

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CAPTURA DE CO₂ COMBINADO A CARBONATAÇÃO MINERAL COM RECIRCULAÇÃO DE MONOETANOLAMINA

AUTORES:

Gleyson Batista de Oliveira, Mariza Gabryella Brito dos Santos, José Dário Silva Fidelis, Lucas Felipe Simões Silva, Jadna Lúcia de Freitas Silva, Carlos Eduardo Araujo Padilha, Domingo Fabiano de Santana Souza

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CAPTURA DE CO₂ COMBINADO A CARBONATAÇÃO MINERAL COM RECIRCULAÇÃO DE MONOETANOLAMINA

Resumo

Existem provas científicas claras de ligação entre as emissões humanas de CO₂ e outros gases de efeito estufa que causaram o aumento das temperaturas globais, provocando fenômenos meteorológicos extremos e outros efeitos relacionados com o clima. De acordo com o estudo do IPCC, as fontes globais mais importantes de emissões de CO₂ são as fábricas que utilizam o carvão e combustíveis fósseis como fonte de energia. Por isso, a redução e a neutralização dos efeitos dos gases GEE com o auxílio de tecnologias têm sido estudadas e posto como importante nos últimos anos. As atuais tecnologias de recuperação e armazenamento visam aumentar a remoção de carbono oriundo das emissões existentes, embora a concentração das emissões de CO₂ na atmosfera seja de aproximadamente 400 ppm. A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) tem recebido atenção devido ser considerada uma forma eficaz de reduzir as emissões globais de carbono. Logo, o presente trabalho tem como objetivo estudar o potencial de combinação do processo de recirculação de amina quando interligado à carbonatação mineral de carbono absorvido por MEA por processo de absorção química. Os experimentos de captura de CO₂ e carbonatação mineral *ex situ* foram realizados para regeneração da MEA em sistema de béquer com agitação e temperatura ambiente (25 °C). A carbonatação mineral consistiu na mistura de três diferentes concentrações de óxido de cálcio e magnésio (CaO e MgO) de 2%, 5% e 8% (p/p) em 70 mL de solução carbonatada de MEA (30% v/v). Os experimentos foram realizados com tempo de reação de 2 h, coletando alíquotas das amostras ao longo do tempo para obtenção da taxa conversão em carbonatos. As soluções de MEA regeneradas foram coletas e armazenadas para serem caracterizadas quanto a pH e densidade. Com base nos resultados obtidos, o processo combinado apresentou bons resultados nas condições estudadas, com valores de conversão de MgCO₃ acima de 30% em dosagem mais elevada. Isto proporcionou um perfil satisfatório na regeneração de soluções MEA com propriedades e características semelhantes à solução original padrão. Esses resultados aumentam a viabilidade deste estudo, permitindo sua aplicação e expansão em plantas de processamento de CO₂ de grande escala envolvidas na valorização de processos com geração de subprodutos de alto valor.

Palavras-chave: Amine-looping, Descarbonização, Mineralização, Óxidos Metálicos.

Abstract

There is scientific evidence linking human emissions of CO₂ to other greenhouse gases that have caused global temperatures to rise, leading to extreme weather events and other climate-related effects. According to the IPCC study, the most important global sources of CO₂ emissions are coal-fired and fossil fuel-fired power plants. Therefore, reducing and neutralizing the effects of GHG gases with the help of technologies has been studied and considered important in recent years. Current recovery and storage technologies aim to increase carbon removal from existing emissions, although the concentration of CO₂ emissions in the atmosphere is approximately 400 ppm. Carbon capture and storage (CCS) technology has received attention because it is an effective way to reduce global carbon emissions. Therefore, the present work aims to study the potential of combining the amine recirculation process when interconnected with the mineral carbonation of carbon absorbed by MEA through a chemical absorption process. The CO₂ capture and ex-situ mineral carbonation experiments were carried out for

MEA regeneration in a stirred beaker system at room temperature (25 °C). Mineral carbonation consisted of mixing three different concentrations of calcium and magnesium oxide (CaO and MgO) of 2%, 5%, and 8% (w/w) in 70 mL of MEA carbonated solution (30% v/v). The experiments were carried out with a reaction time of 2 h, collecting aliquots of the samples over time to obtain the carbonate conversion rate. The regenerated MEA solutions were collected and stored to be characterized for pH and density. Based on the results obtained, the combined process presented good results under the studied conditions, with MgCO_3 conversion values above 30% at higher dosages. This provided a satisfactory profile in the regeneration of MEA solutions with properties and characteristics similar to the original standard solution. These results increase the viability of this study, allowing its application and expansion in large-scale CO_2 processing plants involved in the valorization of processes with the generation of high-value by-products.

Keywords: Amine-looping, Decarbonization, Mineralization, Metal Oxides.

Introdução

O aumento da concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, de cerca de 277 ppm em 1750 para cerca de 412 ppm em 2020, principalmente devido à queima de combustíveis fósseis como carvão, petróleo e gás natural para geração de energia, tem causado graves danos ao meio ambiente e aos ecossistemas, resultando no agravamento de problemas e intensificação de fenômenos naturais como o efeito estufa (Cox *et al.*, 2000; Friedlingstein *et al.*, 2022). Portanto, devido aos problemas ocasionados pelas ações antropogênicas nessas últimas décadas, tem havido uma crescente atenção dos países com políticas globais ao redor do mundo, com a adoção de planos para limitar as emissões de CO_2 (Mac Dowell *et al.*, 2017). O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas reconheceu a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) como uma tecnologia importante para reduzir as emissões de CO_2 e auxiliar os planos governamentais de emissão líquida zero (Metz *et al.*, 2005).

Entre essas tecnologias de CCS está a absorção química (TRL 9) usando soluções aquosas de aminas (por exemplo, monoetanolamina (MEA) ou metildietanolamina (MDEA)), que reagem com CO_2 para produzir carbamatos em sua forma orgânica, sendo tratada como uma tecnologia madura e bem aplicada quando se avaliado o sequestro de CO_2 (Figuerola *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008). A utilização da tecnologia de captura com uso de aminas apresenta valores de 98% de eficiência de captura de CO_2 , seletividade em concentrações muito baixas de CO_2 , bem como aplicação em grandes fontes poluidoras, como indústrias de aço e ferro, cimento e refinarias (Rochelle, 2009). No entanto, existem obstáculos ao seu uso, como alta corrosão de equipamentos e alto consumo de energia correspondente a demanda energética para regeneração de solventes (Oschatz & Antonietti, 2018).

Um dos desafios para tornar a remoção do CO_2 pós-combustão ainda mais eficiente e dar um destino ambientalmente seguro para o componente em questão é a incorporação de tecnologias com baixa necessidade energética. Nesse sentido, o processo de captura pelo ciclo de amina com uso da tecnologia de absorção química possui uma vantagem significativa para o cenário de tratamento de gases como CO_2 , visto a possibilidade de combinar e alinhar com o processo de carbonatação mineral (TRL 4) ao sistema de recirculação (IAM). Essa combinação resulta em um aumento na eficiência energética, se comparado ao processo convencional, pois promove a rápida regeneração da amina e a formação de coprodutos como carbonatos, bicarbonatos ou varetas de material carbonáceo com alto teor de óxido de Ca ou Mg (Liu & Gadikota, 2018; Liu *et al.*, 2021). Tais produtos formados podem ser aplicados e

destinados a incorporação de novos produtos como aditivos para as mais diversas aplicações em larga escala, a citar por exemplo as industriais da construção civil, agropecuária, farmácia e demais áreas e setores industriais que utilizem tais produtos como substrato para geração de novos produtos.

A motivação deste presente estudo baseia-se na combinação de tecnologias CCUS como método de regeneração da solução absorvedora de MEA, como alternativa ao tratamento térmico convencional, integralizado com a formação de material carbonatado e redução da demanda energética. Com isso, tem-se como objetivo a recuperação da MEA e a geração de subprodutos carbonáceos. Compreender a interação entre as tecnologias de absorção química e carbonatação mineral, a cinética de conversão e a influência dos fatores do processo, vislumbrando a possibilidade de melhoria a eficiência energética no processo de absorção química.

Metodologia

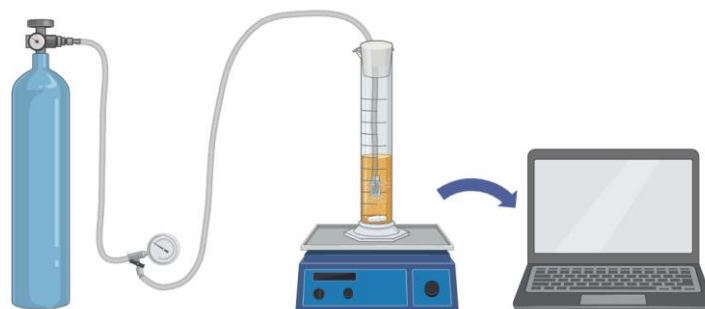
Reagentes químicos

Monoetanolamina (MEA) (> 99,5%) foi usado como solvente absorvedor nos experimentos de captura e adquirido da Neon Comercial (Brasil). Os óxidos alcalinos modelos utilizado nos experimentos de carbonatação mineral do estudo foram o CaO (> 95,0%) e MgO (> 95,0%), ambos adquiridos da ACS Científica (Brasil). Para a lavagem dos carbonatos foi utilizado o álcool etílico (> 95,0%) adquirido na Dinâmica Química Contemporânea (Brasil).

Sistema de absorção de CO₂ em coluna de borbulhamento

Experimentos sobre absorção química de CO₂ em sistemas de colunas de borbulhamento foram realizados na configuração experimental mostrada na Figura 1. O sistema consiste em um cilindro de CO₂ e um rotâmetro volumétrico de fluxo de gás na entrada do sistema. O abastecimento de gás é forçado a entrar no sistema com o uso de um distribuidor poroso com agitação magnética. A vazão de gás foi ajustada às condições operacionais desejadas (6 L/min, 101.325 Pa e 25 °C). A fase de captura foi estabilizada pela leitura do pHmetro, o que foi confirmado pelo valor do pH do meio. A reação de captura foi realizada em duplicata para verificar e garantir a confiabilidade dos resultados obtidos pela leitura do parâmetro. Após a estabilização da reação de regeneração, a fase líquida foi transferida para o tanque coletor de líquido e, em seguida, para a fase de carbonatação mineral. O processo de aprisionamento na coluna de bolhas foi realizado sob condições de solução absorvente de MEA com volume de operação de 100 mL com composição de 30% (v/v).

Figura 1: Fluxograma de execução de captura de CO₂ em sistema de coluna de borbulhamento.



Procedimento de carbonatação mineral ex situ

Um protocolo para os experimentos de integralização e carbonatação mineral com captura indireta *ex situ* foi determinado, onde a solução absorvente de MEA é liberada por um mecanismo de cadeia amina, conforme descrito abaixo: O experimento consistiu inicialmente na mistura dos reagentes sólidos (CaO e MgO) em um béquer sob condições controladas e em diferentes concentrações (2, 5 e 8% (p/p)) na presença de 90 ml de solução saturada de MEA com a composição de 30% (v/v). A velocidade de agitação do sistema foi controlada em todos os experimentos por agitação magnética, utilizando temperaturas de 25, 50 e 70 °C, o que permitiu condições adequadas de quantidade de calor e transferência de massa para que a reação ocorresse.

A fase aquosa consistia em 30% (v/v) de MEA, resultante do melhor comportamento de captura de CO₂ associado a uma rápida estabilização da resposta de absorção. O sistema com o béquer foi operado à pressão atmosférica, com agitação magnética controlada para todos os experimentos em condições de reação líquido-sólido. Os experimentos foram realizados durante um tempo de reação de 2 h, e alíquotas foram coletadas ao longo da cinética para determinar a conversão em carbonato. As alíquotas foram então centrifugadas para separar as fases, lavadas com álcool etílico (99%) para remover a solução de MEA, e caracterizadas quanto ao pH (Tecnopon, Brasil) e densidade líquida (Anton Paar, DMA 4500).

Para a determinação da taxa de conversão de CaO/MgO em CaCO₃ e MgCO₃, foi utilizada a Equação (1) descrita abaixo.

$$\text{Conversão em CaCO}_3 \text{ ou MgCO}_3 = \frac{(e_2 - e_1)}{fc} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

e_1 = peso do Eppendorf vazio e tarado;

e_2 = peso do Eppendorf após a secagem;

fc = fator de correção teórico para a conversão máxima.

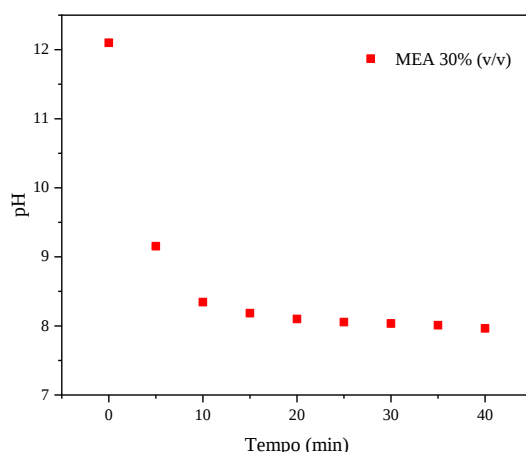
Testes estatísticos

No sentido de avaliar a significância de efeitos nos parâmetros da solução de MEA regenerada, os dados experimentais foram convertidos em planilha no software EXCEL para cálculo. Os testes de Tukey foram realizados usando o software Origin® e Assistat versão 7.7 para geração de gráficos e processamento estatístico a 95% de nível de confiança ($p < 0.05$).

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra o desempenho da reação de captura, tendo como parâmetro de acompanhamento sua interferência no pH do meio para a concentração de MEA em 30% (v/v).

Figura 2: Cinética de captura de CO₂ em sistema convencional utilizando soluções de 30% (v/v) de MEA a temperatura de 25°C.

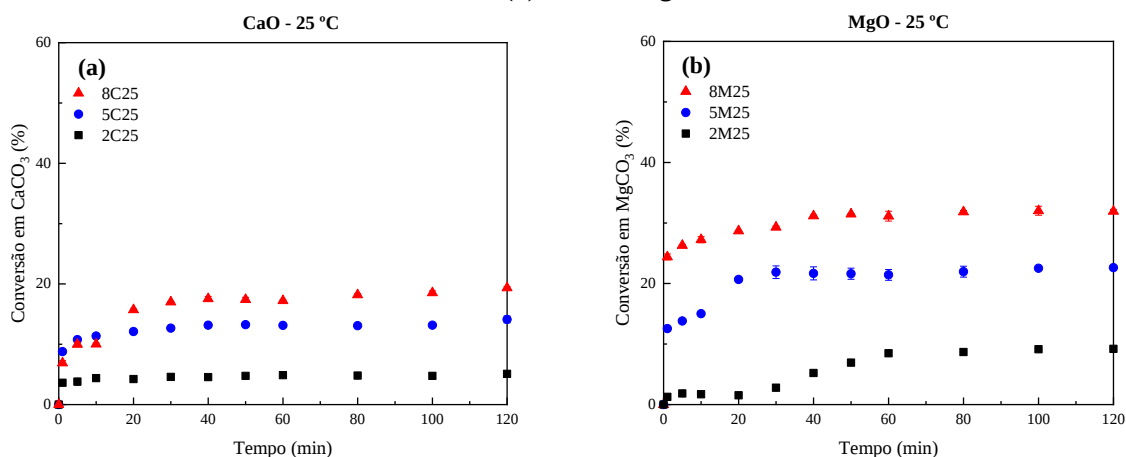


No início do processo de captura, entre 0 e 5 minutos, observa-se uma redução significativa no pH da solução absorvedora estudada. Inicialmente, a solução com 30% (v/v) de MEA apresenta um valor de pH de 12.10. Após 10 minutos de reação, torna-se possível visualizar o início do comportamento de estabilização, caracterizado por um estágio de transição, no qual as moléculas reativas de MEA se ligam às moléculas de CO_2 , indicando a saturação do meio e gerando, portanto, a formação da fase rica da solução. Esse comportamento se torna mais evidente a partir de 25 minutos de reação, quando a solução de 30% (v/v) de MEA apresenta uma condição do parâmetro considerada ideal, com um valor final de pH de 7.96 e um tempo de rápida estabilização e equilíbrio.

Quando o pH é superior a 12.3, o CO_2 reage com os íons OH^- para formar íons CO_3^{2-} . À medida que os íons OH^- são consumidos, o que faz com que o pH diminua, o CO_2 é convertido em íons CO_3^{2-} e HCO_3^- . Essas substâncias existem em equilíbrio, dependendo do pH; em um intervalo de pH de 4.5 a 9.0, apenas íons bicarbonato são formados (Zhang *et al.*, 2022). Em conformidade com a literatura, resultados semelhantes foram encontrados por Han *et al.* (2023) ao avaliarem um estudo cinético de captura de CO_2 com o uso de solução de MEA.

A Figura 3 mostra o comportamento de geração de produtos carbonatos a partir da reação de conversão entre CO_2 e percentuais de CaO/MgO a temperatura de 25°C por meio da cinética de carbonatação mineral, em condição de concentrações conhecidas dos referidos óxidos alcalinos.

Figura 3: Cinética de carbonatação mineral em condição de 101.325 Pa, MEA 30% (v/v): (a) 25°C – CaO ; (b) 25°C – MgO .



Observando o desempenho das reações de carbonatação mineral nos experimentos a 25°C, com o uso de CaO como agente promotor da reação (Figura 3a), nota-se uma baixa conversão (2C25 = 5.09%) quando empregada uma baixa concentração desse óxido, em comparação aos demais tratamentos. Entretanto, ao utilizar MgO, observa-se uma vantagem significativa na formação de produtos carbonáceos, apresentando, nas concentrações mais elevadas, valores de conversão em MgCO₃ acima de 30% (8M25 = 31.93%).

O aumento na concentração de óxidos alcalinos, como CaO e MgO, implica em mais reagente disponível para desencadear as reações de carbonatação mineral, reduzindo a resistência à transferência de massa de CO₂ e favorecendo a precipitação de CaCO₃ e MgCO₃ em solução. Nesse sentido, conforme observado na Figura 3, quando se associa a taxa de conversão ao efeito da temperatura, este surge como um fator que influencia diretamente o desempenho da transformação dos óxidos para sua forma de carbonatos, afetando consequentemente a regeneração da solução de MEA. Isso resulta na estabilização da cinética de conversão, o que impacta nas características e estrutura da solução regenerada.

A caracterização da solução de MEA regenerada após a integralização com a carbonatação mineral foi realizada, obtendo-se as propriedades físico-químicas conforme apresentado na Tabelas 1.

Tabela 1: Valores de pH e densidade das soluções regeneradas de MEA após amine looping sob diferentes condições de temperatura e dosagem de óxido.

Amostras	Análises	
	pH	Densidade (g/cm ³)
Virgem	12.20 ± 0.00*	1.0107 ± 0.00
8% (p/p) CaO	10.36 ^{bA} ± 0.00**	1.0850 ^{aA} ± 0.00
5% (p/p) CaO	10.07 ^{cB} ± 0.04	1.1057 ^{aA} ± 0.00
2% (p/p) CaO	9.44 ^{cD} ± 0.02	1.1076 ^{aA} ± 0.00
8% (p/p) MgO	9.87 ^{cC} ± 0.03	1.1193 ^{aA} ± 0.00
5% (p/p) MgO	9.11 ^{cE} ± 0.02	1.1144 ^{bA} ± 0.00
2% (p/p) MgO	8.96 ^{cF} ± 0.03	1.1223 ^{bA} ± 0.00

* Média ± Desvio Padrão. ** Valores seguidos pela mesma letra maiúscula entre os experimentos, para cada temperatura, não apresentam diferença estatística entre si. Valores seguidos pela mesma letra minúscula dentro da mesma concentração de óxido não apresentam diferença estatística entre si, pelo teste de Tukey a 5% ($p < 0.05$) de probabilidade.

No MEA, o valor inicial da solução padrão virgem a 30% (v/v) foi verificado e ajustado para pH 12.20, sendo considerada a solução de referência para garantir o comportamento regenerativo dos demais tratamentos, procurando a maior similaridade com a solução antes da etapa de captura. Os tratamentos 2C25 (pH = 9.44) e 2M25 (pH = 8.96), realizados em temperatura ambiente e com menores dosagens de CaO e MgO, mostraram diferenças estatisticamente significativas ($p < 0.05$). Além disso, uma observação paralela indicou que os valores de pH desses tratamentos estavam abaixo da solução de referência, confirmando os resultados dos ensaios de carbonatação mineral. Portanto, pode-se concluir que a reação correspondente não ocorreu de maneira eficiente e eficaz, sendo necessárias dosagens mais elevadas para atingir um comportamento regenerativo satisfatório.

De acordo com Perumal *et al.* (2021), devido à natureza ácida do gás CO₂, o pH desempenha um papel crucial na escolha do solvente adequado para a absorção e dessorção de CO₂. Nesse estudo,

os pesquisadores utilizaram uma solução de MEA a 30% em volume, e o pH foi de 12.39. Mao *et al.* (2023), ao avaliarem os parâmetros após a carbonatação mineral, encontraram resultados semelhantes aos do presente estudo.

Os resultados experimentais para a solução virgem isenta de carbono mostram que a densidade da solução de MEA a 30% em volume foi de 1.0107 g/cm³. Esse valor é utilizado como referência para garantir o comportamento regenerativo de outros tratamentos comparáveis, buscando similaridade com a solução antes da fase de captura. A Tabela 1 mostra que houve diferença estatística ($p < 0.05$) entre os tratamentos conforme ocorre mudanças nas dosagens dos óxidos no processo. Em condições ambientes de temperatura para ambos os óxidos (8C28, 5C25, 2C25, 8M25, 5M25 e 2M25), os experimentos apresentaram valores próximos à solução padrão, correspondendo a 1.0850, 1.1057, 1.1076, 1.1193, 1.1144 e 1.1223 g/cm³, respectivamente. Embora a densidade seja um parâmetro importante para avaliar o comportamento de recuperação das soluções, não significa necessariamente que estejam em boas condições para retornar ao processo com bom desempenho. De acordo com Perumal *et al.* (2021), a menor densidade na solução virgem se deve ao fato de que a amina primária, MEA, reage com CaO e MgO, gerando grandes vazios devido ao impedimento estérico causado pelas moléculas que interagem com os óxidos. Esses espaços nas soluções dos solventes são, portanto, ocupados por moléculas de água e CO₂, resultando em espaços livres disponíveis devido ao efeito de polaridade na superfície do solvente. Entretanto, corroborando com a literatura, como rota alternativa para melhoria no processo em altas temperaturas, as forças intermoleculares entre as moléculas são excedidas, resultando em redução da viscosidade e aumento da densidade das amostras regeneradas (Idris *et al.*, 2017).

Conclusões

A obtenção dos produtos a partir do método de carbonatação mineral combinado com o processo clássico de absorção química, resultou em achados significativos e de grande relevância para a compreensão dos mecanismos envolvidos. Com base nesses resultados, foi possível realizar uma avaliação detalhada das soluções absorvedoras, considerando suas propriedades e características físico-químicas, bem como as alterações decorrentes das reações processuais. Observou-se que soluções de MEA na concentração de 30% (v/v) apresentaram um desempenho superior, evidenciado pela rápida estabilização do sistema de absorção e pela eficiência na retenção de CO₂, o que sugere um cenário otimizado para a captura desse gás. Ademais, a integração com o processo de carbonatação mineral mostrou-se promissora, especialmente com a utilização de dosagens mais elevadas dos respectivos óxidos metálicos (8C25 e 8M25), que favoreceram a formação de coprodutos, boa taxa de conversão e regeneração eficiente das soluções de MEA. Esses resultados corroboram o potencial das abordagens combinadas para aprimorar a eficiência dos processos de captura e armazenamento de CO₂.

Agradecimentos

Os autores são gratos a UFRN pela infraestrutura disponível para realização da pesquisa e gratos a ANP, de modo especial ao Programa de Recursos Humanos (PRH-ANP 44.1) pelo apoio a bolsa de pesquisa e auxílio para realização do presente trabalho.

Referências Bibliográficas

- Cox, P.M.; Betts, R.A.; Jones, C.D.; Spall, S.A.; Totterdell, I.J. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model. **Nature**; 408(6809):184–7. 2000.
- Friedlingstein, P.; Jones, M.W.; O’Sullivan, M.; Andrew, R.M.; Bakker, D.C.; Hauck, J., et al. Global carbon budget 2021. **Earth Syst. Sci. Data**; 14(4):1917–2005. 2022.
- Mac Dowell, N.; Fennell, P.S.; Shah, N.; Maitland, G.C. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change. **Nat. Clim. Change**; 7(4):243–9. 2017.
- Metz, B.; Davidson, O.; De Coninck, H.C.; Loos, M.; Meyer, L. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press; 2005.
- Figuerola, J.D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R.D. Advances in CO₂ capture technology—the US Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. **Int. J. Greenh. Gas Control**; 2(1):9–20. 2008.
- Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R.B.; Bland, A.E. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **J. Environ. Sci. Stud.**; 20(1):14–27. 2008.
- Rochelle, G.T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**; 325(5948):1652–4. 2009.
- Oschatz, M., Antonietti, M. A search for selectivity to enable CO₂ capture with porous adsorbents. **Energy Environ. Sci.**; 11(1):57–70. 2018.
- Liu, M., & Gadikota, G. Integrated CO₂ Capture, Conversion, And Storage To Produce Calcium Carbonate Using An Amine Looping Strategy. **Energy & Fuels**, Vol. 33, No. 3, 24 Sept. 2018, Pp. 1722–1733.
- Zhang, K., Bokka, H. K., & Lau, H. C. Decarbonizing The Energy And Industry Sectors In Thailand By Carbon Capture And Storage. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, 209. 2022.
- Han Zhao, F., Cui, C., Dong, S., Xu, X., & Liu, H. An Overview On The Corrosion Mechanisms And Inhibition Techniques For Amine-Based Post-Combustion Carbon Capture **Process. Separation And Purification Technology**, 304. 2023.
- Mao, Y., Yang, X., & Gerven, T. Van. Amine-Assisted Simultaneous CO₂ Absorption And Mineral Carbonation: Effect Of Different Categories Of Amines. **Environmental Science And Technology**, 57(29), 10816–10827. 2023.