

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



TÍTULO DO TRABALHO:

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

AUTORES:

Carlos Alessandro Coutinho da Silva¹, Ingrid Azevedo de Oliveira^{1*}, Leonardo Tourasse Galdino³, Amaro Gomes Barreto Jr.^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Escola de Química, UFRJ, Brazil; ²Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, UFRJ, Brazil; ³Petrobras, Brazil

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

Resumo

Atualmente, enfrentamos níveis sem precedentes de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, principalmente devido à queima contínua de combustíveis fósseis. Isso intensifica o aquecimento global, resultando em diversas consequências, como aumento das temperaturas, elevação do nível do mar e acidificação dos oceanos. Para mitigar esses efeitos, estudos buscam alternativas para a fixação de CO_2 durante a produção de petróleo e derivados, com o objetivo de reduzir as emissões desse gás de efeito estufa e conter o aumento da temperatura global.

A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*) é uma das abordagens para combater as mudanças climáticas. O processo de CCS envolve três etapas principais: captura, transporte e armazenamento do CO_2 . Na etapa de armazenamento um dos processos possíveis é a mineralização. Existem três principais métodos de mineralização de carbono: ex-situ, superficial e in-situ. Na mineralização ex-situ, fontes alcalinas são transportadas para locais de captura de CO_2 e combinadas em um reator sob alta temperatura e pressão. Na mineralização superficial, fluidos de CO_2 reagem com fontes alcalinas na superfície de rejeitos de mineração ou escórias de fundição. A mineralização in-situ, o método mais utilizado, depende das condições geológicas e operacionais, podendo ocorrer por injeção em bacias sedimentares ou rochas reativas.

O Reaktoro é utilizado neste trabalho é um software de código aberto para modelagem de sistemas quimicamente reativos, implementado em C++ com interface em Python. Ele usa métodos numéricos eficientes para resolver o equilíbrio químico e a cinética em sistemas multifásicos, ideal para modelagem de transporte reativo. O Reaktoro utiliza o método de Minimização da Energia de Gibbs (GEM) para determinar fases estáveis em equilíbrio e pode importar arquivos de diferentes sistemas termodinâmicos.

Este estudo simula, usando Python e a base de dados Reaktoro, condições de reatores e reservatórios minerais para a dissolução de minerais em contato com água saturada de CO_2 . O objetivo é observar a influência da temperatura, pressão e o comportamento do pH na solubilização de minerais presentes em rochas máficas e ultramáficas e sua conversão em carbonatos insolúveis a partir do contato com o CO_2 solubilizado no meio reacional. Diversos sistemas foram testados, incluindo minerais individuais e misturas de minerais com água saturada. Os minerais testados incluem feldspatos plagioclásios (Anortita), piroxênios (Diopsídio e Enstatita) e olivinas (Forsterita). Neste estudo notou-se que as condições de mais baixas temperaturas e altas pressões são mais favoráveis à fixação. Além disso, a forsterita foi a que apresentou o maior potencial de fixação.

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

Abstract

Currently, we face unprecedented levels of carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere, primarily due to the continuous burning of fossil fuels. This exacerbates global warming, resulting in various consequences such as rising temperatures, sea level rise, and ocean acidification. To mitigate these effects, studies are exploring alternatives for CO_2 sequestration during the production of oil and its derivatives, with the aim of reducing greenhouse gas emissions and curbing the rise in global temperatures.

Carbon Capture and Storage (CCS) technology is one approach to combat climate change. The CCS process involves three main stages: capturing, transporting, and storing CO_2 . In the storage stage, one of the possible processes is mineralization. There are three primary methods of carbon mineralization: ex-situ, surficial, and in-situ. In ex-situ mineralization, alkaline sources are transported to CO_2 capture sites and combined in a reactor under high temperature and pressure. In surficial mineralization, CO_2 fluids react with alkaline sources on the surface of mining tailings or smelting slags. In-situ mineralization, the most commonly used method, depends on geological and operational conditions and can occur through injection into sedimentary basins or reactive rocks.

Reaktoro, used in this work, is an open-source software to model chemically reactive systems, implemented in C++ with a Python interface. It employs efficient numerical methods to solve chemical equilibrium and kinetics in multiphase systems, ideal for reactive transport modeling. Reaktoro uses the Gibbs Energy Minimization (GEM) method to determine stable equilibrium phases and can import different thermodynamic systems files.

This study simulates, using Python and the Reaktoro database, conditions in reactors and mineral reservoirs for the dissolution of minerals in contact with CO₂-saturated water. The objective is to observe the influence of the temperature, pressure and the pH behavior on the solubilization of minerals present in mafic and ultramafic rocks and their conversion into insoluble carbonates from contact with CO₂ dissolved in the reactive medium. Various systems were tested, including individual minerals and mixtures of minerals with saturated water. The minerals tested include plagioclase feldspars (Anorthite), pyroxenes (Diopside and Enstatite), and olivines (Forsterite). This study found that lower temperatures and higher pressures are more favorable for fixation. Additionally, Forsterite showed the highest fixation potential.

Keywords: Carbon, Storage, Python-Reaktoro, Reservoirs

Introdução

A alta concentração de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera, resultante principalmente da queima de combustíveis fósseis, está contribuindo significativamente para o aquecimento global e suas consequências adversas, como a elevação do nível do mar, acidificação dos oceanos e ameaças à disponibilidade de alimentos (Raza et al., 2022). A tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) surge como uma solução eficaz para mitigar essas mudanças climáticas (Raza et al., 2022), capturando CO₂ de fontes estacionárias, transportando-o e armazenando-o em formações geológicas subterrâneas. A segurança a longo prazo do armazenamento geológico é fundamental (Gislason et al., 2014), com projetos como o CarbFix (Snaebjörnsdóttir et al., 2020) demonstrando a viabilidade de injeção de CO₂ em estruturas geológicas e oceânicas, embora a integridade dos reservatórios precise ser cuidadosamente avaliada (Raza et al., 2016).

Existem três tipos principais de mineralização de CO₂. A mineralização ex-situ envolve a combinação de CO₂ com fontes alcalinas como resíduos industriais em reatores sob alta temperatura e pressão (Snaebjörnsdóttir et al., 2020), resultando em carbonatos estáveis, embora este método seja caro (Kelemen et al., 2019). A mineralização superficial utiliza fluidos de CO₂ que reagem com fontes alcalinas na superfície de rejeitos de mineração (Raza et al., 2022), oferecendo uma opção para solos agrícolas (Kantola et al., 2017), mas com risco de contaminação por metais tóxicos (Kelemen et al., 2019). A mineralização in-situ, a mais comum (Snaebjörnsdóttir et al., 2020), depende da injeção de CO₂ em bacias sedimentares ou rochas reativas como basaltos, onde é permanentemente fixado como minerais de carbonato, beneficiando-se das condições geológicas favoráveis (Raza et al., 2016). Os minerais que geralmente são testados para CCS são os piroxênios e as olivinas.

A simulação e a modelagem computacional são essenciais para otimizar os sistemas de CCS (Moreira et al., 2014). Utilizando ferramentas como MATLAB, Aspen Hysys, Reaktoro e FEniCS, os pesquisadores podem simular e otimizar processos químicos complexos, prevendo a viabilidade de reações através de modelos termodinâmicos. Reaktoro, por exemplo, é um software de código aberto que permite modelar sistemas quimicamente reativos, utilizando métodos como a minimização da Energia de Gibbs (Damiani et al. 2020). Este trabalho propõe a construção de um código para calcular as reações de equilíbrio termodinâmico da CCS em um reator, avaliando a viabilidade de uso de diferentes minerais com base em sua reatividade, otimizando o desenvolvimento de tecnologias de sequestro de carbono de forma eficiente e segura.

Metodologia

A construção do código em Python utilizando a base de dados Reaktoro permitiu realizar cálculos de equilíbrio com reações químicas presentes no CCS, considerando as fases e componentes

envolvidos. O ChemicalSystem foi usado para adicionar componentes e avaliar fases, como fase aquosa (água e íons), fase mineral (minerais como Calcita, Magnesita, Anortita e Enstatita) e fase gasosa (CO_2). Após definir os sistemas químicos e criar um ChemicalSystem, foi criado um estado químico (ChemicalState) onde variáveis de processo como temperatura, pressão e quantidades de espécies foram especificadas. Funções foram criadas para definir ChemicalStates para água pura e saturada de CO_2 , permitindo a adição de componentes iniciais e ajuste de pressão e temperatura. Valores específicos para componentes e parâmetros dos sistemas reacionais foram adotados conforme as tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Componentes dos ChemicalState

Componentes	Quantidade (mol)
Água	55,6
CO_2 (gasoso)	100,0
Minerais	10,0

Tabela 2: Parâmetros do sistema reacional

Parâmetros	
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20 - 190
Pressão (bar)	1, 10 e 100

Foram analisados três sistemas químicos para estudo da viabilidade da CCS:

1. Sistema 1: Dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O)
2. Sistema 2: Solubilidade da Calcita e Magnesita (Carbonatos Insolúveis)
3. Sistema 3: Formação de Carbonatos Insolúveis a partir de Minerais à Base de Calcio e Magnésio

Para os 3 sistemas propostos foram utilizados modelos termodinâmicos para fases aquosa (modelos de Pitzer e Drummond), gasosa (equação de estado de Peng-Robinson) e mineral (modelo de Landau) para avaliar a solubilidade dos minerais, influência no pH da solução e conversão em carbonatos insolúveis.

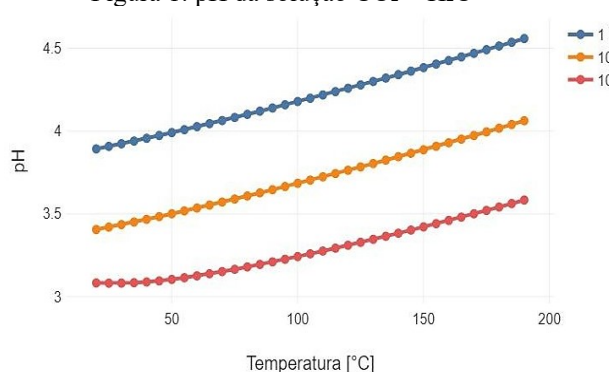
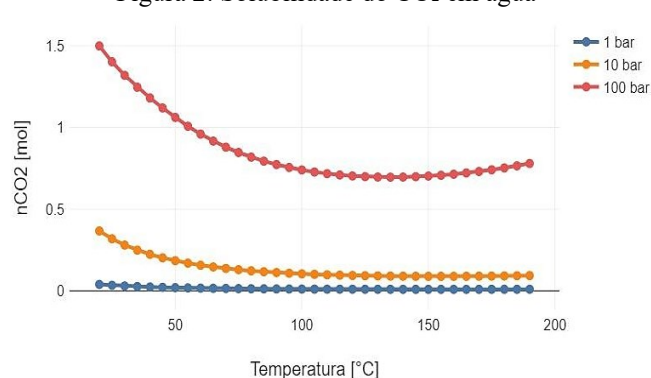
Resultados e Discussão

O código criado foi utilizado para todos os sistemas testados e as variáveis de análise do processo fossem mantidas iguais em todos os casos para fins comparativos. Os dois primeiros sistemas foram testados para validação do código e os casos do sistema 3 para aplicação do código no estudo proposto.

Sistema 1: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$:

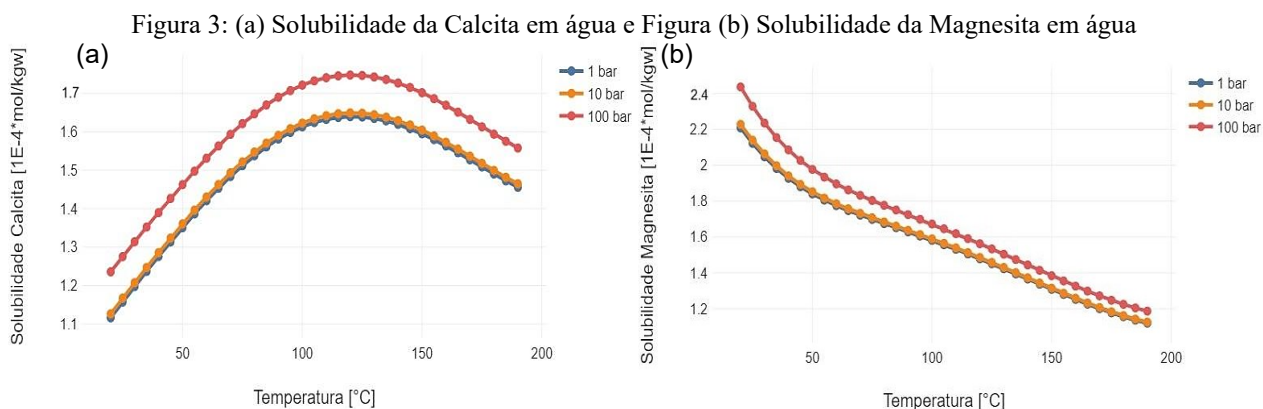
Neste sistema, $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, foram realizados testes de pH, mostrando que o CO_2 absorvido pela água reduz o pH, tornando a solução ácida pela liberação de H^+ (Hegde et al., 2024). A Figura 1 representa o pH da água em contato com o pH em diferentes pressões e temperaturas. O pH da solução varia com a temperatura e pressão: aumenta com o aumento da temperatura devido à liberação de CO_2 dissolvido e diminui com o aumento da pressão, que promove maior solubilização do CO_2 .

A solubilidade do CO_2 em água também foi avaliada na mesma faixa de trabalho que o pH, como pode ser observado na Figura 2. Confirmou-se que o CO_2 dissolvido aumenta com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura, refletindo o comportamento do pH.

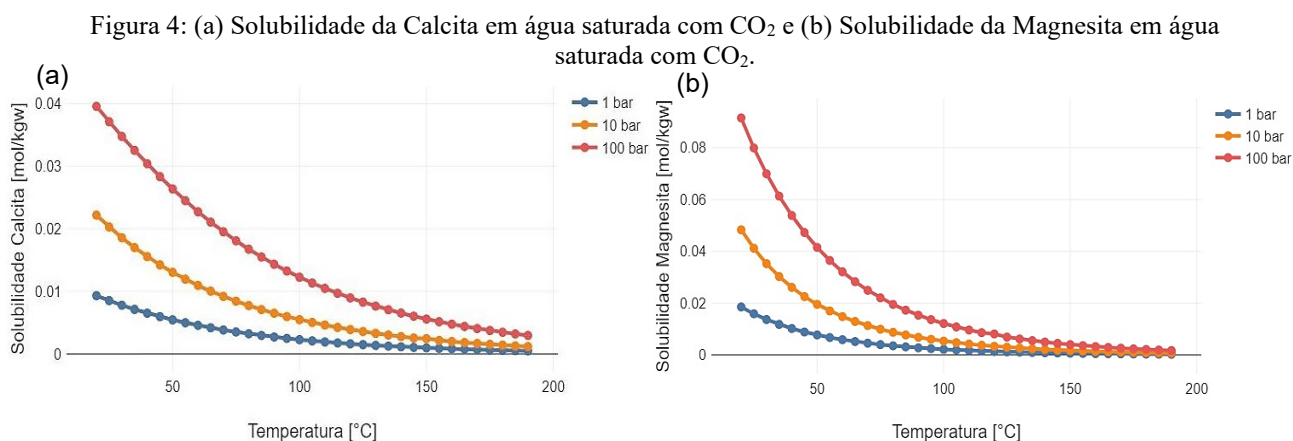
Figura 1: pH da solução $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Figura 2: Solubilidade do CO_2 em água

Sistema 2: CO₂ + H₂O + Carbonato Insolúvel:

No sistema CO₂ + H₂O + carbonato insolúvel, foram testadas as solubilidades dos carbonatos de cálcio (calcita - CaCO₃) e magnésio (magnesita - MgCO₃). A solubilidade de ambos aumenta com o aumento da pressão e da temperatura, mas quantitativamente é muito baixa (na faixa de 10⁻⁴), indicando alta estabilidade e capacidade de fixação do CO₂. A solubilidade da calcita atinge um pico em torno de 120°C em todas as pressões estudadas antes de diminuir, enquanto a magnesita diminui continuamente com o aumento da temperatura.



Em água saturada com CO₂, a solubilidade da calcita, Figura 4 (a), e da magnesita, Figura 4 (b), diminui com o aumento da temperatura, mas aumenta com a pressão, sendo maior em pressões mais altas.

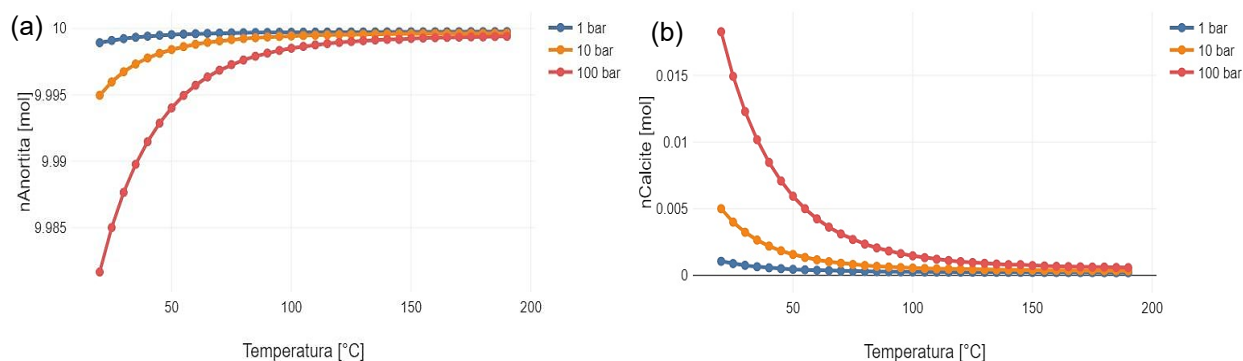


Sistema 3: Formação de Carbonatos Insolúveis a Partir de Minerais de Cálcio e Magnésio

Os minerais testados foram: Anortita, Enstatita, Diopsídio e a Forsterita. Eles foram consumidos pela água saturada com CO₂, gerando suas espécies iônicas, responsáveis pela formação dos carbonatos insolúveis de cálcio e magnésio. A calcita no caso da Anortita e do Diopsídio e a magnesita no caso do Diopsídio, Enstatita e Forsterita, além da dolomita no caso do Diopsídio. Estes minerais foram adicionados ao sistema na sua forma sólida e o consumo dessa fase sólida em diferentes temperaturas e pressões foi avaliado para identificação das condições de equilíbrio do seu estado sólido com as suas espécies iônicas formadoras dos carbonatos. O maior consumo desses minerais, ou seja, a maior liberação de suas espécies iônicas em meio aquoso saturado com CO₂, e consequente formação de carbonatos, foi observada em pressões elevadas e baixas temperaturas.

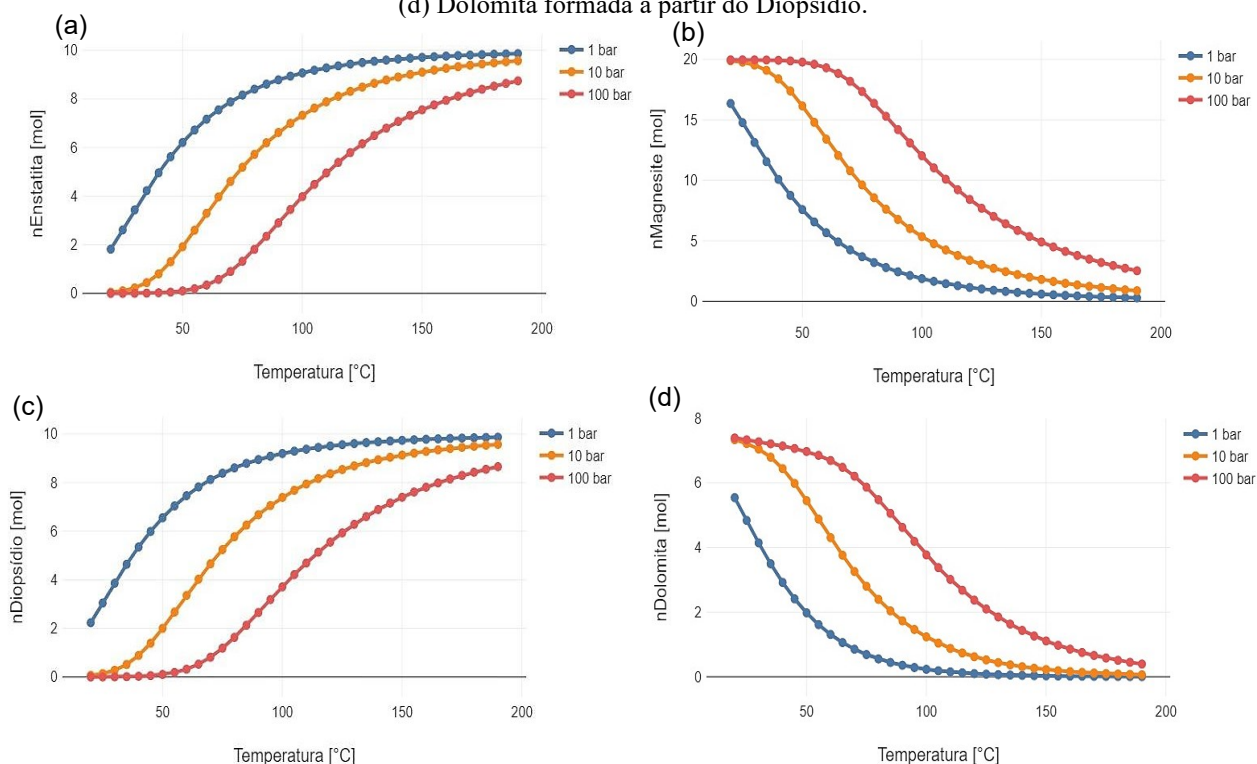
A **Anortita (CaAl₂Si₂O₈)** é dentre os minerais o menos reativo gerando pouquíssimo carbonato de cálcio (Calcita). A Figura 5 (a) mostra a quantidade de anortita sólida no sistema a partir da sua dissolução em meio aquoso saturado com CO₂ para diferentes temperaturas e pressões. Nota-se que a maior dissolução da anortita e consequente maior formação de calcita, Figura 5 (b), se dá a uma menor temperatura (20°C) e maior pressão (100 bar) e é de aproximadamente de 0,020 mols.

Figura 5: (a) Quantidade de Anortita sólida após a dissolução em água saturada com CO₂ e (b) de Calcita formada a partir da anortita



A **Enstatita (Mg₂Si₂O₆)** e o **Diopsídio (CaMgSi₂O₆)**, que são do mesmo grupo de minerais, apresentaram reatividade e comportamento semelhante. A Figura 6 mostra a quantidade desses sólidos após a dissolução e a formação de carbonatos a partir de seus íons. Observa-se que em pressões maiores e temperaturas mais baixas temos as melhores condições para formação de carbonato insolúvel a partir da dissolução destes minerais. O diopsídio, Figura 6 (c), gera 3 espécies de carbonatos: Calcita, Magnesita e Dolomita, sendo esse último predominante e representado na Figura 6 (d). Enquanto para cada mol consumido de enstatita, Figura 6 (a), é gerado 2 mol de Magnesita, Figura 6 (b).

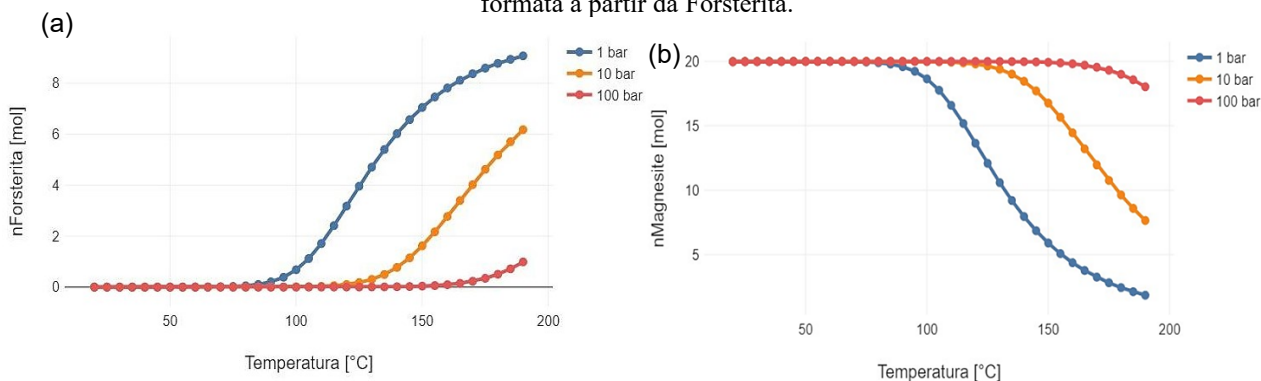
Figura 6: (a) Quantidade de Enstatita sólida após a dissolução em água saturada com CO₂, (b) de Magnesita formada a partir da Enstatita, (c) Quantidade de Diopsídio sólido após a dissolução em água saturada com CO₂ e (d) Dolomita formada a partir do Diopsídio.



A **Forsterita (Mg₂SiO₄)** é o mineral que mostrou ser o mais reativo entre os minerais testados. Ele gera para cada 1 mol dissolvido Figura 7 (a), 2 mols de Magnesita, Figura 7 (b). A Figura 7 mostra a quantidade desse sólido após a dissolução e a formação de magnesita a partir de seus íons. Em temperaturas abaixo de 75 °C ele é todo consumido em todas as pressões, mas quanto maior a pressão, maior também é a temperatura máxima para que a quantidade inicial de mineral continue tendo sua

dissolução completa. Em 1 bar a máxima temperatura para a dissolução completa é em torno de 75°C, enquanto a 10 bar sobe para 115°C e a 100 bar para 155°C, Figura 7 (a).

Figura 7: (a) Quantidade de Forsterita sólida após a dissolução em água saturada com CO₂ e (b) de Magnesita formada a partir da Forsterita.



A ordem de reatividade dos minerais do mais reativo para o menos reativo é: Forsterita > Diopsídio e Enstatita > Anortita. Isso ocorre devido à menor estabilidade das olivinas e piroxênios em temperaturas mais baixas (Banfield, 1991).

Conclusões

Os resultados apresentados mostram a eficácia e as variáveis envolvidas no processo de mineralização de CO₂ utilizando diferentes sistemas químicos. No Sistema 1, foi observado que o pH da solução de CO₂ e H₂O diminui com o aumento da pressão e a diminuição da temperatura reproduzindo o efeito do comportamento esperado para a solubilização do CO₂ em água. No Sistema 2, a solubilidade de carbonatos de cálcio (calcita) e magnésio (magnesita) aumenta com a pressão e a temperatura, embora quantitativamente seja baixa, demonstrando a estabilidade desses carbonatos como formas de armazenamento de CO₂. Estes dois sistemas foram estudados para validação do código e apresentaram os comportamentos esperados pela literatura. A partir da adequada reprodução desses sistemas o Sistema 3 foi avaliado, envolvendo a formação de carbonatos insolúveis a partir de diferentes minerais. Dentre os minerais avaliados a forsterita mostrou-se a mais reativa, seguida por diopsídio e enstatita, e, por último, a anortita, com a formação de carbonatos como calcita, magnesita e dolomita sendo favorecida em condições de alta pressão e baixa temperatura. Esses resultados confirmam as tendências esperadas e os dados da literatura, validando o uso desses minerais na captura e armazenamento de CO₂ (CCS), bem como código e metodologia aplicada e fornecendo uma base sólida para futuras aplicações e estudos na área de mitigação de carbono.

Referências Bibliográficas

- BANFIELD, Jillian F.; JONES, Blair F.; VEBLEN, David R. **An AEM-TEM study of weathering and diagenesis, Abert Lake, Oregon: I. Weathering reactions in the volcanics.** *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 55, n. 10, p. 2781-2793, 1991.
- DAMIANI, Leonardo Hax et al. **A framework for reactive transport modeling using FEniCS-Reaktoro: governing equations and benchmarking results.** *Computational Geosciences*, v. 24, p. 1071-1085, 2020.
- GISLASON, Sigurdur R. et al. **Rapid solubility and mineral storage of CO₂ in basalt.** *Energy Procedia*, v. 63, p. 4561-4574, 2014.
- KANTOLA, Ilsa B. et al. **Potential of global croplands and bioenergy crops for climate change mitigation through deployment for enhanced weathering.** *Biology letters*, v. 13, n. 4, p. 20160714, 2017.
- KELEMEN, Peter et al. **An overview of the status and challenges of CO₂ storage in minerals and geological formations.** *Frontiers in Climate*, v. 1, p. 482595, 2019.

- MOREIRA, Pedro Henrique de Lima Ripper; DE SIQUEIRA, Rogério Navarro Correia; VILANI, Cecília. **A simple chemical equilibrium algorithm applied for single and multiple reaction systems.** Computer Applications in Engineering Education, v. 32, n. 3, p. e22728, 2024.
- RAZA, Arshad et al. **A screening criterion for selection of suitable CO₂ storage sites.** Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 28, p. 317-327, 2016.
- RAZA, Arshad et al. **Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges.** Earth-Science Reviews, v. 229, p. 104036, 2022.
- SNÆBJÖRNSDÓTTIR, Sandra Ó. et al. **Carbon dioxide storage through mineral carbonation.** Nature Reviews Earth & Environment, v. 1, n. 2, p. 90-102, 2020.