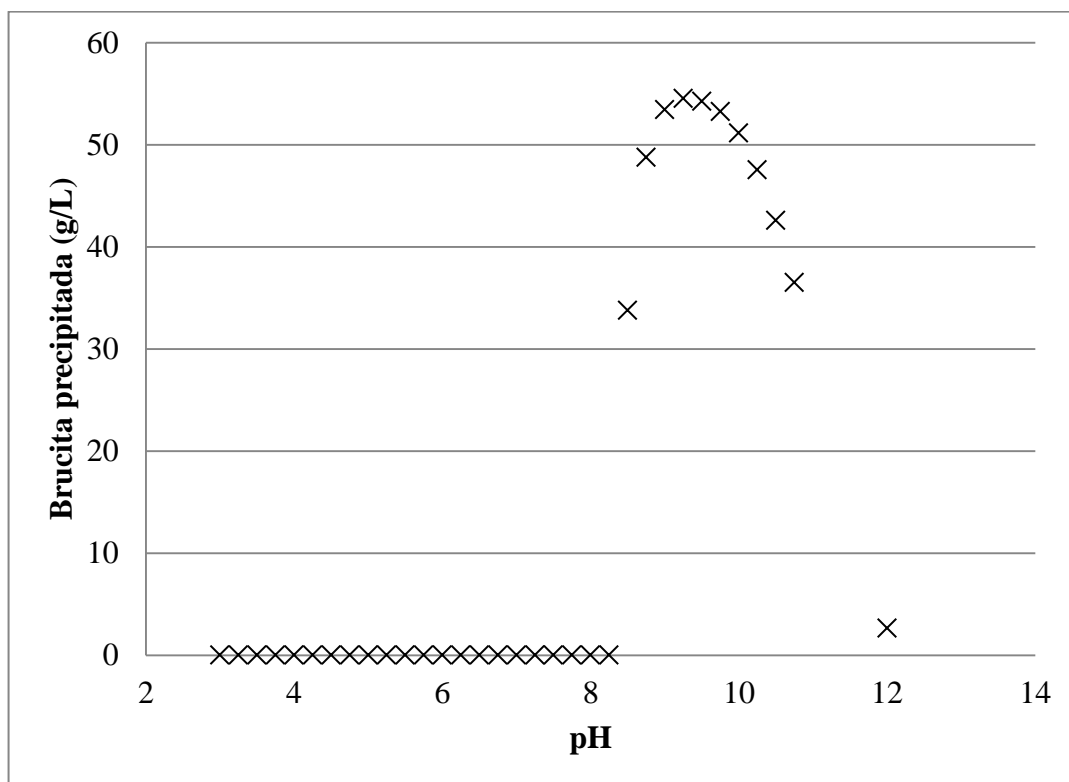


Figura 5-XVIII: Concentração de $Mg(OH)_2$ precipitado em função do pH para o ESLD, 25 °C.

A brucita é a fase com previsão de maior precipitação em massa e ocorrência a partir de pH 8.

Na Figura 5-XIX, em quantidade bem inferiores, é apresentada a precipitação da hidromagnesita e artinita. A hidromagnesita é precipitada em uma faixa estreita de pH, entre 7,5 e 8,25. Já a artinita tem ocorrência entre pH 8 e 10.

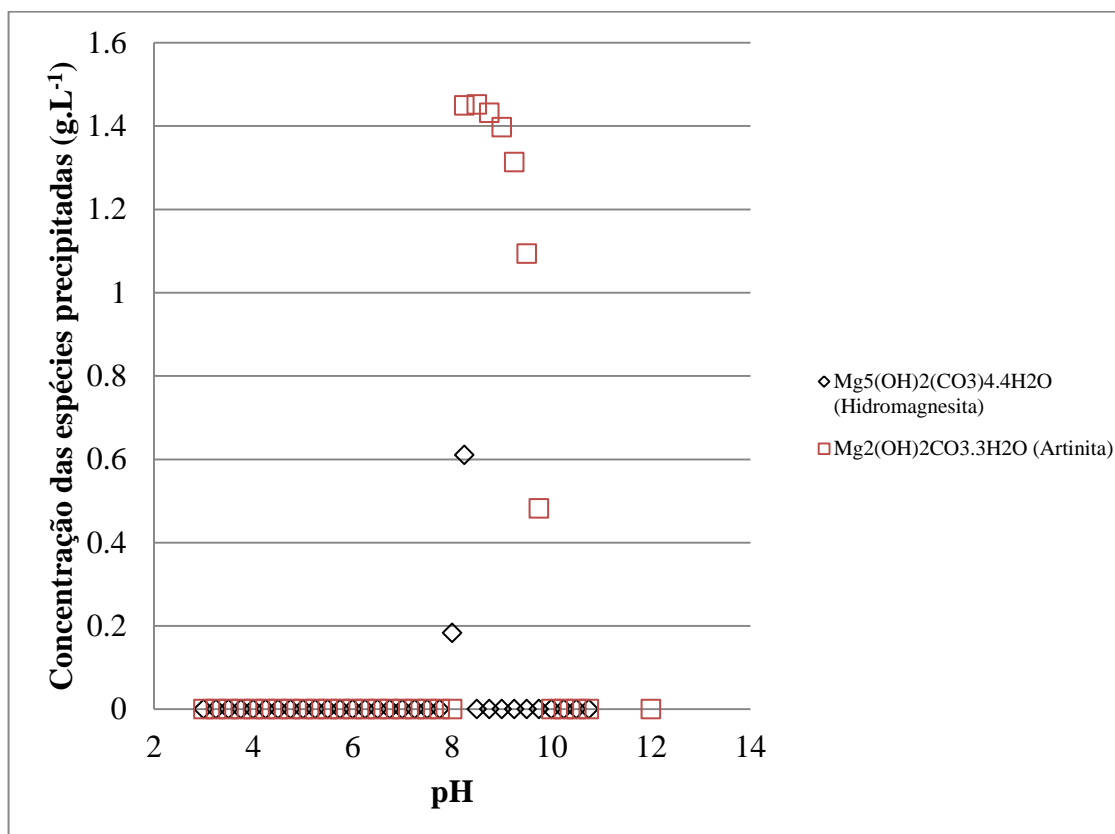


Figura 5-XIX: Concentração de hidromagnesita e artinita precipitadas em função do pH para o ESDL, 25°C.

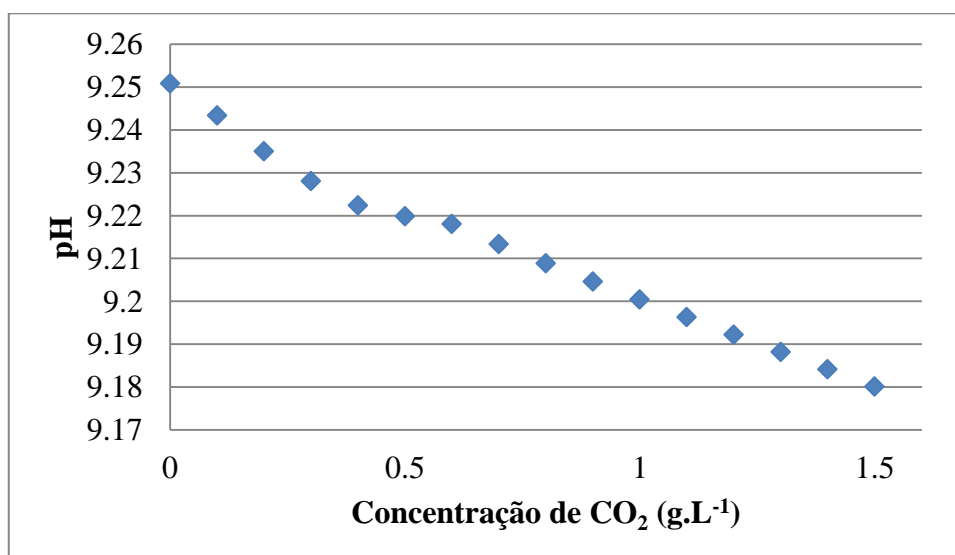
Como a solubilidade do CO₂ na solução simulada é pequena em relação ao ESER, a possibilidade de formação de compostos carbonatados é menor. O fato do aparecimento da brucita em valores de pH a partir de 8 significa também que Mg pode ser precipitado como hidróxido e não como carbonato, o que vai em direção oposta a um dos objetivos de sequestrar o carbono na forma de espécies carbonatadas.

Através da simulação foi possível identificar que uma quantidade expressiva de íons Mg²⁺ (0,336g.L⁻¹) continuava em solução mesmo em pH 9,25, valor que segundo o gráfico na Figura 5-XIX é o máximo de precipitação do Mg(OH)₂. Outras espécies contendo magnésio também se mostravam ainda presentes em meio aquoso, tal qual Tabela 5-V.

Tabela 5-V: Especiação do Mg em fase aquoso, pH 9,25, após reação de carbonatação (ESLD)

Espécie	Concentração em solução (g/L)
Mg ²⁺	0,336
MgOH ⁺	0,002
MgCO ₃	0,003
MgHCO ₃ ⁺	0,003

Então simulou-se nova reação de carbonatação, como se a primeira reação houvesse sido filtrada e nova adição de CO₂ feita no sistema. Isso para se verificar se mais espécies de carbonatos poderiam ser precipitadas. A Figura 5-XX abaixo mostra a solubilidade do CO₂ sob o ponto de vista desta segunda adição. O gráfico mostra que o pH é pouco afetado pela segunda adição de CO₂, o que pode ser consequência de um ambiente ainda saturado de íons carbonatos e ou derivado ou de um efeito tampão. A Figura 5-XXI mostra a especiação dos principais compostos ligados ao CO₂ e sua evolução com o pH acompanhando-se a adição do agente alcalinizante na primeira reação de carbonatação.

Figura 5-XX: Solubilidade de CO₂ no filtrado da primeira reação de carbonatação do ESLD

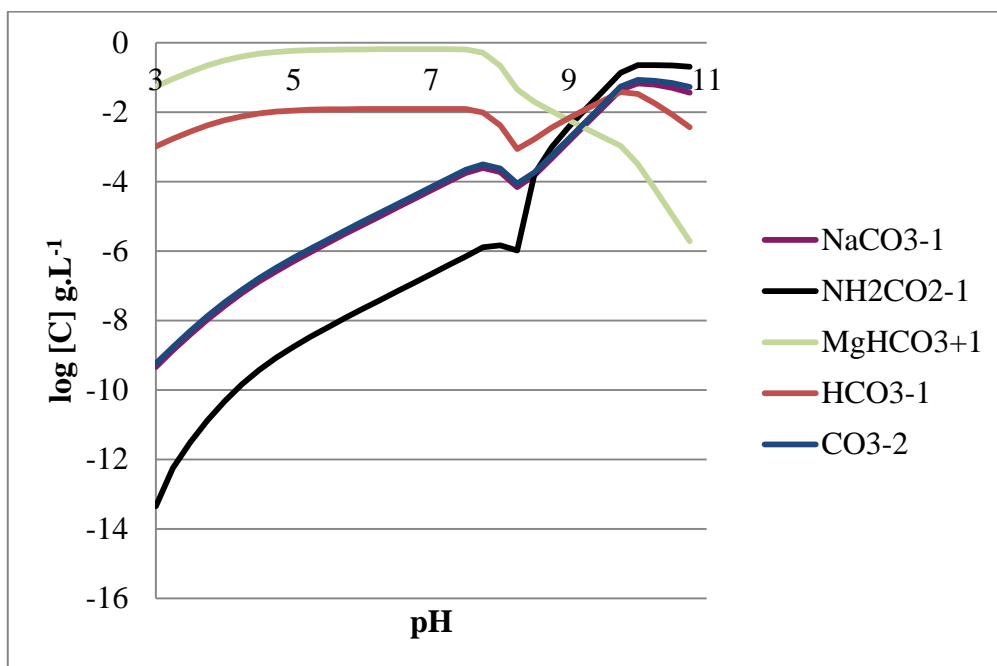


Figura 5-XXI: Solubilidade de CO₂ no filtrado da primeira reação de carbonatação do ESLD

Nova simulação então foi feita com nova injeção de CO₂, 1 g.L⁻¹, pH 9,2 para se verificar se mais espécies poderiam ser precipitadas com maior aporte de gás carbônico. Esta simulação indicou que mais hidromagnesita poderia ser precipitada no sistema num total de 1,035 g.L⁻¹. Continuou-se a simular novas injeções de CO₂, no entanto a quantidade de mais precipitações foram de magnitude pequena em relação as concentrações anteriores e não indicaram precipitação de novos compostos, como os que poderiam conter K ou Na.

Este conjunto de simulações mostra a necessidade de várias etapas de injeção de CO₂ e filtração dos sólidos formados devido a baixa solubilidade do gás carbônico verificado em soluções com concentrações salinas elevadas.

5.7. Reação de carbonatação com o ESLD.

A reação de carbonatação em laboratório com a solução sintética simulando o efluente de lavra por dissolução foi feita na mesma montagem descrita na seção 4.4. Foram realizados ensaios exploratórios para se determinar a ocorrência ou não de fases passíveis de conterem o CO₂. Para tanto os trabalhos de De Vito et al. (2012), Ferrini et al. (2009), Mignardi et al.(2011) e Ma e Yoon (2013) serviram como base para

metodologia. Estes trabalhos contém reações do gás carbônico e soluções ricas em $MgCl_2$ sob diversas concentrações deste último. A solução contendo $MgCl_2$ também foi submetida a controle de temperatura e monitoramento de pH, o CO_2 foi borbulhado através de mangueiras ou em reatores específicos, como no caso de Mignardi et al. (2011). O tempo de reação, se comparado com a metodologia usada com o ESER é consideravelmente maior, sendo que cada reação teve um tempo total de 5 dias até o sólido ser filtrado. O pH final escolhido, conforme simulação já apresentada na seção anterior também foi o de 8,8. Na literatura citada o pH varia entre 8,3 e 9,2. Em todos os artigos citados neste parágrafo o agente alcalinizante escolhido é o NH_4OH . Foram realizados ensaios a 25 e 35°C. Foi obtido um sólido de aspecto amorfo e coloração castanha; seco em estufa por três dias a 60°C e submetido a difração de raios-X e análise de IV-FTIR.

A análise por difração de raios-X mostrou um sólido completamente amorfo segundo Figura 5-XXII.

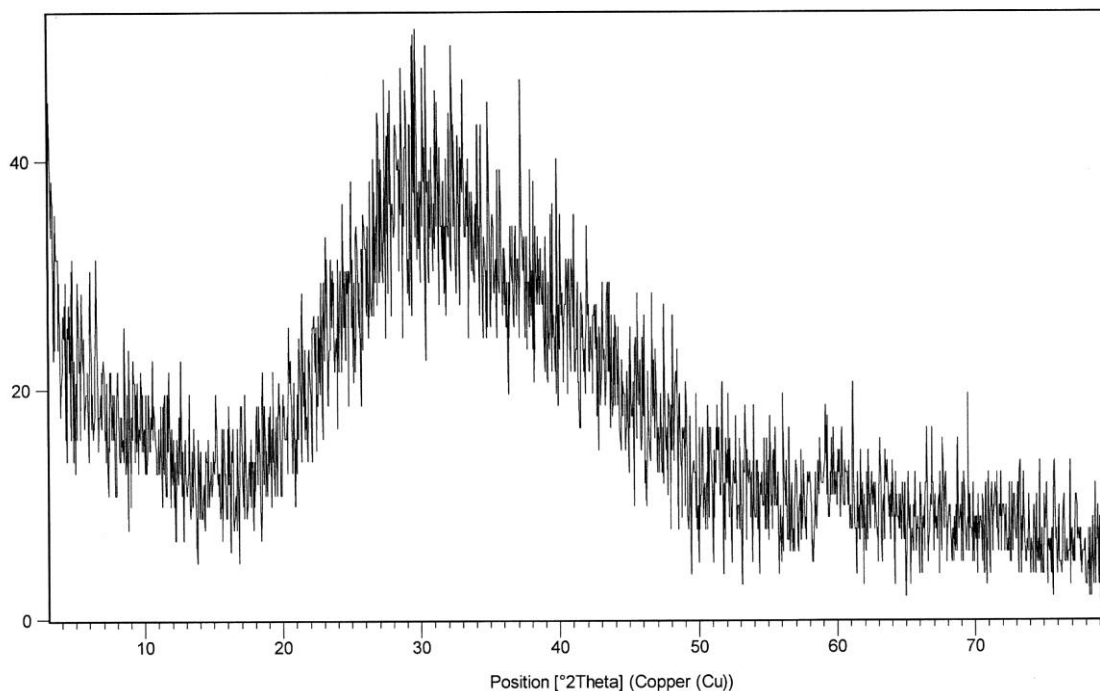


Figura 5-XXII: Difratoograma do sólido amorfo produzido pela reação com o ESDL, 25°C, pH 8,9

A análise por infravermelho, mostrada na Figura 5-XXIII, mostra bandas típicas de carbonatos e hidróxidos, além de hidratos (Brandão, 1989). As bandas em 3680 e 3638 cm^{-1} são devidas a estiramentos do grupo hidroxila. A banda mais larga entre 3200 e 3400 cm^{-1} é associada a estiramentos simétricos e assimétricos da água. O carbonato pode ser identificado pelas bandas em 752 e 845 cm^{-1} , além da banda em 1443 cm^{-1} . A banda em 555 cm^{-1} é característica de estiramento Mg-O da brucita, assim como pode ser também a banda em 429 cm^{-1} . A ligação Mg-OH tem banda característica em 647 cm^{-1} (Brandão, 1989).

Farmer (1974), traz espectros superpostos e definidos de três formas de carbonato de magnésio: nesqueonita, artinita e hidromagnesita. Pelas bandas estreitas e bem definidas em 3680 e 3638 cm^{-1} o espectro da Figura 5-XXIII se assemelha mais a hidromagnesita do que as três outras formas de carbonatos minerais discutidas pelo autor. No entanto, a presença de bandas que podem ser de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ não permite a conclusão de que apenas carbonato está presente.

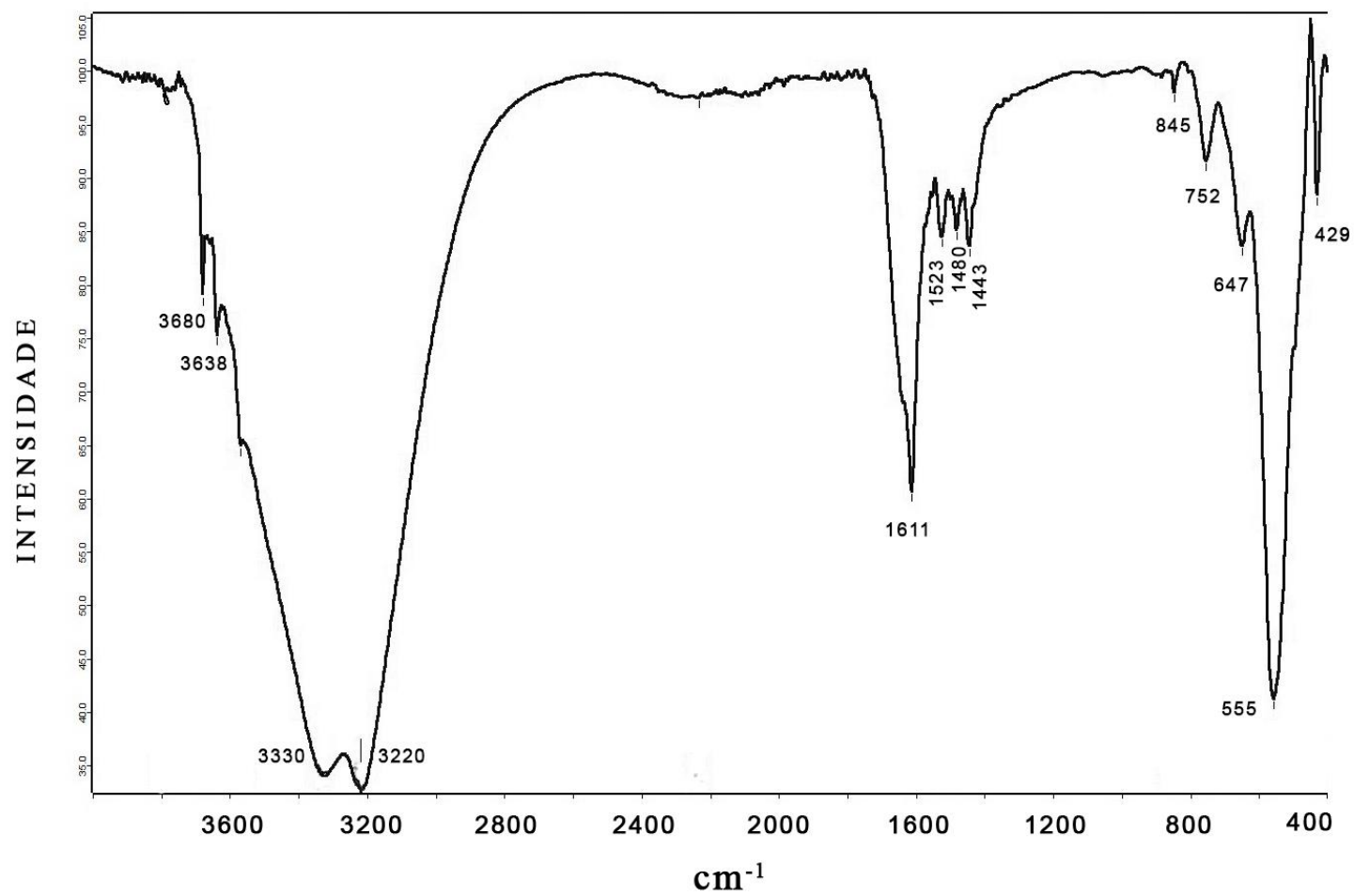


Figura 5-XXIII: Espectrograma IV-FTIR, sólido produzido pela reação com o ESLD

6. O Processo Industrial

O processo industrial conjugando o tratamento de gás de exaustão, captura do carbono e tratamento de efluentes salinos depende de vários fatores, dentre eles os principais são: natureza física e química do gás de exaustão, natureza física e química do efluente salino, volume relativo de gás gerado em relação ao volume de salmoura a ser tratada e viabilidade econômica do projeto.

A natureza física e química do gás de exaustão é função do combustível fóssil utilizado. Gás gerado da queima de gás natural não conterá materiais particulados em mesma quantidade do que a queima de coque metalúrgico ou carvão, também não conterá dioxinas ou compostos sulfurados na mesma proporção que o gás proveniente da queima de óleo diesel ou outro óleo pesado. A captação e tratamento do gás de exaustão deve permitir a injeção de gás para a reação com a maior quantidade de CO₂ possível disponível e deve ser livre de substâncias que dificultem ou impeçam o reuso posterior da água.

A natureza física e química da salmoura determinará a extensão da reação com o CO₂ disponível no gás de exaustão e também quais os produtos sólidos são passíveis de serem obtidos. Sua complexidade química e a possibilidade de reaproveitamento dos sólidos influenciarão diretamente no processo químico a jusante do reator que receberá conjuntamente o gás de exaustão e a salmoura.

O volume de salmoura gerada em relação ao gás disponível é importante para a determinação de quanto efluente poderá ser tratado e dimensionamento dos reatores e demais equipamentos posteriores.

A viabilidade econômica do projeto dependerá da possibilidade de venda de créditos de carbono, dimensionamento e complexidade do tratamento, economia com reuso de água, redução de custo com eliminação de efeitos deletérios ao processo como incrustação ou corrosão e até passivos ambientais envolvidos.

A **Error! Reference source not found.** apresenta um diagrama de blocos com uma possibilidade de tratamento para os efluentes salinos de forma conjugada com o uso do gás de combustão:

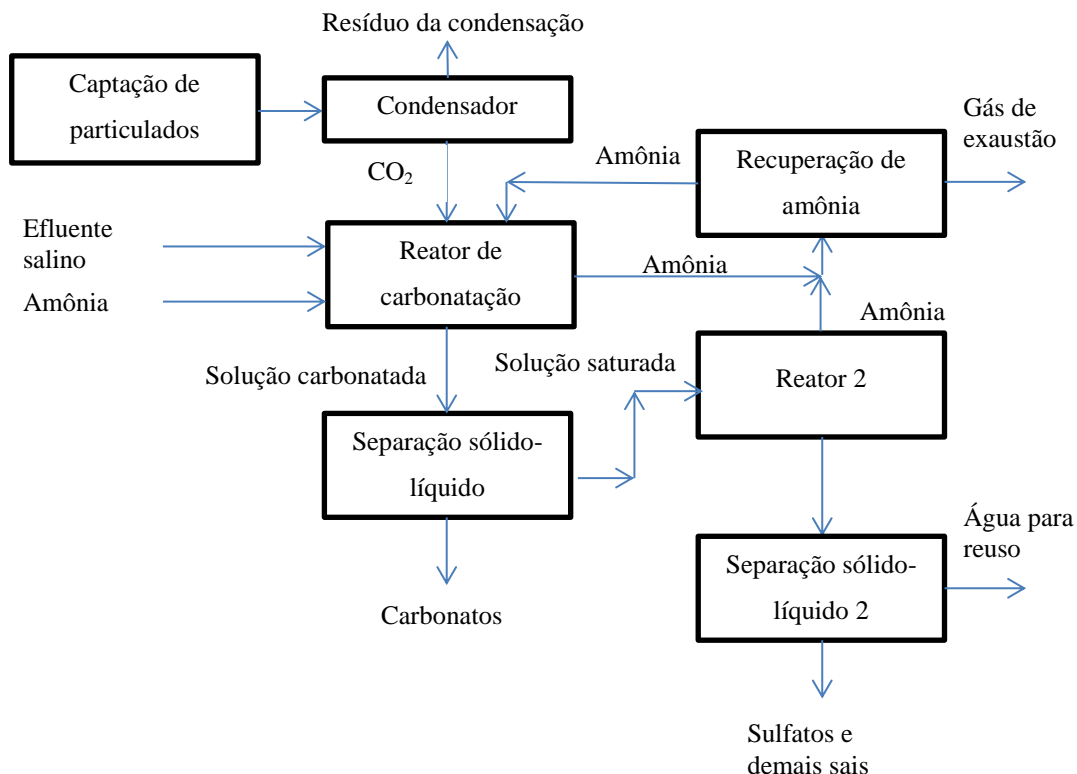


Figura 6-I: Tratamento de efluente salino utilizando gás de combustão

A complexidade da natureza química da salmoura e seu potencial de formação de carbonatos na reação com o CO_2 determinarão o número de reatores em relação aos tipos de sólidos que podem ser obtidos além dos carbonatos, na Figura 7-I representado pelo reator 2.

Ainda em relação a salmoura outros tipos de operações unitárias, como a cristalização ainda carecem de maiores investigações. O uso de sementes e cristalizadores podem contribuir para o aumento da velocidade da reação e também para seu rendimento. O viés pode estar no uso de energia adicional para os cristalizadores.

O tipo de tratamento utilizado para o gás de combustão também pode variar. Na Figura 6-I é apresentado um tratamento simples de despoeiramento através da captação do material particulado contido no gás de combustão. No entanto, a influência de outros componentes contidos no gás de combustão, em função do combustível fóssil utilizado, reforça a necessidade de outros estudos para se avaliar sua influência na reação de precipitação dos carbonatos e resíduos não desejáveis para o reuso da água. Se necessário, o fluxo do gás de combustão pode ser submetido a operações de absorção para se aumentar o teor de CO_2 em relação ao N_2 e demais componentes do gás de combustão. Operações unitárias para retirada de derivados de enxofre também podem ser necessárias caso o combustível seja carvão ou outro óleo derivado do petróleo (Lee et al., 2012; Watannaphan et al., 2013).

A melhor condição de solubilização de CO_2 é outro ponto de futura investigação. A determinação do mecanismo de transferência de massa do dióxido de carbono, se injetado diretamente na solução através de borbulhamento, ou se a solução pode ser aspergida em uma coluna ascendente do gás, pode ajudar a melhorar o controle e rendimento desta operação industrialmente.

7. Conclusões

A reação do CO₂ com o efluente sintético de eletrodialise reversa revelou excelente potencial para remoção de cálcio e estrôncio, elementos capazes de causar incrustações em equipamentos e tubulações. A reação, realizada a temperaturas ambientes, também revela o potencial de ser desenvolvido um processo industrial de mais baixo custo energético uma vez que não envolveria aquecimento ou resfriamento dos efluentes.

O resultado experimental para a remoção do Ca mostrou cinética rápida e resultados próximos ao simulado, inclusive em relação ao sólido gerado. Houve uma diferença em relação ao balanço do estrôncio em solução. Mesmo assim a remoção do Sr foi significativa e este estudo não otimizou condições de reação que pudessem viabilizar uma maior remoção deste elemento.

Os melhores resultados com a metodologia utilizada para a retirada de Ca da solução simulando o concentrado de eletrodialise reversa foi sob temperaturas de 25°C, com redução de mais de 97% do cálcio total. A 35°C ainda houve considerável decréscimo mas essa redução foi da ordem de 89%. Em relação ao estrôncio a melhor condição foi a 30°C com redução de 77,3%. No entanto, para futuros trabalhos, a reação de carbonatação poderia ser melhor explorada: no caso do Ca com tempos específicos de reação visando a otimização e confirmação dos resultados; no caso de estrôncio variando-se a concentração para buscar melhores resultados em fase sólida e investigar melhor o resultado a 30°C.

As indústrias nas quais já ocorre a geração concomitante de dióxido de carbono e a geração de salmouras como efluentes podem se valer da combinação destes dois fatores e ao mesmo tempo tratar o efluente diminuindo as emissões de dióxido de carbono.

Já a solução simulando o concentrado de lavra por dissolução mostrou resultados qualitativos importantes, mas carece de refinamento na metodologia e, baseado nas simulações computacionais realizadas, merece também a investigação da possibilidade de precipitações em série. A grande quantidade de magnésio em solução neste tipo de

efluente o torna bastante atrativo para o conceito de fixação do CO_2 advindos de fontes antropogênicas, no entanto a baixa solubilidade do dióxido de carbono em ambientes com força iônica mais alta e a possibilidade de precipitação de hidróxido de forma concorrente a precipitação de carbonatos justificam investigações mais profundas e a exploração de mais estágios de precipitação.

A disponibilidade de cloreto de magnésio para a formação da nesqueonita, em tese o carbonato mais facilmente formado a temperaturas ambientes em meio aquoso, é alta, podendo-se inclusive usar água do mar ou outras fontes como águas subterrâneas e determinados efluentes industriais (Wist et al., 2009). No entanto, a literatura consultada até o momento não discute a mineralização do CO_2 num contexto mais adequado para a composição destes efluentes. Além do cátion Mg^{2+} podem ser frequentes Na^+ , K^+ e Ca^{2+} , além de uma quantidade natural de carbonatos e outros ânions que podem influenciar na fixação do CO_2 .

Além da melhor exploração de efluentes salinos com mais alta força iônica e principalmente mais abundantes em Mg, outras oportunidades de estudo são vislumbradas em relação a retentatos de osmose inversa ou mesmo os concentrados de eletrodialise reversa. Para design de um equipamento adequado a carbonatação, o método de dissolução do CO_2 em soluções salinas precisa ser explorado e ser determinado qual a melhor forma de transferência de massa: se borbulhando o CO_2 em solução ou aspergindo (pulverizando) a salmoura em uma coluna ascendente de gás. O uso de misturas gasosas, ao invés de CO_2 puro, também deve ser investigado para se averiguar se componentes residuais do gás de combustão podem influenciar no processo de mineralização.

8. Referências Bibliográficas

ANDERSSON, M. P., HEM, C. P., SCHULTZ, L. N., NIELSEN, J. W., PEDERSEN, C. S., SAND, K. K., OKHRIMENKO, D. V., JOHNSON, A., STIPP, S. L. S. Infrared spectroscopy and density functional theory investigation of calcite, chalk, and coccoliths - do we observe the mineral surface? *The Journal of Physical Chemistry*, 118, p10720-10729, out. 2014.

ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A., *Química Inorgânica*, Bookman, 2008.

BAIRD, C. O Efeito Estufa e o Aquecimento Global. In: COLIN BAIRD. *Química Ambiental*. 2ª. Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002. Parte I, cap. 4, p196-210.

BECHELENI, E. M. A. *Recuperação da água de concentrado salino de eletrodialise reversa por cristalização visando seu reuso na indústria*. Departamento de Engenharia de Minas, UFMG, 2015, 166p (tese, doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

BOSKO, M., L., RODRIGUES, M., A., S., FERREIRA, J., Z., MIRÓ, E., E., BERNARDES, A., M. Nitrate reduction of brines from water desalination plants by membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science*. 451, p276-284, fev. 2014.

BRANDÃO, P. R. G. *Adsorption of oleate on magnesite and its influence on flotation*. Department of Mining and Mineral Processing Engineering, University of British Columbia, 1989, 175p (tese, Doctor of Philosophy in the faculty of graduate studies)

CARROL, J., J., SLUPSKY, J., D., MATHER A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. v20, n6, p1201-1209, mar.1991.

CHEN, L., CHEN, G., WANG, X., FANG, H., WU, C., XING, T. Synthesis of strontium carbonate rods and hierarchical branches in the presence of two organic additives. *Crystallization Research Technology*, 45, n.3, p254-258, jan. 2010.

COB, S., S., GUNNER, G., F., E., HOF, B., van SPRONSEN, J., WITKAMP, G., J. Three strategies to treat reverse osmosis brine and cation exchange spent regenerant to increase system recovery. *Desalination*. 344, p36-47, jul. 2014.

DAVIES, P. J., BUBELA, B. The transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, Amsterdam, 12, p289-300, out. 1973.

DE VITO, C., FERRINI, V., MIGNARDI, S., CAGNETTI, M., LECCESE, F. Progress in carbon dioxide sequestration via carbonation of aqueous saline wastes. *Periodico di Mineralogia*, Roma, v.81, n.3, p333-344, nov. 2012.

DRUCKENMILLER, M., L., MAROTO-VALER, M., M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Processing Technology*. 86, p1599-1614, 2005.

FARMER, V. C. *The Infrared Spectra of Minerals*. 1a. Edição, Adlard and Son Ltd., 1974, cap.12, p265-267.

FERRINI, V., DE VITO, C., MIGNARDI, S. Synthesis of nesquehonite by reaction of gaseous CO₂ with Mg chloride solution: Its potential role in the sequestration of carbon dioxide. *Journal of Hazardous Materials*, 168, p-832-837, fev. 2009.

FIGUEROA, J. D., FOUT, T., PLASYNSKI, S., McILVRIED, H., SRIVASTAVA, R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2, p9-20, 2008.

FRICKER, K. J., PARK, A.H.A.. Effect of H₂O on Mg(OH)₂ carbonation pathways for combined CO₂ capture and storage. *Chemical Engineering Science Chem*, 100, p332–341, 2013.

FROST, R. L., KLOPROGGE, J. P. Infrared emission spectroscopic study of brucite. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, p2195-2205, jan. 1999.

GIBBINS, J., CHALMERS, H. Carbon capture and storage. *Energy Policy*, 36, p4317-4322, 2008.

GILBERT, K., BENNET, P., C., WOLFE, W., ZHANG, T., KOMANAK, K., D. CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻ : The effects of electrostricted water and ion hydration thermodynamics. *Applied Geochemistry*. 67, p59-67, 2016.

HANCHEN, M., PRIGIOBBE, V., BACIOCCHI, R., MAZZOTI, M. Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science*, 63, p1012-1028, 2008.

HELGESON H. C., KIRKHAN D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: I. Summary of thermodynamic /electrostatic properties of the solvent. *American Journal of Science*, 274, p1089-1198, 1974.

HEMMATI, A., SHAYEGAN, J., BU, J., YEO, T. Y., SHARRATT, P. Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. *International Journal of Mineral Processing*, 130, p20-27, 2014.

JUSTO, A., GONZÁLEZ, O., ACENA, J., PÉREZ, S., BARCELÓ, D., SANA, C., ESPLUGAS, S. Pharmaceuticals and organic pollution mitigation in reclamation osmosis brines by UV/H₂O₂ and ozone. *Journal of Hazardous Materials*. 263, p268-274, 2013.

KRALJ, D., BRECEVIC, L. Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, p287-293, 1995.

LEE, M. G., JANG, Y., N., RYU, K., W., KIM, W., BANG, J. H. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO₂ sequestration. *Energy*, 47, p370-377, out. 2012.

LIU, Q., MAROTO-VALER, M., M., Investigation of the effect of brine composition and pH buffer on CO₂-Brine sequestration. *Energy Procedia*. 4, p4503-4507, 2011.

MA, J., YOON, R. Use of Reactive Species in Water for CO₂ Mineralization. *Energy and Fuels*, 27, p4190-4198, abr. 2013.

MIGNARDI, S., DE VITO, C., FERRINI, V., MARTIN, R. F. The efficiency of CO₂ sequestration via carbonate mineralization with simulated wastewaters of high salinity. *Journal of Hazardous Materials*, 191, p49-55, abr. 2011

Ministério do Meio Ambiente - MMA. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 de Maio de 2011. Disponível em: <<http://www.ecotox.com.br/upload/legislacao/060511110808.pdf>>. Acesso em: 26 de agosto de 2016.

MOHAMMED, G., GALADIMA, A., LEKE, L. Carbonate Reservoirs and factors affecting calcium carbonate (limestone) dissolution. *International Journal of Petroleum Science and Technology*, v.5, 2, p81-95, dez.2011.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, 35, p2610-2628, abr. 2010.

PACHECO, F. G. Estudo da Captura de Dióxido de Carbono por Misturas de Hidróxido de Cálcio e Óxido de Magnésio em Baixas Temperaturas. Belo Horizonte: Departamento de Química, UFMG, 2012, 96p (Dissertação, mestrado em química).

PIRES, J. C. M., MARTINS, F. G., ALVIM-FERRAZ, M. C. M., SIMÕES M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, p1446-1460, jan. 2011.

RAFAL M., BERTHOLD J., LINZ D., OLI Systems Inc, New Jersey, USA, 2003. Disponível em: <<http://www.olisystems.com/examples/mix/..%5C../IntroElectrolytes.pdf>> Acesso em: 27 de Fevereiro de 2015.

REIG, M., CASAS, S., ALADJEM, C., VALDERRAMA, C., GIBERT, O., VALERO, F., CENTENO, C., M., LARROTCHA, E., CORTINA, J. L. Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis. *Desalination*. 342, p107-117, jun 2014.

SANDHYA, S., SURESHBABU, S., VARMA, H. K., KOMATH, M. Nucleation kinetics of the formation of low dimensional calcium sulfate dihydrate crystals in isopropyl alcohol medium. *Crystallization Research Technology*, 47, n.7, p780-792, jun 2012.

SANNA, A., UIBU, M., CARAMANNA, G., KUUSIK, R., MAROTO-VALER, M.M., A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Review*, 43, p8049-8080, 2014.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, p2-32, 2006.

THI TRAN, K., HAN, K., S., KIM, S., J., KIM, M., J., TRAN, T. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate. *Hydrometallurgy*. 160, p106-114, mar. 2016.

TOWNLEY, R., W., WHITNEY, W., B., FELSING, W., A. The solubilities of Barium and Strontium carbonates in aqueous solutions of some alkali chlorides. *Journal of the American Chemical Society*. 59 (4), p631-633, abr. 1937.

TUREK, MARIAN. Electrodialytic desalination and concentration of coal-mine brine. *Desalination*. 162, p355-359, 2004.

VALE, EIA-RIMA, Estudo de Impacto Ambiental, vol I, revisão 00, 28/08/2009, p92.

VERÍSSIMO, A. S., ROCHA, A. M. A., COSTA, M. Operational, combustion, and emission characteristics of a small-scale combustor. *Energy and Fuels*. v. 25, n. 6, p2469-248, jun. 2011.

WATTANAPHAN, P., SEMA, T., IDEM, R., LIANG, Z., TONTIWACHWUTHIKUL, P. Effects of flue gas composition on carbon steel (1020) corrosion in MEA-based CO₂ capture process. *International Journal of Green Gas Control*, 19, p340-349, nov. 2013.

WHITE, M.D., McGRAIL, B.P., SCHAEF, J.Z., HU, J.Z., HOYT, D.W., FELMY, A.R., ROSSO, K.M., WURSTNER, S.K. Multiphase sequestration geochemistry: Model for mineral carbonation. *Energy Procedia*, 4, p5009–5016, 2011.

WIST, W., LEHR, J. H., McEARCHER, R. What is Potassium Chloride?. In: WIST, W., LEHR, J. H., McEARCHER, R. *Water Softening with Potassium Chloride: Process, Health, and Environmental Benefits*. John, Wiley and Sons, 2009. Cap. 1 p1-33.

WOLFF-BOENISCH, D. On the buffer capacity of CO₂-charged seawater used for carbonation and subsequent mineral sequestration. *Energy Procedia*, 4, p3738–3745, 2011.

XIAOYAN, L., JUNGANG, L., QIANYA, Z., JINLAI, F., YINGLI, L., JINGXIN, S. The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66, 161-164, 2009.

XIE, H., WANG, Y., CHU, W., JU, Y. Mineralization of flue gas CO₂ with coproduction of valuable magnesium carbonate by means of magnesium chloride. *Chinese Science Bulletin*, 59 (23), p2882-2889, mai. 2014.

YANG, H., XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I., Progress in Carbon Dioxide Separation, A Review, *Journal of Environmental Sciences*, v.20, p14-27, 2008.

YASUNISHI, A., YOSHIDA, F. Solubility of carbon dioxide in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Chemical Engineering Data*. 24 (1), p11-14, jan. 1979.

ZHAO, H., DILMORE, R., ALLEN, D., E., HEDGES, S., W., SOONG, Y., LVOV, S., N. Measurement and modeling of CO₂ solubility in natural and synthetic formation brines for CO₂ sequestration. *Environmental Science and Technology*. 49, p1972-1980, 2015.

ZEVENHOVEN, R., ELONEVA, S., TEIR S. Chemical fixation of CO₂ in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today*, 115, p73-79, mar. 2006