



PUCRS

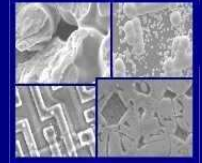
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ EM AQUÍFEROS
SALINOS: REATIVIDADE QUÍMICA EM SELOS E ROCHAS
RESERVATÓRIO DA BACIA DO PARANÁ**

VIVIANE DE LIMA

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ME. ENG. TEC. DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

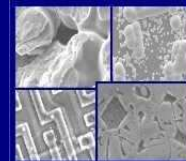
Novembro, 2010.



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ EM AQUÍFEROS
SALINOS: REATIVIDADE QUÍMICA EM SELOS E ROCHAS
RESERVATÓRIO DA BACIA DO PARANÁ**

VIVIANE DE LIMA

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

ME. ENG. TEC. DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF (a). DR (a). SANDRA EINLOFT

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO MARCELO KETZER

CO-ORIENTADOR: DR. MICHEL JULLIEN (CEA-CADARACHE)

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Novembro, 2010.**

**ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ EM
AQUÍFEROS SALINOS: REATIVIDADE QUÍMICA EM
SELOS E ROCHAS RESERVATÓRIO DA BACIA DO
PARANÁ**

CANDIDATA: VIVIANE DE LIMA

Esta tese foi julgada para obtenção do título de *DOCTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS* e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós - Graduação em Engenharia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DRA. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT – ORIENTADORA



DR. JOÃO MARCELO MEDINA KETZER - CO-ORIENTADOR



DR. MICHEL JULLIEN – CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. CARLOS HOFFMANN SAMPAIO – UFRGS



DR. JORGE ALBERTO VILLWOCK – IMA/PUCRS



DR. MARCUS SEFERIN – FAQUI/PUCRS



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA/PUCRS

“Suba o primeiro degrau com fé. Não é preciso que você veja toda a escada. Apenas dê o primeiro passo”.

(Martin Luther King)

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese aos meus pais Renato e Maria Salete, por tudo o que fizeram pela minha formação pessoal e profissional. Inúmeros foram seus sacrifícios para eu pudesse chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer aos meus orientadores Sandra, João Marcelo e Michel, pela oportunidade de trabalhar com vocês, pela confiança e incentivo.

Um agradecimento especial à Sandra, pelo incentivo que me destes em todos os momentos, desde os tempos da graduação. Muito obrigada por ter me ensinado a dar meus primeiros passos como pesquisadora, por ter aceito se aventurar comigo pelo mundo geológico, uma área com a qual tudo era novidade e que finalmente nos possibilitou muitas descobertas e realizações. Em especial gostaria de te agradecer pela motivação e incentivo que me conduziram a sempre buscar novos horizontes.

Merci beaucoup Michel, pour avoir s'engagé comme mon encadrante pendant et après le séjour à Cadarache. Merci pour tout *les petites choses* que tu as fait pour moi en France, merci pour m'avoir présenté le monde des argiles... enfin pour tout le travail que on a pu développer en France. Merci pour ton amitié, pour ta fierté et pour toutes tes efforts pour que ce petit rêve brésilien soit maintenant réalisé.

Obrigada a todos os colegas do CEPAC que de uma maneira ou de outra contribuíram para o desenvolvimento desta tese. Obrigada aos guris da engenharia (Felipe e Marti), por terem possibilitado os trabalhos laboratoriais no CEPAC, por toda a ajuda com reatores e equipamentos e soluções mirabolantes para nossos probleminhas diários, obrigada à equipe de geólogos do CEPAC (Anderson, Gesiane e Luciana) que me auxiliou no início deste trabalho com minhas dúvidas geológicas, seleção de amostras, material bibliográfico, etc., obrigada à Gesiane e ao Tiago Jalowitzki (UFRGS) pelas análises petrográficas, à Cláudia e ao Reginaldo pela elaboração dos mapas.

Aos amigos da sala dos bolsistas do CEPAC (Gabi, Leti, Naná, Glau, Lia, Martinha, Marti, Felipes, Daniel's, Vanessa) e anexos (Dr. Ander, Claudia) muito obrigada pela parceria nestes últimos anos, pela amizade e incentivo, e pelos

momentos de descontração. Um agradecimento especial ao Felipe e a Martinha, meus parceiros desde o início desta jornada, obrigada amizade e pelo apoio em todos os momentos, pelas nossas produtivas discussões científicas e momentos de divagação, etc.

Ao São Marcelino Champagnat, protetor dos reatores e experimentos no CEPAC e também nosso guia, a quem sempre recorriamos para encontrar respostas aos problemas que pareciam sem solução.

Obrigada as minhas queridas amigas do LOR (Vá, Tatis, Renatinha, Manu e Aline) pelo apoio, força e motivação a mim prestados. Obrigada por se fazerem sempre presentes seja através de uma palavra, de um gesto ou simplesmente de um abraço...

Obrigada às *profes*, Jeane e Rosane, pelo aprendizado através da convivência nestes últimos anos, pela confiança e incentivo.

Merci au *Laboratoire de Modelisation dans les Transferts dans l'Environnement* (LMTE/CEA-Cadarache) pour avoir permit le développement de mon travail à Cadarache, merci pour toutes les moyens qui ont été mises à ma disponibilité, soit les réacteurs, matériel de laboratoire, équipements, etc.

Merci à tout le monde du *labo* (LMTE) qui m'on très bien accueilli, ce qui m'a vraiment aide au début de mon séjour em France et merci pour ses efforts pour me faire *sentir comme à la maison*. Merci à Odile (comme disait Toni la maman des thésards), à Olivier, Michel e Christophe pour votre aide avec la demarche administrative.

Merci à tous qui m'on aide avec le development de mon travail à Cadarache: Jean-Claude merci beaucoup pour ton aide avec toutes mes manips, pour les analyses au MEB et pardon si je trop t'emбетé! C'était essentiel ton soutien pour mon travail. Merci beaucoup Joël pour avoir pris ton temps pour me faire apprendre un tout petit peu de ta grand expertise sur la caracterization des argiles par DRX. Loïc merci pour ton aide au labo, les analyses au DRX et pour notres fructueuses discussions.

Merci Michel Lillo pour les analyses au ICP avec tes super tableaux des résultats. Merci Olivier, mon encadrant direct au labo, pour ton soutien, pour m'avoir aidé avec mon travail expérimental un tout petit peu loin de ton métier habituel sur la modélisation, enfin merci pour avoir avec Michel s'engagé pour ma thèse pendant le temps qui j'ai été à Cadarache. Finalement merci beaucoup Toni, pour tout ce que tu as fait pour moi depuis 2007, pour m'avoir aidé avec la démarche pour le stage au CEA, pour les discussions au bureau à Cadarache, pour ta amitié et soutien et aussi pour ta théorie de l'illitization en milieu acide!

Je voudrais aussi remercier mes copines de bureau à Cadarache: Véronique et Valérie. Véro ta présence au bureau quand je suis arrivé c'était super pour moi, merci pour ta tranquillité pour me faire connaissance des choses, des nouvelles mots et expressions en français, enfin pour ton amitié... Valérie ma copine marseillaise, toi également tu as été fantastique, j'ai pu passer des bon moments avec toi.

Merci à tous mes amis avec qui j'ai pu passer des moments sympas en France. Merci Emilie, ma copine limousine pour m'avoir présenté des endroits fantastiques, pour avoir me présenté la cuisine française, pour ta contribution à mon travail, pour ta amitié, etc.. Merci Toni, Loïc, Sihame, Jia-Jia, Adrien, Laurence avec qui j'ai pu aussi passer des moments sympas. Merci Michel pour m'avoir reçu chez toi «l'ambassade brésilienne à Aix» où j'ai pu *matar a saudade do meu Brasil*, grâce à ta collection de musique brésilienne.

Obrigada a todos os organismos que contribuíram para o desenvolvimento desta tese: ao programa de pós-graduação PGETEMA no qual este trabalho foi desenvolvido, a Capes pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho assim como a realização do estágio no exterior, a Faculdade de Química (FAQUI) e ao CEPAC pelo suporte material e financeiro, que possibilitou o desenvolvimento do início desta tese no Brasil, à FAQUI pelo suporte financeiro para a participação em congressos e a Carbonífera Criciúma pelas amostras cedidas para o trabalho experimental.

Um agradecimento especial a todos os professores que contribuíram para melhoria deste trabalho através das suas participações nas bancas avaliadoras:

Carlos Sampaio, Eleani da Costa, François Martin, Jorge Alberto Villwock, Marçal Pires e Marcus Seferin.

Finalmente gostaria de agradecer à minha família, aos meus pais (Renato e Maria Salete), meu irmão Tiago, minha cunhada Adriana e ao meu amor Léo por todo o apoio e incentivo, por todos os esforços que fizeram para que eu atingisse esta meta. Nos últimos quatro anos em muitas oportunidades estive ausente, mas vocês sempre compreenderam e respeitaram minhas escolhas.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	16
LISTA DE QUADROS	17
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Mudanças Climáticas	25
3.2. Armazenamento Geológico de CO ₂	30
3.2.1. Tipos de Reservatórios Geológicos	38
3.2.1.1. Campos de Óleo e Gás.....	38
3.2.1.2. Camadas de Carvão	39
3.2.1.3. Aquíferos Salinos.....	39
3.2.2. Reatividade Química entre CO ₂ e as Formações Geológicas Potenciais.....	40
3.3. Reservatórios Potenciais para o Armazenamento Geológico de CO ₂ no Brasil e no Mundo	47
3.3.1. Bacia do Paraná.....	51
3.3.1.1. Identificação das Formações Geológicas Potenciais para o Armazenamento de CO ₂	53
3.3.1.2. Potencialidade da Bacia do Paraná e suas Formações para o Armazenamento Geológico de CO ₂	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS	60
4.1. Experimentos Realizados no CEPAC	61
4.1.1. Seleção de amostras	61

	10
4.1.2. Metodologia experimental	61
4.1.3. Caracterização	62
4.2. Experimentos - LMTE-CEA Cadarache.....	63
4.2.1. Seleção das amostras.....	63
4.2.2. Metodologia experimental	65
4.2.2.1. Reações sob pressão atmosférica	65
4.2.2.2. Reações sob pressões elevadas	66
4.2.3. Caracterização	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
5.1. Resultados - CEPAC	70
5.1.1. Análises Petrográficas	70
5.1.2. Análises de MEV	71
5.1.3. Análises de solução	73
5.1.4. Considerações Finais-CEPAC	73
5.2. Resultados-LMTE (CEA Cadarache).....	74
5.2.1. Formação Rio Bonito: amostras RB1 e RB2.....	75
5.2.1.1. Análise Petrográfica	75
5.2.1.2. Análises de DRX.....	75
5.2.1.3. Análises de MEV.....	82
5.2.2. Formação Palermo: amostra PAL	85
5.2.2.1. Análises de DRX.....	85
5.2.2.2. Análises de MEV.....	89
5.2.2.3. Análises de MET	90
5.2.3. Formação Irati: amostras IR1 e IR2	94
5.2.3.1. Análises de DRX.....	94
5.2.3.2. Análises de MEV.....	99
5.2.4. Análise das Soluções: pH e ICP(AES).....	102
5.2.5. Considerações Finais - LMTE (CEA Cadarache).....	115
6. CONCLUSÕES	120
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	125
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
LISTA DE PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS... 	144
APÊNDICES	146

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: (a) Concentrações atmosféricas dos gases do efeito estufa nos últimos 2000 anos (modificado de Foster et al., 2007), (b) concentração atmosférica global atual do CO₂ (a linha tracejada vermelha representa os valores médios mensais e a linha preta representa os mesmos valores após correção para a média do ciclo sazonal) (modificado de NOAA, 2010a).26
- Figura 3.2. Mudanças climáticas: (a) temperatura média global entre 1880 e 2009, onde a linha zero representa a temperatura média em longo prazo para todo o planeta e as barras azuis e vermelhas mostram a diferença da média para cada ano; (b) Média anual global do nível do mar determinada por meio de marégrafo (linha azul) e altimetria por satélite (linha preta), sombreamento azul mostra o intervalo de confiança de 90% para as medições; (c) Média da área coberta por gelo marinho durante o mês de setembro de cada ano onde se verifica que a mínima extensão diminuiu 11,1% por década desde 1979 (modificado de NOAA, 2010b).27
- Figura 3.3. Cunhas da estabilização propostas para a redução da concentração atmosférica de CO₂ (modificado de Pacala e Socolow, 2004).29
- Figura 3.4. Reservatórios geológicos potenciais para o armazenamento de CO₂ (Machado et al., 2009).30
- Figura 3.5. Diagrama de fases do CO₂ (modificado de Chemical Logic Corporation 1999 apud IPCC, 2005).32
- Figura 3.6. Desenho esquemático de um poço para a injeção de CO₂ e possíveis formas de vazamento nesta região: (a) entre o tubo de revestimento e o cimento, (b) entre o plugue de cimento e o revestimento, (c) através dos poros do cimento devido à degradação do cimento, (d) através do revestimento devido à corrosão, (e) através de fraturas no cimento, (f) entre o cimento e a rocha (Gasda et al., 2005; Duguid, 2009).33
- Figura 3.7. (a) Segurança do armazenamento geológico de CO₂: contribuição dos diferentes mecanismos de aprisionamento versus tempo (modificado de IPCC 2005), (b) Imagem microscópica dos poros de um reservatório onde o CO₂ pode ser aprisionado por capilaridade (aprisionamento residual) (modificado de CO₂SINK, 2010), (c) aprisionamento estratigráfico com uma rocha selo e estrutural por meio de uma dobra na formação rochosa ou em camadas de rochas deslocadas junto a uma falha fechada (modificado de IEA, 2008).35
- Figura 3.8. Possíveis mecanismos de vazamento de CO₂: (A) pressão de CO₂ excede a pressão capilar, (B) escape através de falhas, (C) escape

através de uma descontinuidade na rocha selo, (D) aumento da pressão no reservatório e permeabilidade de falhas, (E) escape através de poços abandonados, (F) dissolução e transporte de CO₂, (G) CO₂ dissolvido escapa para a atmosfera e/ ou oceano (modificado de BRGM, 2005)...36

- Figura 3.9. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um folhelho inicial (imagem à esquerda) e do mesmo folhelho após reação (imagem à direita) (Kaszuba et al., 2003). 45
- Figura 3.10. Bacias sedimentares brasileiras potenciais para o armazenamento geológico de CO₂ (CARBMAP, 2010). 49
- Figura 3.11. Mapa de emissões de CO₂ e localização das bacias sedimentares brasileiras (CARBMAP, 2010). 51
- Figura 3.12. Carta estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani et al., 1993). 55
- Figura 4.1. Fluxograma com descrição das metodologias empregadas. 60
- Figura 4.2. Reator do tipo batelada utilizado nas reações com rochas reservatório: (a) esquema de reator do tipo autoclave, (b) reator utilizado nas reações..... 61
- Figura 4.3. Localização do poço em Nova Veneza, Santa Catarina (CARBMAP, 2010). 63
- Figura 4.4. (a) Testemunhos de sondagem (Carbonífera Criciúma), amostras selecionadas para os experimentos (b) RB1, (c) RB2, (d) PAL, (e) IR1 e (f) IR2. 64
- Figura 4.5. Reações a pressão atmosférica: (a) Purga na autoclave contendo a solução salina, (b) preparação dos reatores Savillex[®] e (c) reatores Savillex[®] dispostos na estufa a 80°C. 66
- Figura 4.6. Autoclaves: (1) (a) copo de Teflon interno, (b) vaso, (c) tampa do reator com manômetro e sensor para temperatura, (d) sistema de fechamento com parafusos, (e) cinta de segurança, (f) reator fechado; (2) (a) sistema de aquecimento dos reatores e (b) sistema completo. 67
- Figura 5.1. Imagens de MEV da amostra RBa após reação: (a) grão de K-feldspato parcialmente dissolvido, (b) e (c) cristais de CaCO₃ precipitados. 71
- Figura 5.2. Imagens de MEV da amostra RBb: (a) amostra inicial, (b) dissolução de feldspatos, (c) e (d) cristais de caulinita precipitados. 72
- Figura 5.3. Difratograma de DRX da amostra RB1 inicial 76

- Figura 5.4. Difratoograma de DRX da amostra RB1 antes e após reações com CO₂ (argilominerais)..... 77
- Figura 5.5. Difratoograma de DRX da amostra RB1 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais. 78
- Figura 5.6. Difratoograma de DRX da amostra RB2 inicial. 79
- Figura 5.7. Difratoograma de DRX da amostra RB2 antes e após reações com CO₂ (argilominerais)..... 80
- Figura 5.8. Difratoograma de DRX da amostra RB2 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais. 81
- Figura 5.9. Micrografias de MEV para a amostra RB1 inicial: (a) visão geral da amostra composta de quartzo, feldspatos e argilominerais, (b) detalhe de um grão de quartzo recoberto por argilominerais..... 82
- Figura 5.10. Micrografias de MEV para a amostra RB1 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂, (e) 3 meses - 12 MPa. 83
- Figura 5.11. Micrografias de MEV para a amostra RB2 inicial: (a) grãos de quartzo e feldspatos recobertos por argilominerais, (b) detalhe dos argilominerais recobrindo a amostra, (c) argilominerais. 84
- Figura 5.12. Micrografias de MEV para a amostra RB2 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂. 85
- Figura 5.13. Difratoograma de DRX da amostra PAL inicial. 86
- Figura 5.14. (a) Difratoograma de DRX da amostra PAL antes e após reações com CO₂ (argilominerais), (b) detalhe da modificação observada sobre os picos de illita e /ou I/S e esmectita. 87
- Figura 5.15. Difratoograma de DRX da amostra PAL em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais. 88
- Figura 5.16. Micrografias de MEV para a amostra PAL inicial: (a) visão geral da amostra recoberta por muitos grãos finos, (b) detalhe de um cristal de quartzo recoberto por outros grãos. 89

- Figura 5.17. Micrografias de MEV para a amostra PAL após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂ (e) 3 meses - 12 MPa, (f) 6 meses- 12 MPa..... 90
- Figura 5.18. Análises de MET para a amostra PAL inicial: (a) cristais grandes e espessos típicos da fase I/S, (b) com sequência de empilhamento bem desenvolvida de até 150 nm..... 91
- Figura 5.19. Análises de MET para a amostra PAL após 6 meses de reação a pressão atmosférica: (a) e (b) cristais típicos de illita neo-cristalizada, (c) detalhe da illita neo-cristalizada, (d) fase I/ S alterada versus illita. 93
- Figura 5.20. Difratoograma de DRX da amostra IR1 inicial..... 94
- Figura 5.21. Difratoograma de DRX da amostra IR1 antes e após reações com CO₂ (argilominerais)..... 95
- Figura 5.22. Difratoograma de DRX da amostra IR1 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais. 96
- Figura 5.23. Difratoograma de DRX da amostra IR2 inicial..... 97
- Figura 5.24. Difratoograma de DRX da amostra IR2 antes e após reações com CO₂ (argilominerais)..... 98
- Figura 5.25. Difratoograma de DRX da amostra IR2 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - outros minerais (b) 6 meses - outros minerais. 98
- Figura 5.26. Micrografias de MEV para a amostra IR1 inicial: (a) visão geral da amostra recoberta por grãos finos, (b) detalhe de um cristal de quartzo e grãos de argilominerais. 99
- Figura 5.27. Micrografias de MEV para a amostra IR1 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂ (e) 3 meses - 12 MPa, (f) 6 meses- 12 MPa..... 100
- Figura 5.28. Micrografias de MEV para a amostra IR2 inicial: (a) e b) visão geral da amostra, (c) detalhe de um cristal de dolomita..... 101
- Figura 5.29. Micrografias de MEV para a amostra IR2 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂. 102

Figura 5.30. Evolução do pH para reações sob pressão atmosférica sem CO ₂	103
Figura 5.31. Evolução do pH para reações sob pressão atmosférica com CO ₂	105
Figura 5.32. Gráficos: concentração dos cátions em solução versus tempo (meses).	111
Figura 5.33. Evolução do pH para as reações realizadas sob pressão de 12 MPa.....	112
Figura 5.34. Concentração dos cátions em solução para as reações realizadas sob pressão de 12 MPa.	114
Figura 5.35. Caracterização dos níveis geológicos potenciais para a injeção de CO ₂ na Bacia do Paraná.....	116
Figura 5.36. Possível caminho de circulação do CO ₂ através das diferentes formações geológicas da Bacia do Paraná.	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Capacidade de armazenamento para os diferentes reservatórios geológicos.	31
Tabela 3.2. Capacidade estimada de armazenamento de CO ₂ em bacias sedimentares brasileiras.....	50
Tabela 5.1. Descrição petrográfica das amostras RBa e RBb.	70
Tabela 5.2. Análise de cátions após reação por Cromatografia Iônica.	73
Tabela 5.3. Análise petrográfica da amostra RB1 inicial.	75
Tabela 5.4 Composição química da illita a partir de fase interestratificada I-S expressa em proporção iônica por O ₁₀ (OH) ₂	92
Tabela 5.5. Evolução do pH para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica sem CO ₂	103
Tabela 5.6. Evolução do pH para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica com CO ₂	104
Tabela 5.7. Concentração dos cátions em solução para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica.	106
Tabela 5.8. Evolução do pH para as amostras submetidas à reações sob pressão de 12 MPa.	112
Tabela 5.9. Concentração dos cátions em solução para as amostras PAL e IR1 nas reações sob pressão de 12 MPa.	113

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Formações geológicas onde a injeção de CO ₂ está em fase de planejamento ou execução.	48
---	----

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

API	American Petroleum Institute
CCGS	CO ₂ Capture and Geological Storage
COP	Conferência das Partes
DRX	Difração de Raios-X
ECBMR	Enhanced Coalbed Methane Recovery
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EGR	Enhanced Gas Recovery
EOR	Enhanced Oil Recovery
GEEs	Gases do Efeito Estufa
Gt	Gigatonelada
GWB	Geochemist's Workbench
I/S	Fase Interestratificada illita/esmectita
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
Ma	Milhões de anos
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Megapascal
Mt	Megatonelada
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
rpm	Rotações por minuto
SAED	Selected Area Electron Diffraction
UNFCCC	United Nations Climate Change Conference

RESUMO

LIMA, Viviane de. **Armazenamento Geológico de CO₂ em Aquíferos Salinos: Reatividade Química em Selos e Rochas Reservatório da Bacia do Paraná.** Porto Alegre. 2010. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O armazenamento geológico de CO₂ é uma solução promissora para a redução das emissões atmosféricas deste gás. Dentre os reservatórios geológicos potenciais, aquíferos salinos tem se destacado, pela profundidade adequada, distribuição geográfica e elevada capacidade de armazenamento. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a reatividade química de amostras de formações geológicas da Bacia do Paraná com potencial para o armazenamento de CO₂. Rochas reservatório (Formação Rio Bonito) e rochas selo (Formações Palermo e Irati) foram avaliadas em duas séries de experimentos: (1) em reatores de Teflon com CO₂ dissolvido a pressão atmosférica e (2) em autoclaves com CO₂ supercrítico a pressão de 12 MPa. Utilizou-se água deionizada e solução de NaCl 0,1M, temperaturas de 80 a 200°C em experimentos com duração de quatro dias até seis meses. Nas amostras do reservatório Rio Bonito submetidas às reações com CO₂ observou-se ataque majoritário sobre as fases feldspáticas e carbonáticas: dissolução de K-feldspato e dissolução/re-precipitação de calcita. As amostras das Formações Rio Bonito e Palermo demonstraram ataque sobre fases argilosas, tendo sido na amostra Palermo demonstrada experimentalmente a precipitação de illita a partir de processo de ilitização em meio ácido. As amostras da Formação Irati não demonstraram importante reatividade na presença do CO₂; somente na amostra rica em carbonatos verificou-se re-precipitação desta fase mineral. Estes resultados demonstraram a reatividade global das amostras testadas, fornecendo uma avaliação preliminar destas formações para o potencial armazenamento geológico de CO₂ na Bacia do Paraná, Brasil.

Palavras-Chaves: Mudanças Climáticas, Dióxido de Carbono, Armazenamento Geológico, Aquíferos Salinos.

ABSTRACT

LIMA, Viviane de. **CO₂ Geological Storage in Saline Aquifers: Paraná Basin Caprock and Reservoir Chemical Reactivity**. Porto Alegre.2010. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The CO₂ geological storage is a promising solution for reducing atmospheric emissions of this gas. Among potential reservoirs, saline aquifers have been highlighted due to appropriate depth, geographical distribution and high storage capacity. In this context, the aim of this work was to evaluate the chemical reactivity of samples of the Paraná basin geological formations, with potential to CO₂ storage. Reservoir rocks (Rio Bonito formation) and caprocks (Palermo and Irati formations) were submitted to two series of experiments: (1) in Teflon reactors with dissolved CO₂ at atmospheric pressure, and (2) in autoclaves with supercritical CO₂ at pressure of 12 MPa, and. It was used deionized water and NaCl 0.1M solution, temperature of 80 to 200°C in experiments during 4 days up to 6 months. In Rio Bonito reservoir samples submitted to CO₂ reactions major attack in the feldspathic and carbonate phases were observed: K-feldspar dissolution and calcite dissolution/re-precipitation. Rio Bonito and Palermo samples demonstrated attack on clay phases, and on Palermo sample was experimentally demonstrated the illite precipitation from acid illitization process. Irati samples do not demonstrated major reactivity in CO₂ presence, only carbonate rich sample presented re-precipitation of this mineral phase. These results showed the global reactivity of the evaluated samples, providing preliminary assessment of these formations to potential CO₂ geological storage in the Paraná basin, Brazil.

Key-words: Climatic Changes, Carbon Dioxide, Geological Storage, Saline Aquifers.

1. INTRODUÇÃO

A problemática das mudanças climáticas tem sido muito discutida nos últimos anos, principalmente no que diz respeito ao aumento da concentração atmosférica do dióxido de carbono (CO₂) e prováveis consequências que esta mudança pode ocasionar aos ecossistemas terrestres e marinhos (BRGM, 2005; IEA, 2008; IPCC, 2005; IPCC, 2007).

As emissões de CO₂, relacionadas às atividades antropogênicas, que tiveram comprovada elevação após a Revolução Industrial, têm promovido muitas discussões acerca da utilização dos combustíveis fósseis, principais fontes emissoras deste gás. Neste sentido, dentre as propostas para redução e estabilização das emissões de CO₂ destacam-se: a utilização de fontes de energia renováveis e a captura e o armazenamento geológico de CO₂ (CCGS - CO₂ Capture and Geological Storage em inglês). Os processos de captura e armazenamento de CO₂ surgem como uma importante possibilidade uma vez que na atualidade somente as energias renováveis não têm a capacidade de suprir a demanda energética e também não serão capazes de atingir a meta de redução necessária para o CO₂ visando evitar mudanças climáticas drásticas (Fischer et al., 2010; Pacala e Socolow, 2004; Simandl e Voormeij, 2004).

Atualmente acredita-se que o armazenamento geológico seja uma das principais soluções contra o crescente aumento das emissões atmosféricas do CO₂, pois este processo seria capaz de armazenar grandes quantidades deste gás em escala de tempo geológica (Bachu e Adams, 2003; Doughty e Pruess, 2004; Fischer et al., 2010; Holloway, 1997; Kaszuba et al., 2003 e 2005; Kumar et al., 2005). As formações geológicas têm sido amplamente estudadas pela indústria petrolífera que inclusive realiza há décadas, no mundo todo, processos de injeção de CO₂ com a

finalidade de recuperação de óleo utilizando o CO₂ como solvente para hidrocarbonetos em campos maduros. Sendo assim, acredita-se que o conhecimento pré-existente da indústria do petróleo aliado às recentes pesquisas visando avaliar a injeção de CO₂ como forma de mitigação de mudanças climáticas tem potencial para desenvolver melhoramentos às tecnologias pré-existentes, assim como novas ferramentas para alcançar a segurança em processos de injeção em larga escala.

Atualmente, inúmeros estudos (André et al., 2007; Bachu e Adams, 2003; Credoz et al., 2009; Dilmore et al., 2007; Holloway, 1997; Kaszuba et al., 2003; Ketzer et al. 2009; Liu e Maroto-Valer, 2010; entre outros) têm sido realizados com a finalidade de avaliar as consequências da interação de CO₂ com rochas e soluções aquosas presentes nos meios geológicos. Estes estudos, em escala laboratorial ou a partir de modelagem numérica, têm possibilitado prever os mecanismos de armazenamento potenciais para determinadas formações geológicas, caminhos reacionais preferenciais a partir da interação entre os minerais e soluções presentes nestes meios com CO₂, possíveis mecanismos de escape do CO₂ para a atmosfera, etc., permitindo assim avaliar a segurança da injeção do CO₂ em reservatório geológico.

Neste contexto, insere-se o presente trabalho, que visa avaliar rochas da Bacia do Paraná como reservatório/selo potenciais para o armazenamento geológico de CO₂ no Brasil, por meio da investigação da reatividade química de rochas reservatório e rochas selo na presença de CO₂, em condições próximas às encontradas nas formações geológicas de interesse. A Bacia do Paraná tem se destacado como uma das bacias brasileiras com maior potencial de aplicação de CCGS, pois possui ampla extensão na região sul e sudeste do Brasil, onde está localizada a maior quantidade de fontes emissoras e apresenta a maior capacidade estimada entre as bacias brasileiras (Ketzer et al., 2007b).

Esta pesquisa destaca-se pela avaliação da integridade mineralógica de um conjunto de rochas reservatório/selo sequenciais das formações geológicas de interesse para o armazenamento na Bacia do Paraná. Enfatiza-se também a avaliação experimental da reatividade de rochas selo, pois atualmente não existem

muitos estudos acerca da estrutura, propriedades e reatividade destas rochas, sendo usualmente, os reservatórios o foco de interesse das pesquisas devido à produção de óleo e gás.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a avaliação da reatividade química do CO₂ em rochas reservatório (Formação Rio Bonito) e rochas selo (Formações Palermo e Irati) da Bacia do Paraná, local potencial para o armazenamento geológico de CO₂ no Brasil.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- avaliar rochas reservatório (Formação Rio Bonito) e rochas selo (Formações Palermo e Irati) da Bacia do Paraná, quanto à integridade mineralógica, em reações sob condições similares aquelas encontradas nos meios geológicos (temperatura, pressão e composição da água);
- verificar a diferença de reatividade das rochas em estudo em reações com CO₂ supercrítico e em reações com CO₂ dissolvido em solução salina;
- avaliar a influência do CO₂, da composição mineralógica e das soluções nas interações CO₂-água/solução-rocha;
- identificar os fatores principais envolvidos na modificação mineralógica das rochas avaliadas;
- identificar os principais caminhos reacionais do CO₂ através das formações de interesse e suas consequências a integridade do sistema reservatório-selo da Bacia do Paraná.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Mudanças Climáticas

O clima é um sistema interativo complexo constituído pela atmosfera, pela superfície da terra, neve, gelo, oceanos, outros corpos d'água, e seres vivos. Usualmente o clima é descrito em relação à variação média da temperatura, precipitações e vento, sobre um determinado período de tempo, de meses a milhões de anos, sendo o período clássico de 30 anos. O sistema climático evolui com o tempo em função de sua própria dinâmica interna, mas também devido a fatores externos denominados "forçantes". Forçantes externas incluem fenômenos naturais como erupções vulcânicas, variações solares assim como mudanças na composição da atmosfera provocadas pela ação do homem (atividades antropogênicas). A radiação solar é um dos fenômenos que tem grande influência sobre o clima, podendo alterá-lo através de mudanças no balanço de radiação da Terra (Le Treut et al., 2007).

O balanço de radiação da Terra pode ser alterado por meio de (1) variação na radiação solar incidente devido às alterações na órbita da Terra ou no Sol; (2) variação da fração solar que é refletida (albedo), devido às mudanças nas nuvens, partículas atmosféricas ou vegetação; ou (3) variação da radiação de ondas longas que retorna para o espaço, devido às modificações na concentração dos gases do efeito estufa (GEEs) (Hansen, 2005; Le Treut et al., 2007).

O efeito estufa enquanto fenômeno natural possibilita a manutenção da temperatura a níveis adequados para a existência da vida na Terra. No entanto, atividades humanas intensificam este efeito através do aumento das emissões de

gases do efeito estufa, alterando dramaticamente a composição da atmosfera com substanciais implicações sobre o clima terrestre (Hansen, 2005).

Entre os gases do efeito estufa, o dióxido de carbono (CO_2), produzido principalmente através da produção de energia e secundariamente pela indústria (cimenteira, siderúrgica e de produção de alumínio, refinamento de petróleo, etc.), é considerado como o principal responsável pela intensificação do efeito estufa. O CO_2 apresenta vida efetiva na atmosfera de cerca de 100 anos e é o mais abundante. A cada ano mais de 20 bilhões de toneladas de CO_2 são emitidas devido à queima de combustíveis fósseis, e outros 5,5 bilhões de toneladas são liberadas por meio de mudanças no uso da terra, como por exemplo, o desmatamento. A concentração de CO_2 na atmosfera aumentou mais de 30% desde o início da Revolução Industrial, quando sua concentração era 270 ppm, enquanto a concentração de metano (CH_4) aumentou mais que a metade de sua concentração inicial (0,65 ppm) e a concentração de óxido nitroso (N_2O) aumentou cerca de 15% da concentração inicial (0,262 ppm). O CO_2 permanece ativo na atmosfera por 100 anos enquanto o CH_4 e o N_2O permanecem ativos de 10 a 150 anos, respectivamente (Cannel et al., 2001). A Figura 3.1 (a) apresenta as concentrações atmosféricas dos principais gases do efeito estufa nos últimos 2000 anos, sendo o aumento de 1750 até o presente atribuído as atividades humanas na era industrial (Le Treut et al., 2007). A Figura 3.1 (b) apresenta a concentração atual de CO_2 de acordo com NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (2010a).

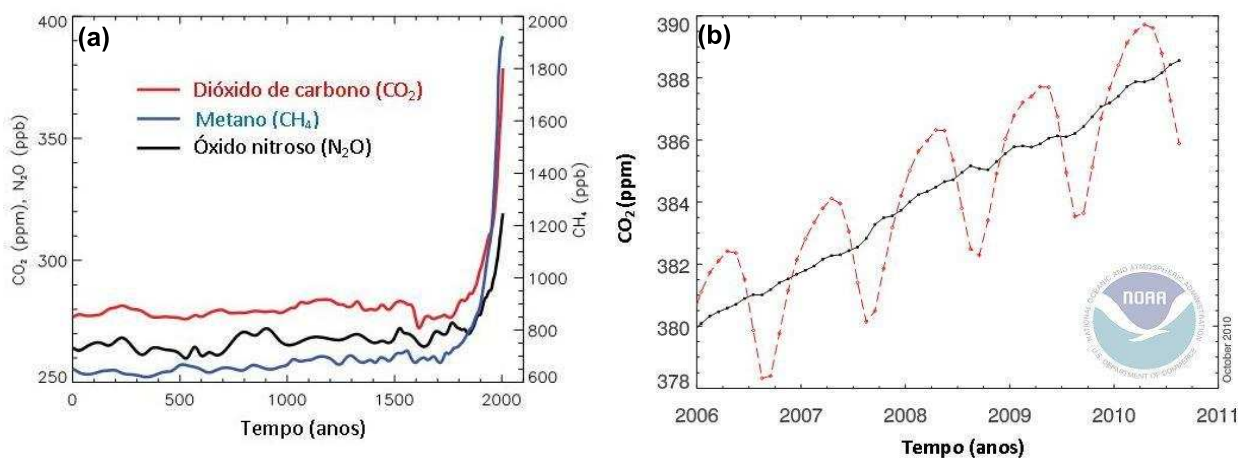


Figura 3.1: (a) Concentrações atmosféricas dos gases do efeito estufa nos últimos 2000 anos (modificado de Foster et al., 2007), (b) concentração atmosférica global atual de CO_2 (a linha tracejada vermelha representa os valores médios mensais e a linha preta representa os mesmos valores após correção para a média do ciclo sazonal) (modificado de NOAA, 2010a).

Mudanças climáticas severas têm sido previstas como consequência do aumento da concentração dos gases do efeito estufa e do consequente aquecimento da terra, como por exemplo, o derretimento da neve e do gelo. Este derretimento revela as superfícies escuras que estavam embaixo destas camadas e que absorvem mais calor provocando maior aquecimento e reforçando o fenômeno do aquecimento global, além do aumento no nível dos oceanos (Figura 3.2) (Benson, 2005; Hoegh-Guldberg e Bruno, 2010; Le Treut et al., 2007).

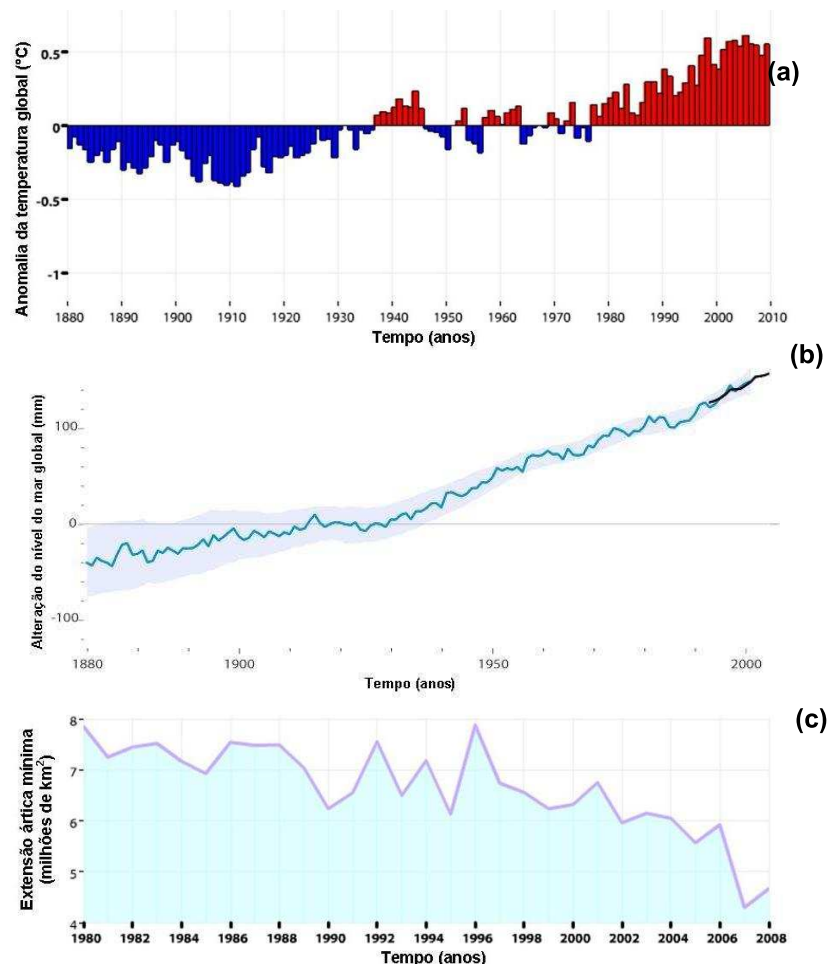


Figura 3.2. Mudanças climáticas: (a) temperatura média global entre 1880 e 2009, onde a linha zero representa a temperatura média em longo prazo para todo o planeta e as barras azuis e vermelhas mostram a diferença da média para cada ano; (b) Média anual global do nível do mar determinada por meio de marégrafo (linha azul) e altimetria por satélite (linha preta), sombreamento azul mostra o intervalo de confiança de 90% para as medições; (c) Média da área coberta por gelo marinho durante o mês de setembro de cada ano onde se verifica que a mínima extensão diminuiu 11,1% por década desde 1979 (modificado de NOAA, 2010b).

Durante décadas os problemas ambientais foram deixados de lado em favor do desenvolvimento econômico, tendo sido as mudanças climáticas tratadas como assuntos secundários. No entanto, sempre houveram iniciativas para se discutir a

conciliação do desenvolvimento sócio-econômico com a preservação e proteção dos ecossistemas (Marcovitch, 2007). Desde os anos 70 houveram vários eventos acerca deste tema, dentre estes se destacam a Convenção de Viena de 1985, a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (Rio 92) e a Conferência das Partes - COP 3 (UNFCCC - *United Nations Climate Change Conference*) em Kyoto. Na Convenção de Viena surgiram os primeiros debates acerca da proteção à camada de ozônio, na Rio 92 se instituiu a Convenção-Quadro sobre as mudanças climáticas com o objetivo de estabilizar as emissões atmosféricas dos gases do efeito estufa em níveis que impedissem uma interferência perigosa no sistema climático terrestre. Na Rio 92 não foram estabelecidos prazos nem metas, mas foi dado o passo inicial para a discussão acerca do tema. Foi na COP 3 que começou a materializar-se o estabelecimento de prazos e limites, definindo-se as bases do acordo para reduzir as emissões à média de 5% abaixo dos níveis de 1990 nos países desenvolvidos e fixando-se o período de 2008 a 2012 para a obtenção de resultados; surgia assim o Protocolo de Kyoto. No entanto, para sua implantação e regulamentação internacional o protocolo precisava da adesão de um grupo de países que juntos seriam responsáveis por pelo menos 55% das emissões dos GEEs e os Estados Unidos responsáveis por 35% destas, negaram a participação no acordo sem que fossem alteradas as medidas exigidas, e em 2001 se retiraram das negociações. Após esta série de impasses o Protocolo de Kyoto foi ratificado em outubro de 2004 e entrou em vigor em fevereiro de 2005 devido à adesão da Rússia, segundo maior emissor dos GEEs, atingindo assim a porcentagem mínima de 55% (Marcovitch, 2007).

A partir da entrada em vigor do Protocolo de Kyoto, medidas restritivas à emissão dos gases do efeito estufa passaram de uma fase política a uma fase efetiva do ponto de vista científico e industrial. Além dos eventos citados tiveram papel importante os relatórios do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) que apresentam dados técnico-científicos de diversas áreas, e evidenciam a relação entre as mudanças climáticas observadas nas últimas décadas e a ação humana (Marcovitch, 2007).

Caso as emissões de CO₂ não forem estabilizadas na atualidade, acredita-se que as mudanças climáticas serão irreversíveis em 2050, quando a concentração

deste gás alcançará cerca de 550 ppm (equivalente a um aumento médio na temperatura de 2°C). A proposta para diminuir o acúmulo excessivo de CO₂ na atmosfera é limitar as emissões na atualidade e reduzi-las significativamente em 50 anos. Para isto foram propostas as “Cunhas da Estabilização”, sete extratos, cada um destes, correspondentes a redução de 25 bilhões de toneladas de CO₂ nos próximos 50 anos (Figura 3.3) (Pacala e Socolow, 2004). Neste contexto foram estabelecidas duas categorias de ações para a redução das emissões de CO₂:

- processos que não emitem ou emitem menos CO₂, dentre estes a melhoria da eficiência energética, utilização de energias renováveis, descarbonização de combustíveis fósseis, utilização de hidrogênio e energia nuclear como fontes energéticas;
- e processos de sequestro de carbono (CO₂): conservação de florestas e armazenamento de CO₂.

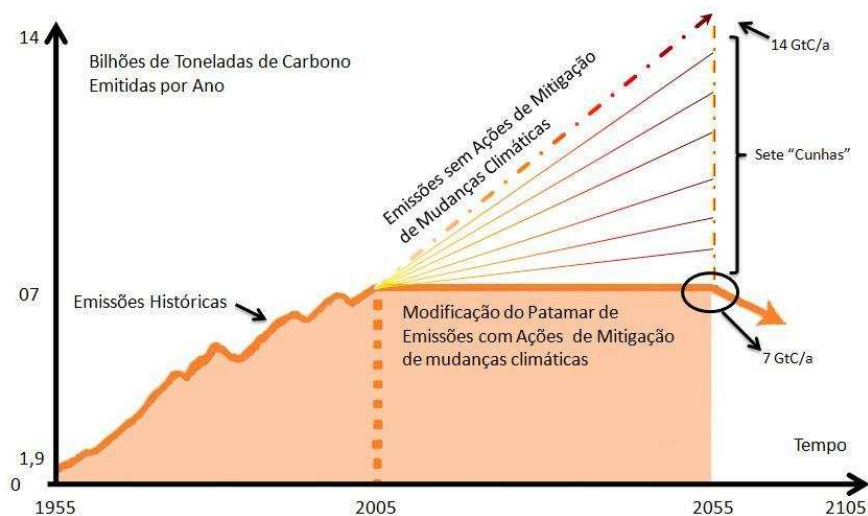


Figura 3.3. Cunhas da estabilização propostas para a redução da concentração atmosférica de CO₂ (modificado de Pacala e Socolow, 2004).

O aumento da eficiência energética e o desenvolvimento de fontes de energia alternativas pouco ou não emissoras têm sido amplamente discutidos como medidas auxiliares na diminuição das emissões de CO₂. No entanto, somente estes mecanismos não serão suficientes para atingir a meta de redução necessária, abaixo de 550 ppm, surgindo assim à necessidade de alternativas como o sequestro de CO₂ (Simandl e Voormeij, 2004).

O sequestro de carbono consiste na captura de CO₂ de fontes emissoras, seu transporte e fixação numa forma estável. A fixação de CO₂ pode ser realizada através da carbonatação mineral (reação com minerais ou resíduos industriais) ou do armazenamento em formações geológicas, em biomassa ou no oceano (Bachu e Adams, 2003; Holloway, 1997; Kaszuba et al., 2003; Simandl e Voormeij, 2004).

3.2. Armazenamento Geológico de CO₂

A captura e o armazenamento geológico de CO₂ (CCGS), em reservatórios de petróleo (óleo e gás), camadas de carvão e aquíferos salinos (Figura 3.4) é proposta como uma das principais soluções para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera (Fischer et al., 2010; IPCC, 2005). Como os meios geológicos armazenam óleo e gás por milhares de anos, é possível supor que estes sejam estáveis para o armazenamento de CO₂ em escala de tempo geológica (Bachu e Adams, 2003; Doughty e Pruess, 2004; Holloway, 1997; Kaszuba et al., 2003; Kumar et al., 2005).

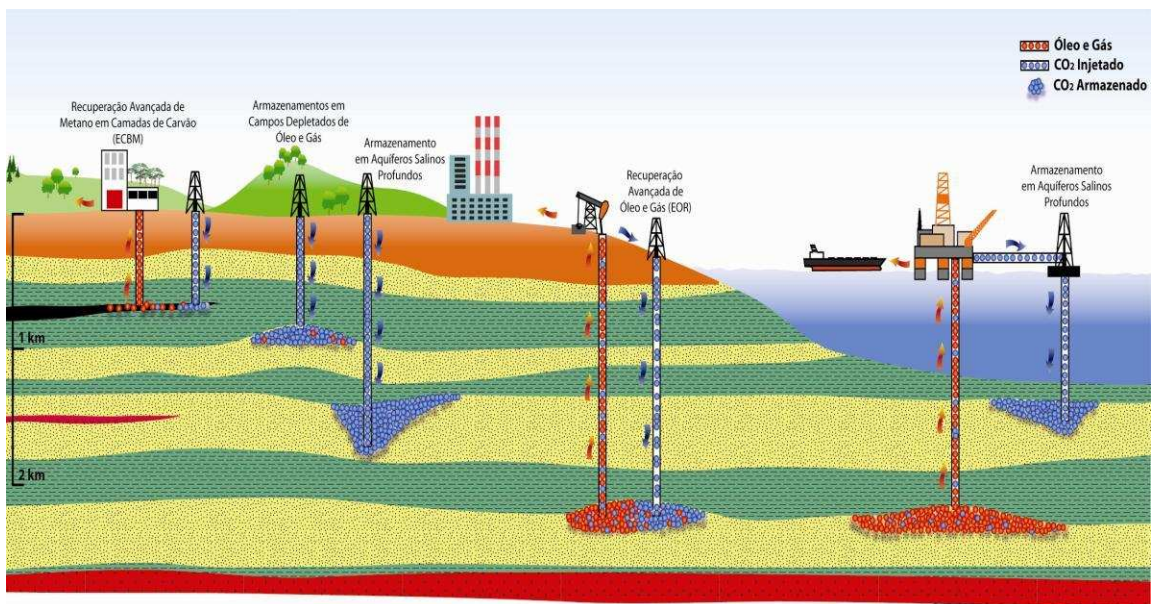


Figura 3.4. Reservatórios geológicos potenciais para o armazenamento de CO₂ (Machado et al., 2009).

Comparando os reservatórios potenciais para o CCGS, aquíferos salinos se destacam por apresentar maior capacidade global em relação aos reservatórios de óleo e gás e as camadas de carvão não mineráveis. Aquíferos salinos apresentam ainda como vantagem o fato de possuírem ampla distribuição geográfica, próximo às

principais fontes emissoras de CO₂. Porém, reservatórios de óleo e gás podem apresentar vantagens econômicas, pois o CO₂ injetado pode ser utilizado para a recuperação avançada (EOR-Enhanced Oil Recovery) em campos maduros e em camadas de carvão pode aumentar a liberação de gás metano (CH₄) (IPCC, 2005). A Tabela 3.1 apresenta as capacidades estimadas para os diferentes reservatórios para CCGS (IPCC, 2005).

Tabela 3.1 Capacidade de armazenamento para os diferentes reservatórios geológicos.

Tipo de reservatório	Capacidade mínima estimada (Gt CO ₂)	Capacidade máxima estimada (Gt CO ₂)
Campos de óleo/ gás	675	900
Camadas de carvão não minerável	3-15	200
Aquíferos salinos profundos	1000	Incerto, mas possivelmente 10.000

Fonte: IPCC, 2005

A injeção de CO₂ em campos de óleo e gás e em aquíferos salinos é preferencialmente realizada em fase supercrítica, pois nesta condição apresenta maior densidade, possibilitando o armazenamento de maior quantidade em um mesmo volume de rocha (Ketzer, 2006; Law e Bachu, 1996; Simandl e Voormeij, 2004). O CO₂ de acordo com a temperatura e a pressão pode apresentar-se como um gás, um líquido, um sólido ou como um fluido supercrítico, como pode se verificar no diagrama de fases apresentado na Figura 3.5. As condições de temperatura e pressão para o CO₂ supercrítico são superiores a 31,1°C e 7,4 MPa, Assumindo-se um gradiente geotérmico de 30°C/km (Ehrenberg e Nadeau, 2005) e pressão hidrostática de 10,5 MPa/km (Zoback, 2007) se deduz uma profundidade mínima aproximada de 800 m para obter o CO₂ em fase supercrítica (Bachu et al., 2000; Bachu e Adams, 2003; Carter et al., 1998; Hitchon et al., 1999; IPCC, 2005; Koschel et al., 2006).

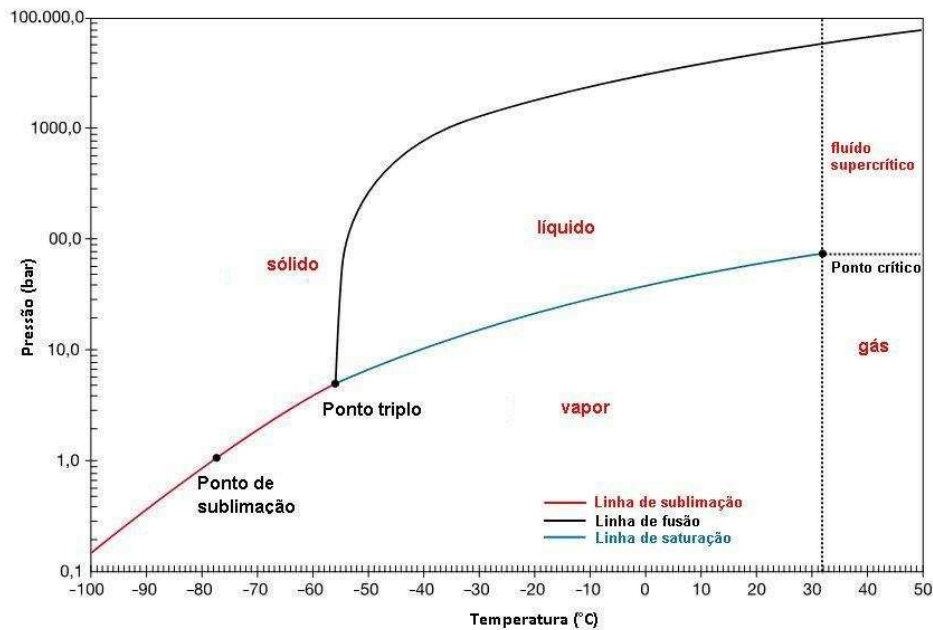


Figura 3.5. Diagrama de fases do CO₂ (modificado de Chemical Logic Corporation 1999 apud IPCC, 2005).

O CO₂ injetado no subsolo poderá interagir com três níveis distintos: (1) poço de injeção, produção ou abandonado; (2) reservatório que consiste em uma formação geológica porosa na qual o CO₂ é injetado diretamente sob a forma supercrítica, onde posteriormente poderá migrar lateralmente e verticalmente; e (3) rocha selo que é uma formação geológica pouco permeável através da qual a migração vertical de CO₂ é limitada ou impedida (IPCC, 2005).

Um poço, que é uma estrutura constituída por um anel de cimento e um tubo de revestimento em aço, como exemplificado na Figura 3.6, é o primeiro local onde o CO₂ poderá interagir. Neste contexto, existem dois aspectos associados à segurança do armazenamento: a integridade da pasta de cimento ao longo do tempo e a corrosão do aço na interface cimento-aço (Dalla Vecchia, 2009). Convencionalmente os materiais utilizados para o isolamento do poço são baseados em sistemas de cimento Portland que são quimicamente instáveis em meios ricos em CO₂ (Barlet-Gouédard et al., 2007; Loizzo et al., 2009), enquanto é na interface cimento-aço que podem surgir caminhos de migração do CO₂ (Carey et al., 2010). As interfaces cimento-aço, cimento-rocha e as fraturas no cimento têm potencial para a ocorrência vazamentos de CO₂ (Bachu e Bennion, 2009; Carey et al., 2007 e

2010; Crow et al., 2010; Kutchko et al., 2007; Loizzo et al., 2009). A Figura 3.6 apresenta as possíveis formas de vazamento do CO₂ na região do poço.

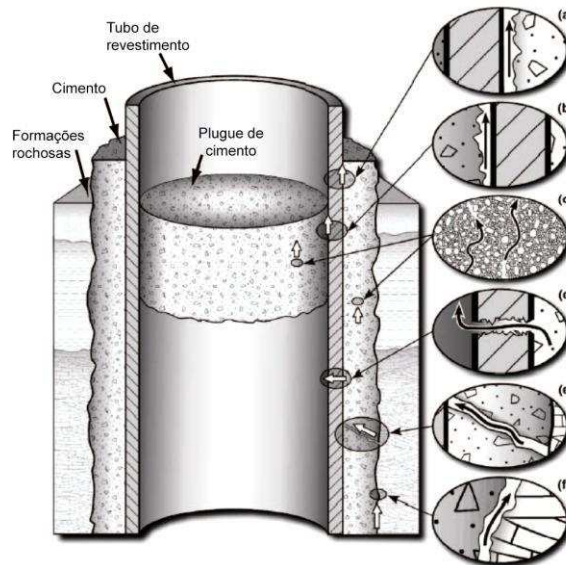


Figura 3.6. Desenho esquemático de um poço para a injeção de CO₂ e possíveis formas de vazamento nesta região: (a) entre o tubo de revestimento e o cimento, (b) entre o plugue de cimento e o revestimento, (c) através dos poros do cimento devido à degradação do cimento, (d) através do revestimento devido à corrosão, (e) através de fraturas no cimento, (f) entre o cimento e a rocha (Gasda et al., 2005; Duguid, 2009).

Os reservatórios são constituídos de rochas porosas que acumulam em seus poros hidrocarbonetos (reservatórios de óleo e gás) ou água salina (aquíferos salinos). Estas formações geológicas devem apresentar algumas características básicas para sua seleção como sumidouro para CO₂: localização, geologia, hidrogeologia, geoquímica e geomecânica (geologia estrutural e deformação em resposta às tensões), capacidade de armazenamento, disponibilidade de informações, etc (IPCC, 2005). Basicamente um reservatório deve ser estável tectonicamente e possuir elevada permeabilidade e elevada porosidade. A permeabilidade é a conectividade entre os poros de uma rocha, o que possibilita a passagem de um fluido através da matriz rochosa e a porosidade representa os espaços porosos. A permeabilidade determina a taxa de injeção de fluidos nos meios geológicos, ou seja, a taxa de fluência através do meio poroso. Enquanto a porosidade representa os espaços porosos que poderão ser ocupados por CO₂ (Pirajno, 2009).

Na condição supercrítica a densidade do CO₂ varia de 50-80% em relação à densidade da água, que é praticamente a densidade de alguns óleos, o que resulta

em forças de empuxo que deslocam o CO₂ para cima. Quando injetado no subsolo, o CO₂ comprime e preenche os poros da rocha pelo deslocamento parcial dos fluidos presentes no meio, ou seja, promovendo o armazenamento do CO₂ nos poros da formação geológica (IPCC, 2005).

Um nível geológico é considerado uma rocha selo quando apresenta as características necessárias para atuar como barreira física e/ou química contra a migração vertical de fluidos (gás, líquidos, fluidos supercríticos, radionuclídeos) (Credoz, 2009, IEA, 2008; IPCC, 2005). Rochas selo são níveis ricos em argilominerais que apresentam propriedades como: baixa permeabilidade, alta absorção ou adsorção, baixa condutividade hidráulica, capacidade de troca de íons e capacidade de expansão volumétrica; que determinam sua função selante (Boisson et al., 2001; Jullien et al., 2005; Jullien e Bildstein, 2007). Além destas propriedades também é fundamental que uma rocha selo apresente continuidade para impedir a conexão entre o reservatório e outras formações subjacentes, e relativa espessura (dezenas a centenas de metros) no caso da ocorrência da migração vertical de CO₂ ao longo de sua extensão; aspectos importantes para a integridade global do sistema geológico (Credoz, 2009). Nos meios geológicos, a difusão é o principal mecanismo de transporte de fluidos e, devido as suas propriedades, rochas selo têm potencial para reter a migração de fluidos por muito tempo (Engenkamp e Coleman, 1997; Patriarche et al., 2004).

Uma vez injetado no reservatório, o CO₂ será aprisionado através de diferentes mecanismos físicos e geoquímicos, efetivos em diferentes escalas de tempo (Figura 3.7 (a)), que influirão diretamente na eficiência do processo de armazenamento geológico (Bachu et al., 2007; Kaszuba et al., 2003; Kojima et al., 1997; Liu et al., 2003). O aprisionamento físico ocorre inicialmente quando o CO₂ é imobilizado como um gás livre ou um fluido supercrítico. Após a injeção, o CO₂ poderá ser aprisionado nos poros da formação por capilaridade (aprisionamento residual) (Figura 3.7 (b)), ou retido em armadilhas estruturais e/ou estratigráficas (Figura 3.7 (c)) existentes no meio. O CO₂ gasoso ou em fase supercrítica, aprisionado fisicamente migrará além do local de injeção ao longo do tempo, e sendo este mais leve que água ou óleo, poderá flutuar até o topo da formação e atingir a rocha selo. Os mecanismos de aprisionamento por solubilidade e

geoquímico ocorrem quando o CO_2 dissolve na água presente no reservatório e reage com os minerais do mesmo precipitando sob novas formas minerais (aprisionamento mineral), respectivamente.

Estima-se que a dissolução do CO_2 em água ocorra sobre uma escala de tempo de centenas a milhares de anos, e nesta condição torna-se mais denso e permanece no fundo da formação (IPCC, 2005) ao contrário do que ocorre inicialmente. Sendo assim, são os mecanismos de aprisionamento estratigráfico e/ou estrutural os processos iniciais, o que demonstra a importância da rocha selo e a relevância de estudos que avaliem a integridade mineralógica destas formações na presença de CO_2 .

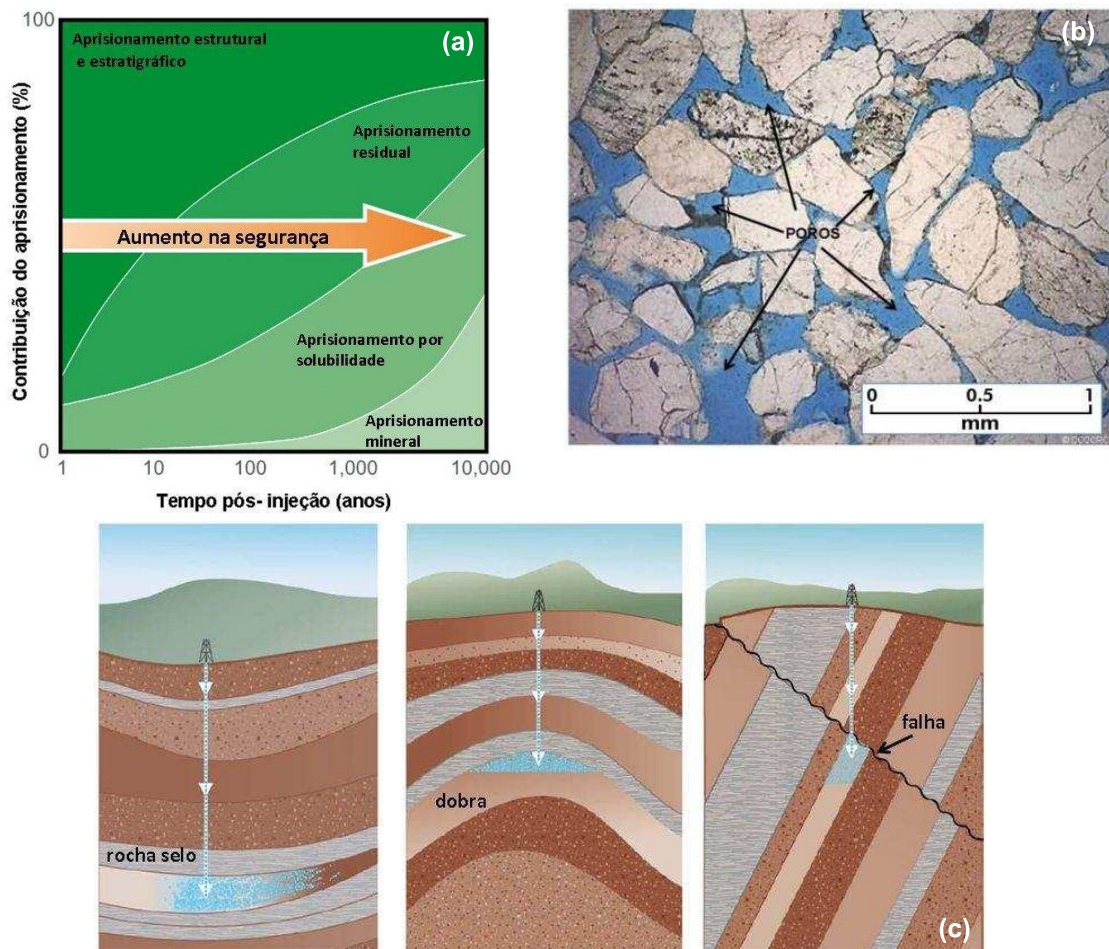


Figura 3.7. (a) Segurança do armazenamento geológico de CO_2 : contribuição dos diferentes mecanismos de aprisionamento versus tempo (modificado de IPCC 2005), (b) Imagem microscópica dos poros de um reservatório onde o CO_2 pode ser aprisionado por capilaridade (aprisionamento residual) (modificado de CO_2 SINK, 2010), (c) aprisionamento estratigráfico com uma rocha selo e estrutural por meio de uma dobra na formação rochosa ou em camadas de rochas deslocadas junto a uma falha fechada (modificado de IEA, 2008).

Uma vez dissolvido, o CO_2 é capaz de interagir com o meio geológico em diferentes níveis, desde reações com os materiais dos poços de injeção até reações com a água de formação, rochas do reservatório e rocha selo. A fase de injeção, geralmente prevista para ocorrer durante 25 anos, é a fase mais crítica de um processo de injeção de CO_2 (IPCC, 2005). Neste estágio inicial existe uma tendência a diminuição da permeabilidade nas proximidades do poço de injeção o que pode interferir na injetividade (taxa de injeção) e na pressão necessária, podendo ocorrer sobrepressão no reservatório (Gaus, 2010). Um aspecto fundamental na seleção de um local para a injeção de CO_2 é o conhecimento da existência de falhas ou fraturas no reservatório e/ou rocha selo, existência de poços abandonados de integridade comprometida, etc., pois o tempo de migração do CO_2 será reduzido devido à ocorrência de caminhos preferenciais em direção à superfície (Figura 3.8) (Gaus, 2010; IPCC, 2005).

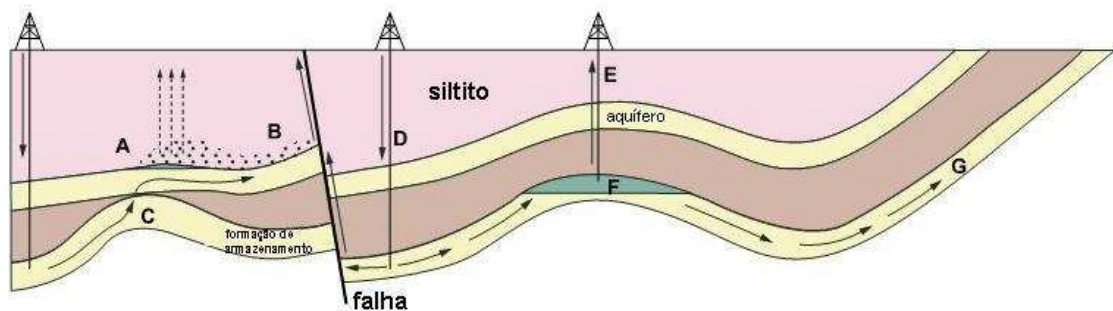


Figura 3.8. Possíveis mecanismos de vazamento de CO_2 : (A) pressão de CO_2 excede a pressão capilar, (B) escape através de falhas, (C) escape através de uma descontinuidade na rocha selo, (D) aumento da pressão no reservatório e permeabilidade de falhas, (E) escape através de poços abandonados, (F) dissolução e transporte de CO_2 , (G) CO_2 dissolvido escapa para a atmosfera e/ ou oceano (modificado de BRGM, 2005).

A injeção de CO_2 em meios geológicos é um processo complexo, pois o comportamento do CO_2 injetado envolve diversos fatores, como fluxo de CO_2 através da rocha heterogênea, forças atuantes sobre o fluxo de CO_2 , empuxo, dissolução, armazenamento capilar, reações químicas com o meio geológico, impacto da pluma de CO_2 e consequente aumento da pressão sobre a rocha selo, entre outros (NETL, 2006). Sendo assim, o monitoramento é um item fundamental neste tipo de projeto, pois possibilitará determinar a quantidade de CO_2 aprisionado, monitorar escapes de CO_2 , deteriorações à integridade do reservatório ao longo do tempo, tipos de mecanismos de aprisionamento, eficácia e segurança, e favorecer a

melhoria e o aperfeiçoamento dos processos (NETL, 2006). Sendo assim, é de fundamental importância a realização de estudos para identificar os principais fenômenos (transporte, interações químicas) envolvidos nesses processos, permitindo avaliar o comportamento do CO₂ em diferentes cenários e determinar os parâmetros ideais para a efetiva injeção em reservatórios geológicos. A metodologia utilizada em estudos deste tipo consiste de dois itens fundamentais:

- realização de experimentos em escala laboratorial para investigação da reatividade geoquímica entre os minerais constituintes das rochas reservatório e das rochas selo com o CO₂ em condições de temperatura e pressão que simulam as condições geológicas de armazenamento, visando determinar os principais caminhos reacionais e quantificar a cinética de dissolução e/ou precipitação dos minerais presentes nos meios geológicos.

- realização de modelagem numérica geoquímica através da integração de parâmetros de transporte e parâmetros geomecânicos como porosidade, permeabilidade, coeficiente de difusão, etc. A modelagem é realizada em escala de tempo geológica, para calcular a evolução das propriedades do reservatório e da rocha selo, possibilitando quantificar a migração de CO₂ e avaliar o impacto deste nos meios geológicos (segurança do armazenamento). Através da modelagem pode-se também reproduzir as mesmas condições experimentais possibilitando a extrapolação da escala de tempo e avaliar a evolução do CO₂ nos meios geológicos por milhares ou milhões de anos.

Aliado a estas metodologias algumas pesquisas (Bildstein et al., 2009; Lombardi et al., 2006; Pearce, 2006; Pizzino et al., 2002; Voltattorni et al., 2009) utilizam análogos naturais, formações geológicas onde se sabe da ocorrência da percolação e/ou acumulação natural de CO₂ através de caminhos preferenciais de migração como falhas ou fraturas. O estudo destes locais pode ser uma ferramenta para a melhor compreensão dos processos físicos e químicos envolvidos, bem como para o desenvolvimento de novas metodologias de avaliação e monitoramento de reservatórios potenciais para o armazenamento geológico (Voltattorni et al., 2009).

3.2.1. Tipos de Reservatórios Geológicos

3.2.1.1. Campos de Óleo e Gás

Cerca de 80% dos campos de hidrocarbonetos do mundo estão a profundidades maiores que 800m, apresentando assim as condições de temperatura e pressão necessárias para o armazenamento de CO₂ como um fluido supercrítico (Van der Meer, 1993). Nestas condições o CO₂ apresenta elevado poder solvente e caso a pressão seja alta suficiente e a gravidade do óleo seja superior a 27°API (óleos leves com densidade menor que 900kg/m³), o CO₂ e o óleo são complementemente miscíveis (Bachu, 2001), o que possibilita extrair uma fração adicional não recuperável por método convencional (recuperação secundária), de até 45% do óleo e 70% do gás original (Rosa, 2006).

A injeção de CO₂ neste tipo de reservatório possui vantagens econômicas, uma vez que a indústria do petróleo tem extensa experiência na utilização do CO₂ para a recuperação avançada de óleo e gás em campos maduros (EOR e Enhanced Gas Recovery-EGR) (Gentzis, 2000), ou seja, existem estruturas adequadas para o processo, além do fato da injeção do CO₂ promover a recuperação de óleo/gás (Ketzer, 2006; Simandl e Voormeij, 2004; Van der Meer, 2002).

Uma avaliação do ciclo de vida da recuperação terciária de óleo foi realizada em uma bacia do Permiano do oeste do Texas (Aycaguer et al., 2001). Neste estudo verificou-se que a quantidade de CO₂ injetado, sem considerar o CO₂ reciclado, pode equilibrar a quantidade de emissões de CO₂ resultantes da combustão dos hidrocarbonetos extraídos. Para reduzir o CO₂ atmosférico e preservar os reservatórios naturais de CO₂, a fonte de CO₂ para a recuperação de óleo deve ser proveniente de fontes antropogênicas. No entanto, grande parte dos projetos de EOR com CO₂ existentes no mundo, utiliza fontes de CO₂ natural (Whittaker e Rostron, 2002). Nos Estados Unidos, em 2002, de 74 projetos de EOR somente quatro utilizavam CO₂ antropogênico (Whittaker e Rostron, 2002).

3.2.1.2. Camadas de Carvão

A injeção CO_2 em camadas de carvão não-mineráveis possibilita a recuperação avançada de metano (Enhanced Coalbed Methane Recovery-ECBMR) além do aprisionamento do CO_2 . Neste caso, o CO_2 é adsorvido pela matriz porosa e promove a dessorção de CH_4 (Schraufnagel, 1993).

3.2.1.3. Aquíferos Salinos

Este tipo de reservatório contém água de elevada salinidade que não tem utilidade para uso industrial, na agricultura, ou para consumo humano (>10.000 mg/L) e também tem sido utilizado para armazenamento de resíduos líquidos industriais (Bachu et al., 2000; Brosse et al., 2005a), constituindo assim uma opção viável para o armazenamento de CO_2 .

Aquíferos salinos têm grande potencial para o armazenamento de CO_2 devido à estabilidade do CO_2 durante longo tempo, maior capacidade, profundidade adequada para o armazenamento na fase supercrítica e ainda pelo fato de possuírem ampla distribuição geográfica, geralmente estão próximos as principais fontes emissoras estacionárias de CO_2 (Bachu e Adams, 2003; Holloway, 1997; Kaszuba et al., 2003). A capacidade mundial de armazenamento está estimada em torno de 1000 Gt de CO_2 (Bachu, 2002; IPCC, 2005) e o tempo de residência da ordem de 10000 anos, sendo que diferentes escalas de tempo podem ser consideradas para diferentes processos (Kumar et al., 2005).

Em aquíferos salinos a cinética de dissolução aquosa de CO_2 depende da salinidade da água, da pressão e da temperatura, e de modo geral, a dissolução de um volume de CO_2 injetado constitui um processo lento, somente uma pequena fração do volume injetado será armazenada por solubilidade podendo levar milhares de anos para dissolver a quantidade total injetada (Lindeberg e Bergmo, 2002). Acredita-se que durante um período de injeção de 25 anos, entre 10 e 25% de CO_2 pode ser dissolvido na água de formação (Gale, 2002) e o CO_2 não dissolvido segrega formando uma pluma no topo do aquífero em função da diferença de densidade e viscosidade (Bachu, 2001).

A disposição de resíduos fluídos em aquíferos salinos irá perturbar localmente o regime do fluxo, contudo uma vez fora do raio de influência do poço de injeção, o fluxo de resíduos começará a fazer parte do fluxo regional do sistema. Bachu et al. (1995) demonstraram que após milhões de anos ainda será possível encontrar resíduos a dezenas de quilômetros do local de injeção.

3.2.2. Reatividade Química entre CO₂ e as Formações Geológicas Potenciais

A injeção de CO₂ em reservatórios geológicos pode ser analisada analogamente ao fenômeno de alteração hidrotermal. Um sistema hidrotermal pode ser simplificado descrito como a distribuição de fluídos aquosos aquecidos (50-500°C) que circulam lateralmente e verticalmente sob diferentes temperaturas e pressões, abaixo da superfície da Terra (Pirajno, 2009). A circulação de soluções ou fluídos hidrotermais promove alterações físico-químicas nas rochas através das quais circulam, denominadas alterações hidrotermais. Quando estes fluídos entram em contato com as rochas do meio ocorre um desequilíbrio que tende a se reestabelecer através da dissolução dos minerais pré-existentes (minerais primários) e precipitação de novas fases minerais (minerais secundários). Estes fenômenos de dissolução e precipitação podem alterar a composição, morfologia, reatividade, a porosidade e a permeabilidade do reservatório, mudanças estas que podem comprometer a funcionalidade do reservatório e do selo.

O tipo de alteração que irá ocorrer dependerá da composição do fluído, da concentração, da atividade e do potencial químico de componentes como H⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, O₂, K⁺, H₂S e SO₂, da temperatura e da pressão dos fluídos em circulação assim como da composição das rochas (Pirajno, 2009). Circulação hidrotermal e alterações relacionadas envolvem grandes quantidades de fluídos que passam por um determinado volume de rochas que devem possuir considerável permeabilidade, seja através de fraturas ou conexão entre os poros. A interação entre a água e as rochas do meio e a intensidade da alteração provocada está relacionada com a razão água/rocha. Esta razão é um parâmetro importante, pois afeta o grau de troca com as rochas. Em sistemas hidrotermais a razão água/rocha pode variar de 0,1 a 4,

com um limite inferior quando água livre é absorvida na forma de minerais hidratados (Henley e Ellis, 1983 *apud* Pirajno, 2009)

A dissolução do CO₂ (Equação 3.1) em água é dependente das condições de temperatura, pressão e salinidade, podendo este processo alterar fortemente a composição do meio, principalmente no que diz respeito à diminuição do pH (Bildstein et al., 2010, Gaus, 2010). A dissolução promove a formação de ácido carbônico (H₂CO₃) (Equação 3.2), que reduz o pH do sistema e dissocia-se em íons hidrônio (H⁺) e bicarbonato (HCO₃⁻) (Equação 3.3). Ânions bicarbonato podem dissociar formando íons H⁺ e carbonato (CO₃²⁻) (Equação 3.4).

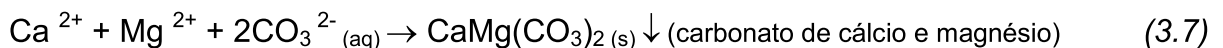
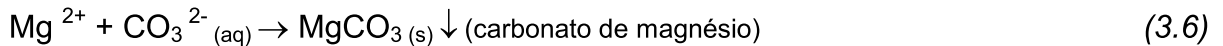
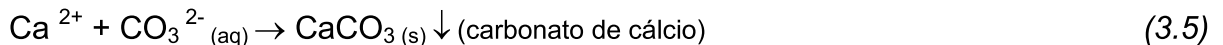


O pH é parâmetro fundamental pois determina a reatividade do sistema de acordo com as espécies carbônicas predominantes no meio. A um pH de aproximadamente 4, a formação de H₂CO₃ prevalece, enquanto a um pH 6 prevalecem íons HCO₃⁻ e a pH 9 íons CO₃²⁻ predominam; ou seja, a conversão de CO₂ a carbonatos está diretamente relacionada ao pH do meio aquoso, sendo a carbonatação mineral favorecida por valores de pH elevados (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Soong et al., 2004).

A precipitação de CO₂ na forma mineral pode ser facilitada por meio de ajuste do pH a valores relativamente elevados para neutralizar a produção de H⁺ durante a precipitação mineral e a dissolução de CO₂. No armazenamento geológico, o ajuste de alcalinidade pode ser alcançado através de reação com as rochas (Allen et al., 2005), no entanto, devido às lentas taxas destas reações, dificilmente ocorrerá ajuste natural de pH sendo mais provável a utilização de tampões ou aditivos

básicos durante um projeto de armazenamento de CO₂ (Dilmore et al., 2007; Schütz, 2010). Experimentos CO₂-solução-rocha realizados em condições similares a dos reservatórios geológicos com a adição de um tampão NaCl/NaHCO₃ demonstraram um aumento de até 18 vezes na quantidade de carbonatos precipitados. Uma das limitações do aprisionamento mineral de CO₂ em soluções naturais é o fato de que o pH deveria ser elevado e mantido para promover rápida precipitação (Liu e Maroto-Valer, 2010).

A presença de íons H⁺ promove o ataque a silicatos liberando cátions que podem ser fixados como uma fase estável através da formação de minerais secundários ou podem permanecer em solução, sendo transportados pelo fluxo natural do meio geológico (Pirajno, 2009). As Equações abaixo ilustram a formação de carbonatos, reações que podem ocorrer a partir da interação de cátions do meio com ânions CO₃²⁻ (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005).



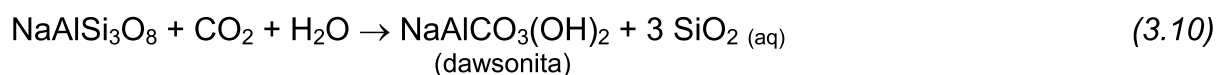
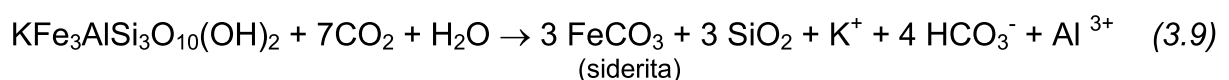
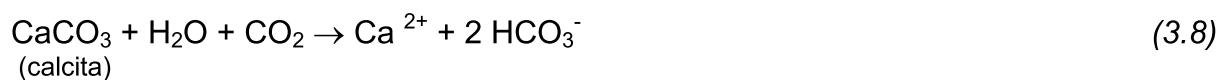
A hidrólise de silicatos é muito importante para alterações hidrotermais, pois os íons hidrogênio entram no retículo dos silicatos onde competem com cátions (K, Ca, Na, etc.) para atacar íons oxigênio. A maior concentração de carga nos íons hidrogênio predomina, resultando no deslocamento de cátions que são transferidos para a solução, enquanto íons H⁺ entram na estruturas dos silicatos transformando estes em novos minerais, como por exemplo, sericita ou illita. Este processo envolve novos cátions que devem ser adicionados ao cristal e é dependente do equilíbrio com a solução. Nos silicatos a presença de vários íons tem tendência a consumir maior quantidade de íons H⁺ que íons OH⁻, sendo assim mais íons H⁺ são necessários, que podem ser fornecidos por compostos como HCl, CO₂, H₂S, etc., promovendo maior acidificação do meio durante processos de alteração hidrotermal (Pirajno, 2009).

Os fenômenos químicos associados ao processo de armazenamento de CO₂ nos meios geológicos são dependentes de vários fatores, como mencionado anteriormente, principalmente do pH mas também da composição mineralógica da formação, etc., e dependendo do grau em que ocorrem poderão modificar drasticamente as propriedades das formações alvo. Neste sentido, diversos estudos (Allen et al., 2005; André et al., 2007; Credoz, 2009; Dilmore et al., 2007; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Kaszuba et al., 2003; Ketzer et al., 2009; Soong et al., 2004; Zerai et al., 2006) têm sido realizados para avaliar fenômenos de dissolução e/ou precipitação mineral simulando condições geoquímicas de reservatórios, assim como avaliando rochas selo como mecanismos potenciais de segurança. A capacidade de confinamento da rocha selo é um parâmetro fundamental para a segurança do processo, incluindo a avaliação da evolução desta rocha devido aos processos físicos e químicos resultantes da injeção massiva de CO₂ (Busch et al., 2008; Klusman, 2003).

Uma questão muito discutida acerca da injeção do CO₂ nos meios geológicos é a forma ou o mecanismo através do qual o CO₂ será retido nestes meios. Gunter et al. (2000) avaliaram, através de modelagem numérica, os prováveis mecanismos de armazenamento de CO₂ em reservatório siliciclásticos e carbonáticos da Bacia de Alberta (Canadá). Neste estudo, basearam-se na mineralogia dos aquíferos: Arenito Glauconítico (contexto siliciclástico) composto principalmente de quartzo, K-feldspato, plagioclásio, glauconita, caulinita, calcita, dolomita e siderita; e carbonatos da unidade *Nisku*, compostos de dolomita e/ou calcita com ou sem anidrita adicional, quartzo, pirita e illita (contexto carbonático). Os arenitos glauconíticos foram identificados como sendo os mais adequados para o armazenamento mineral, pela sua mineralogia siliciclástica, enquanto os carbonatos da unidade *Nisku* demonstraram maior potencial para o aprisionamento estratigráfico e/ou estrutural. Com base nestes resultados, os autores propuseram que uma estratégia seria perfurar uma zona que permitisse atingir ambos aquíferos em uma zona de maior permeabilidade, o que possibilitaria a injeção de aproximadamente 12.000 toneladas de CO₂/dia.

Zerai et al. (2006) também avaliaram os mecanismos potenciais de armazenamento de CO₂ em aquíferos siliciclásticos e carbonáticos através de

modelagem numérica com o programa Geochemist's Workbench (GWB). Simularam três sistemas geoquímicos para o aquífero do arenito Rose Run que apresenta uma composição híbrida siliciclástica-carbonática (Ohio, Estados Unidos), utilizando uma rocha carbonática (calcita, siderita e dolomita) representando uma camada de carbonato no aquífero, um arenito (quartzo, k-feldspato, caulinita, albita, anita e siderita), e uma mistura de arenito e rocha carbonática representando o reservatório como um todo. Na simulação com rocha carbonática observaram dissolução de pequena quantidade de calcita nos primeiros 10 anos e posterior equilíbrio com a solução, conforme a Equação 3.8. A maior parte do ânion HCO_3^- formado foi removido do sistema e aprisionado numa fase precipitada de dolomita, também verificaram precipitação de pequenas quantidades de siderita, estroncionita e dawsonita. Esta precipitação não demonstrou ser relevante para o aprisionamento mineral de CO_2 , mas sim uma compensação pela dissolução da calcita. Para as simulações com arenito e arenito mais rocha carbonática observaram a precipitação de siderita, dawsonita (Equações 3.9 e 3.10) e estroncionita, e dissolução de K-feldspato, anita, albita e caulinita. A dissolução de minerais aluminossilicatos tamponou o pH, ou seja, a presença de aluminossilicatos nas simulações para arenito e, arenito com rocha carbonática aumentou significativamente o potencial para armazenamento mineral em relação à rocha carbonática. Concluíram que em camadas carbonáticas os mecanismos de armazenamento principais seriam estratigráfico e/ou estrutural ou por solubilidade (efetivo de 10 a 100 anos), e nos arenitos ou unidades mistas o armazenamento mineral ocorreria através da precipitação de dawsonita ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$) e siderita (FeCO_3) após 100 anos.



Estudos experimentais e de modelagem numérica (Brosse et al., 2005b; Egermann et al., 2005; Lagneau et al., 2005) a respeito das interações rocha-fluído induzidas pela injeção de CO_2 demonstraram que a percolação de soluções ricas em

CO₂ através de rochas pode promover severas modificações na estrutura do poro, ocasionando aumento ou diminuição da permeabilidade. A porosidade e a permeabilidade podem ser modificadas de acordo com as condições termodinâmicas, composição mineralógica, composição inicial da água e o regime hidrodinâmico do reservatório (Egermann et al., 2005).

A porosidade e permeabilidade de reservatórios também foram avaliadas por Kaszuba et al. (2003). Estes autores realizaram um estudo experimental sobre um sistema composto de reservatório-selo-CO₂-salmoura. Foi utilizado um arcósio como rocha reservatório, preparado sinteticamente a partir de quantidades iguais de quartzo, oligoclásio, microclínio e biotita. Como rocha selo, utilizaram uma amostra de folhelho argiloso (Silurian Maplewood Shale) de Monroe County (New York, USA) e a solução foi elaborada de acordo com a composição da Bacia Delaware, Novo México, preparada a partir de sais padrão. As condições de temperatura e pressão foram 200°C e 20MPa, respectivamente, sendo a temperatura mais elevada que aquela em profundidade para avaliar uma possível melhora na taxa cinética das reações com silicatos, enquanto a pressão foi adequada a profundidade dos reservatórios alvo. A partir deste estudo verificaram variações importantes no pH e alterações no selo como o preenchimento da porosidade e consequente diminuição da permeabilidade (Figura 3.9).

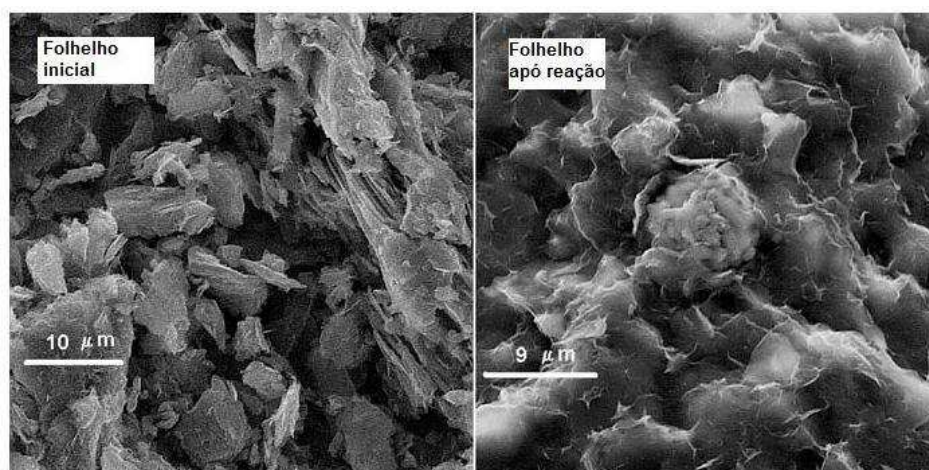


Figura 3.9. Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um folhelho inicial (imagem à esquerda) e do mesmo folhelho após reação (imagem à direita) (Kaszuba et al., 2003).

O preenchimento da porosidade (diminuição da porosidade e permeabilidade) assim como a formação de canais de permeabilidade nas rochas selos são aspectos preocupantes para o armazenamento de CO₂. A formação de canais de permeabilidade causa a perda de integridade do sistema possibilitando o escape de CO₂, enquanto a diminuição da porosidade pode levar a uma fragilização do sistema (falhas) pela formação de fases inexistentes no sistema inicial (Kaszuba et al., 2003).

O CO₂ é preferencialmente injetado nos meios geológicos em fase supercrítica como discutido anteriormente, mas sabe-se que durante um processo de injeção poderá existir sob diferentes fases. André et al. (2007) realizaram um estudo de modelagem numérica para avaliar a influência da fase do CO₂ no processo de injeção, verificando o impacto desta sobre as propriedades do aquífero carbonático Dogger (Bacia de Paris). Investigaram dois cenários de injeção: injeção de CO₂ saturado em água e injeção de CO₂ supercrítico puro. Todas as simulações foram realizadas a temperatura de 75°C, com injeção de cerca de 0,30 milhões de toneladas de CO₂ durante um período de 10 anos. Para o primeiro cenário, como o CO₂ supercrítico está dissolvido na fase líquida antes da injeção, a solução injetada contém H₂CO₃, com pH próximo a 4. A partir da injeção contínua desta solução ácida verificou-se dissolução contínua dos carbonatos na zona de injeção, ocorrendo após 10 anos um aumento da porosidade de 90%. Nesta condição verificou-se um ataque mais pronunciado aos minerais carbonáticos (calcita, siderita e dolomita) do que aos aluminossilicatos (albita, K-feldspato e illita), tendo sido verificado, entre 15 e 50 m do local de injeção, dissolução massiva de carbonatos com aumento do pH e precipitação de siderita e calcita, com continuo aumento da porosidade devido a dissolução de dolomita. Entre 20 e 1200 m, observaram dissolução de K-feldspato e albita enquanto illita precipitou. No entanto, como a cinética de aluminossilicatos é cerca de cinco ordens de grandeza inferior a de carbonatos, ao fim do período de injeção a precipitação de illita tem impacto mínimo sobre a porosidade em comparação com a dissolução de carbonatos (André et al., 2007). Na situação da injeção de CO₂ supercrítico puro, a injeção massiva de CO₂ atua como um pistão, empurrando a água lateralmente a partir do poço de injeção. Cinco metros ao redor do poço injetor, o sistema aquífero foi saturado com uma fase de CO₂ supercrítico correspondente à bolha de gás. Esta bolha foi então cercada por uma zona de cerca de 650m contendo solução aquosa e CO₂ supercrítico. A localização, largura e a

saturação desta zona são dependentes da taxa de injeção, permeabilidade da formação e modelo relativo de permeabilidade. A interface entre a pluma de CO₂ supercrítico e a solução aquosa constitui uma zona de troca onde o CO₂ difunde constantemente. O pH da água, que é controlado pela solubilidade aquosa do CO₂, inicialmente apresenta valor 4 evoluindo à 4,8 com a dissolução de carbonatos. Assim como para o primeiro cenário, a simulação demonstrou rápida dissolução de carbonatos e lento ataque aos aluminossilicatos. Ao final do período de injeção o valor da saturação do CO₂ supercrítico foi aproximadamente 1 perto do poço injetor, o que significa que a água residual é lentamente vaporizada, tendo como consequência secagem (dessecação) nas imediações da região de injeção e precipitação de cloreto de sódio (NaCl). Comparando-se os dois cenários propostos a injeção de CO₂ supercrítico tem impacto moderado sobre a porosidade do reservatório em comparação com o primeiro cenário, no entanto, o processo de evaporação verificado na proximidade do poço injetor pode promover a precipitação de minerais e alterar as propriedades do reservatório.

3.3. Reservatórios Potenciais para o Armazenamento Geológico de CO₂ no Brasil e no Mundo

O armazenamento geológico de CO₂ já está ocorrendo ou está sendo planejado em alguns lugares do mundo, tanto em escala piloto quanto em escala comercial (Quadro 3.1). O primeiro projeto mundial em escala comercial deste tipo está em curso desde 1996 no campo Sleipner no Mar do Norte, Noruega (Chadwick et al., 2002), marcando a primeira ocorrência da injeção de CO₂ em uma formação geológica como forma de mitigação as mudanças climáticas (Portier e Rochelle, 2005). A empresa Statoil injeta cerca de um milhão de toneladas de CO₂ por ano, sendo assim, isenta de pagar o imposto norueguês sobre as emissões de CO₂ (Gentzis, 2000).

O CO₂ injetado no projeto Sleipner é oriundo da separação do gás natural em uma plataforma de produção *offshore*, por absorção com amina, sendo re-injetado no aquífero salino da Formação Utsira (Jolley, 2006). A Formação Utsira é composta por arenitos, com uma área de 26.100 km² e profundidade entre 700 e 1000m. Está localizada sob os sedimentos do Grupo Nordland, que são constituídos

principalmente por folhelhos e apresentam uma espessura de aproximadamente 250m. Estes sedimentos formam um selo para a Formação Utsira, inibindo a migração vertical de CO₂ (Kemp et al., 2001). Estudos de modelagem numérica têm demonstrado que o CO₂ pode atingir a base do selo aproximadamente três anos após a injeção, fato também confirmado através de dados sísmicos (Torp e Gale, 2002).

Quadro 3.1. Formações geológicas onde a injeção de CO₂ está em fase de planejamento ou execução.

Projeto	País	Início	Média de injeção diária (t CO ₂ /dia)	Total (planejado) armazenado (t)	Tipo de reservatório
Sleipner	Noruega	1996	3000	20000000	Aquífero Salino
Fenn Big Valley	Canadá	1998	50	200	ECBMR ³
Weyburn	Canadá	2000	3000-5000	20000000	EOR ¹
Quinshui Basin	China	2003	30	150	ECBMR ³
Recopol	Polônia	2003	1	10	ECBMR ³
Frio	U.S.A	2004	177	1600	Aquífero Salino
In Salah	Algéria	2004	3000-4000	17000000	Campo de Gás
K 12B	Holanda	2004	100	8000000	EGR ²
Yubari	Japão	2004	10	200	ECBMR ³
Ketzin	Alemanha	2008	49	82	Aquífero Salino
Snohvit	Noruega	2008	2000	Desconhecida	EGR ²
Gorgon (construção)	Austrália	2014	10000	Desconhecida	EGR ²

¹ Recuperação avançada de óleo (Enhanced Oil Recovery-EOR)

² Recuperação avançada de gás (Enhanced Gas Recovery-EGR)

³ Recuperação avançada de metano (Enhanced Coalbed Methane Recovery-ECBMR)

Fonte: CO₂ SINK, 2010; DSD, 2010; IPCC, 2005; Statoil, 2010.

Alguns autores (Gaus et al., 2005; Rochelle et al., 2004) têm avaliado a injeção de CO₂ no campo Sleipner como parte de um projeto europeu de pesquisa e desenvolvimento "Saline Aquifer CO₂ Storage" (SACS). Rochelle et al. (2002) em experimentos sobre as interações de CO₂-água-rocha na Formação Utsira revelaram que a dissolução de CO₂ na água de formação provoca dissolução da rocha alterando a composição do fluxo do meio. Reações geoquímicas entre o CO₂ dissolvido e os minerais presentes na rocha selo podem levar a variações na porosidade e na permeabilidade. Aumento na porosidade pode ser uma desvantagem uma vez que poderá facilitar a fuga de CO₂ através da rocha selo. Por outro lado, um decréscimo na porosidade pode melhorar a eficiência do selo (Gaus et. al., 2005).

No Brasil a Petrobrás têm realizado projetos de injeção de CO₂ na Bacia do Recôncavo Baiano desde 1987, nos campos de Buracica, Miranga e Rio Pojuca com a finalidade de recuperação de óleo. A injeção de CO₂ no campo de Buracica é acompanhada por um projeto que avalia o impacto da atividades de EOR há 20 anos (Costa, 2009; Rocha, 2007). Atualmente outros projetos para implementar tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ em campos de petróleo e outros tipos de reservatórios, como forma de mitigação das alterações climáticas estão em desenvolvimento (Costa, 2009).

Uma avaliação do potencial de armazenamento geológico no Brasil está sendo realizada através do projeto Mapa Geológico Brasileiro de Sequestro de Carbono (CARBMAP/CEPAC-PUCRS), que tem por objetivo relacionar as principais fontes emissoras estacionárias de CO₂ com as bacias sedimentares (Figura 3.10) e avaliar a capacidade destas para injeção de CO₂ (Ketzer et al., 2007a).



Figura 3.10. Bacias sedimentares brasileiras potenciais para o armazenamento geológico de CO₂ (CARBMAP, 2010).

Segundo dados do projeto CARBMAP, apresentam potencial para o desenvolvimento de CCGS no Brasil as bacias *offshore* de Campos e Santos, e as bacias *onshore* Solimões, Recôncavo e Paraná. Nas bacias de Campos, Santos, Solimões e do Recôncavo, campos de exploração de petróleo e aquíferos salinos seriam reservatórios adequados para o armazenamento de CO₂, enquanto na Bacia do Paraná, camadas de carvão e aquíferos salinos seriam possíveis reservatórios (Ketzner et al., 2007a).

A Tabela 3.2 sintetiza a capacidade de armazenamento para quatro bacias sedimentares que apresentaram bons resultados no cruzamento entre as fontes emissoras e os possíveis sumidouros geológicos (Ketzner et al., 2007b).

Tabela 3.2. Capacidade estimada de armazenamento de CO₂ em bacias sedimentares brasileiras.

Bacia sedimentar	Capacidade de armazenamento (Mt CO ₂)		
	Aquíferos salinos	Campos de petróleo e gás	Camadas de carvão
Solimões	252.000 ⁽¹⁾	163 ⁽¹⁾	-
Campos	48.000	1.700 ⁽²⁾	-
Santos	148.000	167	-
Paraná	462.000	-	200

¹ Valor estimado apenas para campos de gás

² Capacidade total de reservas de petróleo e gás

Fonte: Ketzner et al., 2007b

Os resultados do projeto CARBMAP, publicados até o momento, demonstram uma capacidade de armazenamento de cerca de 2.000 Gt de CO₂ para o Brasil. Sendo grande parte desta capacidade localizada no sudeste, onde se encontram as principais fontes emissoras de CO₂ (Ketzner et al., 2007b). A Figura 3.11 apresenta a localização das fontes estacionárias de emissão de CO₂ no Brasil em relação à localização das bacias sedimentares brasileiras.

A capacidade de armazenamento das bacias sedimentares brasileiras é estimada como sendo 18% da capacidade mundial que é de cerca de 10.960 Gt (IEA, 2008), ou seja, o Brasil possui aproximadamente 18% dos reservatórios geológicos do mundo (Costa, 2009).

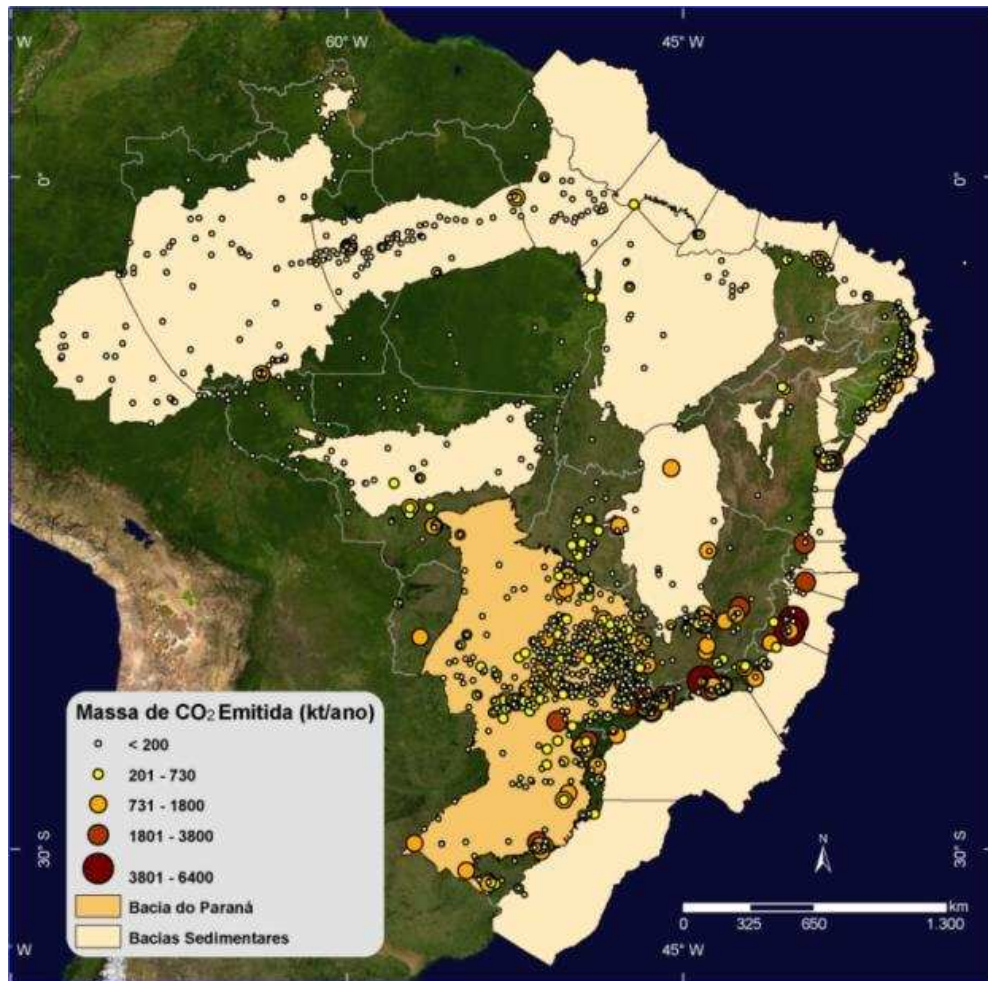


Figura 3.11. Mapa de emissões de CO₂ e localização das bacias sedimentares brasileiras (CARBMAP, 2010).

3.3.1. Bacia do Paraná

O paleocontinente Gondwana consolidado no final da era pré-Cambriana/início do Paleozóico após sucessivos episódios colisionais e colagens tectônicas relacionadas ao ciclo orogênico Brasileiro-Panafricano, foi local de ampla sedimentação cratônica durante o Paleozóico e grande parte do Mesozóico. Apesar de hoje se encontrarem em blocos continentais separados por milhares de quilômetros (América do Sul, África, Austrália, Índia e Antártida) como consequência da separação da deriva continental no Mesozóico, estas bacias mantêm muitas características em comum, que servem como indicadores da sua evolução geológica compartilhada. A Bacia do Paraná é uma dessas áreas, uma bacia intracratônica sobre a plataforma sul-americana localizada na porção territorial do Brasil que

estendesse até o Paraguai, Argentina e Uruguai, com área total de cerca de 1.500.000 km²(Zalán et al. 1990 and Milani et al., 1994 *apud* Holz et al., 2006).

O registro total da Bacia do Paraná inclui estratos que se distribuem do Neo-Ordoviciano (aproximadamente 450 milhões de anos) ao Neocretáceo (aproximadamente 65 milhões de anos). A bacia completa totaliza um intervalo temporal de cerca de 385 milhões de anos, apresenta forma quase-elíptica Nordeste-Sudoeste (NE-SO) e tem seu depocentro aproximado ao Rio Paraná. O registro litológico é constituído por até 8.000 metros de espessura de rocha sedimentar e vulcânica (Milani, 1997; Milani et al., 1998).

A sedimentação da Bacia do Paraná ocorreu num ambiente pouco afetado por fenômenos tectônicos, e por esta razão suas unidades litoestratigráficas apresentam grande continuidade lateral com pequenas variações faciológicas (Northfleet et al., 1969 *apud* Santos et al., 1984). Porém, este comportamento não é representativo para as formações do grupo Itararé (depositadas sob influências glaciais) e para as áreas marginais da bacia. Nas áreas marginais, onde a subsidência foi muito lenta em relação ao centro da bacia e os processos erosivos nos episódios de soerguimento foram mais intensos, verifica-se um registro sedimentar incompleto (Soares et al. 1973 *apud* Santos et al., 1984).

A estratigrafia da Bacia do Paraná (Figura 3.12) compreende um conjunto de supersequências (Vail et al. 1977 *apud* Milani, 1997) distribuídas de modo descontínuo: Supersequência Ivaí (Caradociano-Landoveriano), Supersequência Paraná (Lockoviano-Frasniano), Supersequência Gondwana I (Westphaliano-Scythiano), Supersequência Gondwana II (Neoanisiano-Eonoriano), Supersequência Gondwana III (Neojurássico-Berriasiano/ Cretáceo) e Supersequência Bauru (Aptiano-Maastrichtiano/ Cretáceo) (Milani, 1997).

Neste trabalho será apresentada somente a descrição da Supersequência Gondwana I, enfocando os grupos Guatá e Passa Dois, onde estão localizadas as formações geológicas de interesse para a presente pesquisa.

A supersequência Gondwana I da Bacia do Paraná é a muitos anos foco de pesquisas científicas devido ao interesse na mineração de leitos de carvão da Formação Rio Bonito. Esta supersequência consiste em um pacote sedimentar acumulado entre o Westphaliano e o Scythiano, seu pacote sedimentar é espesso e representa uma multiplicidade de condições climáticas e ambientais deposicionais que se sucederam no intervalo de tempo de 75 Ma. A faciologia desta sequência é complexa e o conteúdo fossilífero variado e heterogeneamente distribuído (Milani, 1997). Esta supersequência constitui o maior volume sedimentar da Bacia do Paraná, mantendo em seu registro diversos atributos que refletem a grande variedade de condições deposicionais através do tempo, evoluindo entre um contexto de sedimentação glacial (marinha e terrestre) a partir do neocarbonífero para um contexto árido continental até o Paleozóico. Durante grande parte do período Mississipiano o Gondwana sul-ocidental permaneceu a grandes latitudes tornando-se local de extensa glaciação continental. Segundo Crowell (1983 *apud* Milani, 1997) o período de glaciação gondwânica foi de 100 Ma, deixando registros em todos os continentes anteriormente reunidos. A presença de geleiras foi um fator inibidor à organização de sistemas deposicionais e à acumulação sedimentar, por esta razão neste período verifica-se uma significativa lacuna no registro da Bacia do Paraná (Milani, 1997). A porção inferior da supersequência Gondwana I é constituída pelos depósitos do grupo Itararé e Formação Aquidauana (relacionados à fase de degelo da glaciação gondwânica). O contexto deposicional assume um caráter marinho ao final desta fase, com fusão completa da geleira, conseqüente elevação do nível do mar e transgressão marinha. Após o registro glaciogênico seguem-se depósitos marinhos transgressivos em ampla escala (Grupo Guatá) compondo a porção média da supersequência que culminou num ambiente pelítico que materializa a máxima inundaçãõ deste ciclo, litoestratigraficamente presente na Formação Palermo. A seção regressiva desenvolve-se a partir deste ponto e inclui o pacote Permiano Superior e Triássico Inferior do grupo Passa Dois (Milani, 1997).

3.3.1.1. Identificação das Formações Geológicas Potenciais para o Armazenamento de CO₂

A designação grupo Guatá (Permiano) corresponde aos siltitos e arenitos que compreende as Formações Rio Bonito e Palermo. A Formação Rio Bonito é

constituída na porção basal (Membro Triunfo) de arenitos esbranquiçados, finos a médios, localmente grossos, argilosos, micáceos. Secundariamente, ocorrem arenitos muito finos, siltitos argilosos, folhelhos carbonosos, carvão e conglomerados. A porção média (Membro Paraguaçu) é constituída por siltitos e folhelhos cinza-médio a esverdeados, com níveis de carbonato argiloso. A porção superior (Membro Siderópolis) constitui-se basicamente de camadas delgadas de arenitos finos a muito finos, cinza escuro, intercalados com leitos de argilito e folhelhos carbonosos, com desenvolvimento local de leitos de carvão. De maneira geral, o pacote é formado por arenitos médios ricos em quartzo bastante porosos e permeáveis (Ketzer et al., 2003; Krebs et al., 2005). As maiores espessuras da Formação Rio Bonito encontram-se próximas à atual zona de afloramentos em Santa Catarina e sul do Paraná, sendo a espessura máxima verificada de 269m em Barra Nova/SC. Em superfície esta formação distribui-se do Rio Grande do Sul até o nordeste de São Paulo, com espessura média de 100m. As características litológicas e sedimentares desta formação sugerem um ambiente inicial flúvio-deltaico, posteriormente estes depósitos foram recobertos por sedimentos marinhos transgressivos (Santos et al., 1984).

A Formação Rio Bonito, de ampla distribuição em toda a região carbonífera do estado de Santa Catarina, constitui uma importante unidade geológica em relação à disponibilidade de água subterrânea. Seu terço superior, possui múltiplos aquíferos, geneticamente relacionados a diferentes intervalos litológicos (Ketzer et al., 2003; Krebs et al., 2005).

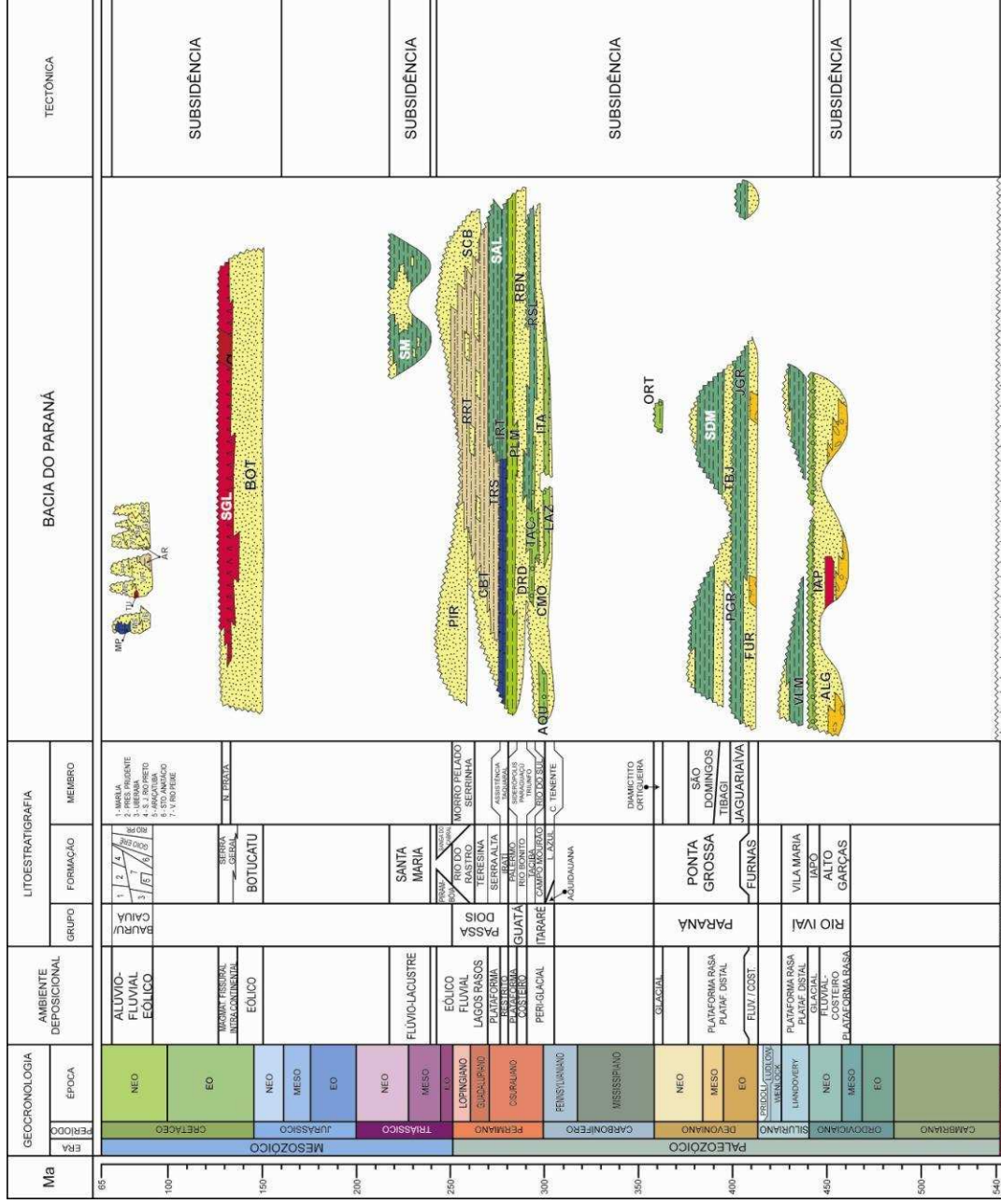


Figura 3.12. Carta estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani et al., 1993).

Krebs (2004) realizou o mapeamento litofaciológico da Formação Rio Bonito através do qual verificou que nesta formação são frequentes as variações laterais e verticais de fácies e a ocorrência de frequentes falhas geológicas. Todos estes fatores interferem no comportamento hidrogeológico desta formação assim como nos aspectos hidroquímicos de suas águas, sendo assim difícil definir uma assinatura hidrogeoquímica padrão.

A caracterização hidroquímica das águas subterrâneas da Formação Rio Bonito na região carbonífera de Santa Catarina foi realizada por Krebs et al. (2005) para definir a relação de suas águas com as diferentes fontes de poluição existentes na bacia carbonífera. Considerando-se que as águas subterrâneas mantêm íntima relação com as águas superficiais, Krebs et al. (2005) correlacionaram ambas e compararam suas assinaturas hidrogeoquímicas através de diversas análises de água de um mesmo ponto em épocas diferentes ou de pontos distintos. Krebs et al. (2005) demonstraram que as águas do sistema aquífero Rio Bonito possuem grande variedade composicional sem apresentar uma herança específica de cada intervalo litológico correspondente aos diferentes intervalos aquíferos presentes nesta formação, tanto para o conteúdo total de íons dissolvidos quanto para íons individuais. Esta variação demonstra a enorme variedade na composição das rochas desta formação. Constatou-se a presença de águas sulfatadas ou cloretadas sódicas; águas sulfatadas ou cloretadas cálcicas ou magnesianas; águas bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas; assim como águas bicarbonatadas sódicas (Krebs et al., 2005).

A Formação Palermo é constituída de siltitos e siltitos arenosos, argilitos de cor cinza em subsuperfície, e amarelos esverdeado em superfície. Em toda a bacia esta formação apresenta-se homogênea, com exceção da área do arco de Ponta Grossa no estado do Paraná, onde em sua parte superior verificam-se arenitos muito finos e na área de São Paulo, arenitos e conglomerados intercalados na sequência de siltitos. Na seção mais superior da Formação Palermo os sedimentos encontram-se intensamente bioturbados o que resulta na completa destruição das estruturas sedimentares originais. A espessura da Formação Palermo em superfície, é cerca de 90m em Santa Catarina e Paraná e inferior a 50m, em São Paulo, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. Em sub-superfície a maior espessura é de 281m em

Alegrete, RS. A grande extensão de sedimentos da Formação Palermo, associada às características litológicas e sedimentares relativamente uniformes, indicam que a área da bacia inicialmente foi recoberta por uma transgressão marinha, transformando-se em uma plataforma rasa, cuja deposição ocorreu abaixo do nível de ação das ondas (intensa bioturbação) (Milani e Zálán, 1999; Santos et al., 1984).

O contato inferior do grupo Guatá é concordante com rochas da Formação Itararé, ocorrendo localmente diastemas erosionais, e discordante com rochas do embasamento. O contato superior com a Formação Irati é concordante, com exceção em São Paulo onde alguns autores (Barbosa e Almeida, 1949; Barbosa e Gomes, 1958 *apud* Santos et al., 1984) descreveram relações discordantes entre estas unidades estratigráficas (Santos et al., 1984).

Inicialmente a designação de Grupo Passa Dois referia-se ao intervalo estratigráfico representado pelo folhelho Irati, folhelho Estrada Nova e calcário Rocinha (White 1908 *apud* Santos et al., 1984). Posteriormente diversas outras denominações foram utilizadas, mas é aquela descrita por Mendes (1967) e Schneider (1974) a mais utilizada atualmente. Mendes (1967 *apud* Santos et al., 1984) dividiu o Grupo nas Formações Irati, Estrada Nova (fácies Serra Alta, Paranapanema, Teresina e Serinha) e Rio do Rasto. Schneider (1974 *apud* Santos et al., 1984) manteve o mesmo limite estratigráfico, mas propõe a divisão nas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto para o Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

A designação Irati foi utilizada inicialmente para a sequência espessa de folhelhos pretos, amplamente distribuídos na Bacia do Paraná. A porção inferior desta formação (Membro Taquaral) consiste de uma sequência de siltitos e folhelhos cinza escuro a cinza médio, ocorrendo por vezes, na base um nível conglomerático de quartzo e silex. A porção superior (Membro Assistência) é constituída de uma alternância de folhelhos pretos pirobetuminosos e calcários dolomíticos. Estes calcários podem apresentar-se silicificados, sendo comum a ocorrência de silex. Frequentemente ocorre na base deste membro calcário dolomítico de 2 a 3m de espessura. A Formação Irati em superfície, no flanco leste da bacia é de cerca de 40 m, sendo menor em Mato Grosso, Goiás e Rio Grande do Sul. A espessura

máxima relatada em sub-superfície é de 71m, no Rio Grande do Sul (poço 2 IT-1-RS). Os contatos, superior e inferior, da Formação Irati são concordantes (Schneider, 1974 *apud* Santos et al., 1984).

A Formação Estrada Nova (Formações Serra Alta e Teresina) na sua seção inferior consiste de argilitos, folhelhos e siltitos cinza escuro a preto, apresentando lentes e concreções calcíferas. A seção superior constitui essencialmente de alternâncias de argilitos e folhelhos cinza escuro com siltitos e arenitos muito finos de cor cinza claro. Na parte superior ocorrem calcários que normalmente encontram-se silicificados. A espessura média da seção inferior em superfície é da ordem de 80-90 m no Paraná e em Santa Catarina, e 40-45m em São Paulo. Em sub-superfície, as maiores espessuras são da ordem de 100m, localizadas no sul do Paraná e em Santa Catarina. A espessura máxima para a seção superior em sub-superfície é de 138m, em Campo Mourão no Paraná. Em superfície, as maiores espessuras estão no Paraná e em Santa Catarina. O contato inferior e superior com as Formações Irati e Rio do Rasto, respectivamente, são concordantes e gradacionais (Santos et al., 1984).

A Formação Rio do Rasto é constituída de dois Membros: Serinha (inferior) e Morro Pelado (superior). A seção inferior é constituída de siltitos, argilitos e arenitos finos (esverdeados, arroxeados, algumas vezes avermelhados). A seção superior é constituída de arenitos vermelhos, arroxeados, amarelados, esbranquiçados, finos, com intercalações de argilito e siltito vermelho arroxeadado (Santos et al., 1984). A seção inferior estende-se de maneira contínua, na borda leste da bacia, desde o Rio Grande do Sul até o nordeste do Paraná. Sua espessura em superfície é cerca de 250m. A seção superior, no flanco leste da bacia, aflora de maneira contínua desde o Rio Grande do Sul até São Jerônimo da Serra no Paraná. Em sub-superfície ocorre no Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, com espessura de 250 m. A Formação Rio do Rasto tem contato concordante e transicional sobre as rochas da Formação Estrada Nova, sendo seu contato superior com a Formação Botucatu discordante (Schneider, 1974 *apud* Santos et al., 1984).

3.3.1.2. Potencialidade da Bacia do Paraná e suas Formações para o Armazenamento Geológico de CO₂

A Bacia do Paraná apresenta grande potencial como sumidouro para a redução das emissões de CO₂ na atmosfera. Como apresentado anteriormente, esta bacia possui ampla extensão na região sul e sudeste do Brasil, onde estão localizadas inúmeras fontes emissoras, como pode verificar-se no mapa de emissões apresentado na Figura 3.11. De acordo com dados do projeto CARBMAP (CEPAC-PUCRS) esta é uma das bacias sedimentares brasileiras que apresenta bom potencial para o CCGS, apresentando inclusive a maior capacidade estimada de armazenamento (462.000 Mt CO₂).

A Formação Rio Bonito destaca-se como possível reservatório por apresentar profundidade adequada para a injeção de CO₂ em fase supercrítica (cerca de 800m), ser constituída por arenitos de boa porosidade e permeabilidade (boa qualidade como reservatório), existência de camadas de carvão na região de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, fato que possibilita a injeção de CO₂ para a recuperação de metano; e ocorrência de aquíferos salinos que são constituídos por água imprópria para consumo (humano, agricultura, indústrias, etc) e apresenta a maior capacidade estimada de armazenamento entre os aquíferos existentes nas demais bacias brasileiras avaliadas para o armazenamento geológico.

As Formações Palermo, Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto constituídas principalmente por siltitos e argilitos; siltitos e folhelhos; argilitos, folhelhos e siltitos; argilitos e folhelhos; e siltitos e argilitos, respectivamente, apresentam potencial como selos devido ao seu conteúdo rico em minerais argilosos, componentes que apresentam propriedades adequadas ao confinamento de fluidos nos meios geológicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram realizados experimentos em escala laboratorial para avaliar a reatividade química do CO_2 com rochas das Formações Rio Bonito, Palermo e Irati, descritas anteriormente como potenciais para a injeção de CO_2 na Bacia do Paraná.

Serão apresentadas duas metodologias experimentais distintas correspondentes: ao início da experimentação realizada no CEPAC (PUCRS) de março de 2007 a setembro de 2008, e outra realizada durante o doutorado sanduíche apoiado pela Capes durante o período de outubro de 2008 a setembro de 2009 no Laboratoire de Modélisation des Transferts dans l'Environnement (LMTE) do Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) - Cadarache/França. A Figura 4.1 apresenta o fluxograma da descrição da metodologia utilizada nesta pesquisa.

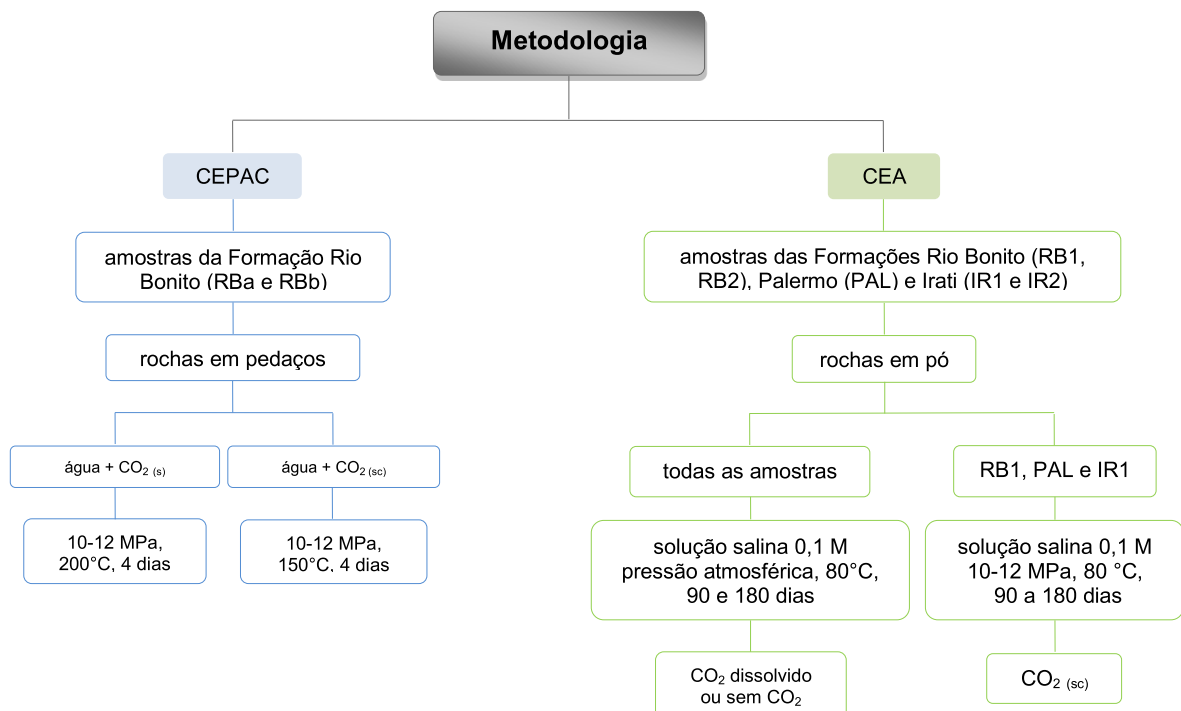


Figura 4.1. Fluxograma com descrição das metodologias empregadas.

4.1. Experimentos Realizados no CEPAC

4.1.1. Seleção de amostras

Inicialmente foram selecionadas duas amostras da Formação Rio Bonito a partir de testemunhos de sondagem disponíveis no CEPAC: uma da região de Candiota-RS (RBa) e outra da região de Criciúma-SC (amostra RBb).

4.1.2. Metodologia experimental

As amostras previamente selecionadas foram testadas em reatores de aço inoxidável do tipo batelada (autoclave) (Figura 4.2), que operam a elevadas condições de temperatura e pressão (até 250°C e 40 MPa) e possibilitam a simulação das condições geológicas. Inicialmente utilizou-se temperatura de 200°C para acelerar a cinética das reações, pois como é sabido da literatura reações de silicatos minerais, principais componentes das rochas reservatório apresentam baixas taxas de reação (Kaszuba et al., 2003). No entanto, esta temperatura, muito acima da provável temperatura nos meios geológicos pode provocar alterações que não aconteceriam nas condições reais, sendo assim, esta temperatura foi reduzida posteriormente.

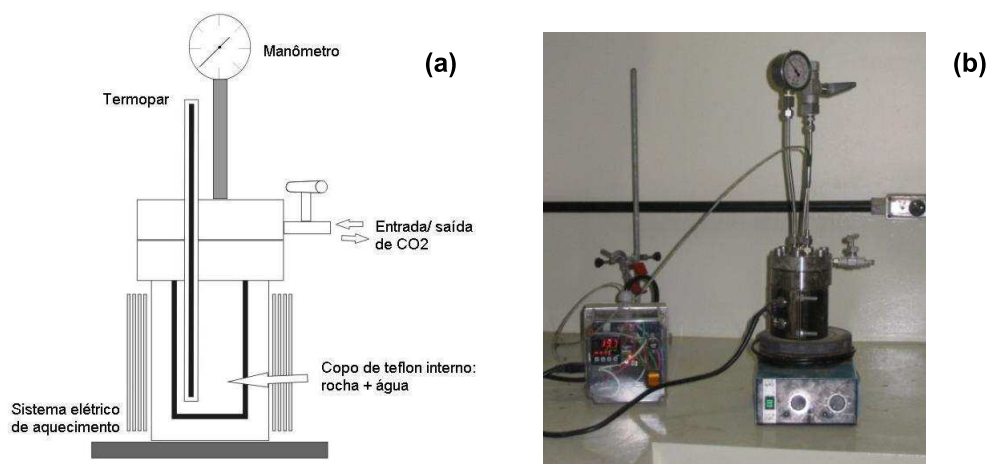


Figura 4.2. Reator do tipo batelada utilizado nas reações com rochas reservatório: (a) esquema de reator do tipo autoclave, (b) reator utilizado nas reações.

As reações com a amostra RBa foram realizadas com pedaços (1-2 cm de diâmetro-aproximadamente 5g) que foram colocados dentro do reator ao qual se

adicionou água deionizada (80 mL) e CO₂ sólido (99% de pureza) em quantidade necessária (104g) para a obtenção da pressão requerida (10-12MPa). Após fechamento o reator foi colocado em manta térmica adequada, onde foi aquecido a 200°C, permanecendo assim até o tempo de reação final (4 dias). Ao final da reação o reator foi despressurizado à temperatura ambiente. A fase líquida foi recuperada, determinando-se o pH e separando-se esta para posterior análise de íons. A fase sólida foi seca sob vácuo para posterior análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As reações com a amostra RBb foram realizadas seguindo a mesma metodologia descrita acima, alterando-se apenas a temperatura de trabalho para 150°C e a fonte de CO₂ utilizado, que nestes experimentos foi CO₂ líquido.

4.1.3. Caracterização

A descrição petrográfica das amostras foi realizada através de microscopia ótica de acordo com o método Gazzi-Dickson (Dickson, 1970; Gazzi, 1966), que consiste em uma análise quantitativa com contagem modal de 300 pontos por lâmina delgada. Esta é uma análise estatística tradicionalmente utilizada para a estimativa da composição mineralógica de amostras de rocha (Gazzi, 1966) que permite obter a quantidade percentual de cada constituinte na amostra. Além de avaliados quantitativamente os constituintes são descritos individualmente, em aspectos como forma, alterações, arranjo entre os grãos e relação de ordem de formação entre os constituintes. Ao final da contagem é obtida a proporção estatística de cada constituinte da rocha amostrada. Foi utilizado o microscópio de polarização binocular Leica, modelo DMLP do CEPAC-PUCRS.

A caracterização das rochas após-reação foi realizada através de MEV com espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Foi utilizado o microscópio Philips modelo ESEM XL 30 do Centro de Microscopia e Microanálises da PUCRS (CEMM).

As fase líquida recuperada após os experimentos foi analisada através de Cromatografia Iônica (Laboratório Alac), tendo sido analisados os cátions cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na).

4.2. Experimentos - LMTE-CEA Cadarache

4.2.1. Seleção das amostras

Em setembro de 2008 realizou-se amostragem em testemunhos de sondagem cedidos ao CEPAC pela Companhia Carbonífera Criciúma S.A. Estas amostras são originárias de um poço de aproximadamente 300m situado em Nova Veneza, 40Km ao norte de Lauro Müller-SC (Figuras 4.3 e 4.4 (a)). A partir deste furo de sondagem selecionaram-se amostras das Formações Rio Bonito, Palermo e Irati para a realização dos experimentos, não sendo possível a amostragem das Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto pela não existência destes níveis no poço em questão.

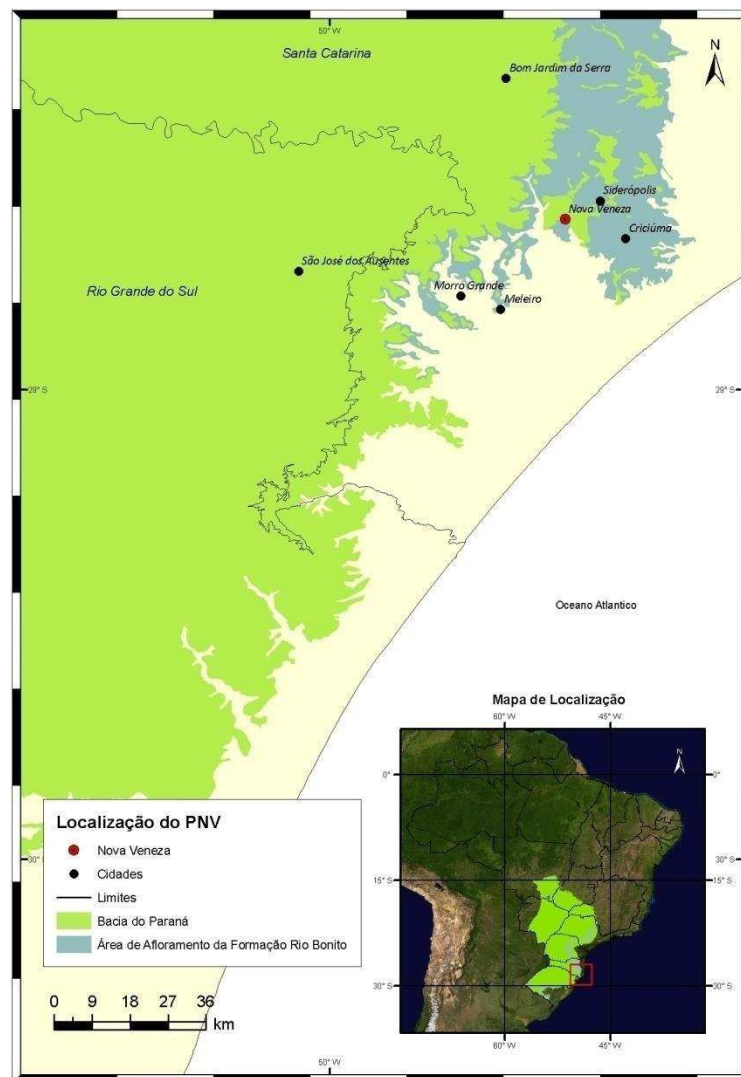


Figura 4.3. Localização do poço em Nova Veneza, Santa Catarina (CARBMAP, 2010).

Foram selecionadas algumas amostras representativas dos níveis de interesse: duas amostras do reservatório (Formação Rio Bonito): um nível arenito (RB1) e um nível de siltito carbonoso (RB2) a profundidades de 263 e 156 metros, respectivamente; três níveis de rocha selo: um siltito da Formação Palermo (PAL) a profundidade de 83 metros; e dois níveis da Formação Irati (IR1 e IR2), IR1 um folhelho preto a profundidade de 29 metros e IR2 um siltito com bioturbação a 25 metros (Figura 4.4).



Figura 4.4. (a) Testemunhos de sondagem (Carbonífera Criciúma), amostras selecionadas para os experimentos (b) RB1, (c) RB2, (d) PAL, (e) IR1 e (f) IR2.

4.2.2. Metodologia experimental

Foram adotadas duas metodologias para os experimentos com as amostras sequenciais previamente selecionadas: (1) reações a pressão atmosférica para simular condições reacionais quando o CO₂ está dissolvido em água e (2) reações a elevada pressão (10-12MPa) com CO₂ em fase supercrítica para simular as condições dos reservatórios geológicos. Todos os experimentos foram realizados com solução salina 0,1M de cloreto de sódio (NaCl), a 80°C, com amostras trituradas (<500 µm). Foram utilizadas 0,125g de rocha para 25 mL de solução.

Foi utilizada solução salina simples contendo apenas NaCl, principal componente das soluções de fundo. Selecionou-se a concentração de 0,1M pelo fato desta simular situação de equilíbrio das águas subterrâneas com os minerais de um aquífero salino (Credoz, 2009; Hangx e Spiers, 2009).

A pressão utilizada é representativa daquelas encontradas nos reservatórios profundos (>8MPa) (Hangx e Spiers, 2009), assim como a temperatura que em subsolo pode variar de 50-100°C de acordo com o gradiente geotérmico (Credoz, 2009; Hangx e Spiers, 2009).

4.2.2.1. Reações sob pressão atmosférica

Foram realizados experimentos a pressão atmosférica em reatores de Teflon Savillex[®] para todas as amostras previamente selecionadas: RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2. Para cada amostra foram testadas duas condições: com CO₂ e sem CO₂ dissolvido, a fim de verificar a influência deste gás na reatividade das amostras.

A solução salina foi colocada dentro de uma autoclave para realização de purga com gás argônio (Ar) (15 minutos) e purga com gás hidrogênio (H₂) (2 horas). A purga com argônio é realizada para obtenção de uma atmosfera sem oxigênio e a purga com hidrogênio para a redução do potencial redox do meio simulando as condições em sub-superfície. Nas reações com CO₂ realizou-se também purga com CO₂ gasoso (2 horas) para alcançar um pH de 4,8, aproximadamente (Credoz et al., 2009). Determinou-se o pH da solução salina após purga e realizou-se a preparação

dos reatores Savillex[®]. Cada amostra foi colocada em reator ao qual se adicionou esta solução. Os reatores foram fechados e colocados dentro de uma estufa à 80°C. A Figura 4.5 apresenta o procedimento da purga na autoclave (a), a preparação posterior dos reatores Savillex[®] (b) e os mesmos dispostos na estufa (c).

Ao final dos experimentos os reatores foram retirados da estufa e deixados resfriar até atingir a temperatura ambiente.



Figura 4.5. Reações a pressão atmosférica: (a) Purga na autoclave contendo a solução salina, (b) preparação dos reatores Savillex[®] e (c) reatores Savillex[®] dispostos na estufa a 80°C.

4.2.2.2. Reações sob pressões elevadas

Esta série de experimentos foi realizada em autoclaves como aqueles apresentados na Figura 4.6. Cada amostra foi disposta dentro do copo de teflon interno, no qual se adicionou solução salina e procedeu-se o fechamento do mesmo. Realizou-se purga com gás argônio (Ar) (15 min), com gás hidrogênio (H₂) (2 horas), sendo posteriormente injetados cerca de 30 g de CO₂ líquido. Uma vez terminado

processo de injeção os reatores foram colocados em mantas de aquecimento. Ao final dos experimentos os reatores foram retirados do sistema de aquecimento e deixados resfriar até atingir a temperatura ambiente, despressurizando-os lentamente (aproximadamente 5 horas).

Apenas as amostras RB1, PAL e IR1 foram submetidas a esta série de reações, por uma limitação de reatores, e também para possibilitar a realização de experimentos de longa duração. Optou-se por estas amostras por serem estas representativas das principais formações de interesse, abrangendo: uma amostra do reservatório potencial, uma amostra do selo em contato com o reservatório e uma amostra de um selo mais próximo a superfície.

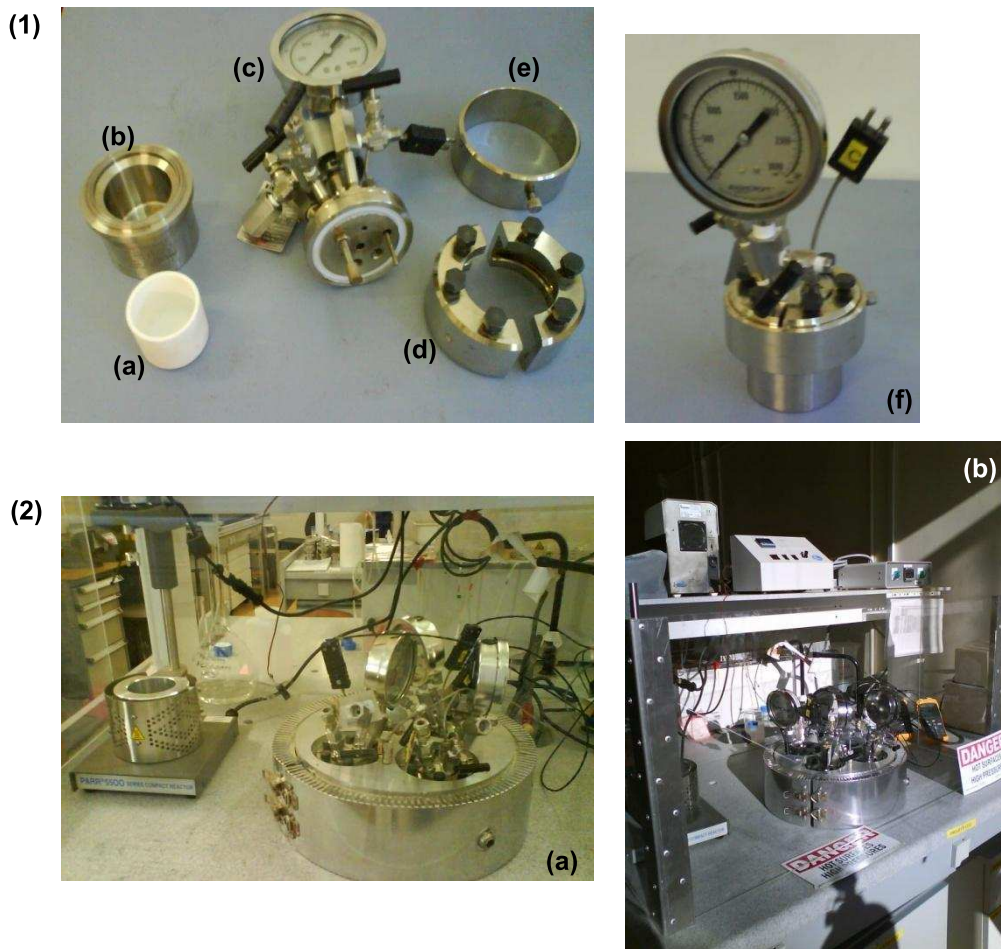


Figura 4.6. Autoclaves: (1) (a) copo de Teflon interno, (b) vaso, (c) tampa do reator com manômetro e sensor para temperatura, (d) sistema de fechamento com parafusos, (e) cinta de segurança, (f) reator fechado; (2) (a) sistema de aquecimento dos reatores e (b) sistema completo.

4.2.3. Caracterização

Após o término das reações, determinou-se o pH do conteúdo dos reatores e preparou-se os mesmos para posterior caracterização: transferiu-se o conteúdo dos reatores para tubos de centrifugação, realizou-se centrifugação a 7000 rotações por minuto (rpm) durante 5 minutos, separou-se o sobrenadante da fase sólida e realizou-se nova medida de pH, desta vez somente da fase líquida. O sobrenadante foi filtrado através de filtro seringa 0,22 μm e acidificado para posterior análise de cátions através da técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). A parte sólida foi deixada nos tubos de centrifugação onde foi adicionada água deionizada ultra-pura para lavagem e eliminação dos traços de sal. Em seguida realizou-se centrifugação para nova separação de fases. A lavagem da fase sólida foi realizada três vezes. Gotas da suspensão final contendo as amostras sólidas foram depositadas em lâminas de vidro para análise de difração de raios-X (DRX). Estas lâminas foram secas ao ar para permitir orientação favorável das partículas garantindo assim uma difração eficiente. O restante da fase sólida permaneceu nos tubos de centrifugação sendo estes colocados em liofilizador para secagem. Assim obteve-se a fase sólida seca para as análises de MEV.

As amostras foram analisadas antes e após reação por DRX e MEV para identificação das diferentes fases minerais presentes, possibilitando assim determinar modificações mineralógicas devidas à interação com CO_2 . Os equipamentos utilizados foram:

- difratômetro Bruker D8 (radiação de Cu a 40 kV e 40 mA) equipado com espelho Göbel e detector Sol-X, com varredura entre 2 e 40° 2 θ ;
- microscópio eletrônico de varredura Philips® XL 30 com detector de EDS Si-Li (Oxford Instrument).

As análises de DRX foram realizadas a partir da amostra da rocha total em pó, triturada em grau de agatá e disposto sobre suporte apropriado para análise; ou a partir da lâmina orientada conforme preparação descrita acima. A identificação da

posição dos picos de difração foi realizada por meio da base de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data).

As análises de MEV foram realizadas a partir das amostras trituradas recobertas por filme de ouro.

As soluções salinas foram analisadas com ICP-AES Jobin Yvon® ultra-trace com incerteza de 5% para determinação de cátions antes e após as reações.

Algumas amostras sólidas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para complementação da interpretação dos resultados obtidos. Uma suspensão de cada amostra foi preparada e depositada sobre aparato em carbono com 200 mesh especial para a preparação de MET, o qual se deixou secar ao ar durante 24 h. Foi utilizado o equipamento JEOL 2000 FX em 200kV com resolução ponto por ponto de 2,7 . Análises de EDS foram realizadas com detector Si-Li (Oxford Instrument) e análises semi-quantitativas foram obtidas com software INCA®-Oxford Instrument, possibilitando determinar a porcentagem atômica para cada análise. As fórmulas estruturais foram determinadas com base nas análises dos cristalitos selecionados, sem qualquer contaminação por minerais acessórios.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através dos experimentos realizados com amostras da Bacia do Paraná em condições que simulam o armazenamento geológico de CO₂. Serão descritos os resultados obtidos através de procedimentos experimentais adotados no CEPAC e no CEA, para diferentes amostras, conforme descrito na seção experimental.

5.1. Resultados - CEPAC

5.1.1. Análises Petrográficas

A Tabela 5.1 apresenta o resultado das descrições petrográficas para as amostras RBa e RBb iniciais. Estas análises demonstram um conteúdo majoritariamente rico em quartzo com presença de minerais como caulinita, calcita e K-feldspato. A porosidade das rochas, da ordem de 14-15%, é considerada média-baixa para o armazenamento de CO₂ (Hutcheon et al., 2008), pois é conhecido na literatura que quanto maior a porosidade de um reservatório maior será sua capacidade de armazenamento, sendo a porosidade superior a 15% considerada adequada (IEA, 2008; IPCC, 2005).

Tabela 5.1. Descrição petrográfica das amostras RBa e RBb.

Mineral/Fórmula	RBa	RBb
	% em volume	
Quartzo (SiO ₂)	67,66	59,33
Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	6,66	---
Calcita (CaCO ₃)	4,66	4,33
K-Feldspato (KAlSi ₃ O ₈)	4,00	15,33
Plagioclásio ((Na, Ca) (Si, Al) ₄ O ₈)	---	3,00
Albita (NaAl SiO ₈)	1,33	---
Outros	0,66	3,99
Porosidade	15	14

5.1.2. Análises de MEV

A partir das análises de MEV da amostra RBa após reação observou-se dissolução de K-feldspatos, carbonatos, com precipitação de pequena quantidade de calcita, conforme apresentado na Figura 5.1.

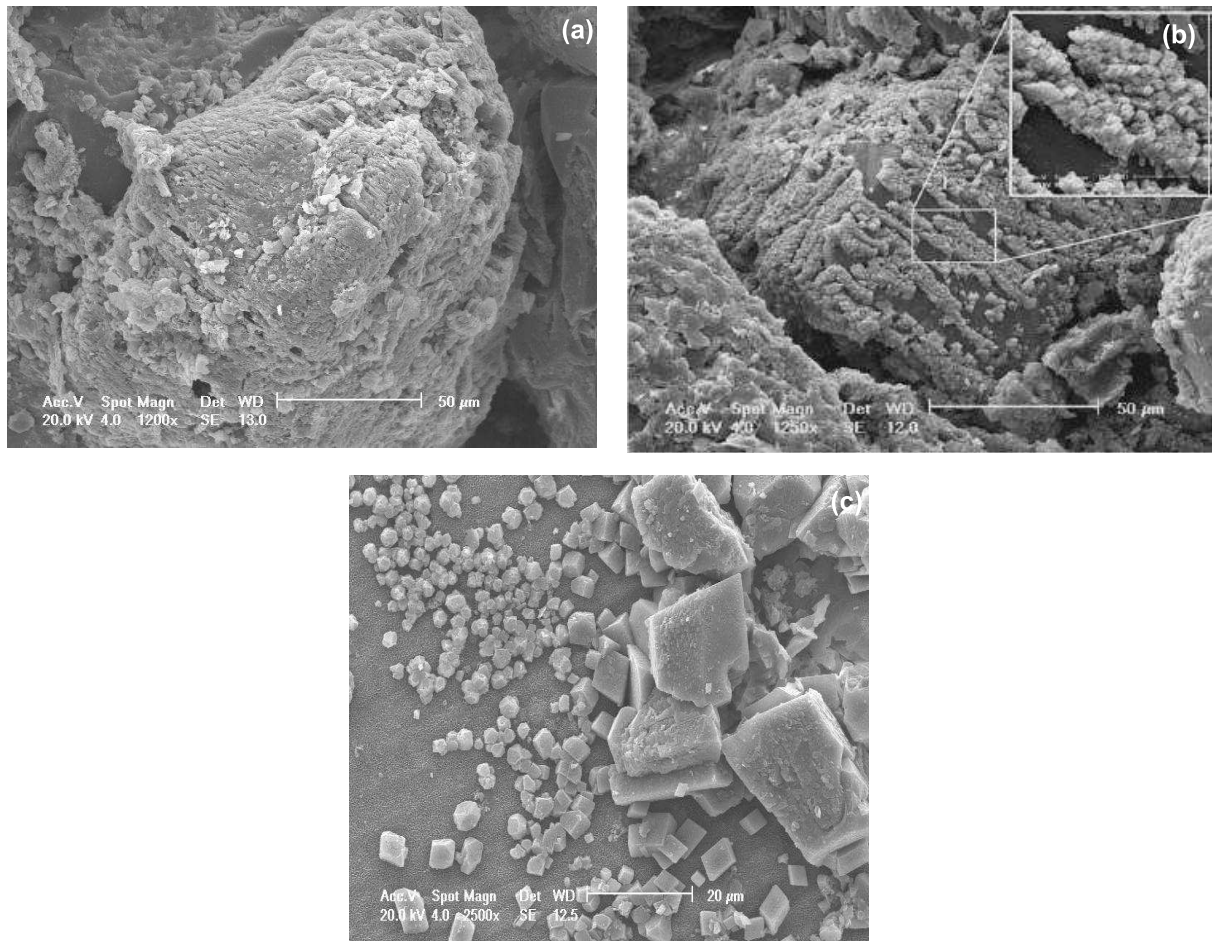
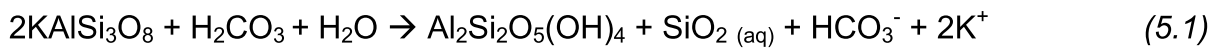


Figura 5.1. Imagens de MEV da amostra RBa após reação: (a) grão de K-feldspato parcialmente dissolvido, (b) e (c) cristais de CaCO₃ precipitados.

A dissolução da fase feldspática neste tipo de reação ocorre devido à acidez do meio que provoca o ataque sobre estes silicatos minerais (Pirajno, 2009), fenômeno que pode ser observado na natureza através da dissolução de rochas como resultado da interação com águas meteóricas (Ketzner et al., 2003, Prochnow et al., 2006). A precipitação de calcita pode ser interpretada como re-precipitação da calcita pré-existente na amostra ou precipitação devido ao aprisionamento mineral do CO₂. Através deste estudo não foi determinado se houve precipitação de

quantidade de carbonatos maior que aquela pré-existente na amostra inicial, ou seja, se ocorreu efetivamente o aprisionamento mineral.

Nas análises de MEV da amostra RBb observou-se dois fenômenos principais: dissolução de feldspatos e precipitação de caulinita, como evidenciam as imagens da Figura 5.2. A precipitação de caulinita ocorreu a partir do ataque ácido sobre K-feldspatos presentes na amostra, que ocorre segundo a reação abaixo apresentada (Equação 5.1) (Bjorlykke, 1984 *apud* Bjorkum et al., 1990).



Entre as duas amostras da Formação Rio Bonito verificou-se semelhante reatividade em relação ao ataque a fase feldspática, no entanto, para a amostra RBa (Figura 5.1) não foi verificada precipitação de caulinita e para a amostra RBb não se verificou a precipitação de calcita.

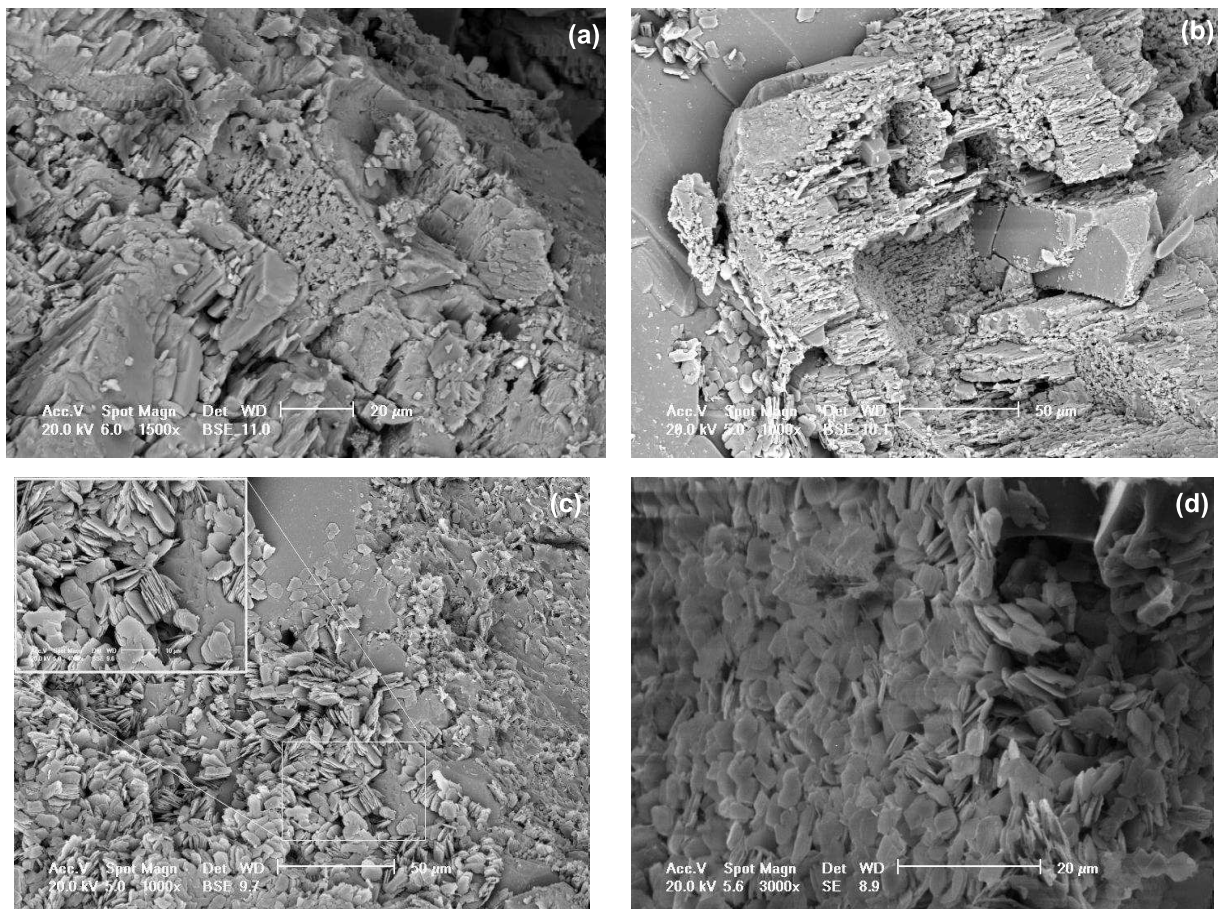


Figura 5.2. Imagens de MEV da amostra RBb: (a) amostra inicial, (b) dissolução de feldspatos, (c) e (d) cristais de caulinita precipitados.

5.1.3. Análises de solução

Nos experimentos realizados com as amostras RBa e RBb utilizou-se água deionizada, como descrito anteriormente. A partir da análise de pH das soluções, antes e após as reações, verificou-se para a amostra RBa redução de 7 a 5, enquanto para a amostra RBb, a variação foi de 6,6 a 5,9. Resultado esperado devido a dissolução do CO_2 no meio aquoso. No entanto, o pH durante a reação deve ser menor, ou seja, o processo de despressurização do reator influencia no valor final encontrado.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados das análises por cromatografia iônica para a amostra RBb.

Tabela 5.2. Análise de cátions após reação por Cromatografia Iônica.

Cátions	Concentração (mg/L)
Ca	32,726
Mg	0,544
Na	12,568
K	2,268

Os resultados demonstram significativa concentração de cálcio e sódio em solução provavelmente devido a dissolução de minerais como a calcita (CaCO_3) e plagioclásio $((\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_3\text{O}_8)$.

5.1.4. Considerações Finais-CEPAC

Os resultados apresentados nesta seção indicam dois tipos distintos de reatividade para as amostras da Formação Rio Bonito (RBa e RBb): ataque a fase feldspática e precipitação (re-precipitação) de calcita.

A dissolução de feldspatos está de acordo com a literatura no que diz respeito ao ataque ácido de silicatos minerais (Pirajno, 2009), e este fenômeno também têm sido descrito por outros autores em experimentos similares (Xu et al., 2004 e 2005; Zerai et al., 2006). Como descrito anteriormente a dissolução destes minerais pode conduzir a precipitação de caulinita, como verificado para uma das amostras em análise. A formação de caulinita é um fenômeno que pode diminuir a porosidade, no

entanto, é um processo que ocorre naturalmente nos reservatórios geológicos como parte do processo de evolução, de acordo com as condições de temperatura, pressão, pH, etc. a que se encontram submetidos. A partir dos resultados disponíveis é difícil avaliar as consequências desta precipitação. Seria necessária uma avaliação mais precisa sobre este aspecto e inclusive a utilização de ferramentas de modelagem numérica que permitiriam extrapolar esses resultados, avaliando os mesmos em escala de tempo geológica (1000, 10000 anos).

A precipitação de calcita, proposta como um dos mecanismos para o aprisionamento de CO₂ de forma estável (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005) foi observado apenas para a amostra RBa, no entanto, é difícil afirmar a partir dos dados disponíveis que a precipitação observada representa o aprisionamento de CO₂, mais provavelmente a re-precipitação da calcita inicialmente dissolvida quando o pH atingiu valores extremamente baixos.

5.2. Resultados-LMTE (CEA Cadarache)

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações iniciais e após as reações, realizadas através das técnicas anteriormente descritas na metodologia.

Inicialmente são apresentados os dados referentes à caracterização das rochas para cada diferente formação geológica estudada, sendo os dados das soluções apresentados reunidos ao final.

As análises de DRX serão distinguidas em “argilominerais” e “outros minerais”, referindo-se ao tipo de preparação: lâmina orientada para análise da fase argilosa ou preparação rocha total (em pó, sem purificação) para análise de minerais como quartzo, feldspatos, carbonatos, etc. Alguns difratogramas serão apresentados de forma simplificada, evidenciando apenas a região de interesse para a discussão, sendo assim, tais espectros serão apresentados integralmente no Apêndice.

5.2.1. Formação Rio Bonito: amostras RB1 e RB2

5.2.1.1. Análise Petrográfica

A Tabela 5.3 apresenta a composição mineralógica da amostra RB1 inicial determinada a partir de análise petrográfica.

Tabela 5.3. Análise petrográfica da amostra RB1 inicial.

Mineral/Fórmula	RB1
	% em volume
Quartzo (SiO ₂)	57,33
Caulinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	1,00
Calcita (CaCO ₃)	1,00
K-Feldspato (KAlSi ₃ O ₈)	13,00
plagioclásio ((Na, Ca) (Si, Al) ₄ O ₈)	5,33
clorita/ esmectita	2,00
pirita	1,33
crescimento de quartzo	2,67
fragmento de rocha	3,67
porosidade	12,66

A amostra RB1, assim como as demais amostras da Formação Rio Bonito avaliadas neste estudo (RBa e RBb), é constituída majoritariamente por quartzo com porosidade relativamente baixa. A amostra RB1 apresenta também substancial teor de K-feldspatos e outros minerais como caulinita, calcita, clorita e/ou esmectita, etc (Tabela 5.3).

5.2.1.2. Análises de DRX

A amostra RB1 inicial (Figura 5.3) demonstrou um conteúdo arenítico, sendo constituída basicamente de quartzo (picos em 4,26; 3,33; 2,45 e 1,82Å), alumino-silicatos como K-feldspato (4,22; 3,48 e 3,33Å) e albita (3,78; 3,68 e 3,19Å); calcita (3,05Å) e argilominerais como clorita (14,3; 7,16 e 3,58Å), esmectita (13,6Å), illita (10; 5,02Å) e caulinita (7,16; 3,57Å).

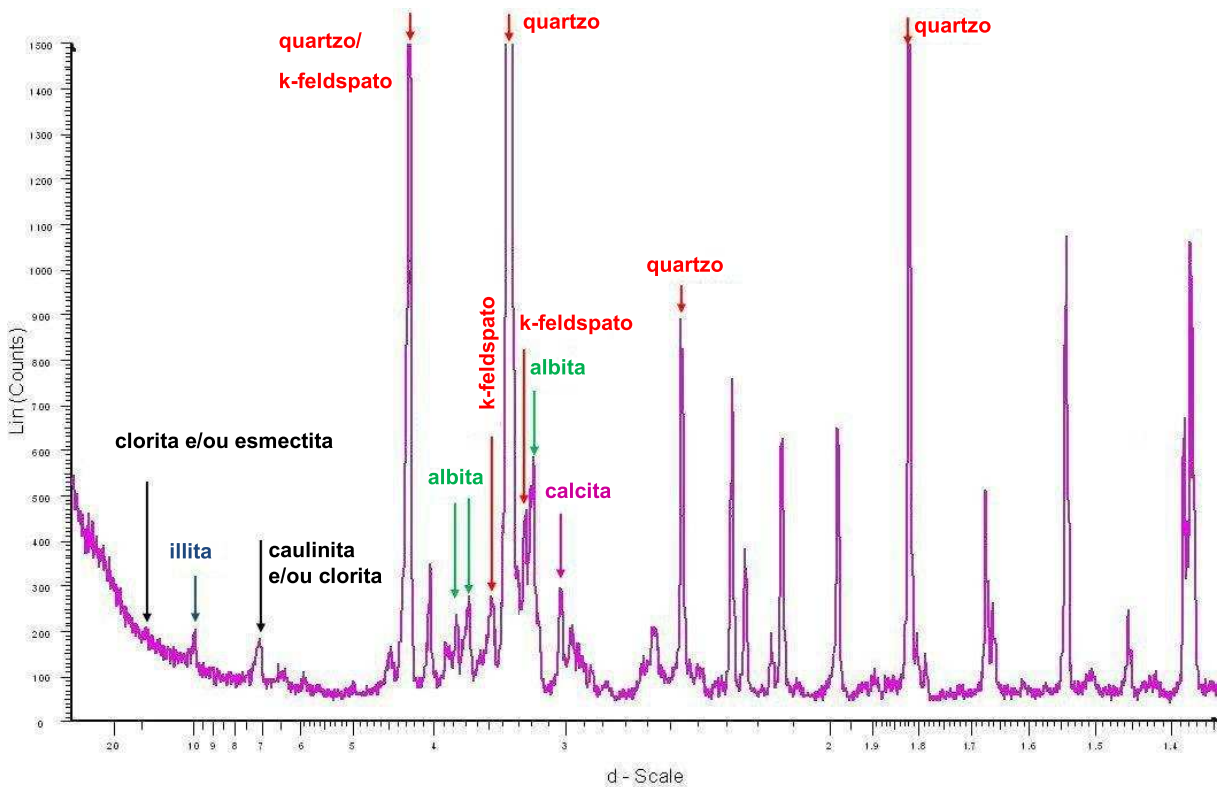


Figura 5.3. Difratoograma de DRX da amostra RB1 inicial

O difratograma da Figura 5.4 apresenta as análises de DRX para a amostra RB1 inicial e após reações a pressão atmosférica (3 e 6 meses) e a 12 MPa obtidos a partir de preparação de lâmina orientada. Comparando-se os espectros em questão observam-se algumas modificações no espectro da reação com duração de 3 meses sob pressão atmosférica: evolução (aumento na intensidade) dos picos característicos de caulinita (7,16; 3,57Å), e possível desenvolvimento dos picos característicos de illita (10 e 5,02Å). Estas observações podem ser interpretadas como uma re-precipitação destes argilominerais nas condições em questão.

Analisando-se individualmente as reações a pressão atmosférica, reações que foram realizadas sem e com CO₂, verifica-se que após 3 meses (Figura 5.5 (a)) na presença de CO₂ tem-se as mesmas alterações descritas anteriormente para a fase argilosa, ou seja, as alterações ocorridas são efeito da presença de CO₂. No entanto, analisando-se os espectros para o tempo de reação de 6 meses (Figura 5.5 (b)), observa-se comportamento contrário a este, o espectro referente a reação sem CO₂ é aquele que apresenta evolução nos picos característicos da illita e caulinita, possivelmente neste caso o CO₂ tenha tido uma influência maior sobre a dissolução

destes minerais que sobre sua precipitação o que está de acordo com o fenômeno observado quando se comparou somente as reações com CO_2 , pois foi somente a 3 meses de reação que se verificou desenvolvimento dos picos em questão.

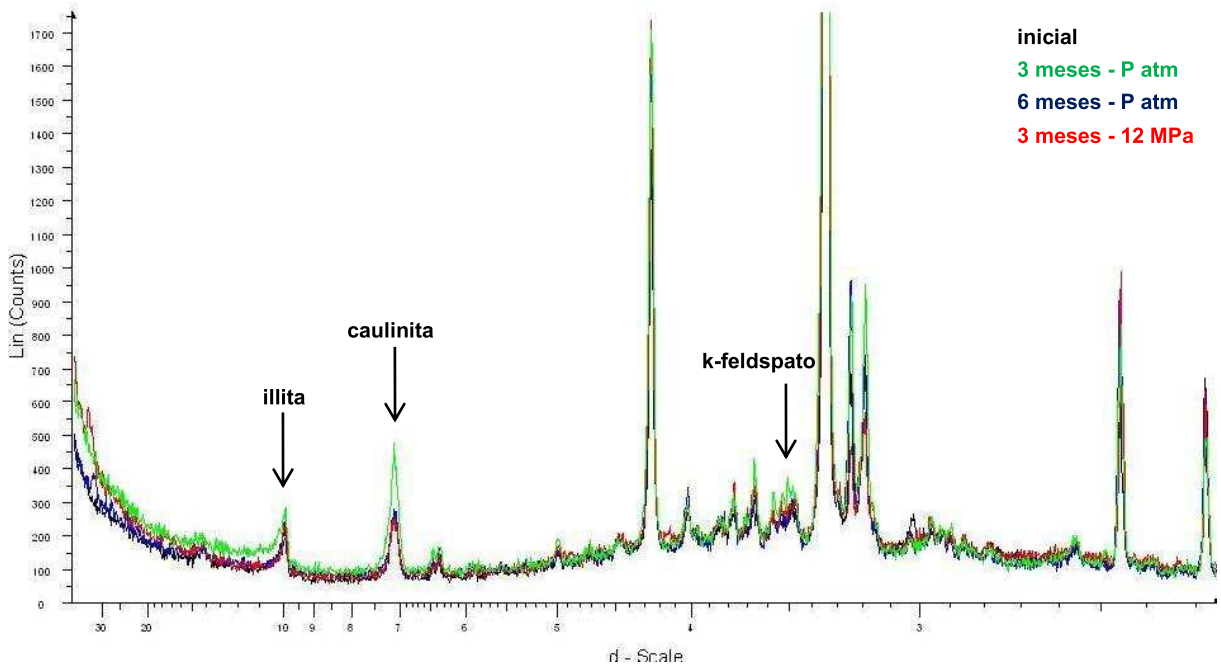


Figura 5.4. Difratograma de DRX da amostra RB1 antes e após reações com CO_2 (argilominerais).

Para os demais minerais: após 3 meses de reação (Figura 5.5 (c)) verificou-se dissolução da albita tanto nas reações sem e com CO_2 , fato evidenciado através do pico em $3,19\text{\AA}$ no qual nota-se uma redução naqueles relacionados as reações; e possível dissolução de calcita ($3,05\text{\AA}$) nas reações sem CO_2 com re-precipitação na presença de CO_2 .

- após 6 meses (Figura 5.5 (d)) observou-se dissolução de albita na ausência de CO_2 e precipitação na presença de CO_2 , enquanto para a calcita verifica-se dissolução tanto na ausência como na presença de CO_2 .

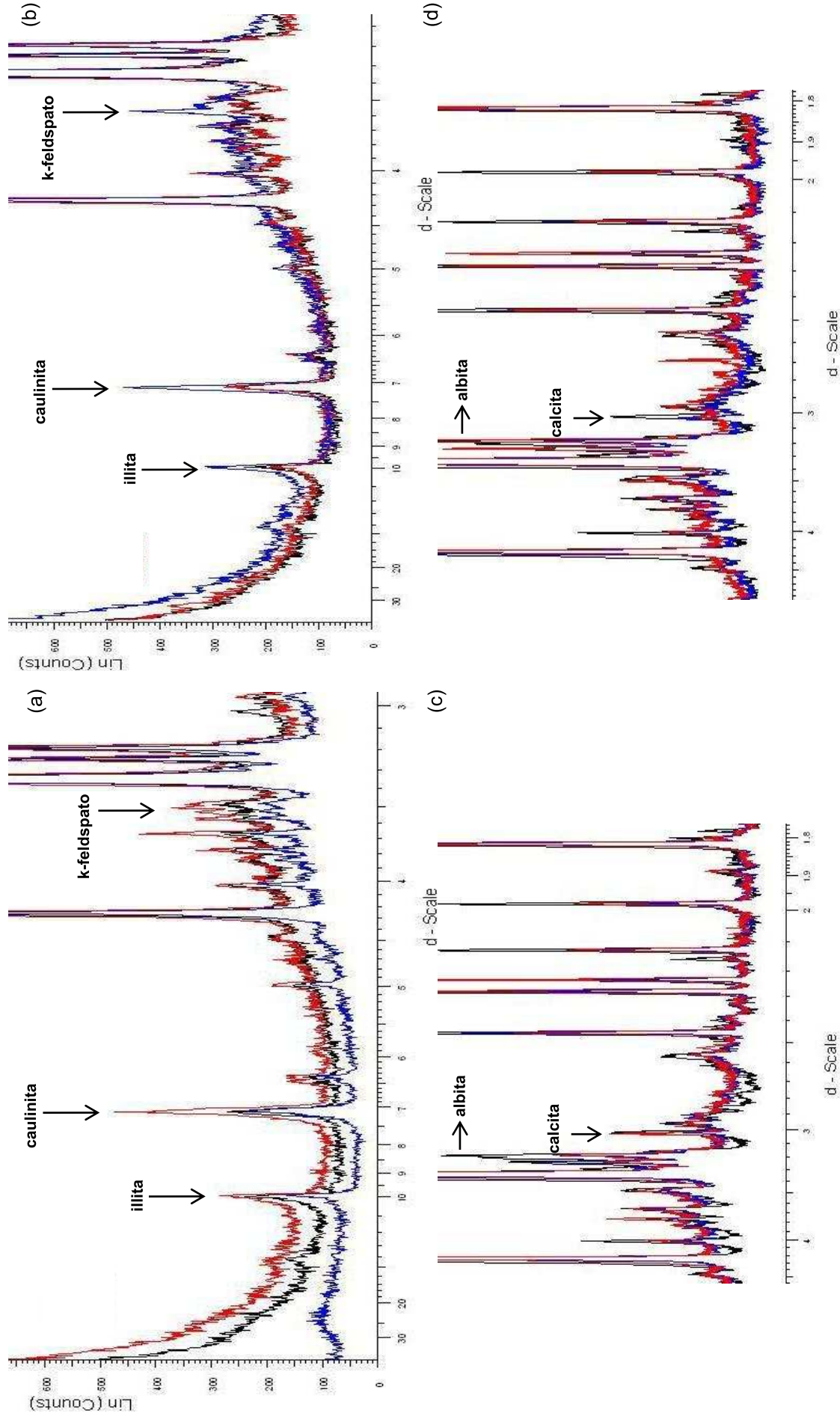


Figura 5.5. Difratoograma de DRX da amostra RB1 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais.

A amostra RB2 inicial, Figura 5.6, apresenta um conteúdo arenítico, constituído basicamente por quartzo, K-feldspato, calcita, clorita, esmectita, caulinita assim como observado para a amostra RB1, mas também importante conteúdo argiloso (fase interestratificada illita/esmectita (I/S) identificada a 12,5Å).

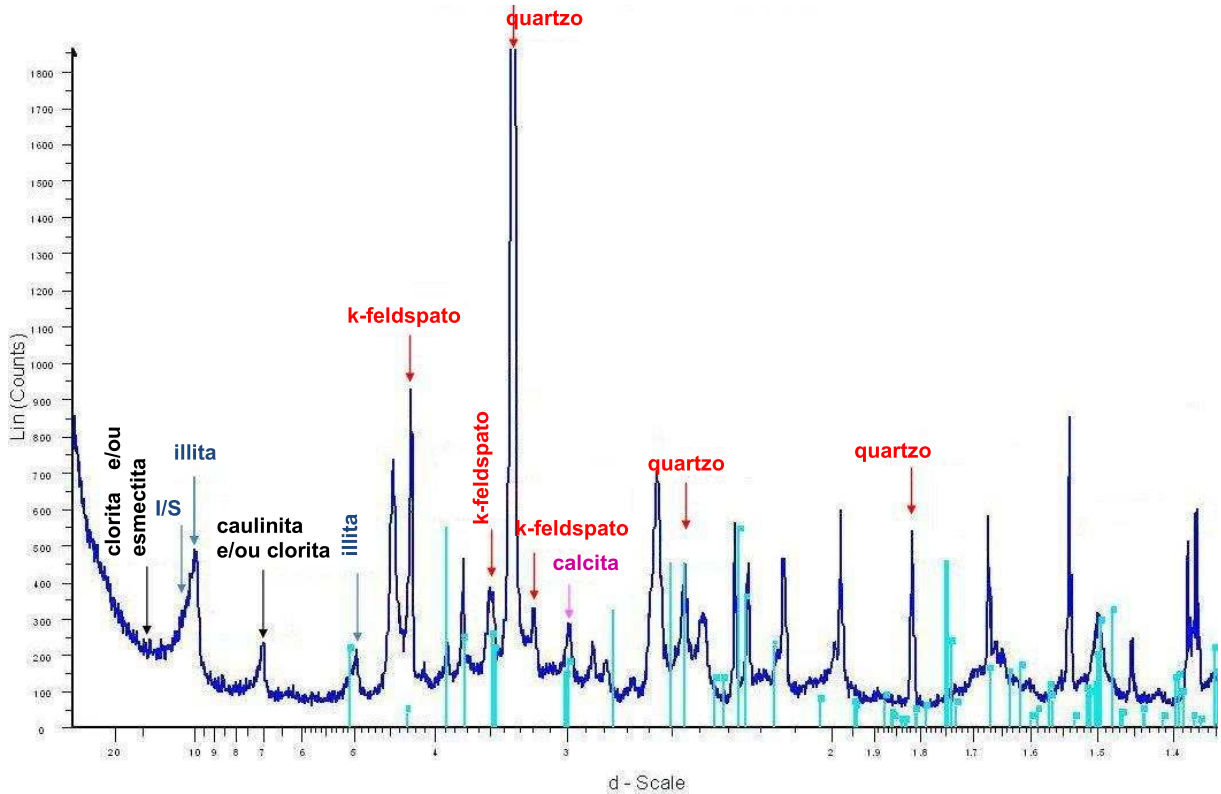


Figura 5.6. Difratograma de DRX da amostra RB2 inicial.

A Figura 5.7 apresenta o difratograma das análises para a amostra RB2 inicial e após reação. Nestes espectros a principal modificação observada é sobre os picos da illita (10 e 5,02Å) com provável evolução desta fase argilosa. Verifica-se relevante modificação do pico a 10Å a partir de 3 meses de reação a pressão atmosférica, com provável evolução de esmectita presente na fase I/S inicial. As análises de 6 meses sob pressão atmosférica e 3 meses a pressão de 12 MPa evidenciam provável desenvolvimento da fase illita a partir da I/S.

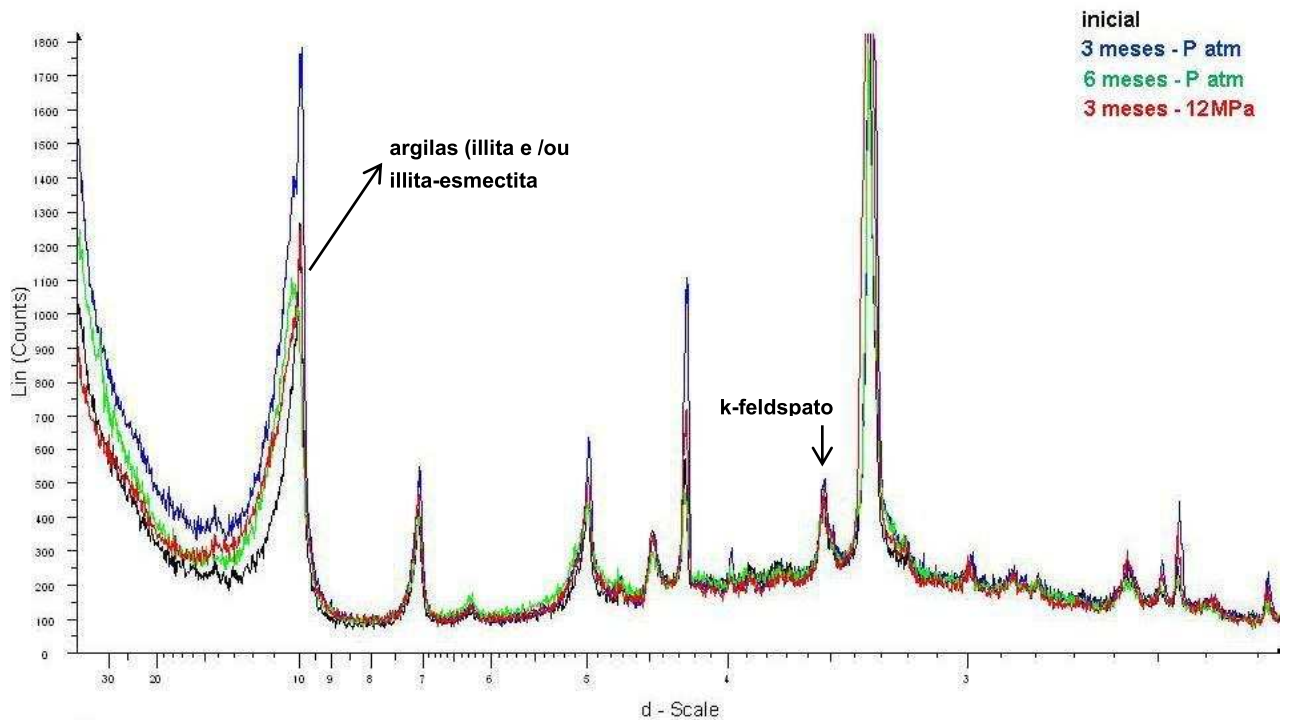


Figura 5.7. Difratoograma de DRX da amostra RB2 antes e após reações com CO_2 (argilominerais).

Avaliando-se os resultados a pressão atmosférica após 3 meses de reação (Figura 5.8 (a)) verificou-se evolução da fase illita ou I/S nas reações sem CO_2 com provável desenvolvimento de esmectita, enquanto nas reações com CO_2 observou-se possível desenvolvimento de illita (pico a 10 Å). Após 6 meses de reação (Figura 5.8 (b)) na ausência de CO_2 verificou-se um efeito de dissolução das fases illita ou I/S enquanto com CO_2 observou-se um evolução deste pico com provável desenvolvimento de esmectita. Para os outros minerais identificados na amostra inicial, observou-se apenas dissolução de calcita após 3 meses e 6 meses (Figura 5.8 (c) e (d)) tanto nas reações sem CO_2 quanto nas reações na presença de CO_2 .

inicial - sem CO₂ - com CO₂

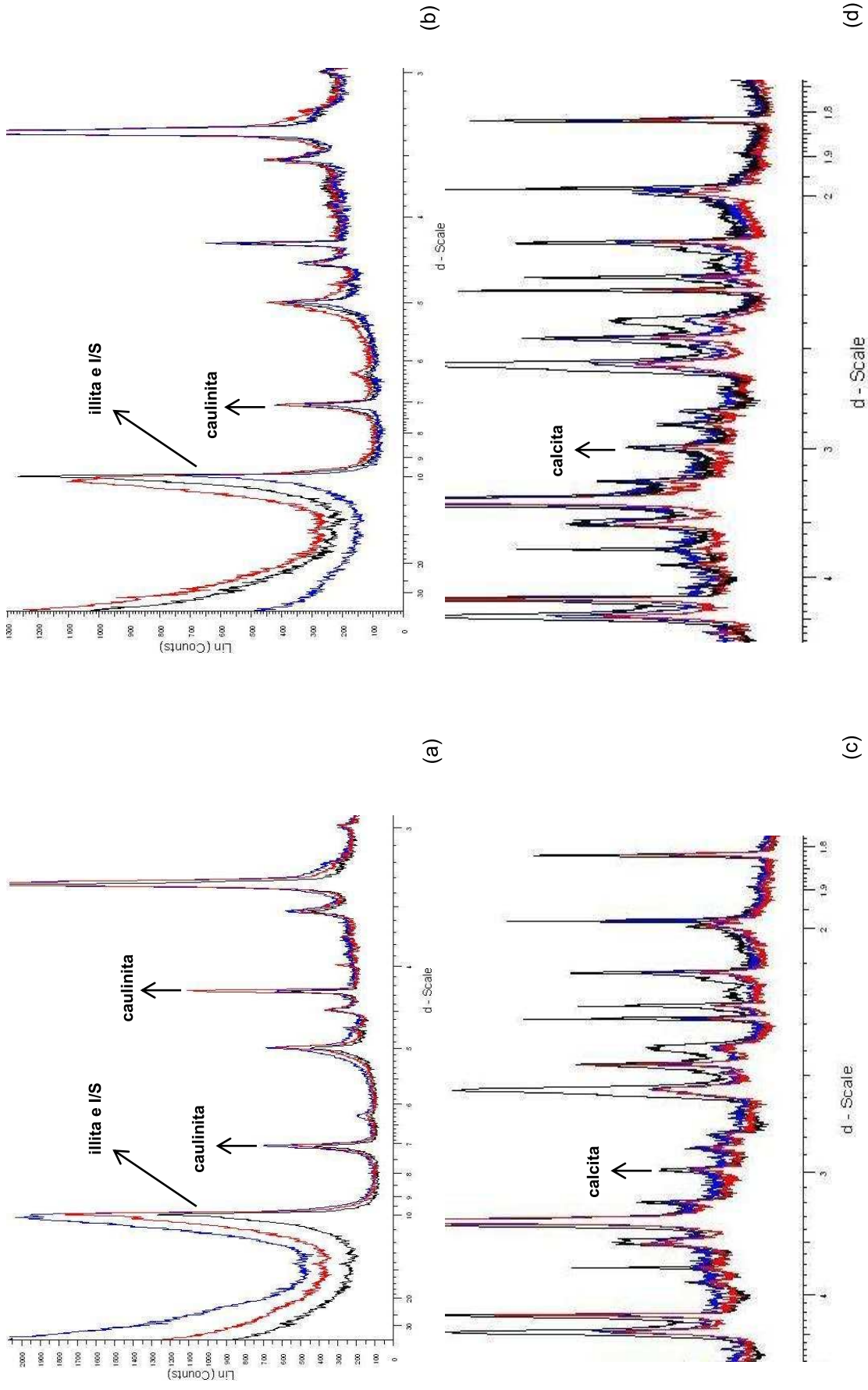


Figura 5.8. Difratoograma de DRX da amostra RB2 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais.

5.2.1.3. Análises de MEV

A análise da amostra RB1 inicial (Figura 5.9) demonstra que esta é constituída de quartzo, K-feldspato, argilominerais, e outros feldspatos, como identificado previamente pelas análises de DRX.

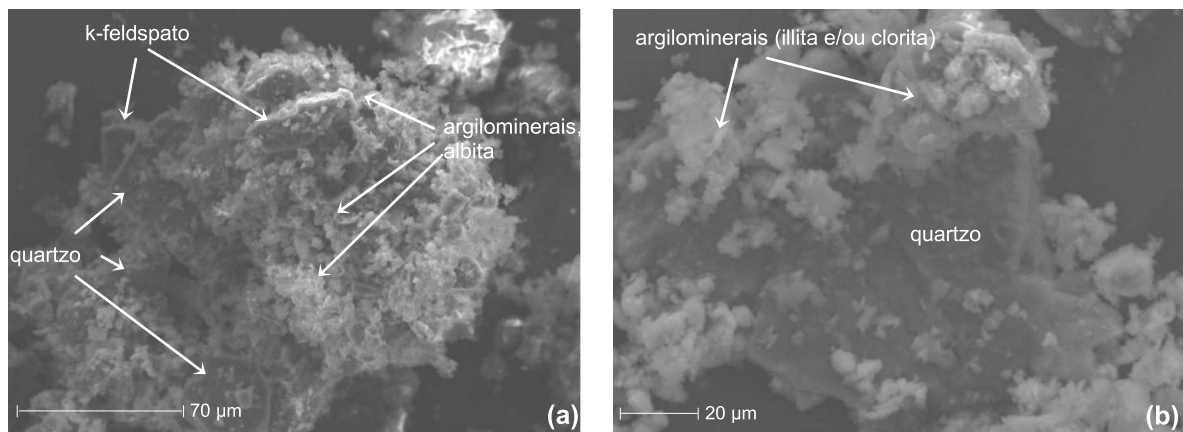


Figura 5.9. Micrografias de MEV para a amostra RB1 inicial: (a) visão geral da amostra composta de quartzo, feldspatos e argilominerais, (b) detalhe de um grão de quartzo recoberto por argilominerais.

As análises de MEV após os experimentos demonstraram possíveis figuras de alteração superficial sobre cristais de quartzo (Figura 5.10 (a) e (b)) mas principalmente alterações sobre as fases feldspáticas, como pode se observar nas imagens apresentadas na Figura 5.10 (c) e (d); e. Para as reações realizadas sob pressão atmosférica verificou-se este fenômeno tanto nos experimentos sem e com CO₂. Não foram observadas fases carbonáticas antes e após as reações.

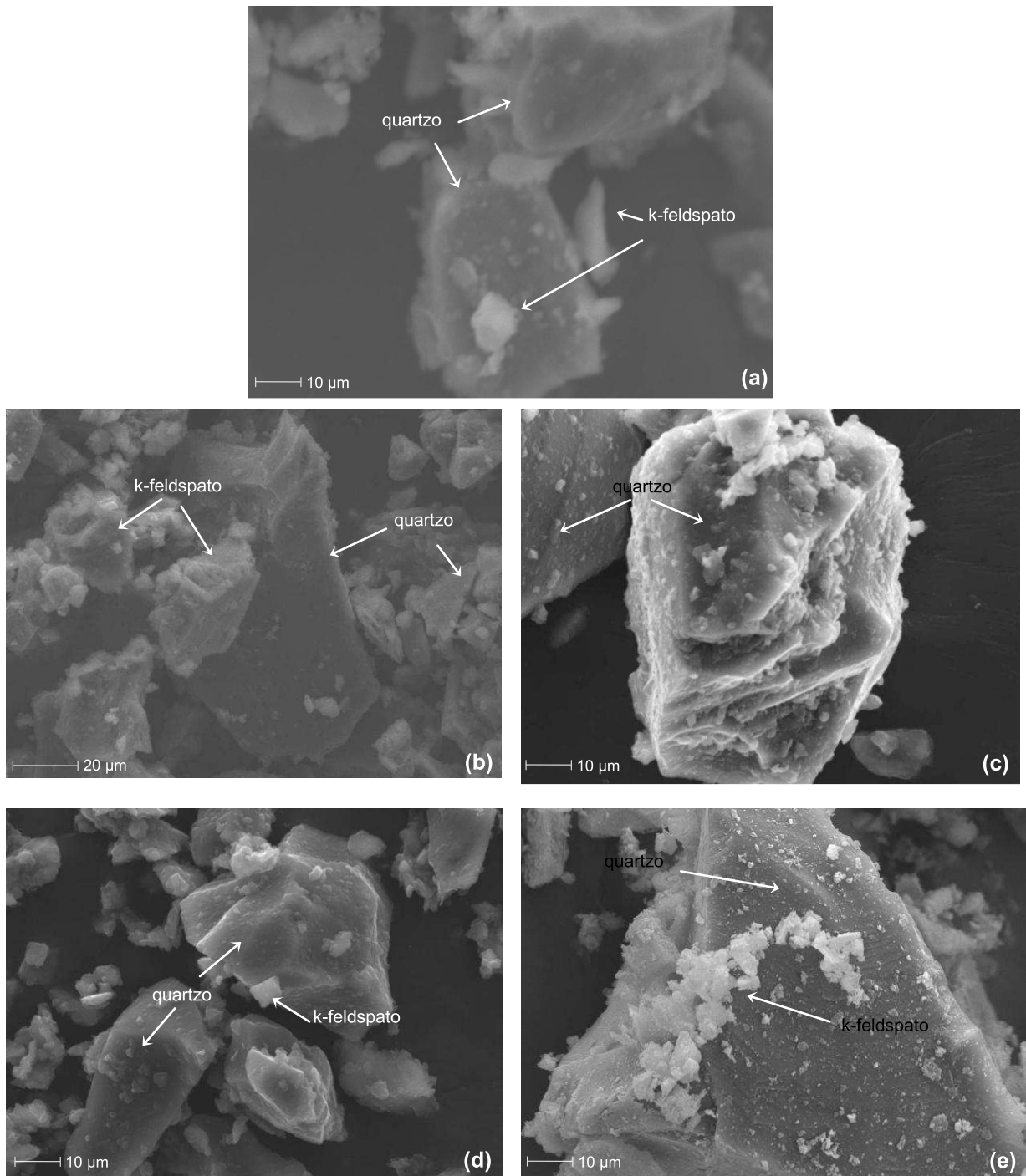


Figura 5.10. Micrografias de MEV para a amostra RB1 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂, (e) 3 meses - 12 MPa.

A análise de MEV inicial da amostra RB2 (Figura 5.11) demonstrou a presença de cristais de quartzo e K-feldspato recobertos por grãos de argilominerais (illita e/ou clorita), sendo a quantidade destes últimos superior ao observado para a amostra RB1, tornando difícil a identificação de outras fases minerais.

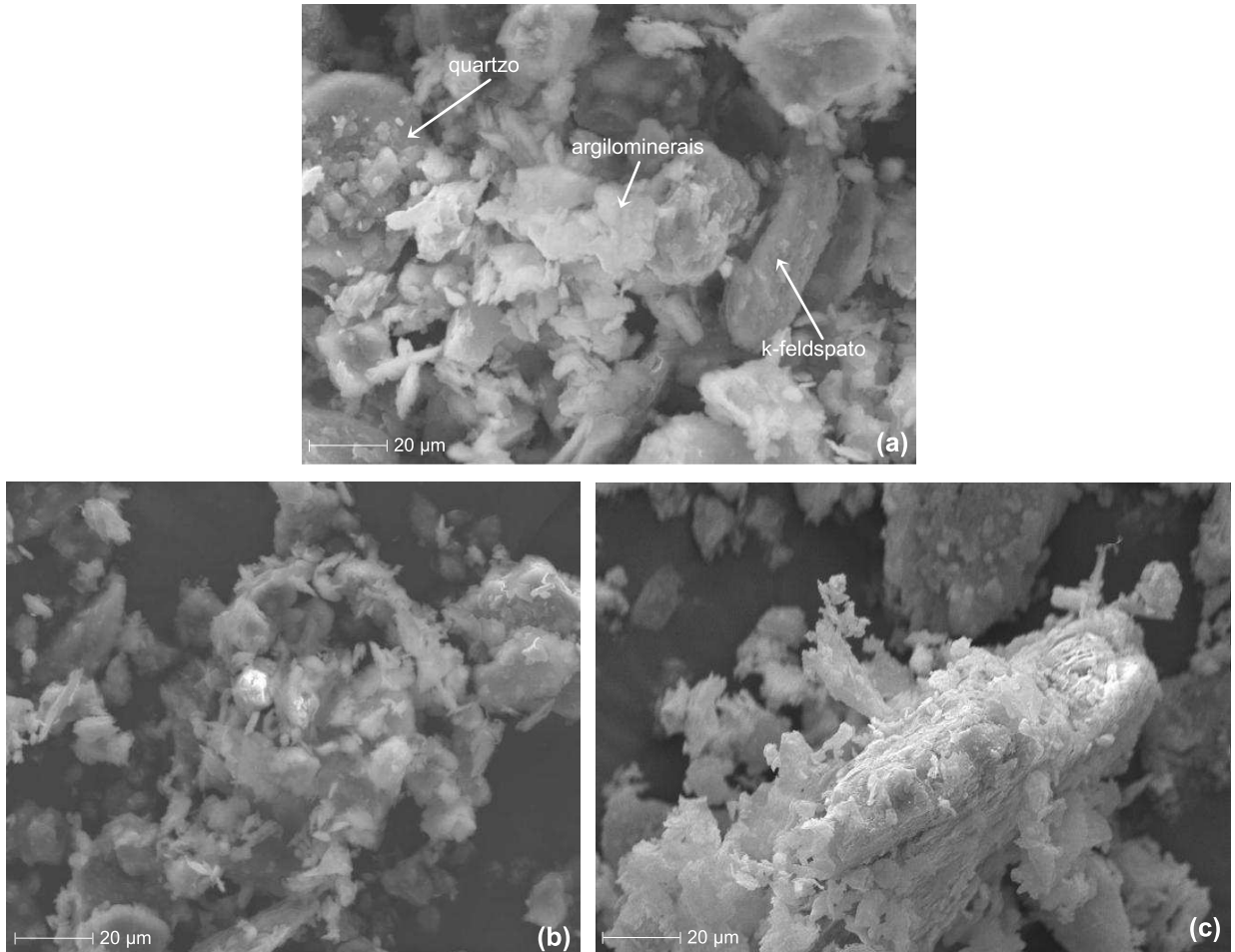


Figura 5.11. Micrografias de MEV para a amostra RB2 inicial: (a) grãos de quartzo e feldspatos recobertos por argilominerais, (b) detalhe dos argilominerais recobrindo a amostra, (c) argilominerais.

As análises de MEV após reação para as amostras submetidas às reações a pressão atmosférica durante 3 meses demonstram dissolução, pois as amostras inicialmente recobertas por grãos finos apresentam-se mais nítidas, como pode-se verificar nas imagens da Figura 5.12 (a) e (b). Para as reações a pressão atmosférica no período de 6 meses o aspecto mais evidente foi modificações sobre os argilominerais, na presença ou não de CO_2 , estas fases apresentam figuras de dissolução (Figura 5.12 (c) e (d).)

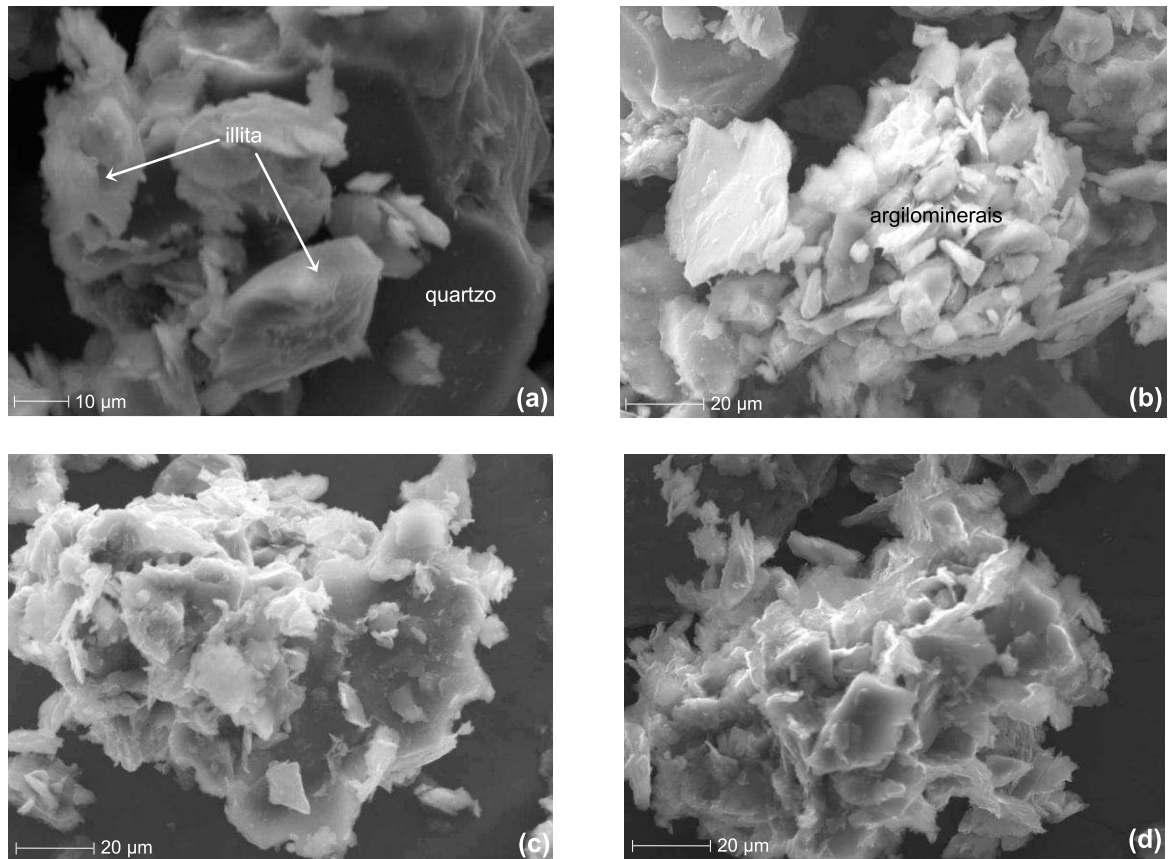


Figura 5.12. Micrografias de MEV para a amostra RB2 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂.

5.2.2. Formação Palermo: amostra PAL

5.2.2.1. Análises de DRX

A amostra PAL inicial é constituída por quartzo, K-feldspato, albita, dolomita (2,88Å), caulinita e/ou clorita, illita e fase interestratificada I/S. A Figura 5.13 apresenta o difratograma para esta amostra que apresenta conteúdo bastante semelhante a amostra RB2. A amostra RB2 é uma rocha de transição entre o reservatório RB1 e a rocha selo PAL, constituindo um dos níveis argilosos presentes dentro do reservatório.

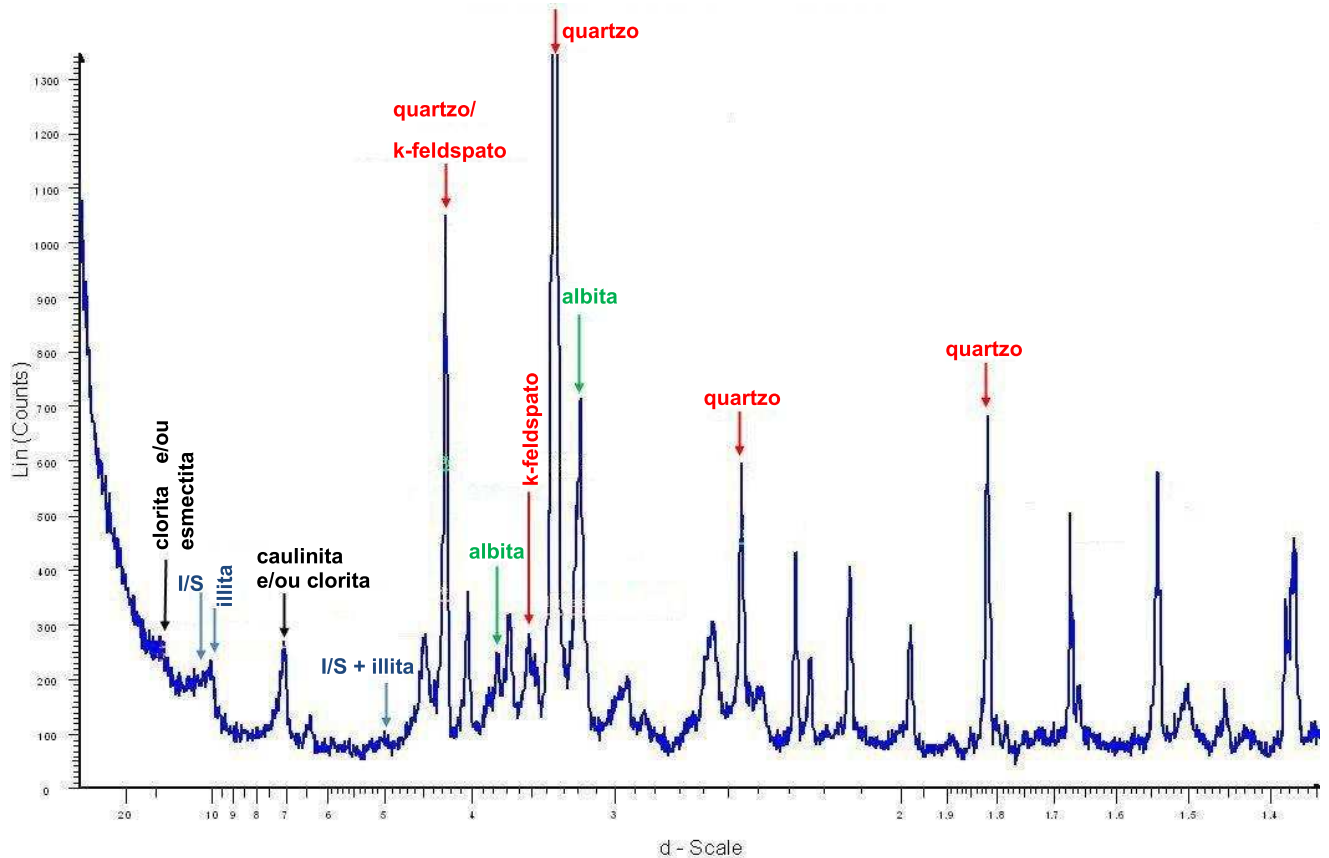


Figura 5.13. Difratoograma de DRX da amostra PAL inicial.

Analisando a evolução da amostra PAL sob as diferentes condições testadas na presença de CO_2 (Figura 5.14 (a)) verificou-se importante evolução da fase argilosa, principalmente com respeito aos minerais illita, I/S e esmectita: após 3 meses de reação sob pressão atmosférica observou-se uma redução do pico característico de illita a 10\AA possivelmente devido a dissolução deste mineral, enquanto após 6 meses sob as mesmas condições verifica-se um modificação na forma deste pico caracterizando possível transformação da fase I/S interestratificada em illita pura (Figura 5.14 (b)). Após 3 e 6 meses sob pressão de 12 MPa verificou-se também alteração sobre o pico da illita e/ou I/S porém com provável desenvolvimento de esmectita, fenômeno que pode ser observado a partir do pico a 10\AA , e também a partir do pico a 15\AA , característico de esmectita.

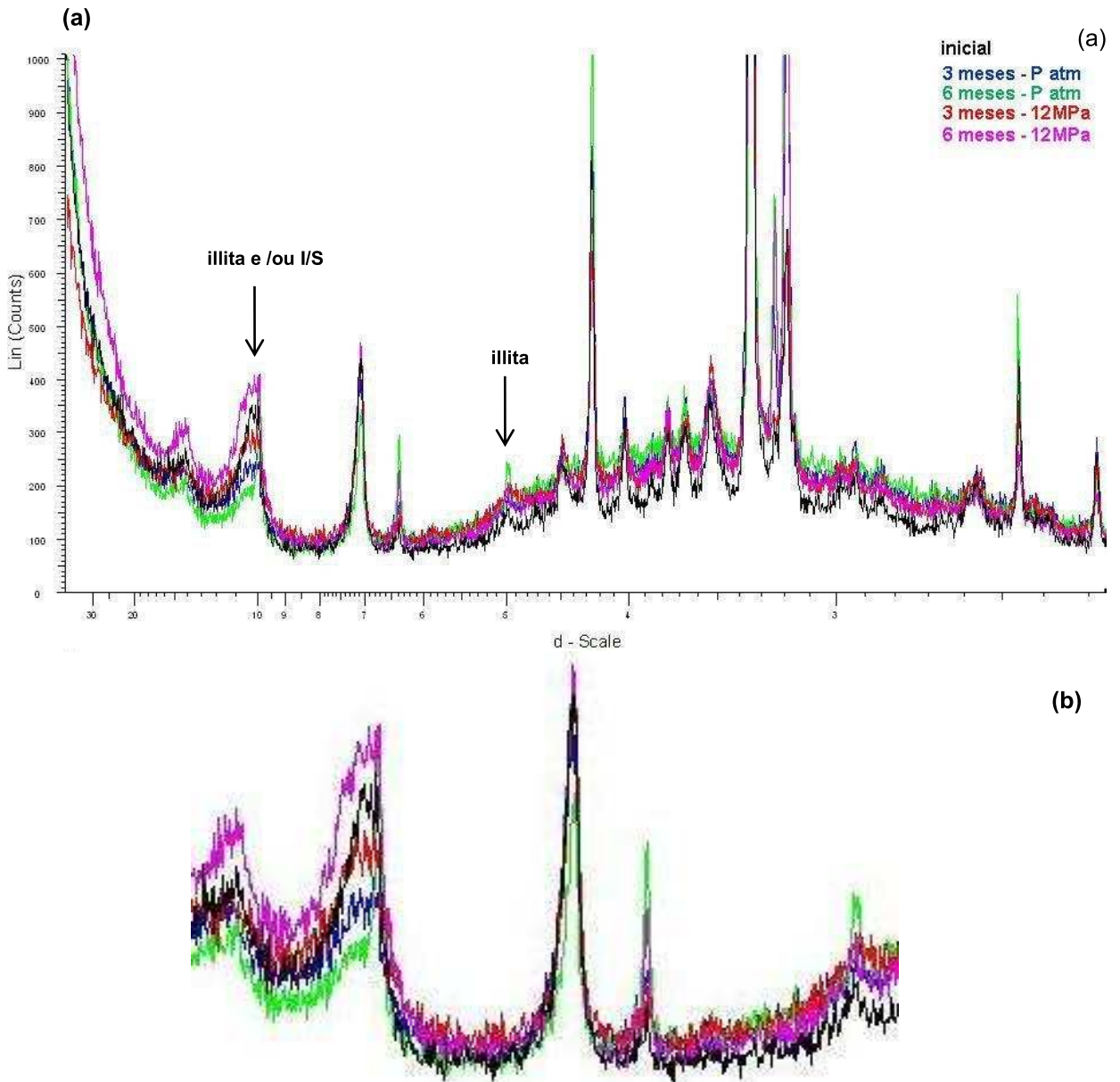


Figura 5.14. (a) Difratoograma de DRX da amostra PAL antes e após reações com CO_2 (argilominerais), (b) detalhe da modificação observada sobre os picos de illita e /ou I/S e esmectita.

As análises para as reações com e sem CO_2 após 3 meses (Figura 5.15 (a)) demonstraram provável dissolução de illita sob o efeito de CO_2 , não sendo possível visualizar alterações sob outras fases argilosas. Por outro lado, após 6 meses de reação (Figura 5.15 (b)) verificou-se a modificação sobre o pico de illita e/ou I/S, como relatado anteriormente, provavelmente devido a transformação da fase interestratificada em illita. Para os demais minerais verificou-se apenas uma alteração no pico da albita a 3,19 Å, com provável dissolução após 3 e 6 meses em reações sem CO_2 e re-precipitação deste mineral neste mesmo tempo sob influência do CO_2 (Figuras 5.15 (c) e (d)).

inicial - sem CO₂ - com CO₂

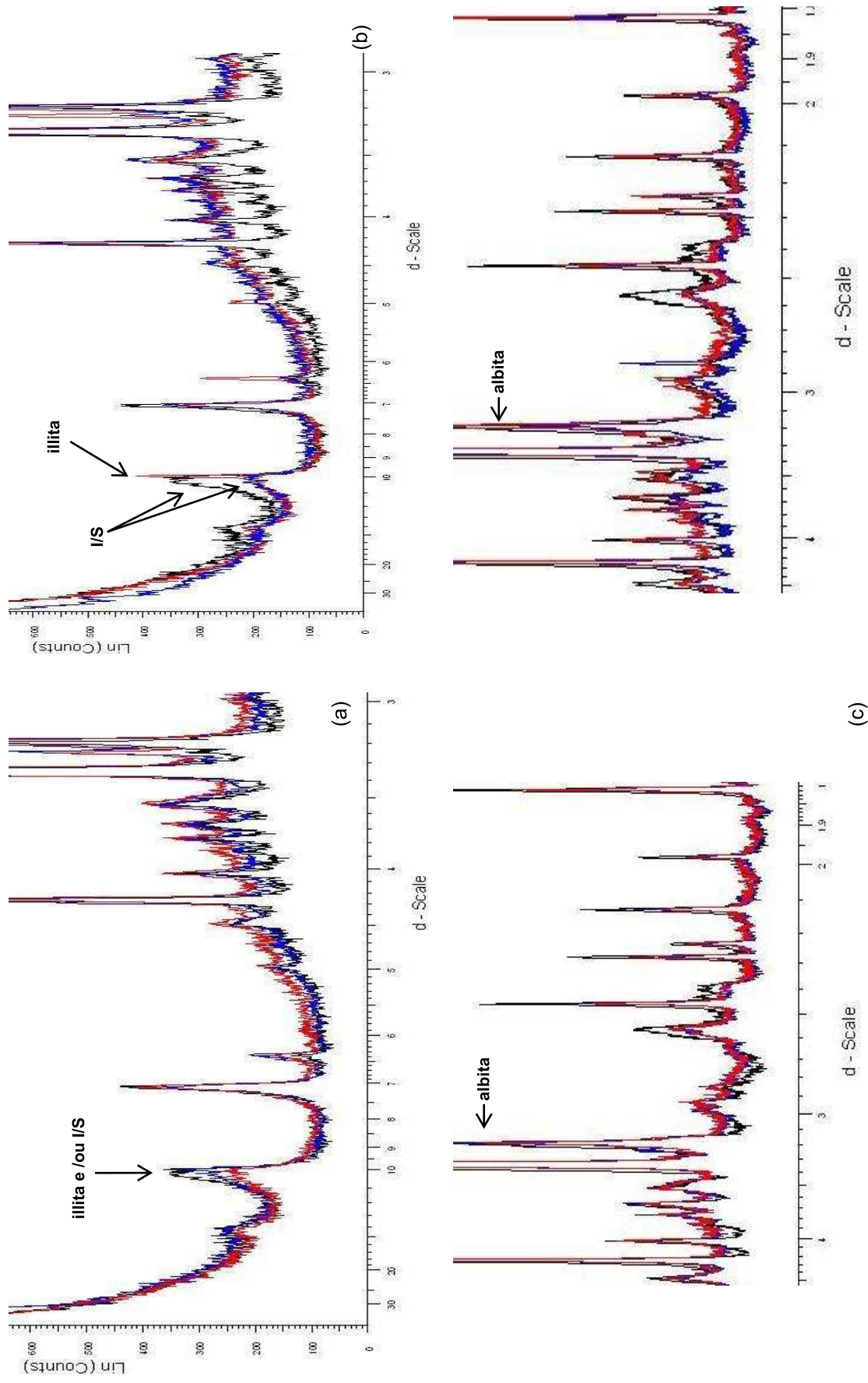


Figura 5. 15. Difratoograma de DRX da amostra PAL em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais.

5.2.2.2. Análises de MEV

As análises de MEV da amostra PAL inicial, Figura 5.16, apresentou-se de difícil análise, como pode-se verificar na imagens, devido a presença de muitos grãos finos de aspecto flocular. Basicamente identificaram-se grãos de quartzo e feldspato.

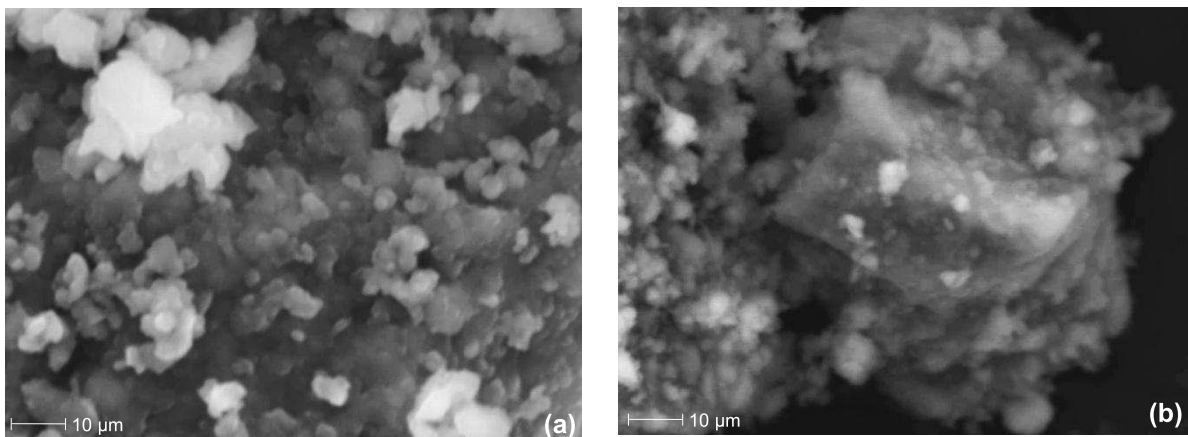


Figura 5.16. Micrografias de MEV para a amostra PAL inicial: (a) visão geral da amostra recoberta por muitos grãos finos, (b) detalhe de um cristal de quartzo recoberto por outros grãos.

Nas análises da amostra após 3 meses de reação sem e com CO_2 (Figura 5.17 (a) e (b)) verifica-se que os grãos apresentam-se mais nítidos que na amostra inicial, no entanto é difícil verificar alterações decorridas em função dos experimentos. Nas análises após 6 meses nas mesmas condições foi possível verificar dissoluções principalmente sobre os grãos de feldspato (Figura 5.17 (c) e (d)), sendo no entanto, difícil caracterizar o efeito do CO_2 , uma vez que tanto sem CO_2 quanto com CO_2 verificou-se figuras de dissolução sobre os silicatos minerais.

As análises das amostras submetidas as condição de pressão de 12 MPa demonstram o mesmo tipo de alteração verificado para os demais experimentos, dissolução sobre os silicatos minerais, como pode ser observado nas imagens da Figura 5.17 (e) e (f).

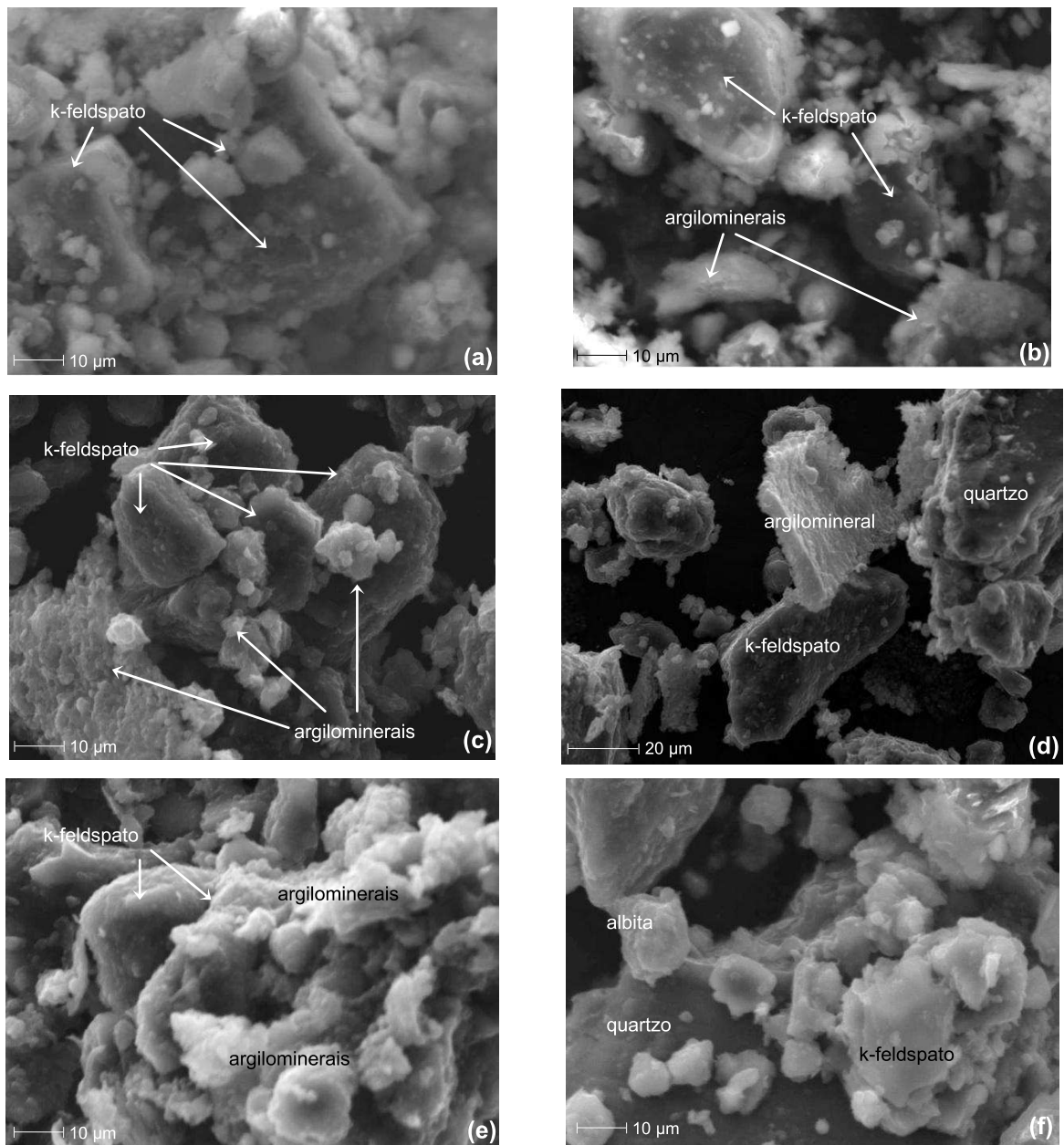


Figura 5.17. Micrografias de MEV para a amostra PAL após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂ (e) 3 meses - 12 MPa, (f) 6 meses- 12 MPa.

5.2.2.3. Análises de MET

A técnica de MET foi utilizada para complementar a caracterização da amostra PAL após reação a pressão atmosférica durante 6 meses, devido ao fato desta ter apresentado importante reatividade da fase argilosa interestratificada I/S

com provável formação de illita, identificada por meio da análise de DRX. Como a técnica de MEV não possibilita determinar precisamente a evolução das argilas realizaram-se análises de MET da amostra em questão e da amostra inicial.

A técnica de MET apresenta vantagens na identificação de argilas e minerais interestratificados como a fase I/S, pois possibilita a obtenção de imagens texturais em uma ampla gama de ampliações próxima a resolução atômica, permite a caracterização da estrutura cristalina através da difração de elétrons em área selecionada (Selected Area Electron Diffraction-SAED), e a determinação de dados químicos quantitativos de áreas precisas através de espectroscopia de energia dispersiva (Energy Dispersive Spectroscopy-EDS) (Lázaro, 2007).

A fase interestratificada I/S presente na amostra PAL inicial (Figura 5.18 (a)) exibe cristais grandes e espessos com sequência de empilhamento bem desenvolvida de até 150 nm (Figura 5.18 (b)). A fórmula estrutural média (Equação 5.2) da fase I/S inicial foi determinada por meio de análise de EDS a partir da média de 17 análises de cristais isolados, sem presença de minerais acessórios como impureza.

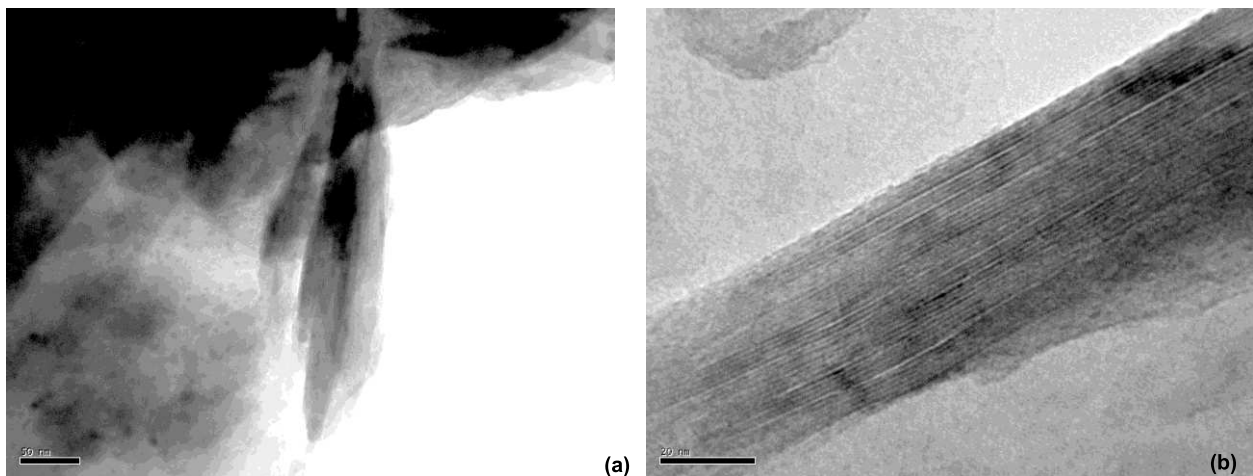
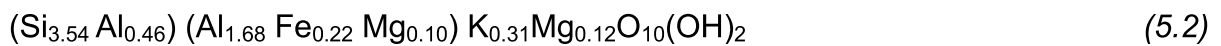
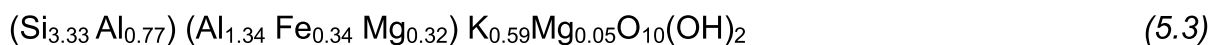


Figura 5.18. Análises de MET para a amostra PAL inicial: (a) cristais grandes e espessos típicos da fase I/S, (b) com sequência de empilhamento bem desenvolvida de até 150 nm.

As análises de MET para a amostra após 6 meses de reação na presença de CO₂ apresentam numerosos cristais com aspecto típicos de illita pura, inexistentes na amostra inicial, demonstrando a neoformação deste mineral após reação com CO₂. A Figura 5.19 apresenta as imagens referentes à illita pura identificada: as imagens (a), (b) e (c) mostram a illita neocristalizada acicular e fina, com aspecto típico de illita pura na forma de agulhas; a imagem (d) mostra os cristais da fase I/S alterados com illita neo-cristalizada. A área de transição nítida entre estas fases minerais sugere provável processo de ilitização por dissolução/re-cristalização.

A re-cristalização de illita foi confirmada por análise de EDS, tendo sido a fórmula estrutural média (Equação 5.3) determinada a partir da illita neo-cristalizada (Figura 5.19 (c)) com base na média de 10 análises de cristais finos aciculares sem presença de qualquer mineral acessório como impureza.



Comparando-se a fórmula estrutural média determinada para a illita re-precipitada com as fórmulas descritas na literatura (Tabela 5.4) por outros autores (Gabis, 1963 *apud* Kohler et al., 2003; Lanson e Velde, 1992; Meunier e Velde, 1989; Srodon et al., 1992) verifica-se que está de acordo com illita diagenética clássica.

Tabela 5.4 Composição química da illita a partir de fase interestratificada I-S expressa em proporção iônica por O₁₀(OH)₂.

Autores	Si	Al	Al	Fe	Mg	K
Meunier e Velde, 1989	3,30	0,70	1,80	0,05	0,15	0,90
Lanson e Velde, 1992	3,25	0,75	1,75	0,10	0,15	0,90
Srodon et al., 1992	3,20	0,80	1,85	0,05	0,10	0,90
Gabis, 1963 <i>apud</i> Kohler et al., 2003	3,55	0,45	1,27	0,36	0,44	0,53
O autor	3,30	0,77	1,34	0,34	0,32	0,60

Fonte: Meunier et al., 2000.

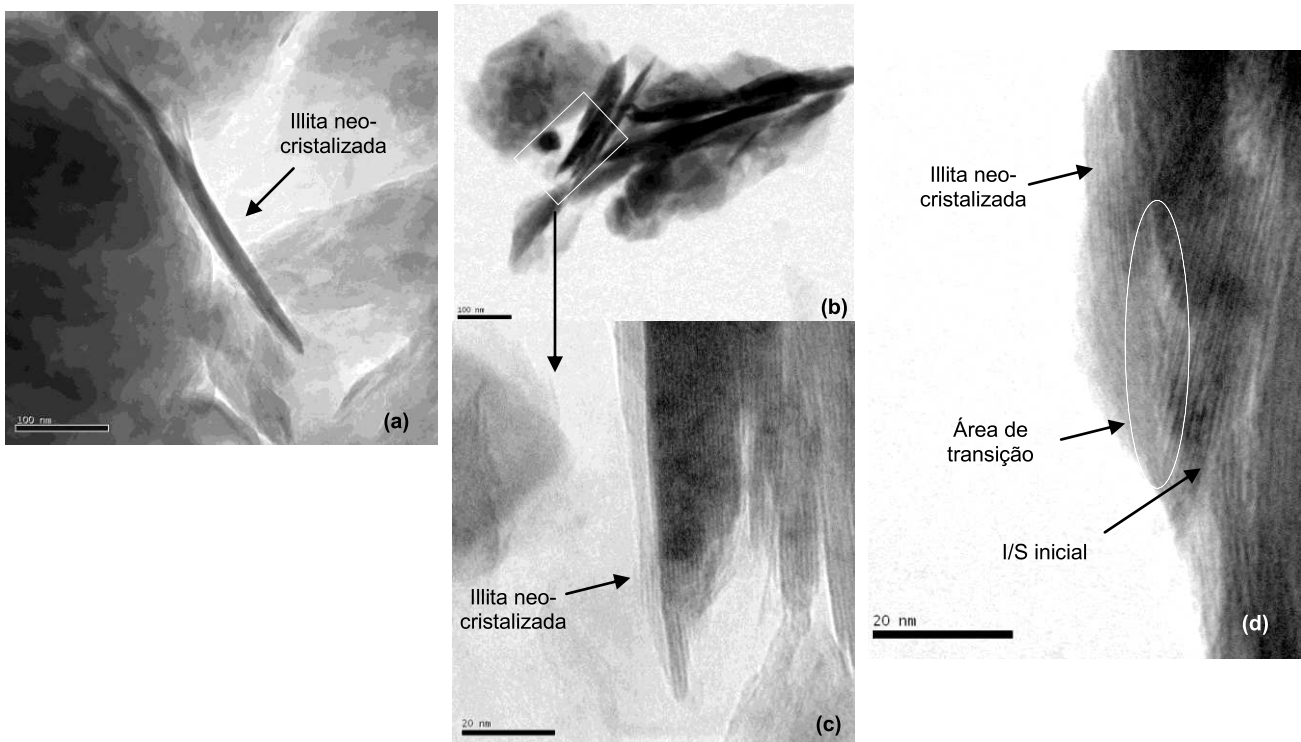


Figura 5.19. Análises de MET para a amostra PAL após 6 meses de reação a pressão atmosférica: (a) e (b) cristais típicos de illita neo-cristalizada, (c) detalhe da illita neo-cristalizada, (d) fase I/ S alterada versus illita.

A partir destas análises foi possível confirmar o desenvolvimento de illita a partir da fase interestratificada I/S, verificado por DRX. A illita re-precipitada nos experimentos é uma illita característica de illita quase pura, mas não é perfeita, o que é aceitável uma vez que a reação química não foi completa e sendo assim a estrutura mineralógica pode conter lacunas e imperfeições. A illita quase pura foi o resultado observado após 6 meses na presença de CO_2 e indica apenas o início de um processo de ilitização. Sabe-se da literatura que a conversão da fase I/S a illita consiste na evolução de uma fase interestratificada a uma fase altamente ordenada (Jullien et al., 2005), que é uma reação lenta, sendo dificilmente atingido 100% de conversão (Meunier et al., 2000).

5.2.3. Formação Irati: amostras IR1 e IR2

5.2.3.1. Análises de DRX

A amostra IR1 inicial é constituída basicamente por quartzo, K-feldspato, albita, calcita, não apresentando conteúdo representativo de argilominerais, como pode ser verificado no difratograma apresentado na Figura 5.20.

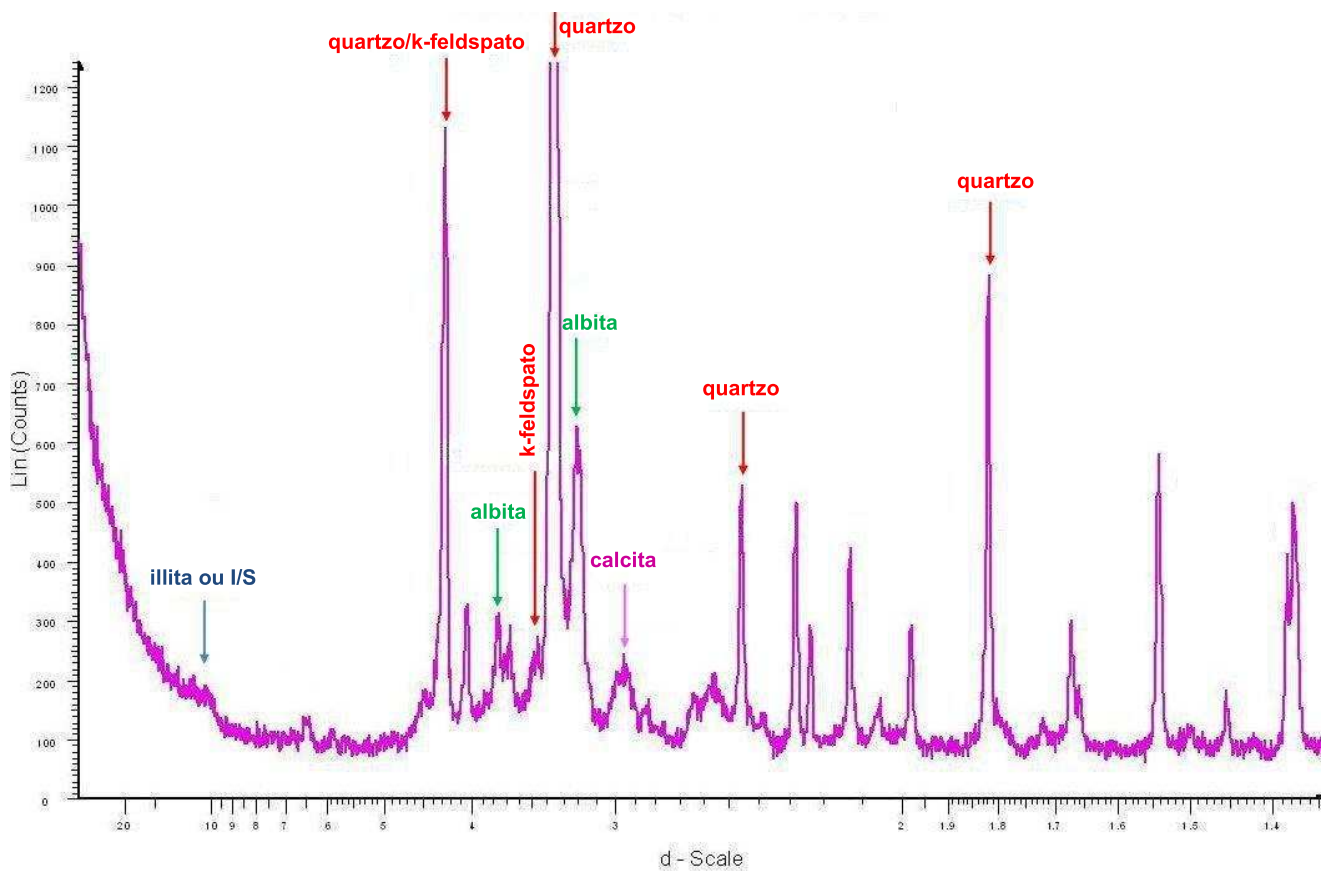


Figura 5.20. Difratograma de DRX da amostra IR1 inicial.

A amostra IR1, não demonstrou evolução de fases minerais em nenhuma das condições avaliadas na presença de CO_2 , como pode ser observado no difratograma da Figura 5.21.

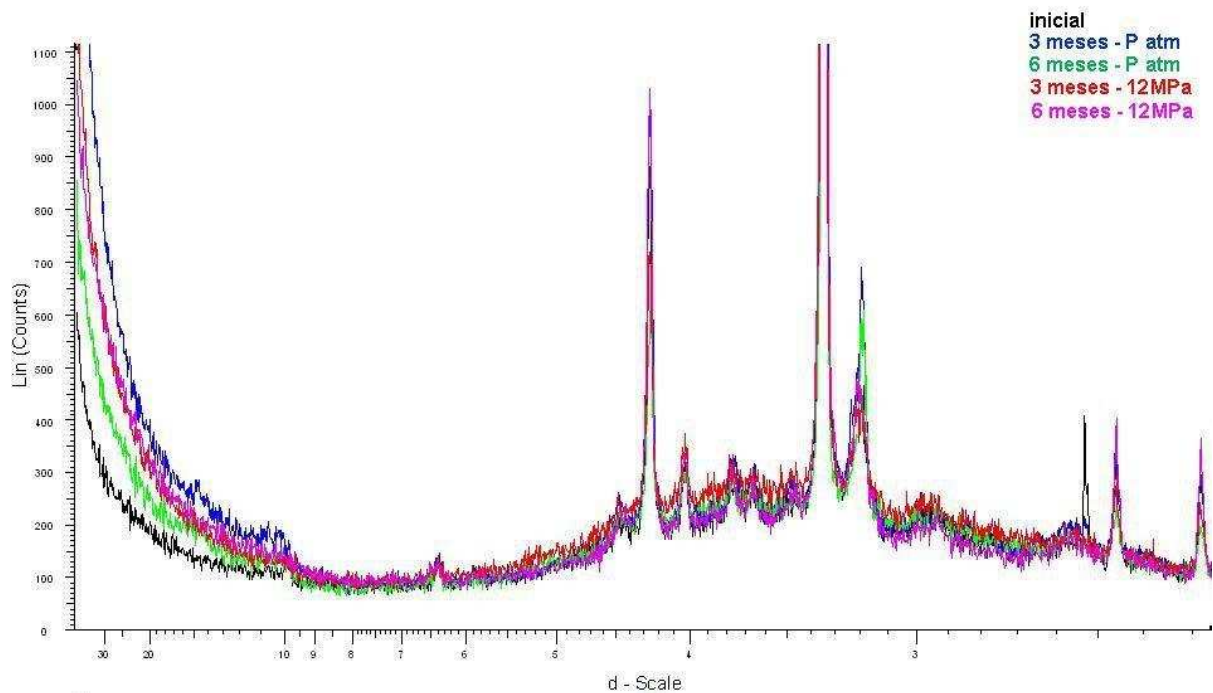


Figura 5.21. Difratoograma de DRX da amostra IR1 antes e após reações com CO_2 (argilominerais).

Comparando-se apenas os experimentos a pressão atmosférica, no que diz respeito à fase argilosa da amostra IR1 também não se verificou modificações (Figura 5.22 (a) e (b)). Para os demais minerais, observou-se possível dissolução e re-precipitação de albita após 3 e 6 meses de reação na presença de CO_2 (Figura 5.22 (c) e (d)).

inicial - sem CO₂ - com CO₂

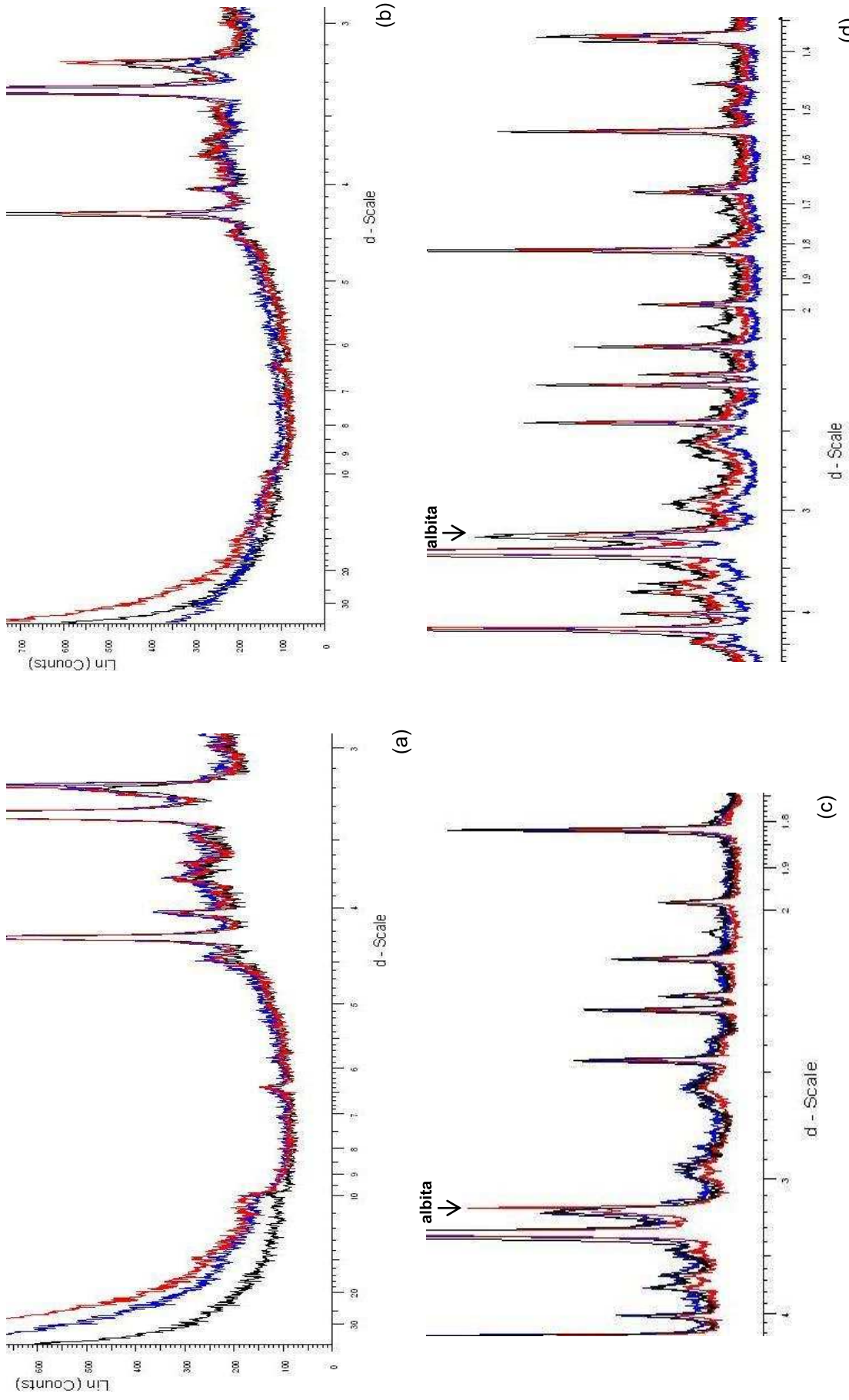


Figura 5.22. Difratoograma de DRX da amostra IR1 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - argilominerais, (b) 6 meses - argilominerais, (c) 3 meses - outros minerais (d) 6 meses - outros minerais.

A análise da amostra IR2 inicial, difratograma da Figura 5.23, demonstra que a amostra é constituída pelos carbonatos calcita (3,05; 2,1; 1,92; 1,87Å) e dolomita (2,88; 2,67; 2,4; 2,01; 1,8Å). Assim como a amostra IR1, a amostra IR2 não apresenta conteúdo argiloso representativo.

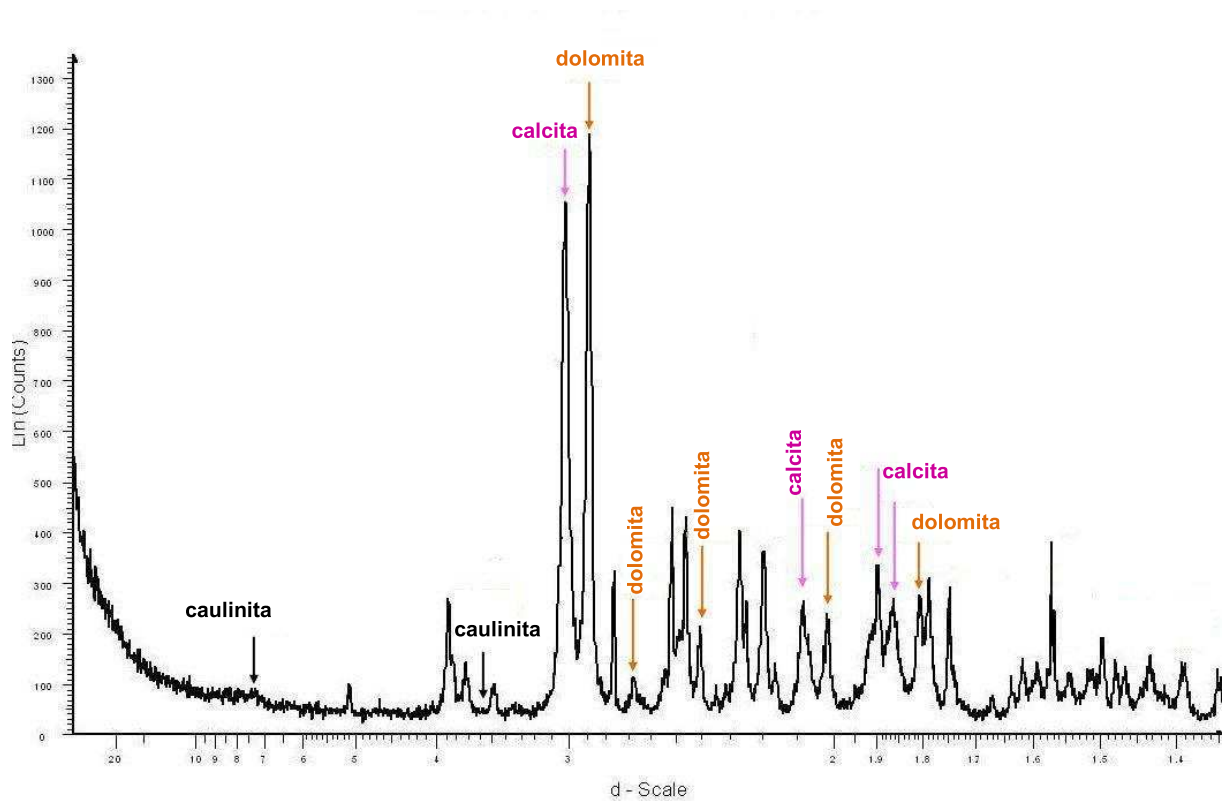


Figura 5.23. Difratograma de DRX da amostra IR2 inicial.

A amostra IR2 é constituída de carbonatos, sendo assim a análise correspondente a fase argilosa não demonstrou modificações após reação, como observado no difratograma da Figura 5.24.

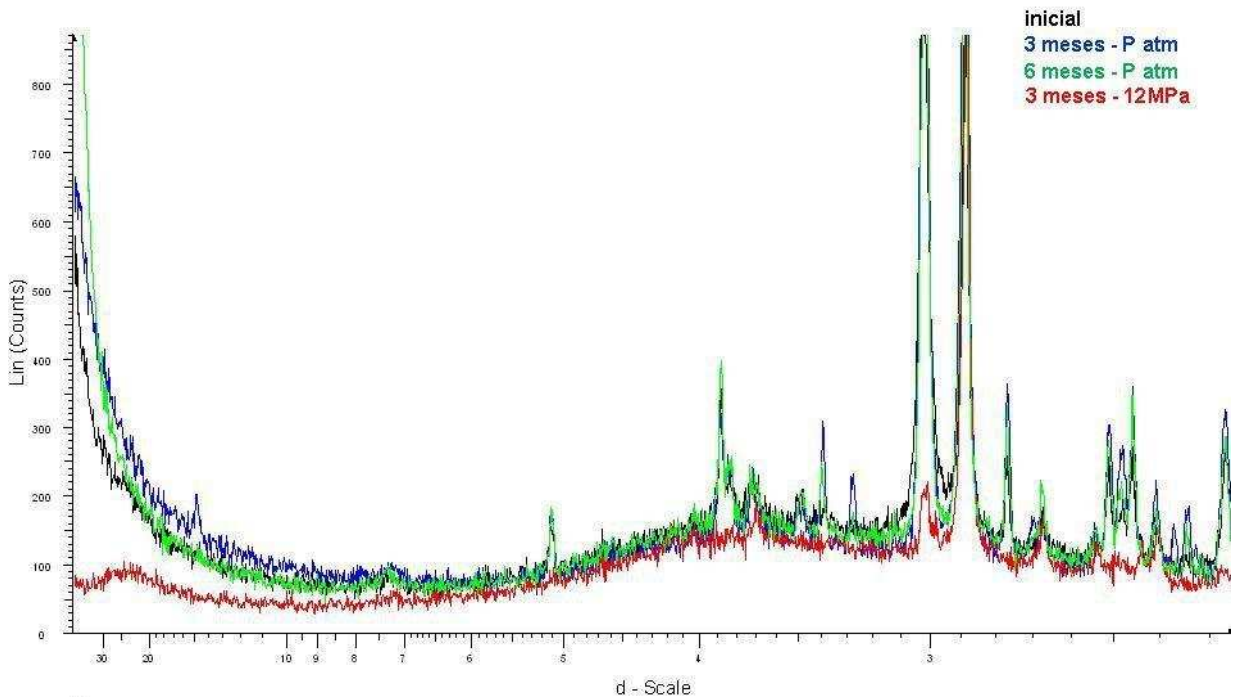


Figura 5.24. Difratoograma de DRX da amostra IR2 antes e após reações com CO_2 (argilominerais).

As análises de DRX das amostras submetidas aos experimentos a pressão atmosférica demonstram alterações nos picos correspondentes aos carbonatos, tanto sem CO_2 como na presença de CO_2 . Após 3 e 6 meses de reação pode-se dizer que os carbonatos dissolvem e re-precipitam (Figura 5.25 (a) e (b)).

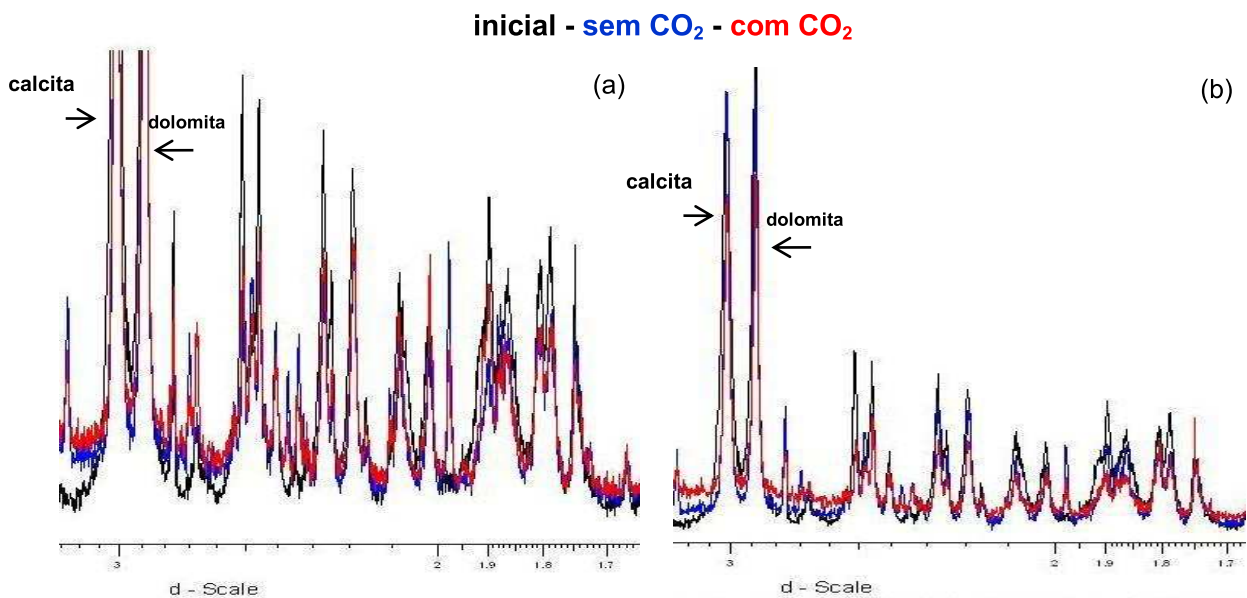


Figura 5.25. Difratoograma de DRX da amostra IR2 em reações a pressão ambiente: (a) 3 meses - outros minerais (b) 6 meses - outros minerais.

5.2.3.2. Análises de MEV

A análise da amostra IR1 inicial demonstrou principalmente um conteúdo rico em silicatos minerais, como demonstram as imagens da Figura 5.26 (a) e (b), sendo estes recobertos por grãos finos identificados como argilominerais.

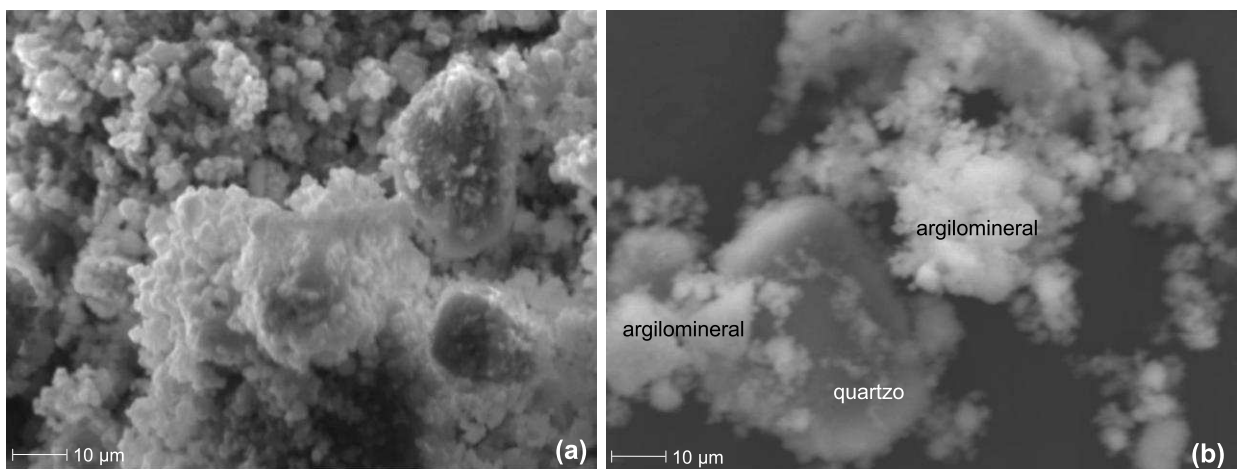


Figura 5.26. Micrografias de MEV para a amostra IR1 inicial: (a) visão geral da amostra recoberta por grãos finos, (b) detalhe de um cristal de quartzo e grãos de argilominerais.

Nas reações realizadas a pressão atmosférica verificou-se dissolução sobre as amostras inicialmente recobertas por grãos finos de argilominerais e/ou feldspatos (Figura 5.27 (a) a (d)). Contudo, nas análises das amostras submetidas a pressão de 12 MPa, grãos de quartzo e/ou K-feldspato encontram-se recobertos pelos grãos finos observados na amostra inicial, sendo, no entanto, difícil identificar se estas fases minerais foram dissolvidas e re-precipitadas devido a estas reações (Figura 5.27 (e) e (f)).

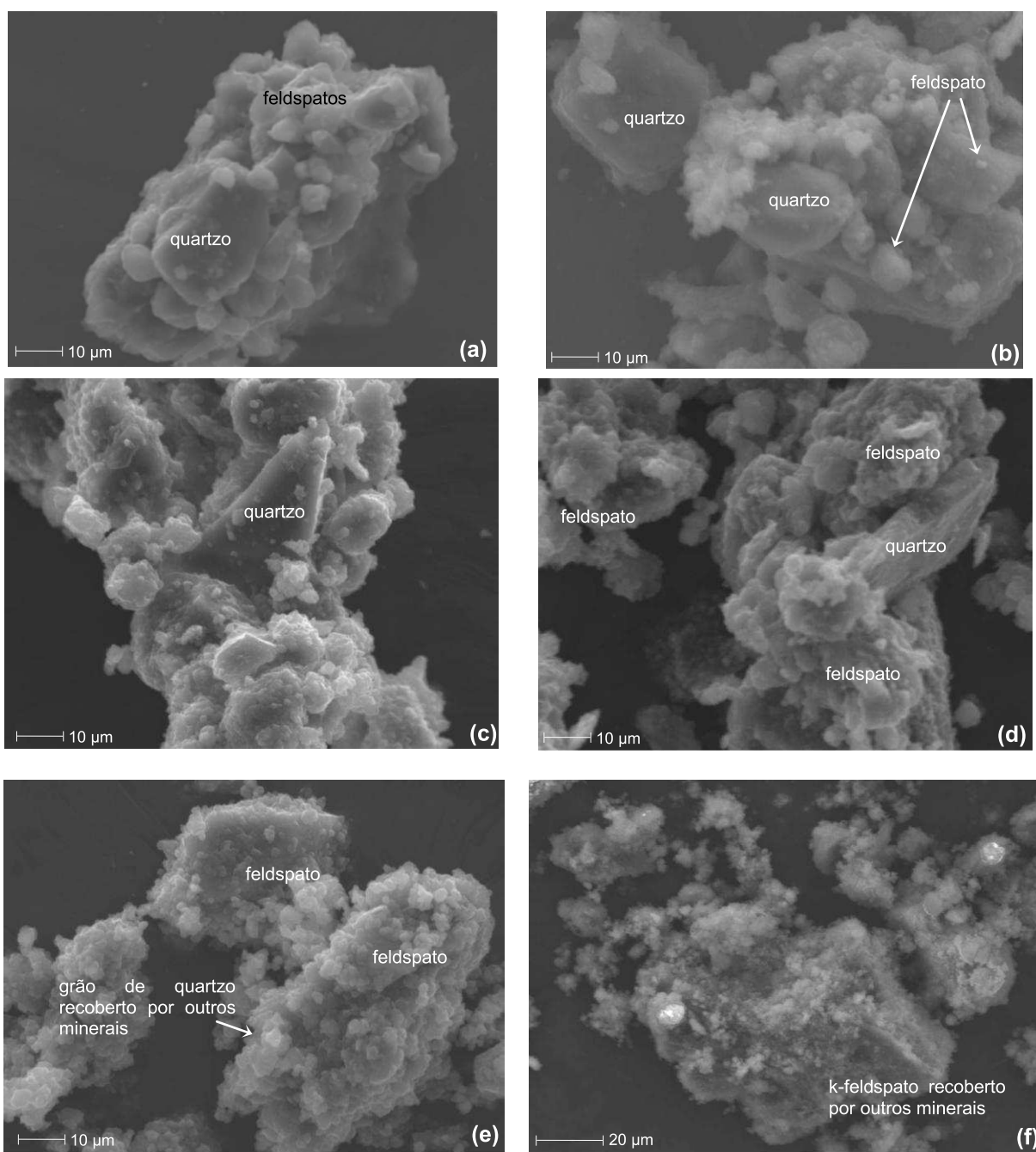


Figura 5.27. Micrografias de MEV para a amostra IR1 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂ (e) 3 meses - 12 MPa, (f) 6 meses- 12 MPa.

A análise inicial da amostra IR2 (Figura 5.28) apresenta grãos dos carbonatos, calcita e dolomita, como previamente identificados por DRX.

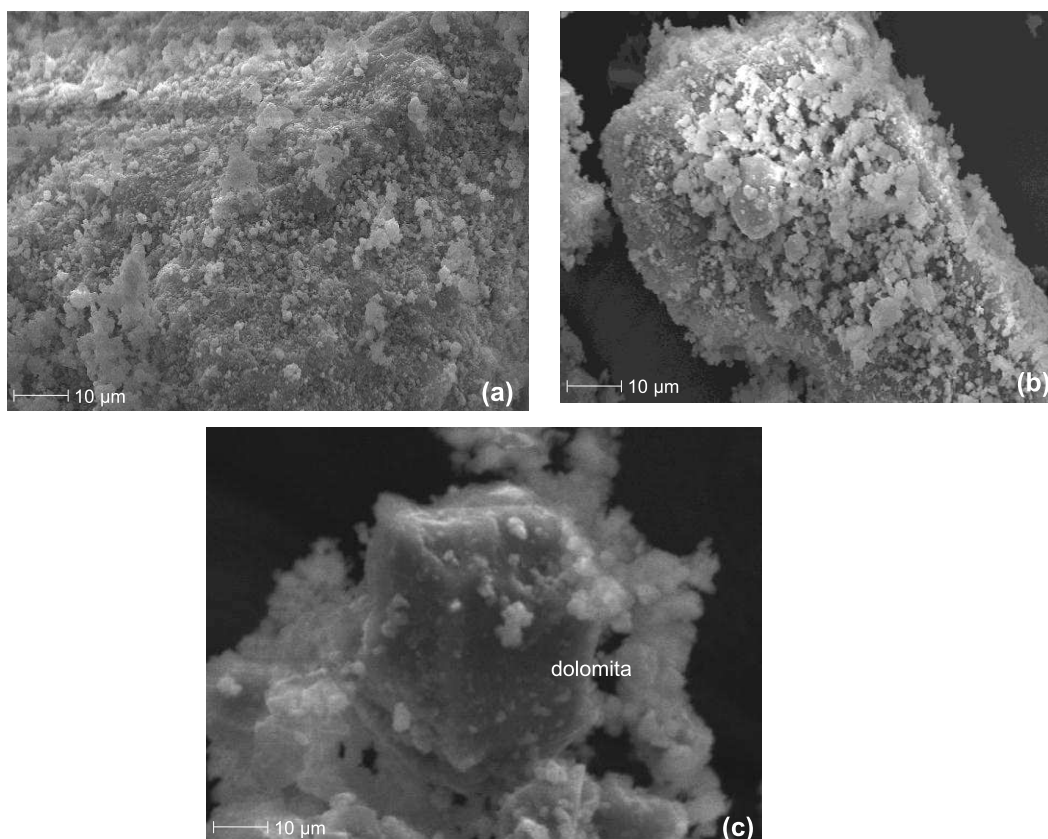


Figura 5.28. Micrografias de MEV para a amostra IR2 inicial: (a) e b) visão geral da amostra, (c) detalhe de um cristal de dolomita.

As micrografias das amostras após reação sob pressão atmosférica demonstram a re-precipitação dos carbonatos identificados na amostra inicial, nas reações sem CO_2 e com CO_2 , como pode verificar-se nas micrografias da Figura 5.29.

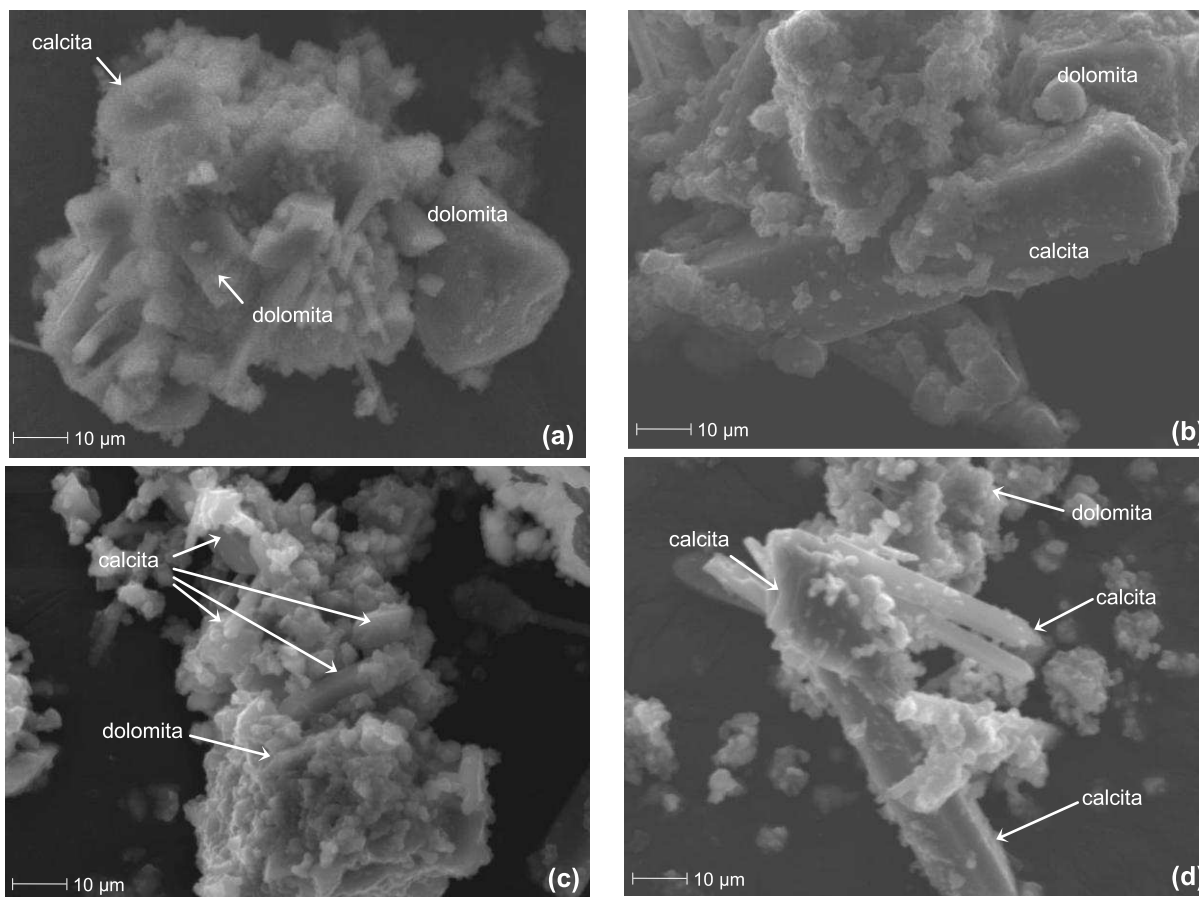


Figura 5.29. Micrografias de MEV para a amostra IR2 após reação: (a) 3 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (b) 3 meses - pressão atmosférica com CO₂, (c) 6 meses - pressão atmosférica sem CO₂, (d) 6 meses - pressão atmosférica com CO₂.

5.2.4. Análise das Soluções: pH e ICP(AES)

Nesta seção são apresentados os dados das soluções para todas as amostras avaliadas. As soluções iniciais e após reação foram analisadas para determinação do pH e concentração dos cátions em solução.

- Reações sob pressão atmosférica

A Tabela 5.5 apresenta os resultados de pH para a solução inicial e também para as soluções coletadas após reações de 3 e 6 meses de duração sem CO₂. Os gráficos correspondentes são apresentados na Figura 5.30.

Tabela 5.5. Evolução do pH para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica sem CO₂.

Tempo	pH				
	RB1	RB2	PAL	IR1	IR2
0	7,58	7,58	7,58	7,58	7,58
3	8,51	4,57	6,83	5,50	9,19
6	8,46	3,93	6,95	4,50	8,74

Analisando estes resultados verificam-se três comportamentos distintos:

- as amostras RB1 e IR2 promovem elevação do pH inicial. Para a amostra IR2 este comportamento pode ser justificado devido ao seu conteúdo carbonático, no entanto para a amostra RB1 não se sabe ao certo a causa desta elevação do pH, talvez a presença de zeólitas que não foram identificadas nas análises da fase sólida;
- as amostras RB2 e IR1 apresentam comportamento contrário às anteriores, têm seus pHs reduzidos à aproximadamente 4 somente devido à dissolução na solução salina. Este fenômeno pode ser justificado pela dissolução de ácidos orgânicos provavelmente presentes nessas amostras, devido ao fato destas serem compostas por silito carbonoso e folhelho pirobetuminoso, respectivamente.
- a amostra PAL não apresentou variação significativa do pH nas condições avaliadas.

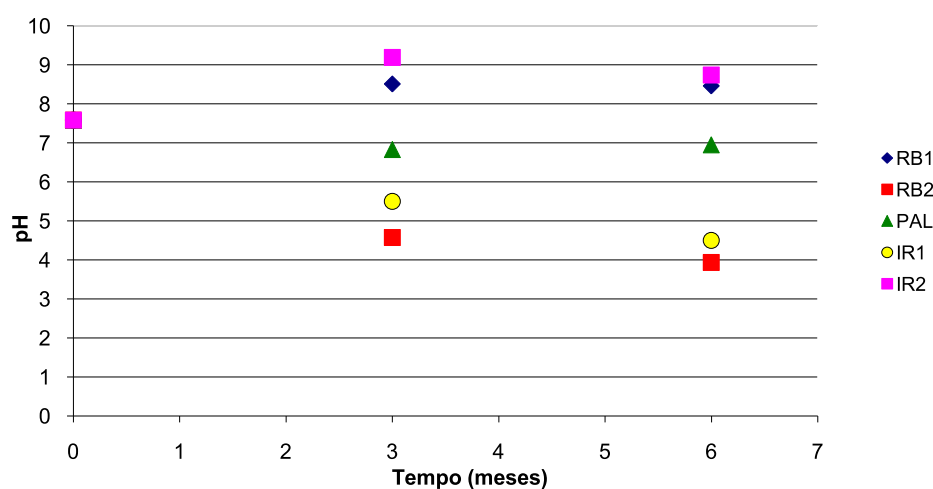


Figura 5.30. Evolução do pH para reações sob pressão atmosférica sem CO₂.

Nas reações com CO₂ verificou-se comportamento semelhante aquele observado nas reações sem CO₂. O pH das soluções contendo as amostras RB1 e IR2 aumentou significativamente comparado ao valor inicial evidenciando a dissolução de uma fase de caráter básico forte, como descrito anteriormente. As amostras RB2 e IR1 mantêm o pH próximo ao valor inicial evidenciando o efeito da dissolução de ácidos orgânicos presentes nessas amostras. E finalmente para a amostra PAL, o pH eleva-se de 4 a 7, provavelmente devido à dissolução de carbonatos. A Tabela 5.6 e a Figura 5.31 apresentam a evolução do pH nestas reações.

Tabela 5.6. Evolução do pH para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica com CO₂.

Tempo	pH				
	RB1	RB2	PAL	IR1	IR2
0	4,23	4,23	4,23	4,23	4,23
3	8,78	4,15	6,18	3,83	8,53
6	8,68	4,30	7,09	5,10	8,95

Comparando-se os valores de pH para uma dada amostra sem ou com CO₂ verifica-se que o valor final é semelhante independente da condição inicial, ou seja, os minerais tem um papel importante na estabilização do pH. Por exemplo, as amostras RB1, PAL e IR2 que apresentam carbonatos e outros constituintes de caráter básico têm tendência a estabilizar em valores de pH entre 7 e 8, enquanto as amostras RB2 e IR1 que apresentam ácidos orgânicos em sua composição, estabilizam a pH ácido. Estes resultados demonstraram que o meio aquoso têm papel fundamental, pois é através dele que ocorrem as interações químicas.

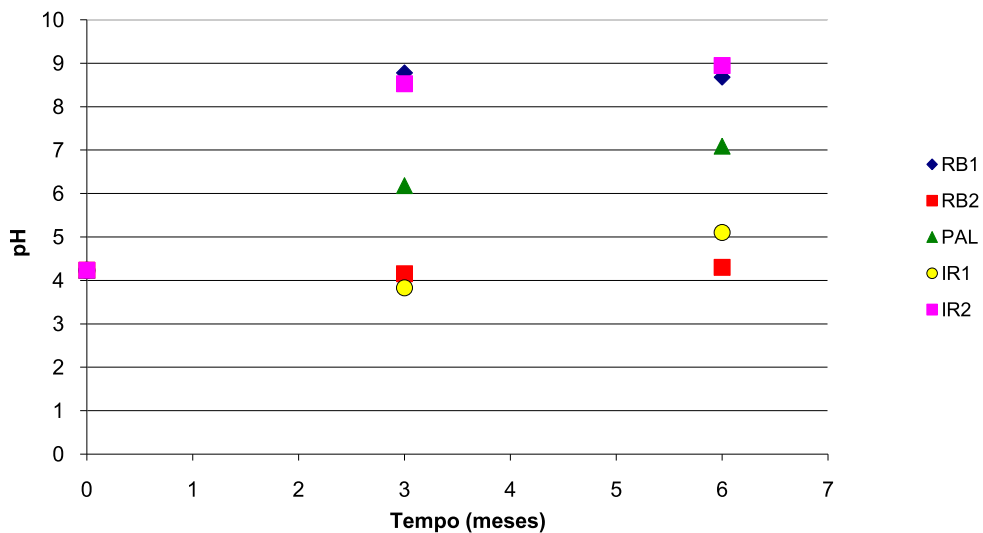


Figura 5.31. Evolução do pH para reações sob pressão atmosférica com CO₂.

A análise dos cátions em solução para as reações realizadas sob pressão atmosférica de 3 a 6 meses revelou os comportamentos abaixo descritos, sendo os valores apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Concentração dos cátions em solução para as amostras RB1, RB2, PAL, IR1 e IR2 nas reações sob pressão atmosférica.

RB1														
Concentração (mg/L)														
Tempo	Ca		Fe		Al		Mg		Na		K		Si	
	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2
0	0,856	0,856	0,028	0,028	0,040	0,040	0,105	0,105	2400,537	2400,537	0,300	0,300	0,070	0,070
3	70,916	49,459	0,046	0,957	0,257	0,368	0,330	0,539	3452,955	2295,410	160,927	39,373	13,847	20,629
6	59,438	58,812	0,025	0	0,287	0,124	0,217	0,640	2520,611	2750,748	11,786	17,816	16,582	26,801
RB2														
Concentração (mg/L)														
Tempo	Ca		Fe		Al		Mg		Na		K		Si	
	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2
0	0,856	0,856	0,028	0,028	0,040	0,040	0,105	0,105	2400,537	2400,537	0,300	0,300	0,070	0,070
3	17,701	15,940	1,195	0,615	6,266	5,533	4,258	3,666	3040,763	3090,770	50,795	48,851	19,434	19,100
6	21,675	17,953	1,188	0,731	5,182	10,033	7,289	7,663	2560,926	2719,464	20,758	35,900	26,388	26,557
PAL														
Concentração (mg/L)														
Tempo	Ca		Fe		Al		Mg		Na		K		Si	
	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2
0	0,856	0,856	0,028	0,028	0,040	0,040	0,105	0,105	2400,537	2400,537	0,300	0,300	0,070	0,070
3	16,727	10,393	0	0	0,061	0,053	12,216	10,059	3092,896	3912,142	78,573	65,995	14,039	14,543
6	53,391	14,618	0,010	0,015	4,010	0,090	69,206	14,325	2549,672	2880,202	46,080	52,877	65,164	17,920

IR1

Concentração (mg/L)													
Tempo	Ca		Fe		Al		Mg		Na		K		Si
	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	
0	0,856	0,856	0,028	0,028	0,040	0,040	0,105	0,105	2400,537	2400,537	0,300	0,300	0,070
3	58,081	36,767	0	0,117	2,912	2,912	65,102	48,090	5374,763	3125,285	66,378	64,920	53,065
6	53,391	49,102	0,010	0	4,010	4,985	69,206	66,519	2549,672	2623,264	46,080	49,142	68,224

IR2

Concentração (mg/L)													
Tempo	Ca		Fe		Al		Mg		Na		K		Si
	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	S/ CO2	C/ CO2	
0	0,856	0,856	0,028	0,028	0,040	0,040	0,105	0,105	2400,537	2400,537	0,300	0,300	0,070
3	55,148	51,048	0,007	0	0,032	0,080	40,075	39,488	3033,449	3150,979	36,462	19,431	1,406
6	68,311	60,046	0	0	0,050	0,023	45,924	44,461	2.600,172	2795,188	5,892	3,848	0,789

- Cálcio: todas as amostras dissolveram rapidamente até 3 meses de reação e posteriormente estabilizaram ou tiveram sua velocidade de dissolução diminuída. Com exceção da amostra PAL na ausência de CO₂ que continuou a dissolver rapidamente.

- Magnésio: somente as amostras PAL, IR1 e IR2 apresentaram relativa dissolução deste cátion, sendo verificado o mesmo comportamento observado para o cálcio. A amostra PAL na ausência de CO₂ também apresentou dissolução crescente mesmo após 3 meses.

- Sódio: este cátion, presente inicialmente em concentração elevada permaneceu estável para quase todas as amostras, exceto IR1 na ausência de CO₂ que demonstrou elevada dissolução até 3 meses e provável precipitação durante o período 3 à 6 meses.

- Potássio: todas as amostras apresentaram dissolução rápida até 3 meses de reação e estabilização após este período, com exceção da amostra RB1 na ausência de CO₂ que dissolveu rapidamente até 3 meses e precipitou após este período.

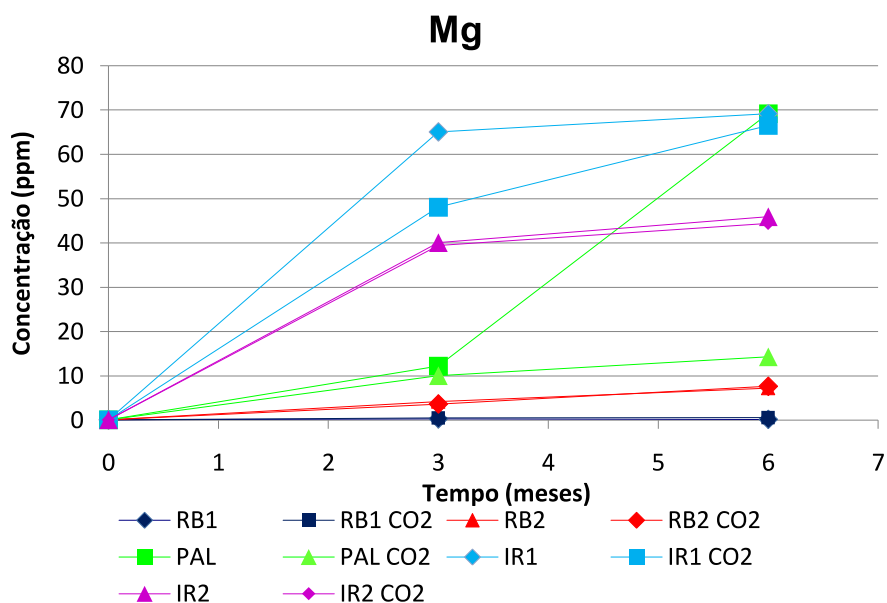
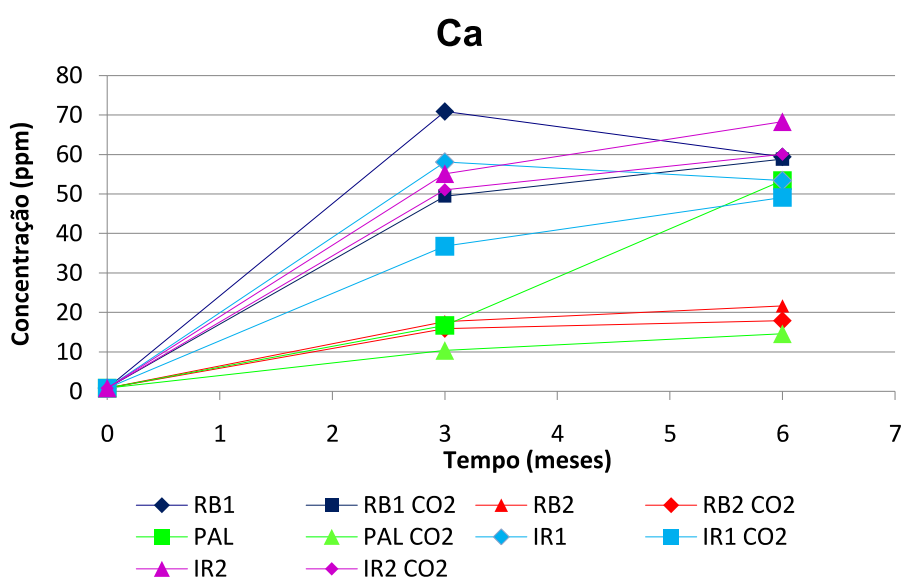
- Silício: A amostra IR2 não apresentou considerável dissolução deste cátion. As demais amostras apresentaram comportamento semelhante, dissolução rápida até 3 meses com posterior estabilização. Somente a amostra PAL na ausência de CO₂ dissolveu rapidamente após 3 meses de reação.

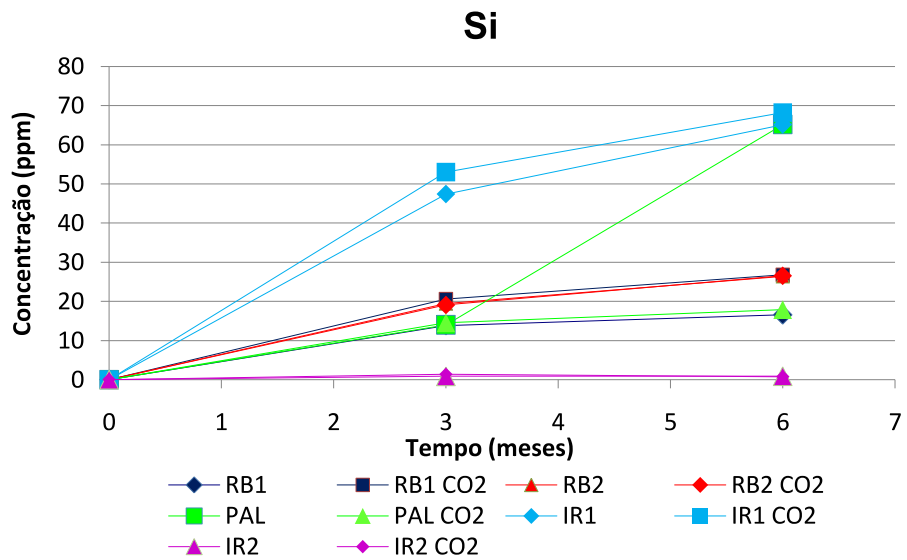
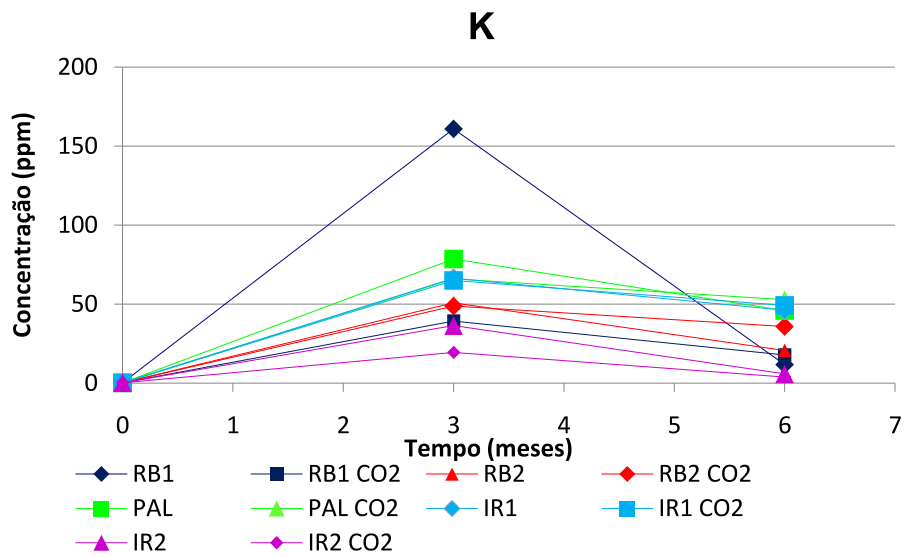
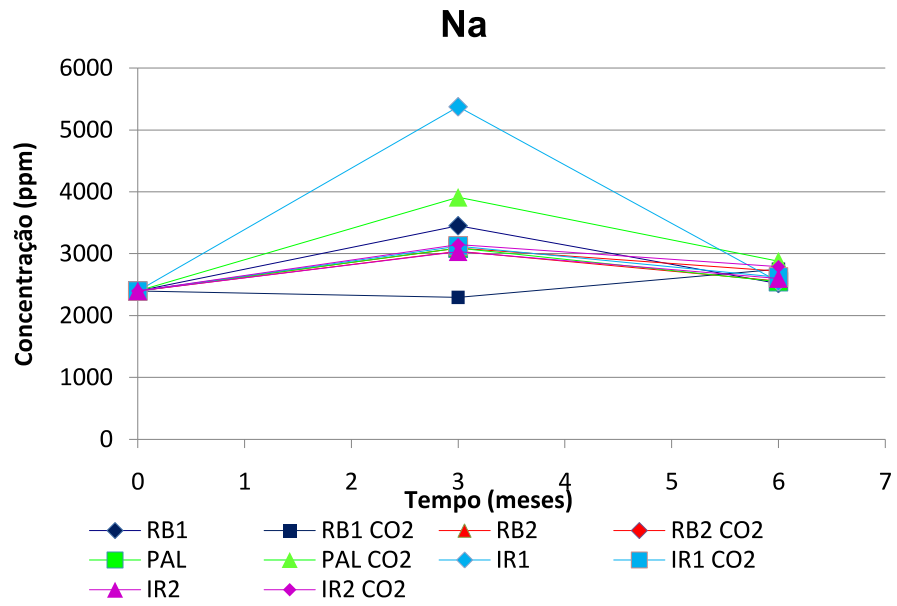
- Ferro: somente a amostra RB1 na presença de CO₂ e as amostras RB2 sem e com CO₂ demonstraram dissolução deste cátion. A amostra RB1 com CO₂ dissolveu rapidamente até 3 meses precipitando após este intervalo, enquanto a amostra RB2 dissolveu rapidamente até 3 meses e estabilizou após este tempo.

- Alumínio: somente as amostras RB2, PAL na ausência de CO₂ e IR1 apresentaram dissolução deste cátion. Para as amostras RB2 sem CO₂ e IR1 (sem e com CO₂) verificou-se dissolução até 3 meses e posterior estabilização. As amostras RB2 com CO₂ e PAL sem CO₂ dissolveram rapidamente após 3 meses.

Analisando-se estes resultados verifica-se uma tendência a rápida dissolução até 3 meses com posterior estabilização para quase todos os cátions analisados, ou seja, até 3 meses ocorre preferencialmente a dissolução dos minerais, promovendo o aumento de cátions em solução e após 3 meses iniciam-se provavelmente precipitações.

A Figura 5.32 apresenta os gráficos da concentração dos cátions versus o tempo de reação.





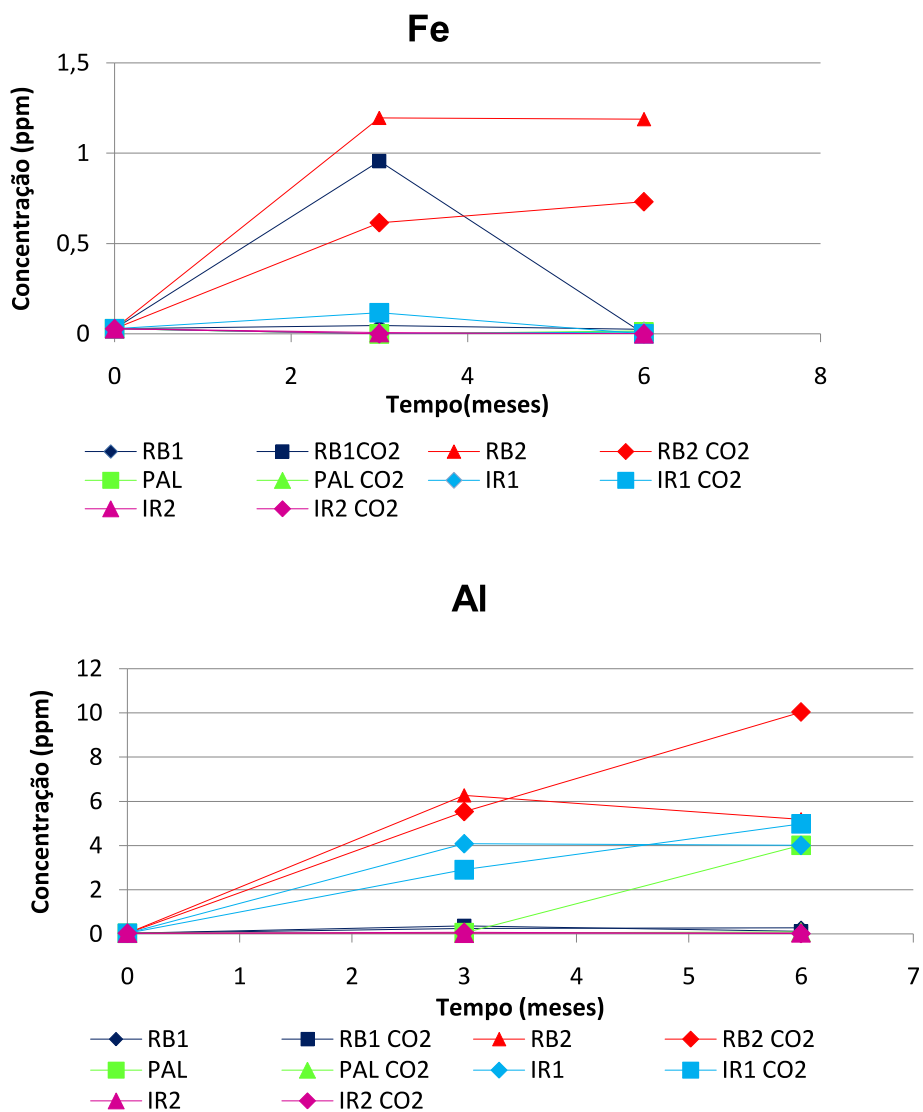


Figura 5.32. Gráficos: concentração dos cátions em solução versus tempo (meses).

- Reações sob pressão de 12 MPa

A Tabela 5.8 apresenta os valores de pH para as reações realizadas sob pressão de 12 MPa em autoclaves, com as amostras RB1, PAL e IR1. A evolução do pH para estas reações é apresentada no gráfico da Figura 5.33.

Tabela 5.8. Evolução do pH para as amostras submetidas à reações sob pressão de 12 MPa.

Tempo (meses)	pH		
	RB1	PAL	IR1
0	6,10	5,90	5,90
3	6,18	5,48	5,72
6	-----	5,88	6,20

Analisando os dados acima apresentados e comparando-os com os dados de pH para as reações com CO₂ dissolvido verifica-se um comportamento diferente daquele anteriormente observado. No entanto, a determinação do pH não é representativa devido ao processo de despressurização dos reatores.

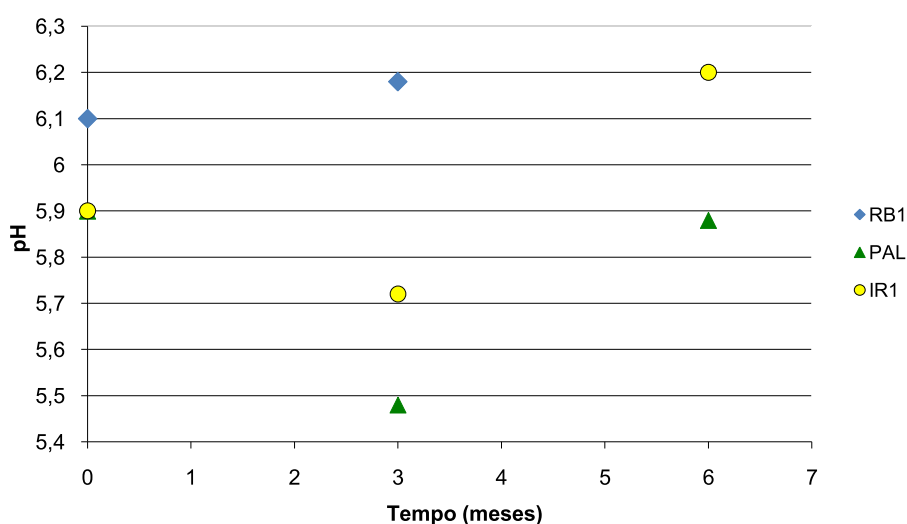


Figura 5.33. Evolução do pH para as reações realizadas sob pressão de 12 MPa.

Na Tabela 5.9 são apresentadas as concentrações dos cátions determinados através de análises de ICP para as amostras PAL e IR1 em autoclaves e os gráficos destes resultados são apresentados na Figura 5.34. Não foi possível realizar a caracterização dos cátions para a amostra RB1.

Tabela 5.9. Concentração dos cátions em solução para as amostras PAL e IR1 nas reações sob pressão de 12 MPa.

PAL							
Tempo	Concentração (mg/L)						
	Ca	Fe	Al	Mg	Na	K	Si
0	0,856	0,028	0,040	0,105	2400,537	0,300	0,070
3	28,115	11,182	0,409	30,244	2511,341	37,319	47,019
6	23,912	92,157	0,040	40,307	2646,186	53,910	46,375
IR1							
Tempo	Concentração (mg/L)						
	Ca	Fe	Al	Mg	Na	K	Si
0	0,856	0,0280	0,040	0,105	2400,537	0,300	0,070
3	35,511	168,772	0,835	79,520	2406,117	53,714	95,820
6	33,466	206,147	0,039	75,138	2295,715	52,705	95,380

Nestas reações, o cátion alumínio não apresentou dissolução significativa e o ferro foi o que apresentou maior dissolução. No entanto, a dissolução de ferro pode estar relacionada a um ataque ao material do reator e não, ou não somente a dissolução de fase mineral, uma vez que este comportamento não foi observado nos experimentos descritos anteriormente. O cátion sódio apresentou dois comportamentos distintos para cada amostra, enquanto para a amostra PAL ocorreu aumento da concentração do início dos experimentos até 6 meses de reação, a amostra IR1 apresentou estabilização do teor de sódio até 3 meses com provável precipitação de 3 à 6 meses. Possivelmente esta diminuição do teor de sódio esteja relacionada à re-precipitação do próprio sal, pois não foi identificada precipitação de outras fases minerais para esta amostra. Os demais cátions apresentaram comportamento semelhante, rápida dissolução até 3 meses de reação e estabilização após este período.

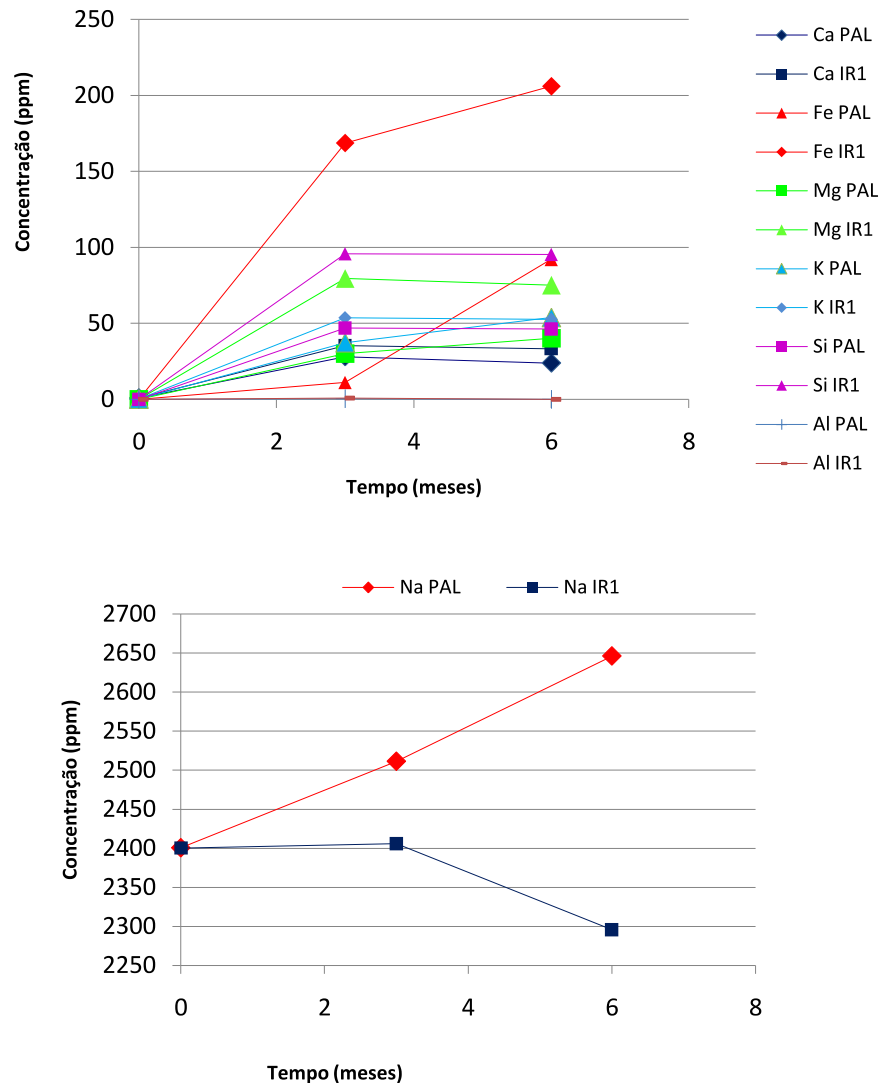


Figura 5.34. Concentração dos cátions em solução para as reações realizadas sob pressão de 12 MPa.

As análises das soluções após os experimentos (pressão atmosférica ou pressão de 12 MPa) revelaram dissolução majoritária de Ca, Mg, K e Si; cátions relacionados a duas fases minerais importantes: carbonática (Ca e Mg) e siliciclástica (Si), ou seja, a dissolução destes cátions demonstra o ataque ocorrido sobre estes minerais durante as reações. Outro aspecto importante é o comportamento observado para a maioria dos cátions em solução: dissolução rápida até 3 meses com posterior estabilização. Os primeiros três meses demonstraram ser o tempo necessário para a desestabilização do equilíbrio inicial para posterior re-equilíbrio e provável precipitação de minerais como resultado das interações entre

solução e minerais, como descrito na literatura (Pirajno, 2009). Este tipo de fenômeno também foi descrito na literatura com relação ao processo de ilitização; Cuadros e Linares (1996) observaram este tipo de comportamento a partir de análises da concentração de silício em função do tempo, nos quais verificaram dois estágios: grande dissolução até 30 dias ao qual atribuíram a dissolução de fases siliciclásticas; e estabilização após este período, referente à liberação de sílica devido ao processo de ilitização, que possui cinética mais lenta.

5.2.5. Considerações Finais - LMTE (CEA Cadarache)

A partir da caracterização das amostras iniciais por DRX verificou-se que a amostra RB2 é dentre os cinco níveis selecionados para o presente estudo, aquele que apresenta maior conteúdo argiloso (illita e fase interestratificada I/S). Fato interessante para um potencial processo de CCGS na Bacia do Paraná, uma vez que o nível RB2 é uma amostra da porção superior da Formação Rio Bonito, podendo assim promover o confinamento do CO₂ no reservatório antes de atingir a rocha selo PAL. A amostra PAL apresenta conteúdo argiloso considerável apresentando assim potencial como selo, no entanto é um nível pouco espesso, considerando a amostragem realizada. Estes dois níveis ricos em argilas, devido as propriedades anteriormente descritas na literatura (Boisson et al., 2001; Engenkamp e Coleman, 1997; Jullien et al. 2005; Jullien e Bildstein, 2007; Patriarche et al, 2004), teriam a capacidade de reter o CO₂. As amostras IR1 e IR2 não apresentam conteúdo argiloso relevante, sendo inclusive a amostra IR2 composta basicamente de carbonatos, sendo assim não constituiriam selos potenciais para o armazenamento de CO₂. A Figura 5.35 apresenta um esquema representativo dos diferentes níveis geológicos avaliados para potenciais processos de injeção de CO₂ na bacia do Paraná.



Figura 5.35. Caracterização dos níveis geológicos potenciais para a injeção de CO₂ na Bacia do Paraná.

Os experimentos realizados na presença de CO₂ (pressão atmosférica ou elevada pressão) demonstraram duas tendências principais: ataque sobre fases feldspáticas e dissolução/re-cristalização de argilominerais. As análises de MEV das amostras RB1, RB2 e PAL após os experimentos revelaram principalmente o fenômeno de dissolução de fases feldspáticas, mais suscetíveis a alteração quando submetidas em condições de temperatura elevada ou ataque ácido (Pirajno, 2009). Alterações deste tipo também tem sido relatadas na literatura (Fischer et al., 2010; Fu et al., 2009; Parry et al., 2007;) em experimentos realizados em condições ácidas. Para estas amostras não se observou precipitação de carbonatos. Para a amostra IR1 não foi possível identificar alterações significativas após as reações, enquanto para a amostra IR2, verificou-se a re-precipitação dos carbonatos pré-existentes. A partir das análises de DRX ficou evidente que as principais modificações nas amostras RB1, RB2 e PAL foram em relação ao conteúdo argiloso. Para as amostras IR1 e IR2 não se verificaram alterações significativas, apenas para a amostra IR2 a dissolução e re-precipitação dos carbonatos pré-existentes. As

análises de MET confirmaram a neoformação de illita a partir da fase I/S interestratificada. Por outro lado, as análises das soluções evidenciaram o comportamento da fase aquosa, meio fundamental para as alterações do tipo hidrotermal, como verificado neste estudo. Como descrito na literatura (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Pirajno, 2009; Soong et al., 2004) a acidificação do meio aquoso promove a liberação de H^+ que tem potencial para desestabilizar o equilíbrio mineral promovendo a dissolução e liberação de cátions que podem re-precipitar ou permanecer dissolvidos no meio. A análise das soluções demonstrou este aspecto, verificou-se que em reações de até 3 meses de duração ocorreu dissolução rápida, enquanto para reações a partir de 3 meses a dissolução foi mais lenta demonstrando um provável re-equilíbrio do sistema. A Figura 5.36 apresenta um esquema simplificado representando um possível caminho de circulação do CO_2 através das formações geológicas da bacia do Paraná avaliadas neste estudo, sendo este dependente das propriedades petrofísicas das rochas.

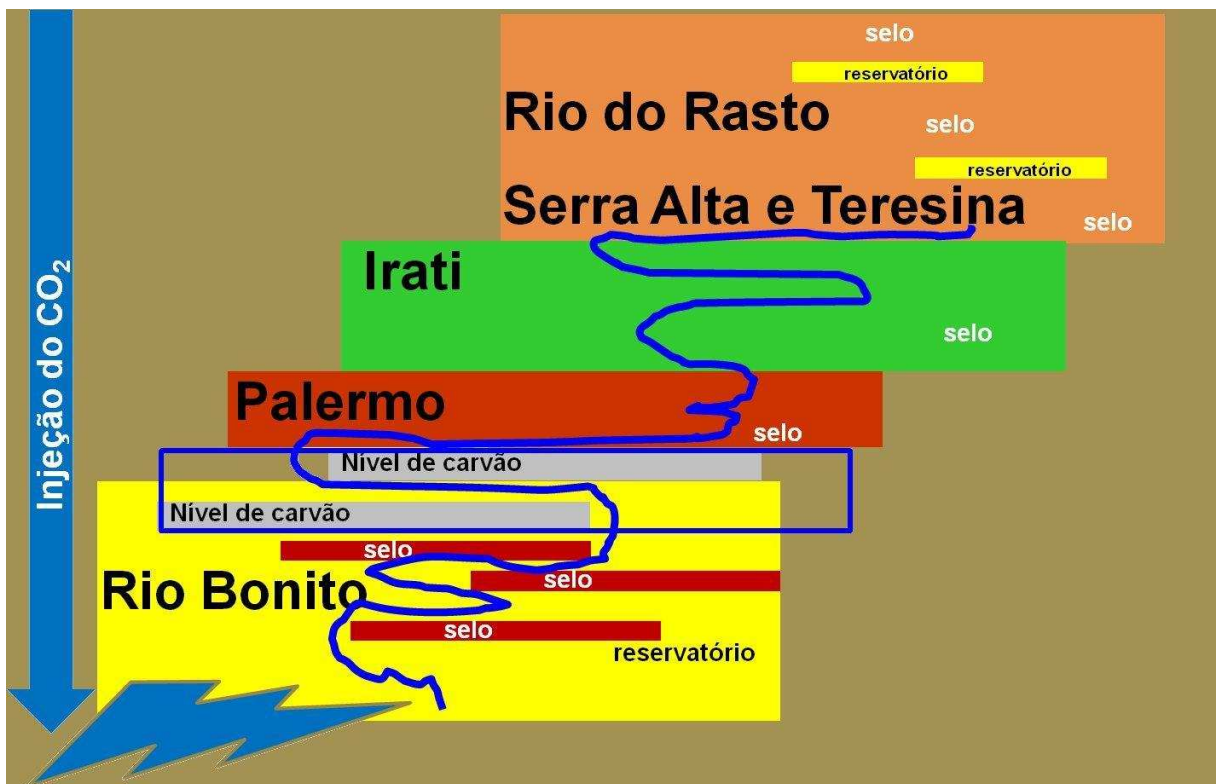


Figura 5.36. Possível caminho de circulação do CO_2 através das diferentes formações geológicas da Bacia do Paraná.

Um dos principais fenômenos observados neste estudo foi a precipitação do mineral illita a partir da fase interestratificada I/S, verificada na amostra do selo Palermo (PAL). A transformação de esmectita à fase interestratificada I/S-illita constitui uma sequência de processos que levam a formação de fases minerais mais estáveis (altamente ordenadas) (Inoue, 1995; Lanson et al., 1998), naturalmente encontradas em ambientes submetidos a elevadas temperaturas, ambientes diagenéticos, ou em sistemas hidrotermais (Lázaro, 2007). A precipitação de illita (ilitização) leva a destruição de esmectita e liberação de Si que pode precipitar como SiO₂, (Equação 5.4) (Wersin et al., 2007).



Os resultados obtidos neste trabalho no que diz respeito a neoformação de illita a partir da fase I/S inicial constituem a primeira demonstração experimental da teoria proposta por Creodz (2009) para a formação de illita a partir de processo de ilitização específico em meio ácido. Creodz (2009) propõe um mecanismo de ilitização composto de duas fases:

- dissolução da I/S inicial à pH ácido: quando os prótons presentes no meio promovem a expulsão dos cátions no espaço interfoliar, desestabilização das sequências de empilhamento e exfoliação de cristalitos nas sequências menores (1 à 5 folhas) da fase I/S inicial, e paralelamente ataque sobre fases K-feldspatos e outros aluminossilicatos promovendo liberação de K e Al;
- formação de illita à pH moderado: o potássio que é o cátion menos hidratado provoca o fechamento das folhas e a ilitização.

Neste processo a influência do próton (H⁺) é essencial sobre estabilidade dos espaços interfoliares e para a troca iônica.

A dissolução e/ou precipitação de minerais nos meios geológicos são parâmetros importantes para a segurança dos processos de armazenamento geológico de CO₂. Transformações mineralógicas deste tipo podem afetar a área superficial, a quantidade de sítios de adsorção, etc; podendo provocar modificações

na porosidade e na concentração de espécies dissolvidas, tendo como consequência, impacto sobre as propriedades de confinamento das rochas selo. Estas modificações podem influir na permeabilidade e nos coeficientes de difusão afetando a taxa de fluxo de transporte de espécies dissolvidas (Lichtner et al., 1996; Steefel e Van Capellen, 1998).

O processo de ilitização conduz a destruição da esmectita com formação de illita e Si que pode precipitar como sílica, promovendo redução da capacidade de expansão, característica do mineral esmectita (Wersin et al., 2007), ou seja, reduzindo significativamente o volume de ocupação da fração argilosa com abertura de caminhos preferenciais de circulação. O processo de ilitização pode representar um risco a um processo de CCGS, pois este poderá influir diretamente sobre as propriedades mecânicas do selo. No entanto, a abertura de porosidade devido à ilitização será dependente da quantidade de illita formada e da quantidade de sílica precipitada neste processo, que poderá promover o fechamento da porosidade (Creodoz, 2009).

A precipitação de illita observada na Formação Palermo é um aspecto importante a avaliar, uma vez que é este o nível com potencial para funcionar como selo num possível processo de CCGS na Bacia do Paraná. No entanto, os resultados obtidos através deste estudo não permitem uma avaliação quantitativa deste fenômeno. Para a avaliação das consequências ou o impacto dos fenômenos observados sobre as propriedades de confinamento do selo Palermo é necessária a realização de estudos complementares, de modelagem numérica, que permitem avaliar a evolução dos minerais em escala de tempo geológica (10.000 anos).

6. CONCLUSÕES

A Bacia do Paraná ao longo dos anos tem sido objeto de muitas pesquisas, principalmente devido ao interesse econômico na extração de suas camadas de carvão, localizadas na porção sul. Atualmente esta bacia tem se destacado pela sua elevada capacidade estimada para o armazenamento geológico de CO₂, no entanto, não existiam ainda estudos visando à avaliação da integridade mineralógica das formações desta bacia na presença de CO₂.

O presente trabalho de tese possibilitou obter uma visão geral da reatividade química de formações geológicas potenciais para o armazenamento de CO₂ na Bacia do Paraná, Brasil. Este estudo destaca-se pela avaliação de diferentes níveis sequenciais, permitindo assim uma análise do sistema reservatório-selo.

Neste trabalho, foram avaliadas amostras das Formações Rio Bonito, Palermo e Irati. Estas formações devido as suas características mineralógicas têm potencial para o armazenamento geológico de CO₂, sendo a Formação Rio Bonito um possível reservatório e as Formações Palermo e Irati os prováveis selos em um processo de injeção de CO₂. Inicialmente foi realizado um estudo experimental apenas com amostras da Formação Rio Bonito, trabalho desenvolvido no CEPAC no início desta tese. Neste estudo, as amostras constituídas basicamente por quartzo entre outros minerais como caulinita, calcita e K-feldspato; foram avaliadas em reações que simulavam as condições geológicas de interesse, aumentando-se a temperatura de trabalho (150-200°C) para acelerar a cinética das reações mineralógicas, conhecidamente lenta. A partir destes experimentos observou-se a reatividade de duas fases distintas na presença de CO₂: feldspatos e carbonatos. Verificou-se alteração sobre K-feldspato com precipitação de caulinita e dissolução e re-precipitação de calcita. Contudo, a faixa de temperatura utilizada nestes experimentos, bastante elevada, pode ter promovido modificações mineralógicas

sem a influência do CO₂, ou seja, o ataque sobre K-feldspatos pode ter sido iniciado sem a influência da acidificação do meio promovida pela dissolução de CO₂.

Posteriormente, obtiveram-se amostras sequenciais das Formações Rio Bonito, Palermo e Irati, com as quais se realizou a segunda etapa deste trabalho de tese, desenvolvido durante o estágio de doutorado no LMTE (CEA Cadarache), França. Dentre estas amostras, o reservatório Rio Bonito demonstrou ser constituído de quartzo, feldspato, entre outros minerais como calcita, assim como determinado para as amostras desta formação avaliadas na primeira etapa. Uma das amostras da Formação Rio Bonito (RB2-siltito carbonoso) apresentou importante conteúdo argiloso, assim como a amostra da Formação Palermo, rocha potencial como camada de confinamento do CO₂. A Formação Rio Bonito apresenta ao longo de sua extensão intercalação de níveis areníticos com outros ricos em argila, que constituem camadas isoladas de rocha selo no meio do reservatório, antes mesmo da rocha selo Palermo. Aspecto importante pois estes níveis argilosos podem retardar a migração vertical do CO₂. As demais amostras avaliadas, da Formação Irati, demonstraram fraco conteúdo argiloso diferente do que se esperava, com base em descrição ocular simples realizada nos testemunhos de sondagem e também de acordo com as descrições da literatura, demonstrando a grande heterogeneidade lateral das formações da Bacia do Paraná.

As amostras sequenciais da Bacia do Paraná avaliadas nesta etapa, submetidas a experimentos sob elevada pressão e à pressão atmosférica na presença de CO₂, confirmam, para uma composição mineralógica similar, o mesmo tipo de ataque às fases feldspáticas observado para as amostras avaliadas na primeira etapa. Por outro lado, possível alteração sobre argilominerais foi verificada a partir de análises de DRX para as amostras das Formações Rio Bonito e Palermo. A amostra Palermo submetida à análise complementar de MET demonstrou a precipitação/cristalização do mineral illita a partir da fase interestratificada I/S inicial. A re-precipitação de novas fases na amostra Palermo representa um aspecto importante que deve ser avaliado, pois esta transformação mineral pode causar alterações significativas nas propriedades das rochas. A fase interestratificada I/S possui a propriedade de expansão que é característica do mineral esmectita, assim,

a transformação de I/S em illita representa uma perda nas propriedades de confinamento da rocha devido à perda desta propriedade de expansão.

Com respeito às amostras da Formação Irati, para a amostra IR1 não foi possível verificar importante reatividade, enquanto na amostra IR2 ocorreu re-precipitação dos carbonatos existentes previamente.

A análise das soluções forneceu dados complementares para a interpretação dos fenômenos observados anteriormente; verificou-se como descrito na literatura que é o meio aquoso o grande veículo das alterações do tipo hidrotermal sofridas pelas fases minerais na presença de CO_2 . A reatividade é resultado da combinação da acidificação do meio, devido à dissolução do CO_2 , e à elevação da temperatura, que desestabilizam o equilíbrio, promovendo a dissolução de minerais, como por exemplo, dissolução de K-feldspatos. Os prótons (H^+) presentes no meio são essenciais em determinados fenômenos mineralógicos, como a cristalização de illita.

Analisando as duas etapas deste trabalho de tese é possível identificar que:

- ambos os experimentos demonstraram o ataque majoritário do CO_2 dissolvido sobre os silicatos minerais, fato amplamente conhecido na literatura como o início de um processo de alteração hidrotermal. Através do ataque ácido, ocorre a entrada de prótons nos retículos cristalinos dos filossilicatos argilosos promovendo o deslocamento de outros cátions e a consequente formação de novos minerais como illita nas rochas selo ou caulinita nos reservatórios. Outro aspecto comum é o evidente ataque às fases carbonáticas, ou seja, estes minerais na presença do CO_2 têm tendência a dissolução e re-precipitação, o que pode promover a desestabilização dos cimentos carbonatados das rochas argilosas do selo resultando em importantes consequências sobre a estabilidade mecânica.

- somente nas amostras da segunda etapa verificou-se a alteração e/ou precipitação de fases argilosas específicas (illita). Uma questão importante é: houve precipitação de illita nas amostras da Formação Rio Bonito utilizadas na primeira etapa? Pois observou-se a dissolução sobre K-feldspatos. Este tipo de fenômeno também pode ter ocorrido, no entanto, provavelmente não tenha sido identificado devido à técnica de caracterização utilizada. No caso da primeira etapa utilizou-se basicamente a

técnica de MEV para a caracterização mineralógica, enquanto na segunda etapa foram utilizadas diferentes técnicas complementares (MEV, DRX, MET). Na segunda etapa, somente através da microscopia eletrônica também não teria sido possível a visualização da evolução dos argilominerais. A partir das análises de MET, confirmou-se a presença de illita pura, preliminarmente observada por DRX, demonstrando-se experimentalmente pela primeira vez a formação deste mineral através de processo de dissolução/re-cristalização (ilitização) em meio ácido.

Sendo assim, foi possível identificar dois caminhos reacionais preferenciais para o CO₂ quando em contato com as formações geológicas de interesse: ataque aos silicatos minerais e carbonatos. A precipitação de carbonatos descrita na literatura como um dos potenciais mecanismos de aprisionamento do CO₂ não foi a principal modificação observada, mais provavelmente uma reação paralela. O processo de carbonatação será útil para o aprisionamento de CO₂ se ocorrer precipitação de quantidade maior que aquela existente na rocha inicial, processo que é dependente da quantidade de cálcio disponível no meio. Para este tipo de avaliação é essencial a utilização de modelagem numérica.

A alteração sobre silicatos minerais demonstra ser o mecanismo principal de alteração mineralógica na presença do CO₂, pois é através desta interação que ocorrem as modificações estruturais que conduzem a formação de novos minerais, como evidenciado neste estudo, seja através da precipitação de caulinita verificada na primeira etapa ou através da re-precipitação de illita na segunda etapa.

Neste contexto uma questão importante é a consequência destas precipitações observadas. Dissolução mineral e/ou cristalização nos meios geológicos são parâmetros importantes, pois influem na segurança dos processos de armazenamento geológico de CO₂. Estas modificações podem influenciar no preenchimento da porosidade do reservatório, parâmetro importante para a capacidade do reservatório, enquanto tal alteração na rocha selo pode induzir à fragilidade e decréscimo da capacidade global de vedação.

A formação de illita no selo Palermo representa um risco para o processo de armazenamento de CO₂, pois a formação deste mineral representa a perda ou diminuição da capacidade de confinamento do selo, no entanto, a partir dos dados obtidos neste trabalho não é possível avaliar quantitativamente o impacto desta precipitação.

Os resultados obtidos nesta tese demonstraram a reatividade das amostras da Bacia do Paraná, fornecendo uma avaliação preliminar da reatividade destas formações na presença de CO₂. Contudo, é difícil avaliar a influência que os fenômenos observados em escala laboratorial apresentarão na escala da bacia sem a utilização de outras ferramentas como a modelagem numérica, que possibilitaria assim extrapolar os resultados avaliando-os em escala de tempo geológica (1.000, 10.000 anos). Sendo assim, a contribuição do presente trabalho consiste na determinação dos caminhos reacionais preferenciais do CO₂ através das formações geológicas avaliadas, um primeiro passo na análise da Bacia do Paraná como local potencial para o CCGS no Brasil.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Extrapolação dos dados obtidos neste trabalho por meio de ferramentas de modelagem numérica com o intuito de estimar a evolução dos minerais nas condições avaliadas em escala de tempo representativa (1000, 10.000 anos). Avaliando assim, o impacto dos fenômenos observados em escala laboratorial na escala da bacia e suas consequências aos meios geológicos em questão;
- Realização de estudos experimentais e de modelagem numérica com outras Formações geológicas (Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro) com potencial de confinamento em processos de CCGS na Bacia do Paraná;
- Estudos experimentais com determinação do pH *in situ*, possibilitando maior compreensão dos processos que ocorrem no meio aquoso durante os experimentos;
- Estudo da evolução mineralógica de rochas em um sistema rocha/ cimento, avaliando as consequências da dissolução e re-precipitação de minerais na interface poço/rocha.
- Elaboração de um modelo global de reatividade para a bacia do Paraná, possibilitando a identificação das consequências do armazenamento geológico à integridade desta bacia.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ANDRÉ, L.; Audigane, P.; Azaroual, M.; Menjoz, A. Numerical modeling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO₂–liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France), **Energy Conversion and Management**, v. 48, p. 1782-1797, 2007.

AYCAGUER, A. Ch.; Lev-On, M.; Winer, A. M. Reducing Carbon Dioxide Emissions with Enhanced Oil Recovery Projects: A Life Cycle Assessment Approach. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 303-308, 2001.

BACHU, S.; Gunter, W. D.; Perkins, E. H. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral Trapping. **Energy Conversion and Management**, v. 35, p. 269-279, 1995.

BACHU, S.; Brulotte, M.; Brobe, M.; Stewart, S. Suitability of the Alberta subsurface for carbon-dioxide Sequestration. Canadá: Alberta Research Council, 2000. 86 p (Geological Media Earth Sciences Report).

BACHU, S. Identification of Best Sites and Means for CO₂ Sequestration in the Alberta Basin, Canada. In: **American Association of Petroleum Geologists Annual Meeting Expanded Abstracts**-American Association of Petroleum Geologists, 2001. 9 p.

BACHU S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. **Energy Conversion Management**; v. 43, p. 87-102, 2002.

BACHU, S.; Adams, J. J. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3151-3175, 2003.

BACHU, S.; Bonijoly, D.; Bradshaw, J.; Burruss, R.; Holloway, S.; Christensen, N. P.; Mathiassen, O. M. CO₂ Storage Capacity Estimation: Methodology and Gaps. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, p.430-443, 2007.

BACHU, S.; Bennion, D.B. Experimental assessment of brine and/or leakage through well cements at reservoir conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v.3. p. 494-501, 2009.

BARLET-GOUÉDARD, V.; Rimmelé, G.; Goffé, B.; Porcherie, O. Well technologies for CO₂ geological storage: CO₂ – resistant cement. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 62, p. 325-334, 2007

BENSON, S. M. "Overview of geologic storage of CO₂" carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations – results from the CO₂ capture project. **Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification**, Elsevier Publishing, v.2, p. 665-672, 2005.

BILDSTEIN, O.; Jullien M.; Credoz, A.; Garnier, J. Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis and long term safety assessment. **Energy Procedia**, v. 1, p.3237-3244, 2009.

BILDSTEIN, O.; Kervévan, C. ; Lagneau, V.; Delaplace, P.; Credoz, A.; Audigane, P.; Perfetti, E.; Jacquemet, N.; Jullien, M. Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. **Oil and Gas Science Technology-Rev IFP**, v. 65, n. 3, p. 485-502, 2010.

BJORKUM, P. A.; Mjos, R.; Walderhaug, O. and Hurst, A. The role of the late Cimmerian unconformity for the distribution of kaolinite in the Gullfaks Field, northern North Sea. **Sedimentology**, v. 37, p. 395-406, 1990.

BOISSON, J.Y.; Bertrand, L.; Heitz, J.F.; Moreau-Le Golvan, Y. In situ and laboratory investigations of fluid through an argillaceous formation at different scales of space and time, Tournemire tunnel, southern France. **Hydrogeology Journal**, v. 9, p.108-123, 2001.

BRGM - BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES. Ministère délégué à l'enseignement supérieur et à la recherche et du ministère de l'environnement, du développement et de l'aménagement durables. France, 2005. 46 p.

BROSSE, E.; Bildstein, O.; Swennen, R. Gas-water-rock interactions induced by reservoir exploitation, CO₂ sequestration, and other geological storage. **Oil and Gas Science and Technology-Rev-IFP**, v. 60, n° 1, p. 9-18, 2005a.

BROSSE, E; Magnier C.; Vincent, B. Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO₂-enriched solutions in core samples: the role of reactive surface area. **Oil and Gas Science and Technology-Rev. IFP**, v. 60, n°2, p. 287-305, 2005b.

BUSCH, A.; Alles, S.; Gensterbluma, Y.; Prinz, D.; Dewhurst, D. N.; Raven, M. D.; Stanjek, H.; Krooss, B. M. Carbon dioxide storage potential of shales. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, p. 297-308, 2008.

CANNEL, M.; Filas, J.; Harries, J.; Jenkins, G.; Parry, M.; Rutter, P.; Sonneland, L.; Walker, J. **Schlumberger Oilfield Review Magazine - Global Warming and the E&P Industry**. USA. v. 13, n. 3, pg. 44-59, 2001.

CARBMAP (2010) Projeto Carbmap: Mapa brasileiro de captura, transporte e armazenamento geológico de CO₂. Sistema de informação geográfica desenvolvido pelo Centro de Excelência em Pesquisa sobre Armazenamento de Carbono (CEPAC- PUCRS), Porto Alegre, 2010.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; Wolde, G.; Pawar, R.; Lichtner, P.C.; Wehner, S.C.; Raines, M. A.; Guthrie, G. D. Jr. Analysis and performance of oil well cement with 30 years of CO₂ exposure from the SACROC Unit, West Texas, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. p. 75-85, 2007.

CAREY, J. W.; Svec, R.; Grigg, R.; Zhang, J.; Crow, W. Experimental investigation of wellbore integrity and CO₂-brine flow along the casing-cement microannulus. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. v. 4. PP 272- 282. 2010.

CARTER, L. S.; Kelley, S.A.; Blackwell, D.D.; Naeser, N.D. Heat flow and thermal history of the Anadarko basin. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 82, p. 291-316, 1998.

CHADWICK, R.A.; Zweigel, P.; Gregersen, U.; Kirby, G. A.; Holloway, S.; Johannessen, P. N. Geological characteristics of CO₂ storage sites: lessons from Sleipner, Northern North Sea. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**: 2002, London. Proceedings...London: Elsevier, 2002.

CO₂ SINK Project. Disponível em: <http://www.co2sink.org/>. Acesso em 15 de janeiro de 2010.

COSTA, I. V. L. Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO₂ no Setor Petróleo no Brasil. Rio de Janeiro. 2009.108p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio De Janeiro, Brasil.

CREDOZ, A. Reactivité des couvertures argileuses em presence de CO₂ en conditions de stockage géologique profond: approche intégrée experimentation/ modelisation. Cadarache. 2009. 246p. Tese (Doctorat de l'Université de Toulouse. Géochimie-Energie-Environnement. Université Toulouse III.

CREDOZ, A.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Raynal, J.; Pétronin, J-C.; Lillo, M.; Pozo, C.; Geniaut, G. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. **Energy Procedia**, 1, p. 3445-3452, 2009.

CROW, W.; Carey, W.J.; Gasda, S.; Williams, D.B.; Celia, M. Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer. **International Journal of Greenhouse gas Control**. v. 4. PP. 186-197. 2010.

CUADROS, J.; Linares, J. Experimental kinetic study of the smecite-to-illite transformation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 3, p. 439-453, 1996.

DALLA VECCHIA, F. Avaliação da Degradação por CO₂ Supercrítico da Pasta de Cimento Empregada em Poços de petróleo. Porto Alegre. 2009. 101p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais-PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DICKSON, W.R., Interpreting detrital modes of greywackes and arkoses. **Journal of Sedimentary Petrology**. v. 40, n. 2, p. 695-707, 1970.

DILMORE, R.; Lu, P.; Allen, D.; Soong, Y.; Hedges, S.; Fu, J. K.; Dobbs, C.L.; Degalbo, A.; Zhu, C. Sequestration of CO₂ in mixtures of bauxite residue and saline waste water. **Energy and Fuels**, v. 22, n° 1, p. 343-353, 2007.

DOUGHTY, C.; Pruess, K.. Modeling supercritical carbon dioxide injection in heterogeneous porous media. **Vadose Zone Journal**, v. 3, p. 837-847, 2004.

DRUCKENMILLER, M. L.; Maroto-Valer, M. M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1599-1614, 2005.

DSD-Department of State Development Government of Western Australia. Disponível em: <http://www.dsd.wa.gov.au/7599.aspx>. Acesso em 11 de janeiro de 2010.

DUGUID, A. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. **Energy Procedia**. v.1. pp. 3181-3188. 2009.

EGERMANN, P.; Bazin, B. G.; Vizika, O. Investigation of reaction–transport phenomena during CO₂ injection. In: **14th SPE Middle East Oil Show: 2005**, Bahrain. Proceedings... Bahrain, 2005.

EHRENBERG, S. N.; Nadeau, P. H. Sandstone VS. Carbonate petroleum reservoirs: a global perspective on porosity-depth and porosity-permeability relationships. **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 89, p. 435-445, 2005.

ENGENKAMP, H.G.M.; Coleman, M.L.; Comparison of chlorine and bromine isotope fractionation in diffusion: Geochemical consequences. In: **Proc. 7th Ann. V.M. Goldschmidt Conf: 1997**, Tucson. Proceedings...Tucson, 1997, p. 64.

FISCHER, S.; Liebscher, A.; Wandrey, M. CO₂-brine-rock interaction-First results of long-term exposure experiments at in situ P-T conditions of the Ketzin CO₂ reservoir. **Chemie der Erde**. v.70, S3, p. 155-164, 2010.

FORSTER, P.; Ramaswamy, V.; Artaxo, P.; Berntsen, T.; Betts, R.; Fahey, D.W.; Haywood, J.; Lean, J.; Lowe D.C.; Myhre, G.; Nganga, J.; Prinn, R.; Raga, G.; Schulz, M.; Van Dorland, R. Changes in atmospheric constituents and in radioactive forcing. In: **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: 2007** [Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.;

Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M; Miller, H.L (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

FU, Q.; Lu, P.; Konishi, H.; Dilmore, R.; Xu, H.; Seyfried Jr, W.E.; Zhu, C. Coupled alkali-feldspar dissolution and secondary mineral precipitation in batch systems: 1. New experiments at 200°C and 300 bars. **Chemical Geology**. v. 258, p. 125-135, 2009.

GALE, J. Geological Storage of CO₂: What's Known, Where are the Gaps and What More Needs to be Done. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**: 2002, London. Proceedings... London: Elsevier, 2002.

GASDA, S. E; Bachu, S; Celia, M. A. Spatial Characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. **Environmental Geology**. v. 46, p. 707-720, 2005.

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

GAUS, I. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 73-89, 2010.

GAZZI, P., Le arenarie del flysch sopra Cretaceo dell Appenino modenese, correlazioni con il flysch de Monghidoro. **Mineral et Petrologica Acta**. v. 12, p. 69-97, 1966.

GENTZIS, T. Subsurface Sequestration of Carbon Dioxide - an Overview from an Alberta (Canada) Perspective. **International Journal of Coal Geology**, v. 43, p. 287-305, 2000.

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

HANGX, S.J.T.; Spiers, C.J. Reaction of plagioclase feldspars with CO₂ under hydrothermal conditions. **Chemical Geology**. v. 265, p. 88-98, 2009.

HANSEN, J. E. A slippery slope: How much Global Warming constitutes “Dangerous Anthropogenic Interference”? **Climatic Change**, v. 68, p. 269-279, 2005.

HITCHON, B.; Gunter, W. D.; Gentzis T.; Bailey R. T. Sedimentary basins and greenhouse gases: a serendipitous association. **Energy Conversion and Management**, v. 40, n. 8, p. 825-843, 1999.

HOEGH-GULDBERG, O.; Bruno, J. F. The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems. **Science**, v. 328, p. 1523-1528, 2010.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. **Energy Conversion and Management**, 38 (Suppl): p.193-198, 1997.

HOLZ, M.; Küchle, J.; Philipp, R. P.; Bischoff, A. P.; Arima, N. Hierarchy of tectonic control on stratigraphic signatures: Base-level changes during the Early Permian in the Paraná Basin, southern most Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 22, p.185-204, 2006.

HUTCHEON, I.; Durocher, K.; Shevalier, M.; Mayer, B.; Bloch, J.; Perkins, E. Mineralogy and CO₂ Storage at the Weyburn IEA CO₂-EOR Site. In: **Canadian Society of Petroleum Geologists Convention**: 2008, Alberta. Proceedings... Alberta, 2008, p. 110-114.

IEA-International Energy Agency. Greenhouse Gas R&D Programme. Geologic storage of carbon dioxide: staying safely underground. United Kingdom, 2008. 34 p.

INOUE, A., 1995. Formation of clay minerals in hydrothermal environments. In: **Origin and Mineralogy of Clays**, Velde, B. (ed.) Springer, p. 268-329.

IPCC, 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Metz, B.; Davidson, O.; de Coninck, H.; Loos, M.; and Meyer, L. (eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442p.

IPCC, 2007-Mudança do Clima 2007 a Base das Ciências Físicas: Sumário para os Formuladores de Políticas - Contribuição do Grupo de Trabalho I para o Quarto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima. Suíça, 2007. 25 p.

JOLLEY, A. Advanced technologies applicable to fossil fuels: cross-cutting technologies and carbon capture/storage. climate change working paper n°. 8, **Climate Change Project Working Paper Series**, 2006.

JULLIEN, M.; Raynal, J.; Kohler, E.; Bildstein, O. Physicochemical reactivity in clay-rich materials: tools for safety assessment. **Oil and Gas Science and Technology-Rev-IFP**, v.60, p. 107-120, 2005.

JULLIEN, M.; Bildstein, O. Seal integrity in CO₂ storage projects Performance and safety assessment. In: **International Seminar on Perspectives for Near Term CCS Deployment and Capacity Building for Emerging Economies**: 2007, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre, 2007.

KASZUBA, J. P.; Janecky, D. R.; Snow, M. G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. **Applied Geochemistry**, v. 18, p. 1065-1080, 2003.

KASZUBA, J. P.; Janecky, D. R.; Snow, M. G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. **Chemical Geology**, v. 217, n°. 3-4, p. 277-293, 2005.

KEMP, S. J. , Bouch, J.; Murphy, H. A. Mineralogical characterization of the Nordland Shale, UK Quadrant 16, northern North Sea. **British Geological Survey Commissioned Report**, 2001.

KETZER, J. M.; Holz, M.; Morad, S.; Al-Aasm I.S. Sequence stratigraphic distribution of diagenetic alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (Early Permian), southern Brazil. **Sedimentology**, v. 50, p. 855–877, 2003.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO₂. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba, 2006, Ecoplan.

KETZER, J.M.; Caporale, G.; Rocha, L. H.; Rockett, G. Carbmap Brazil: CO₂ Sources and Geological Sinks for Carbon Dioxide Storage. In: **I Seminário Internacional sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas: 2007a**, Natal. Anais... Natal, 2007a.

KETZER, J.M.; Caporale, G.; Rocha, L. H.; Rockett, G. Carbmap Brazil: CO₂ Sources and Geological Sinks for Carbon Dioxide Storage. In: **Carbon Sequestration Leadership Forum: 2007b**, Paris. Proceedings... Paris: 2007b.

KETZER, J.M.; Iglesias, R.; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Lima, V. de. Water-rock-CO₂ Interactions in Saline Aquifers aimed for Carbon Dioxide Storage: Experimental and Numerical Modeling Studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 24, p. 760-767, 2009.

KLUSMAN, R.W. Evaluation of leakage potential from a carbon dioxide EOR/sequestration project. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1921-1940, 2003.

KOJIMA, T.; Nagamine, A.; Ueno, N.; Uemiya, S., Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering, **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. S461-S466, 1997.

KOHLER, S.; Dufaud, F.; Oelkers, E. H. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1,4 to 12,4 and temperatures from 5 to 50°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 19, p. 3583-3594, 2003.

KOSCHEL, D.; Coxam, J-Y.; Rodier, L.; Majer, V. Enthalpy and solubility data of CO₂ in water and NaCl_(aq) at conditions of interest for geological sequestration. **Fluid Phase Equilibria**, v. 247, n° 1-2, p. 107-120, 2006.

KREBS, A. **Contribuição ao conhecimento dos recursos hídricos subterrâneos da bacia hidrográfica do rio Araranguá**. Florianópolis, 2004. 2 v. 375 p. (Tese de Doutorado). Departamento de Geociências, UFSC, Brasil.

KREBS, Antonio; Jornada Sílvia; Gomes, Cleber; Baldoni, José. Caracterização hidroquímica das águas do aquífero Rio Bonito na região carbonífera de Santa Catarina. In: **Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos: 2005**, João Pessoa. Anais... João Pessoa, 2005, v. 16.

KUMAR, A.; Ozah, R.; Noh, M.; Pope, G. A.; Bryant, S.; Sepehrnoori, K. Reservoir simulation of CO₂ storage in deep saline aquifers. **Society of Petroleum Engineers**, v. 10, n° 3, p.336-348, 2005.

KUTCHKO, B. G.; Strazisar, B. R.; Lowry, G. A.; Thaulow, N. Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions. **Environmental Science and Technology**. v. 41, p. 4787-4792, 2007.

LAGNEAU, V.; Pipart, A.; Catalette, H. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. **Oil and Gas Science and Technology-Rev IFP**, v. 60, n° 2, p. 231-47, 2005.

LANSON, B.; Velde, B. Decomposition of X-ray diffraction patterns: A convenient way to describe complex diagenetic evolution. **Clays and Clay Minerals**. v. 40, p. 629-643, 1992.

LANSON, B.; Velde, B.; Meunier, A. Late-stage diagenesis of illitic clay minerals as seen by decomposition of X-ray diffraction patterns: contrasted behaviors of sedimentary basins with different burial histories. **Clays and clays Minerals**, v. 46, p. 69-78, 1998.

LAW, D.H.S.; Bachu S. Hydrogeological and numerical analysis of CO₂ disposal in deep aquifers in the Alberta sedimentary Basin. **Energy Conversion and Management**, v. 37, p.1167-1174, 1996.

LÁZARO, B.B, 2007. Illitization processes: Series of dioctahedral clays and mechanisms of formation. In: **Diagenesis and low temperature metamorphism theory, methods and regional aspects**. Nieto, F. and Jiménez-Millán, J. (eds), Seminários SEM (Sociedade Espanhola de Mineralogia), v.3, p.31-39.

LE TREUT, H.; Somerville, R.; Cubasch, U.; Ding, Y.; Mauritzen, C.; Mokssit, A.; Peterson, T.; Prather, M. Historical Overview of Climate Change. In: **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M. and Miller, H.L. (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.

LINDEBERG, E.; Bergmo, P. The long term fate of CO₂ injected into an aquifer. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology: 2002, Kyoto. Proceedings...** Kyoto, 2002.

LICHTNER, P. C.; Steefel, C. I.; Oelkers, E. H. (eds.) Reactive transport in porous media. **Reviews in Mineralogy**, 34, 1996.

LIU, L.; Suto, Y.; Bignall, G.; Yamasaki, N.; Hashida, T. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot systems, **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 1399-1410, 2003.

LIU, Q.; Maroto-Valer, M.M. Investigation of the pH effect of a typical host rock and tampão solution on CO₂ sequestration in synthetic brines, **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 1321-1329, 2010.

LOIZO, M.; Bressers, P.; Benedictus, T.; Guen, Y.L.; Poupard, O. Assessing CO₂ interaction with cement and steel over a two-year injection period: current state and future risks for the MovECBM project in Poland. **Energy Procedia**. v.1. p. 3579-3586, 2009.

LOMBARDI, S.; Annunziatellis, A.; Beaubien, S.E.; Ciotoli, G. Near-surface gas geochemistry techniques to assess and monitor CO₂ geological sequestration sites. In: **Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide NATO Science Series**, Lombardi, S., Altunina, L.K., Beaubien, S.E. (Eds.). Berlin, 2006, v. 65, p. 141–156.

MACHADO, C. X.; Ketzer, J. M.; Maraschin, A. J.; Rockett, G. C.; Sbrissa, G. F.; Caporale, G. ;Rocha, L. H. S.; Macalos, C. L.; Centeno, Caroline; Cruz, A. de O. Construção de um SIG para associação de fontes estacionárias e reservatórios geológicos de CO₂ no Brasil. In: **Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, 2009, p.167-279.

MARCOVITCH, J. Mudanças Climáticas e Multilateralismo. Revista USP, São Paulo, n. 72, p. 16-27, 2007.

MEUNIER, A. e Velde, B. Solid solutions in illite/ smectite mixed layer minerals and illite. **American Mineralogist**. v. 74, p. 1106-1112, 1989.

MEUNIER, A.; Lanson, B.; Beaufort, D. Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis, **Clay Minerals**, v. 35, p. 573-586, 2000.

MILANI, E. J. et al. 1993. Carta estratigráfica da bacia do Paraná. Disponível em:

<http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round8/geral/cartas/ce_parana.PDF>. Acesso em 18 dezembro 2009.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. Porto Alegre. 1997. 2 v. Tese (Doutorado em Geociências). Pós Graduação em Geo-ciências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

MILANI, E. J.; Faccini, U.F.; Scherer C. M.; Araújo L. M.; Cupertino, J.A. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná basin (Ordovician to Cretaceous)-southern Brazil. **Bol. IG USP**, Serie Científica n. 29, 1998.

MILANI, E.J.; Zalán, P.V. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. **Episodes**, 22, p. 199-205, 1999.

NETL-NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan, 2006, 40 p.

NOAA, 2010a. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Acesso em 17 de outubro de 2010.

NOAA, 2010b. Global climate dashboard. Disponível em: <http://www.climate.gov/#climateWatch>. Acesso em 17 de outubro de 2010.

PACALA, S.; Socolow, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies. **Science**, v. 305, p. 968-971, 2004.

PARRY, W. T.; Foster, C.B.; Evans, J. P.; Bowen, B. B.; Chan, M.A. Geochemistry of CO₂ sequestration in the Jurassic Navajo Sandstone, Colorado Plateau, Utah. **Environment Geoscience**, v. 14, n.2, p. 91-109, 2007.

PATRIARCHE, D.; Ledoux, E.; Michelot, J-L.; Simon-Coincon, R.; Savoye, S. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 2. Fluid flow and mass transport modeling. **Water Resources Research**, v.40, 2004.

PEARCE, J.M. What can we learn from natural analogues? An overview of how analogues can benefit the geological storage of CO₂. In: **Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide. NATO Science Series**, Lombardi, S., Altunina, L.K., Beaubien, S.E. (Eds.). Berlin, 2006, v. 65, p. 129-138.

PIRAJNO, F. Water and hydrothermal fluids on Earth. In: **Hydrothermal processes and mineral systems**. Australia: Springer, 2009. p. 1-71.

PIZZINO, L.; Galli, G.; Mancini, C.; Quattrocchi, F.; Scarlato, P. Natural gas hazard (CO₂, ²²²Rn) within a quiescent volcanic region and its relations with tectonics: the case of the Ciampino-Marino area. **Natural Hazards**, v. 27, 257-287, 2002.

PORTIER, S.; Rochelle, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 °C and from 1 to 300 bar. Application to the Utsira Formation at Sleipner. **Chemical Geology**, v. 217, p.187-199, 2005.

PROCHNOW, E. A.; Remus, M.V.D.; Ketzer, J.M; Gouvea, J.C.R.; de Souza, R. S.; De Ros, L.F. Organic-inorganic interactions in oilfield sandstones: examples from turbidite reservoirs in the Campos basin, offshore eastern Brasil. **J. Petrol. Geol.**, v. 29, p. 361-379, 2006.

ROCHA, P. Experiências de Injeção de CO₂ em Reservatórios de Petróleo do Recôncavo Baiano: Histórico e Perspectivas. In: I **Seminário Brasileiro sobre Sequestro de Carbono e Mudanças Climáticas**: 2007, Natal. Anais...Natal: 2007.

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

ROCHELLE, C. A.; Czernichowski-Lauriol, I.; Milodowski, A. E. The impact of chemical reactions in CO₂ storage in geologic formations: a brief review. In: **Geological Storage of Carbon Dioxide**, London: Geological Society, p. 87-106. Special Publications, 2004.

ROSA, R. N. Os combustíveis fósseis: o problema do Peak Oil. *Gazeta de Física*, p. 16-21, 2006. Disponível em: <nautilus.fis.uc.pt/gazeta/revistas/29_1-2/vol29_1_2_Art03.pdf> Acesso em: 12/05/2008.

SANTOS E. L.; Silva, L. C.; Orlandi Filho, V.; Coutinho, M. G. N.; Roisenberg, A.; Ramalho, R.; Hartmann, L.A. Os Escudos Sul Rio-Grandense e Catarinense e a Bacia do Paraná. In: **Geologia do Brasil**. DNPM (Departamento nacional de produção Mineral). Brasília -1984, p. 331-355.

SCHRAUFNAGEL, R.A. Coalbed Methane Production. In Law, B.E. and Rice, D.D., eds., *Hydrocarbons From Coal. Studies in Geology*, v. 38, p. 341-359, 1993.

SCHÜTZ, M. K. Estudo da interação CO₂-rocha-fluído no processo de carbonatação de aquíferos salinos. Porto Alegre. 2010. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais-PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

SIMANDL, G. J.; Voormeij, D. A. Geological, ocean and mineral CO₂ sequestration options: A technical review. **Geoscience Canada**, p. 265-277, 2004.

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

SRODON, J.; Elsass, F.; McHardy, W.J.; Morgan, D.J. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. **Clay Minerals**. v. 27, 137-158, 1992.

STATOIL, 2010. Snohvit. Disponível em:

<http://www.statoil.com/en/technologyinnovation/newenergy/co2management/pages/snohvit.aspx>. Acesso em 11 de janeiro de 2010.

STEEFEL, C. I.; Van Capellen, P. (eds.) Reactive transport modelling of natural systems. *J. Hydrology*, 209, 1998.

TORP, T. A.; Gale, J. Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: the Sleipner and SACS projects. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technology**: 2002, Kyoto. Proceedings... Kyoto, 2002.

VAN DER MEER, L.G.H. The Conditions Limiting CO₂ Storage in Aquifers. **Energy Conversion and Management**, v. 34, p. 959-966, 1993.

VAN DER MEER, L.G.H. CO₂ Storage in the Subsurface. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**: 2002, London. Proceedings... London: Elsevier, 2002.

VOLTATTORNI, N.; Sciarra, A; Caramanna, G.; Cinti, D.; Pizzino, L; Quattrocchi, F. Gas geochemistry of natural analogues for the studies of geological CO₂ sequestration. **Applied Geochemistry**, 24, 1339-1346, 2009.

WERSIN, P.; Johnson, L.H.; Mckinley, I.G. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100°C: a critical review. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 32, p.780-788, 2007.

WHITTAKER, S. G.; Rostron, B. Geological Storage of CO₂ in a Carbonate Reservoir within the Williston Basin, Canada: An Update. In: **6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies**: 2002, London. Proceedings... London: Elsevier, 2002.

XU, T.; Apps, J. A.; Pruess, K. Numerical simulation of CO₂ disposal by mineral trapping in deep aquifers. **Applied Geochemistry**, v.19, p. 917-936, 2004.

XU, T.; Apps, J.; Pruess, K. Mineral sequestration of a sandstone-shale system, **Chemical Geology**, v. 217, n. 3-4, p. 295-318, 2005.

ZERAI, B.; Saylor, B.Z.; Matisoffl, G. Computer simulation of CO₂ trapped through mineral precipitation in the Rose Run Sandstone, Ohio. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 223-240, 2006.

ZOBACK, M. 2007. **Reservoir Geomechanics**. Cambridge University Press, Cambridge.

LISTA DE PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

ARTIGOS

- KETZER, J. M.; Iglesias, R.; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Lima, V. de. Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. **Applied Geochemistry**, v.24, p.760-767, 2009.
- LIMA, V. de ; Einloft, S.; Ketzer, J.M.; Jullien, M.; Bildstein, O.; Petronin, J-C. CO₂ Geological Storage in Saline Aquifers: Paraná Basin Caprock and Reservoir Chemical Reactivity. **Energy Procedia** (Artigo aceito).

CONGRESSOS

- IGLESIAS, R.; Ketzer, J. M.; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Lima, V. de; Silva, D. Experimental and modeling studies of CO₂-water-rock interactions in the Rio Bonito saline aquifer, Paraná Basin, Brazil. 2008. Poster. In: **Goldschmidt Conference**. Vancouver. 2008.
- IGLESIAS, R.; Lima, V.de; Silva, D.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Einloft, S.; Ketzer, J. M. Experimental and modeling studies on mineral carbonation in the Rio Bonito aquifer, Paraná Basin, Brazil. 2008. Poster. In: **2nd International Conference on Accelerate Carbonation for Environmental and Materials Engineering**. Roma. 2008.
- LIMA, V. de; Einloft, S.; Ketzer, J. M.; Iglesias, R.; Silva, D. Geochemical Integrity of Rio Bonito Formation for CO₂ Storage Reservoir- A Numerical Modeling and an

Experimental Analysis. 2008. Oral presentation. In: **2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage**. Salvador. 2008.

- CREDOZ, A.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Raynal, J.; Petronin, J-C.; Lillo, M.; Pozo, C.; Geniaut, G.; Trotignon L.; Pokrovsky, O.; Lima, V. de; Einloft, S.; Ketzer, J.M.; 2008. Experimental study on clayey caprock in CO₂ geological storage conditions: Insight from Colorado, Paris Basin and Paraná case studies. Oral presentation. In: **2nd Petrobras International Seminar on CO₂ Capture and Geological Storage**. Salvador. 2008.

- PIRES, T. C.; Lopes, N.; Schütz, M. K.; Lima, V. de; Dullius, J.; Ligabue, R.; Einloft, S.; Ketzer, J. M. Estudo da Influência do pH em reações de carbonatação visando uma maior eficiência no armazenamento geológico de CO₂. 2008. Poster. In: **XVI Encontro de Química da Região Sul**, 2008.

- LIMA, V. de; Einloft, S.; Ketzer, J. M. Estudo Experimental de Interações Geoquímicas em Selos e Reservatórios Alvo para Armazenamento Geológico de CO₂. 2008. Poster. In: **III Mostra de Pesquisa da Pós-Graduação da PUCRS**. Porto Alegre. 2008.

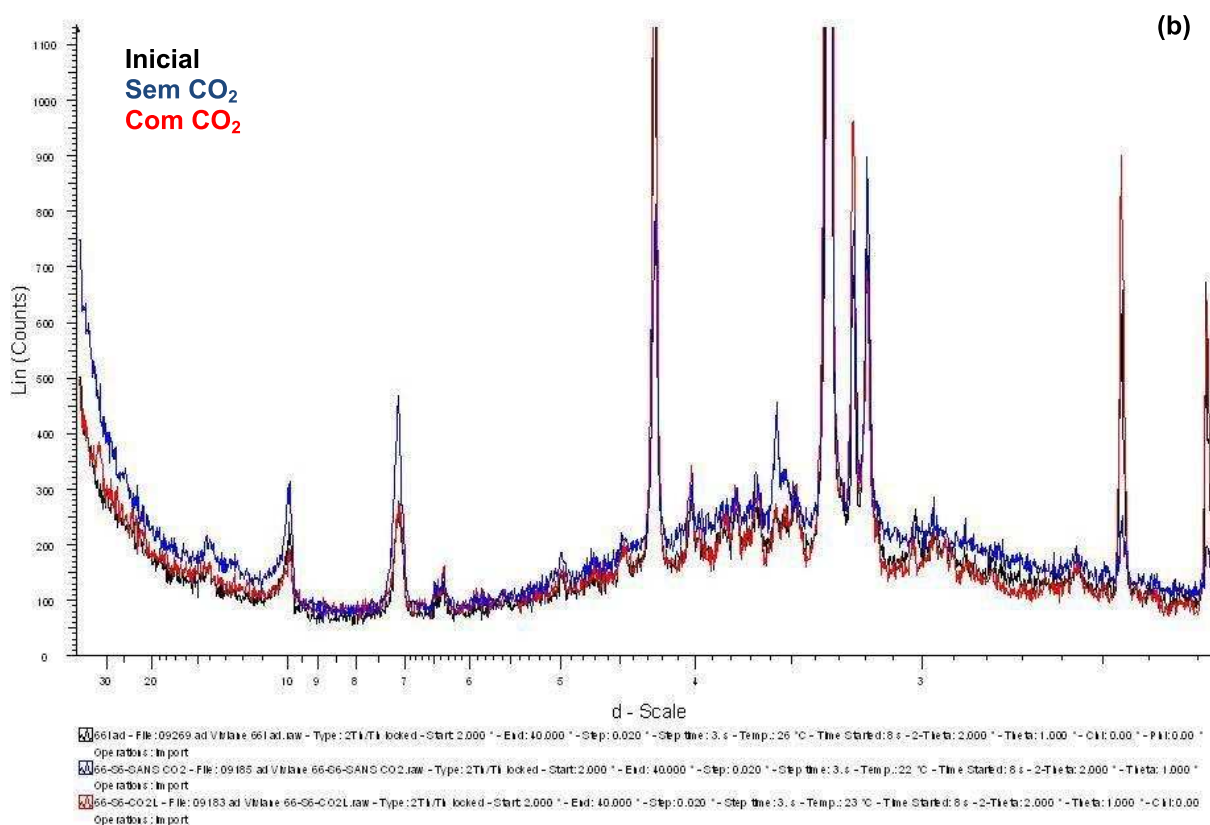
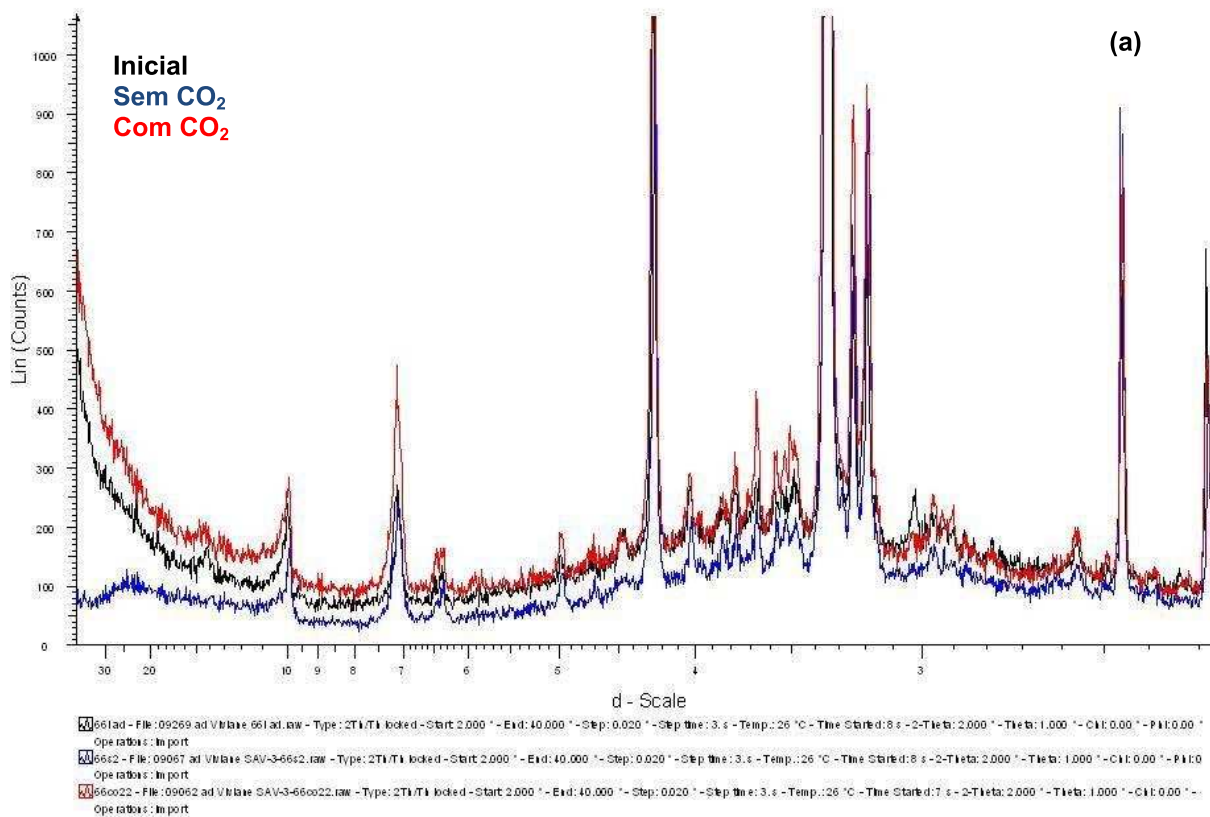
- LIMA, V. de; Schütz, M. K.; Einloft, S.; Ketzer, J. M.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Pires, T. C.; Lopes, N. Estudo Experimental do Armazenamento Geológico de CO₂ em Aquíferos Salinos. 2008. In: **44^o Congresso Brasileiro de Geologia**. Curitiba. 2008.

- LIMA, V. de; Jullien, M.; Bildstein, O.; Credoza, A.; Petronin, J-C.; Einloft, S.; Ketzer, J.M.; Sbrissa, G.; Cunha, P. 2009. Geochemical reactivity of caprock in the Paraná Basin (Southern Brazil) in the presence of CO₂. Poster. In: **XIV International Clay Conference**. Castellana G. 2009.

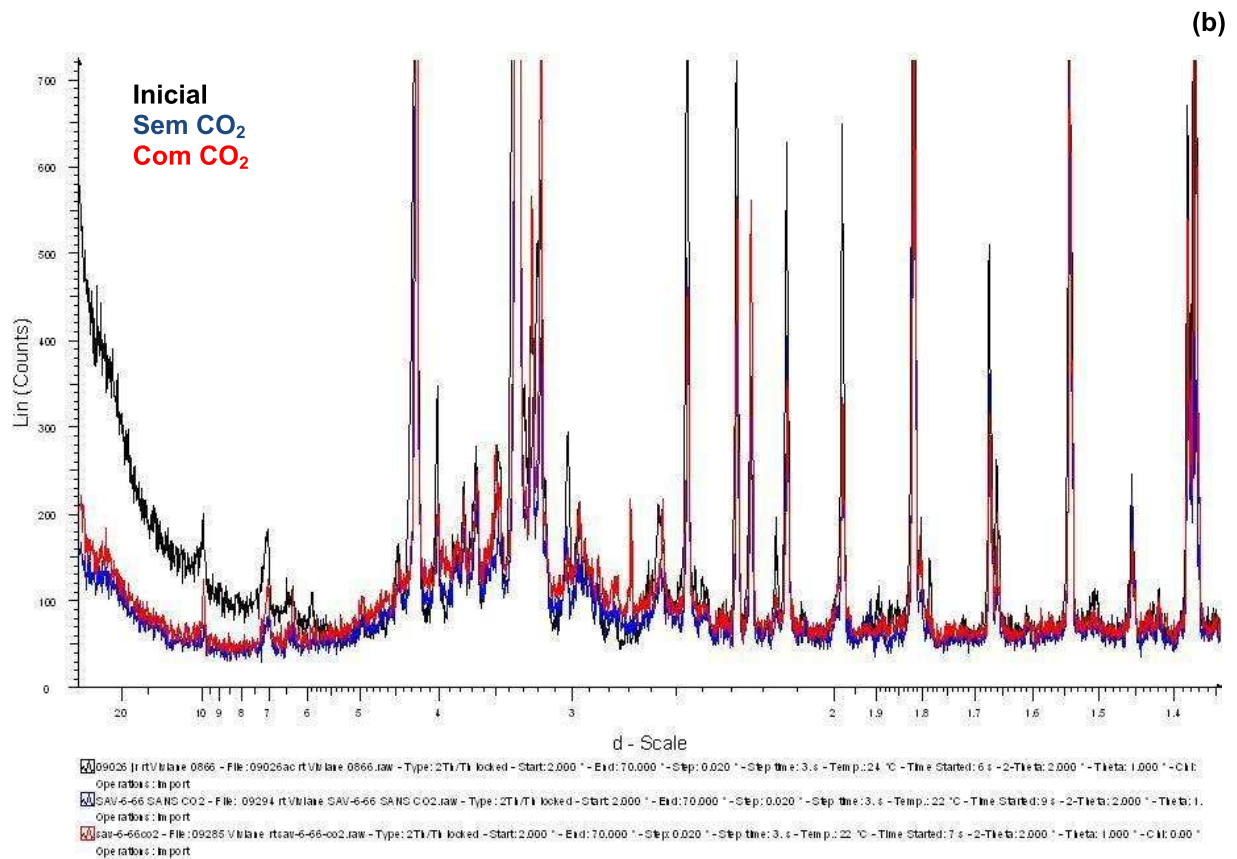
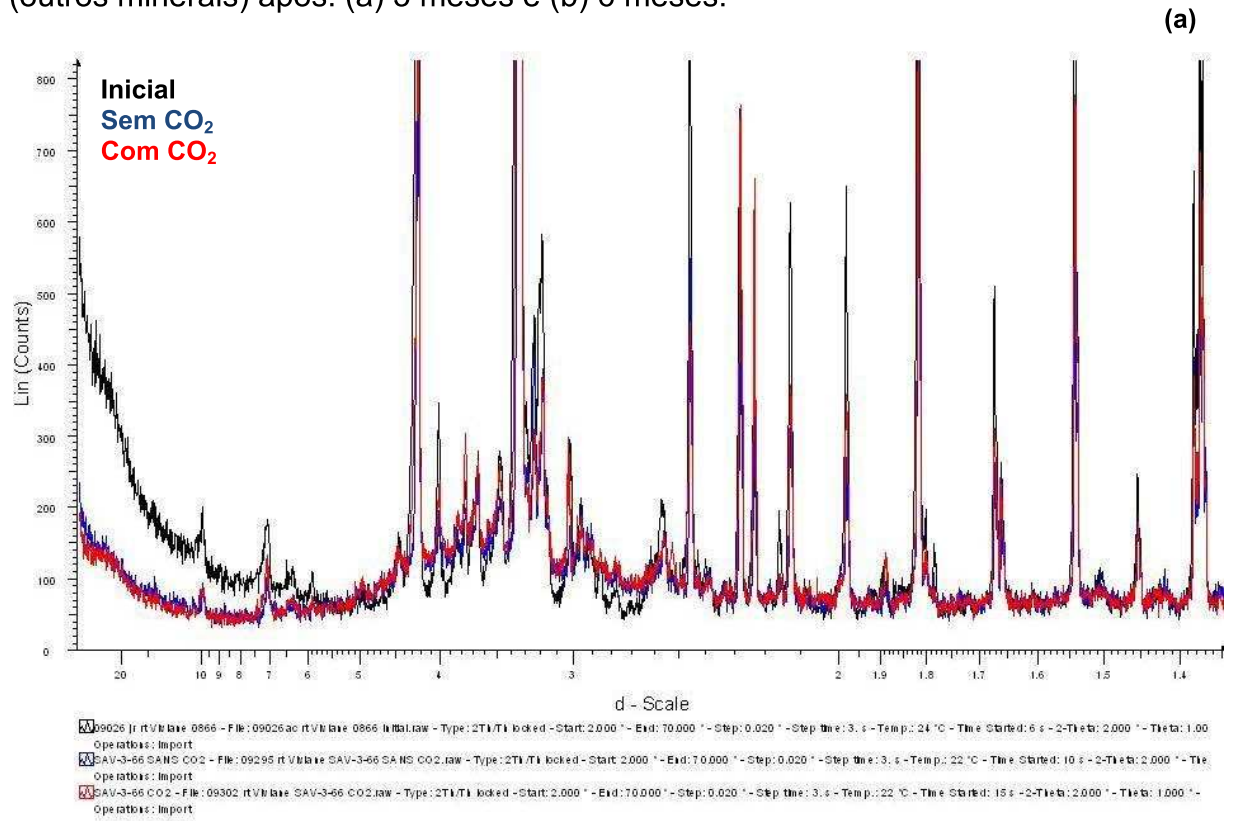
- LIMA, V. de ; Einloft, S.; Ketzer, J.M.; Jullien, M.; Bildstein, O.; Petronin, J-C. CO₂ Geological Storage in Saline Aquifers: Paraná Basin Caprock and Reservoir Chemical Reactivity. 2010. Poster. In: **International Conference on Greenhouse Gas Technologies-GHGT**. Amsterdam. 2010.

APÊNDICES

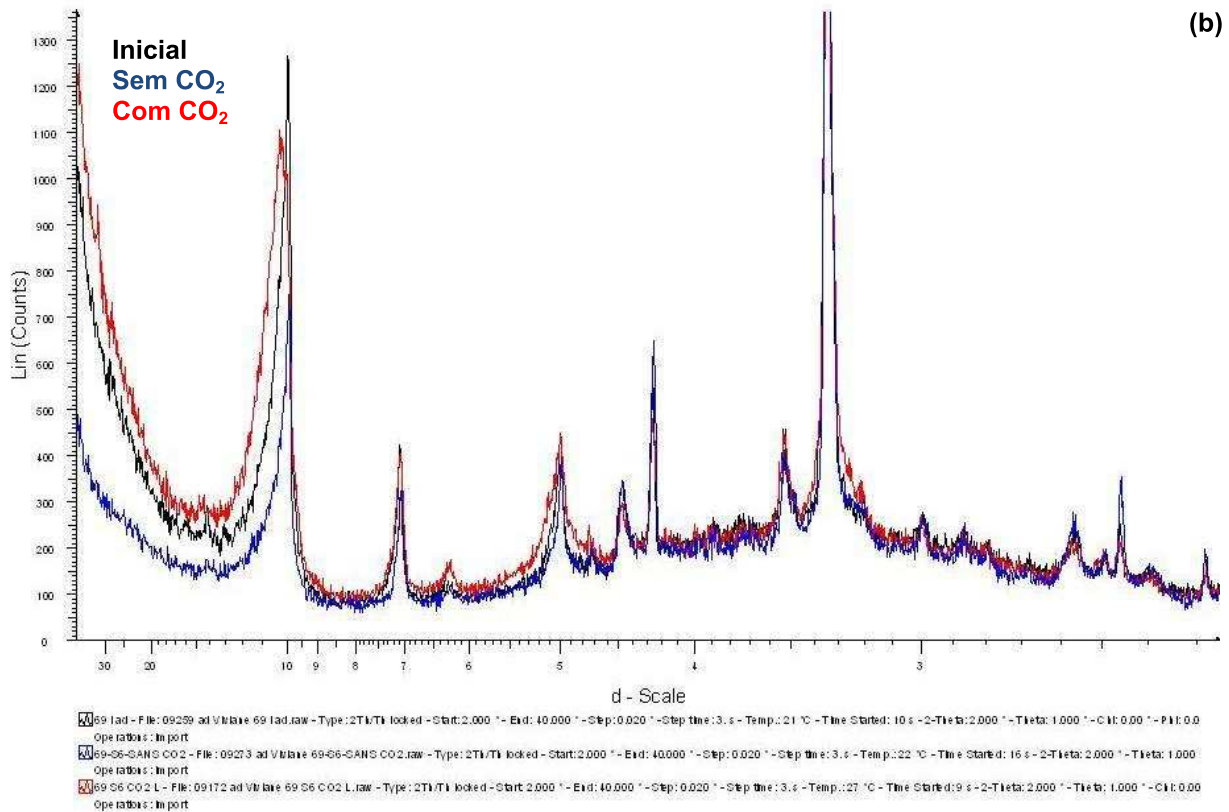
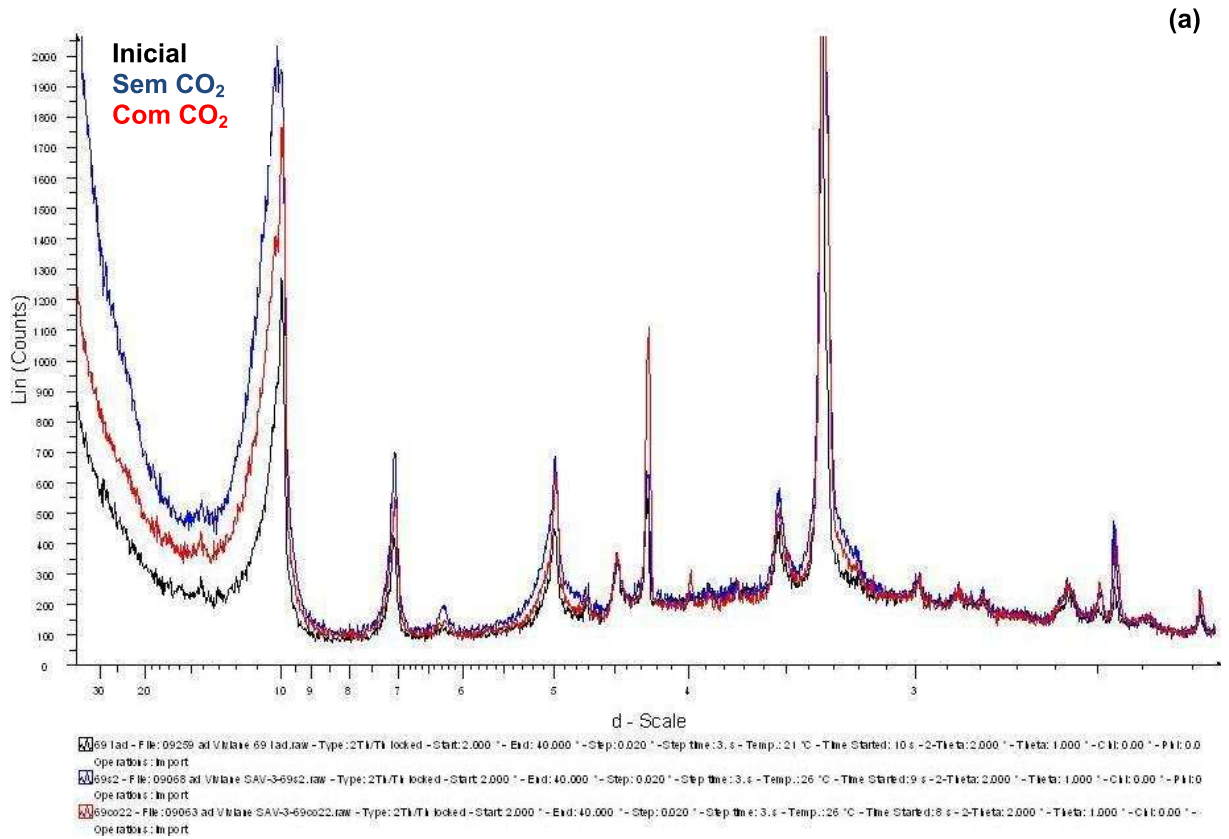
APÊNDICE A - Difratoograma da amostra RB1 em reações a pressão ambiente (argilominerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.



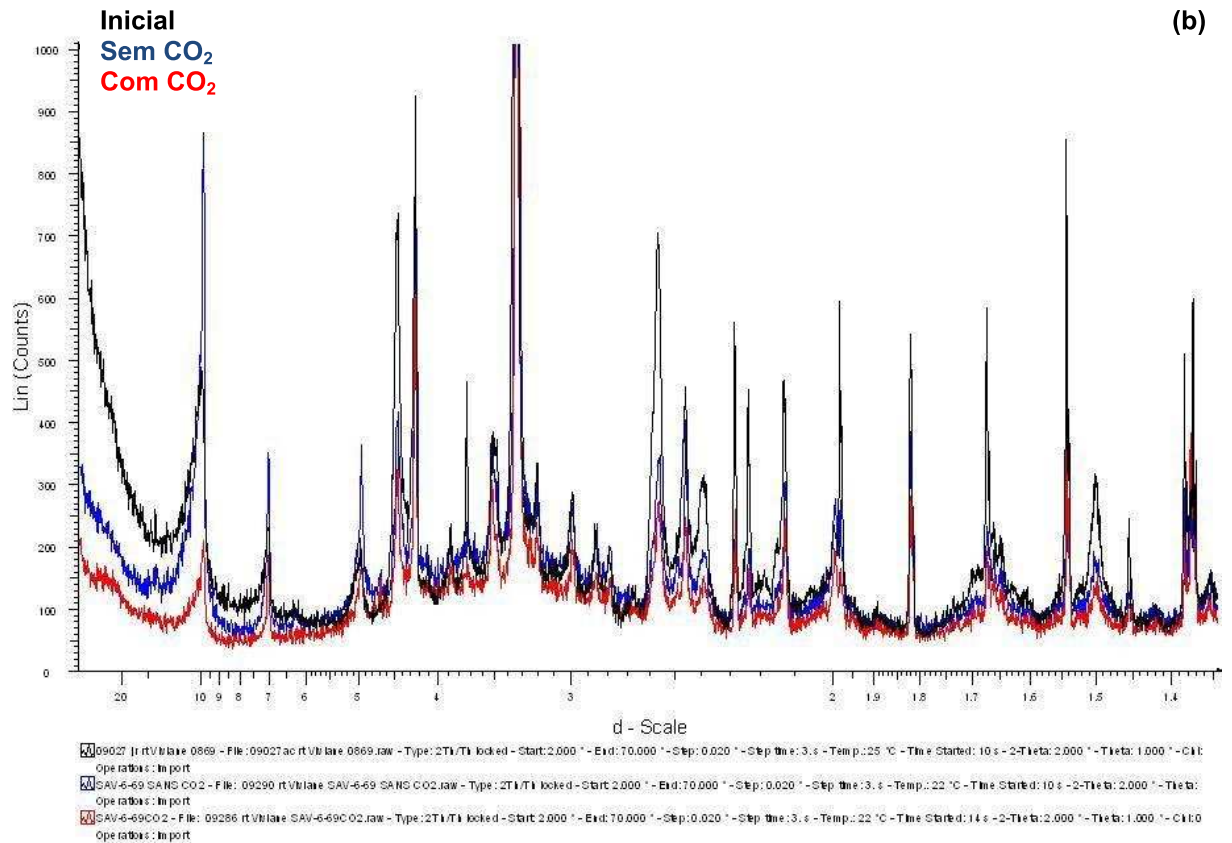
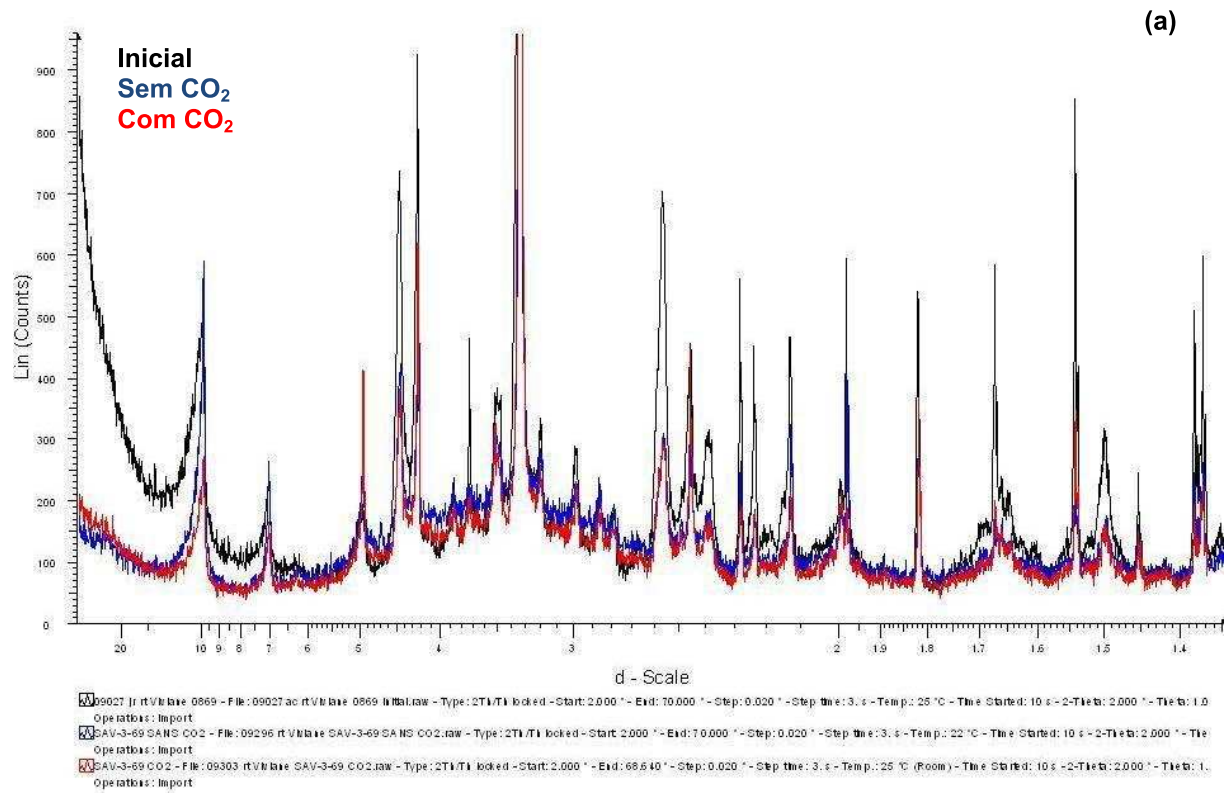
APÊNDICE B - Difratoograma da amostra RB1 em reações a pressão ambiente (outros minerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.



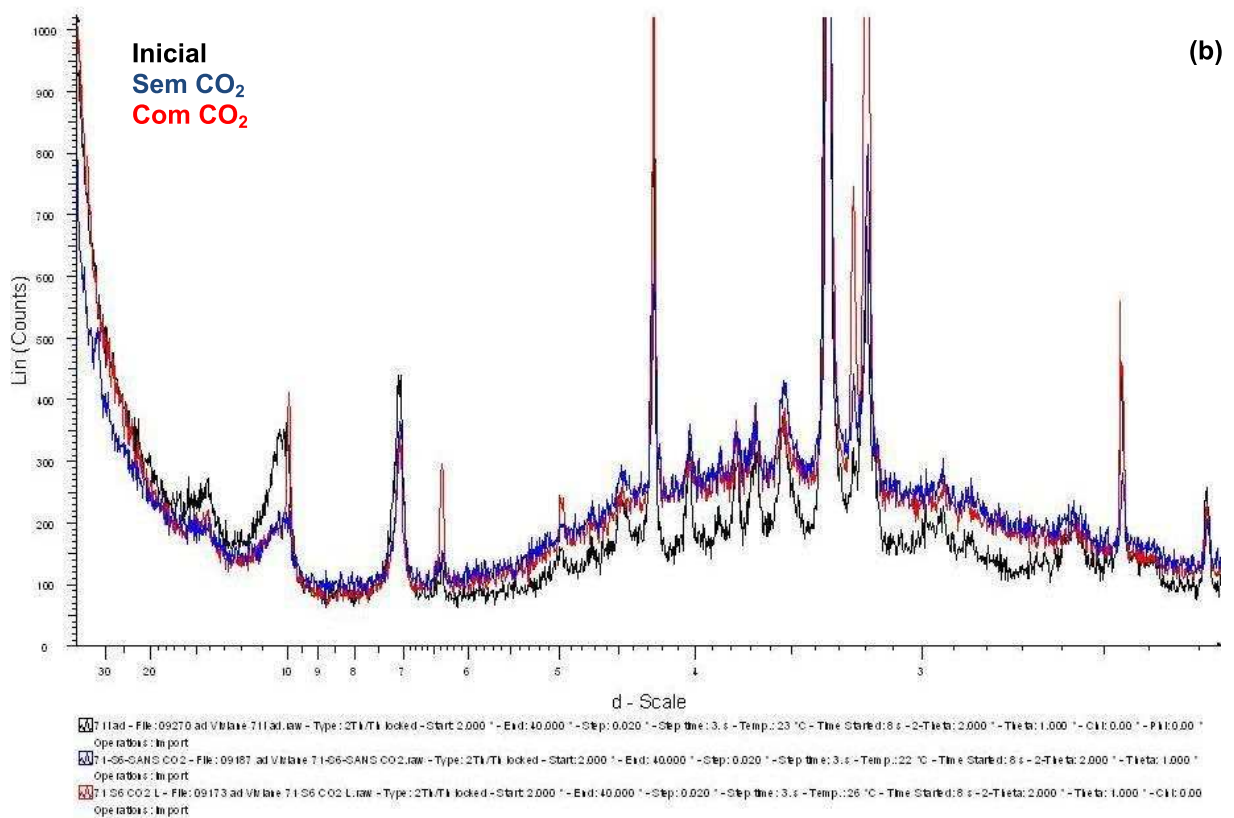
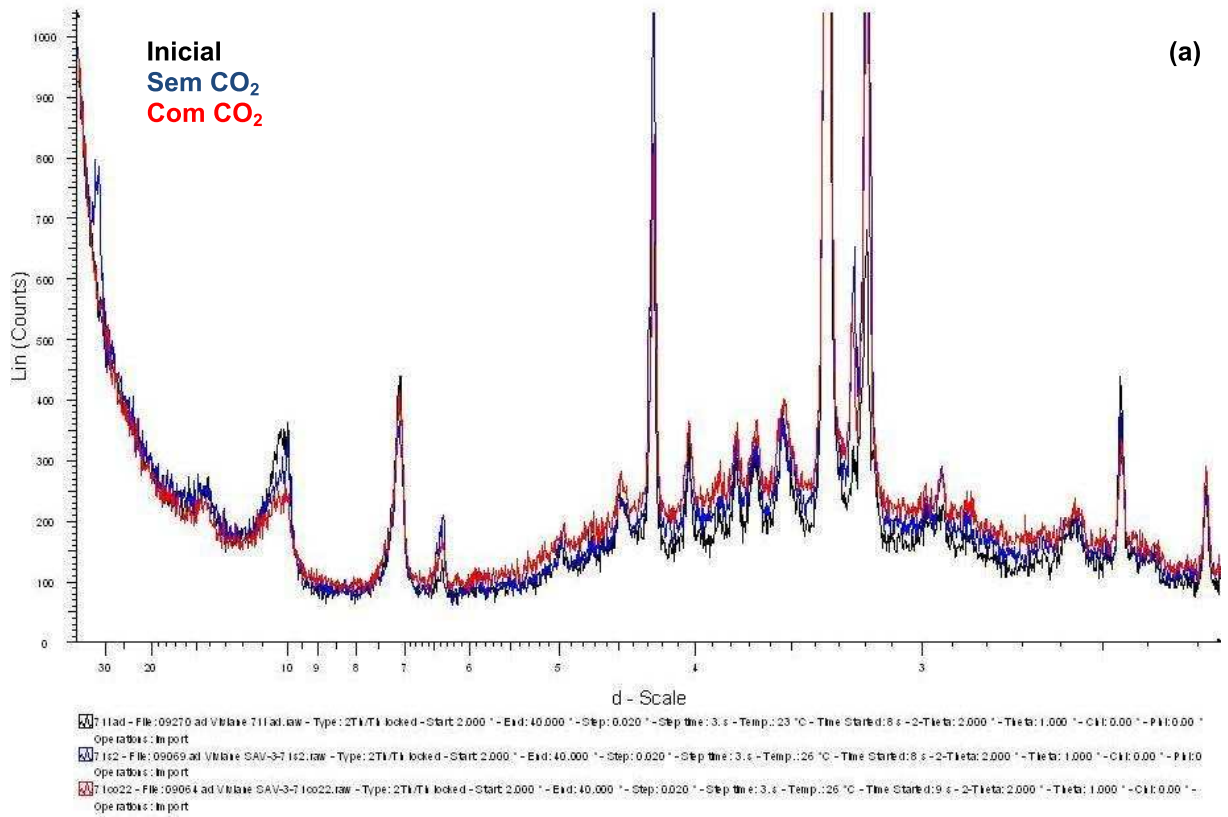
APÊNDICE C - Difratoograma da amostra RB2 em reações a pressão ambiente (argilominerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.



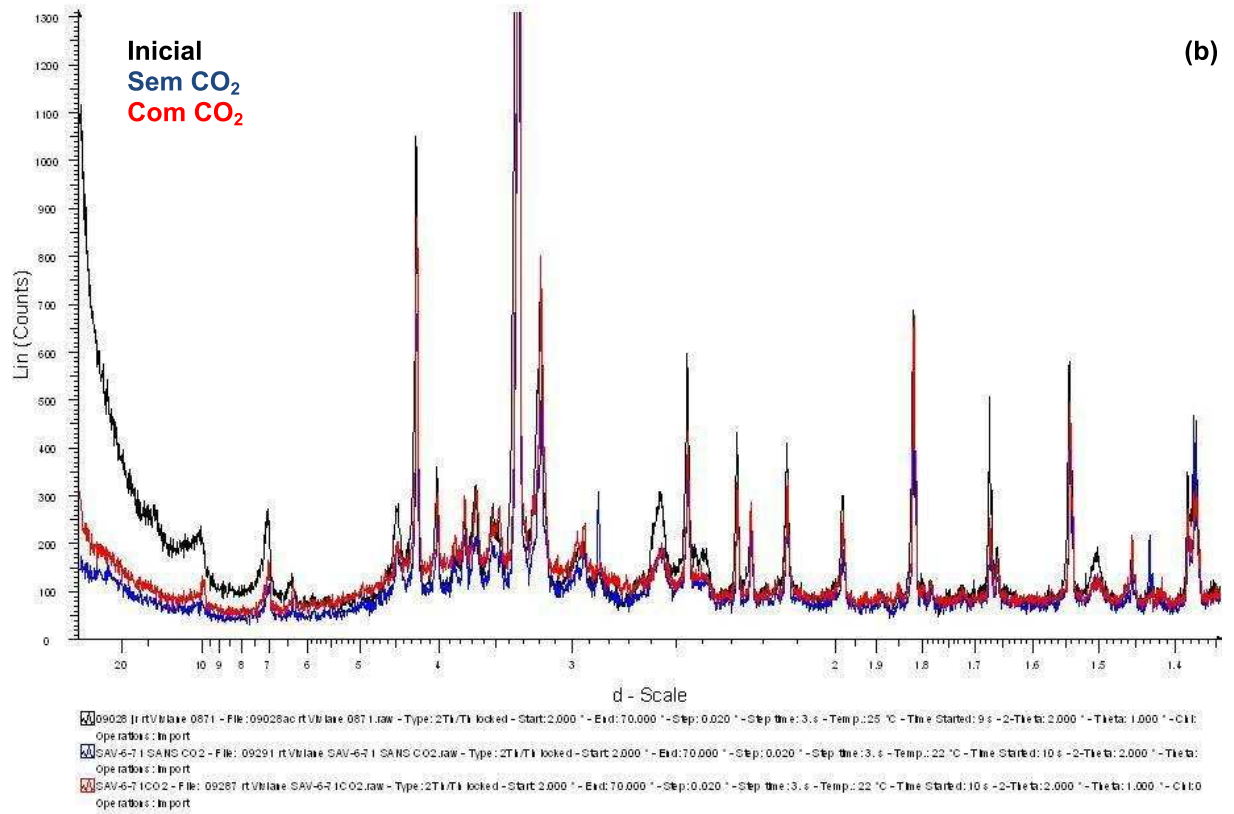
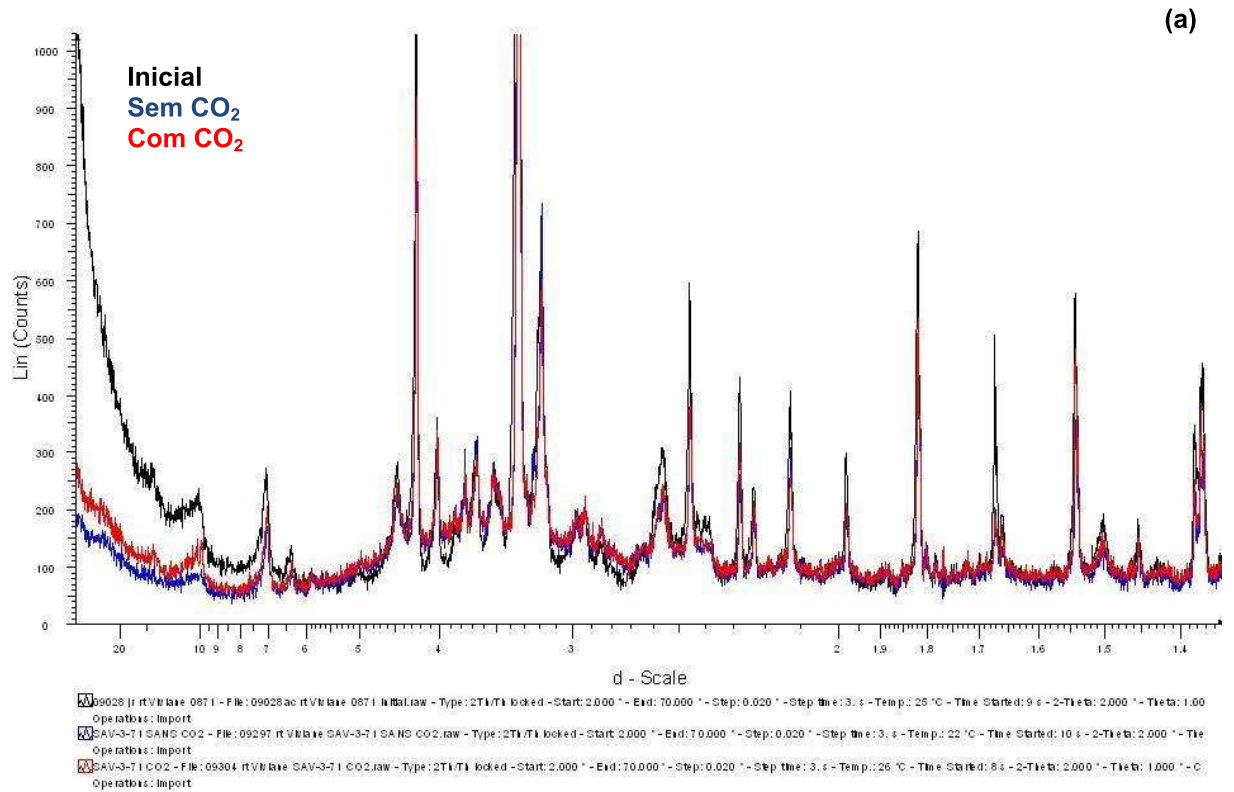
APÊNDICE D - Difratoograma da amostra RB2 em reações a pressão ambiente (outros minerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.



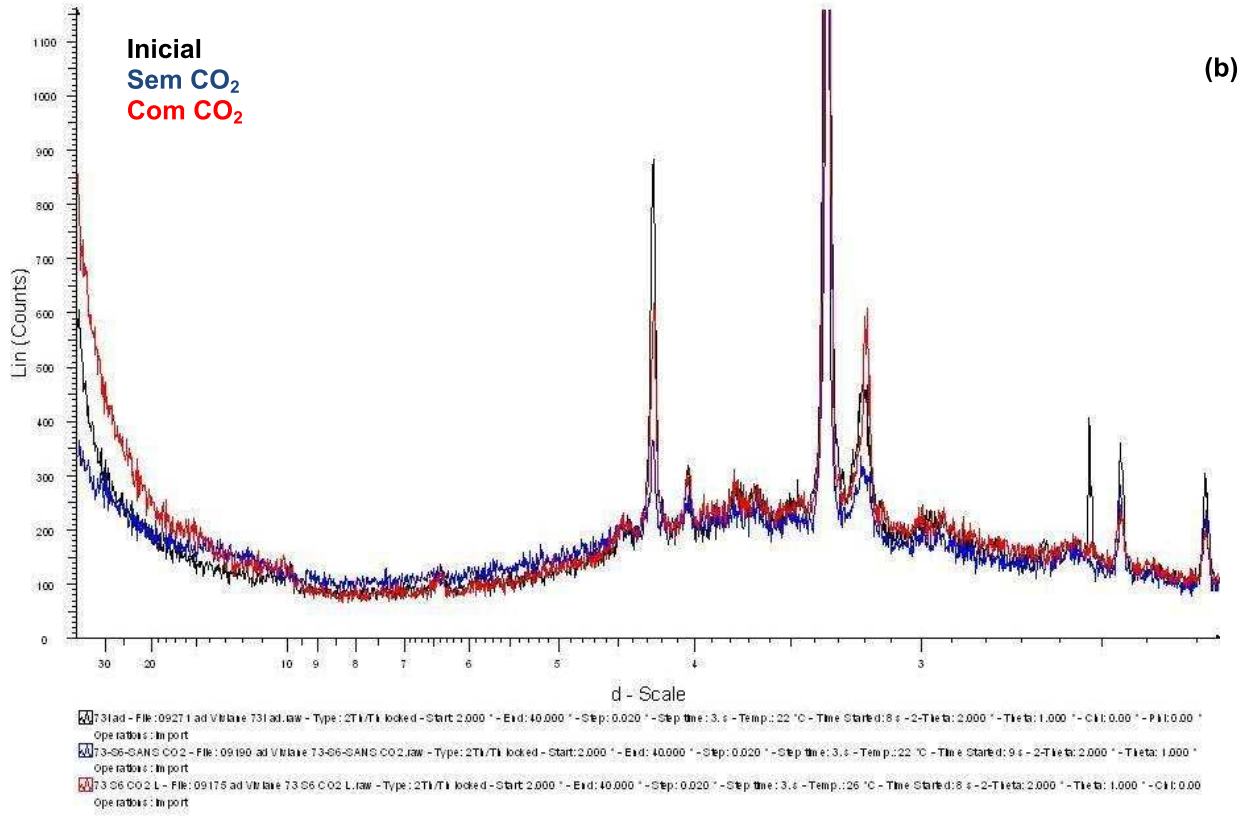
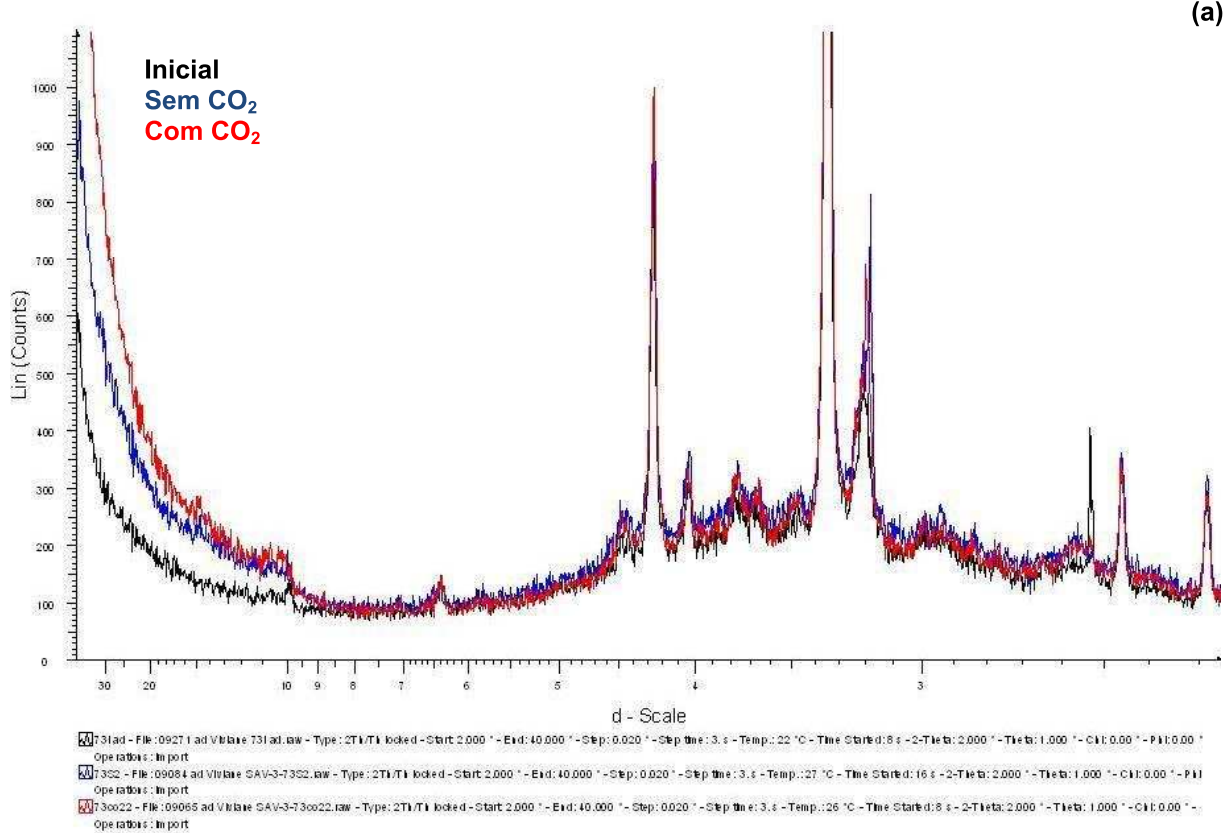
APÊNDICE E - Difratoograma da amostra PAL em reações a pressão ambiente (argilominerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.



APÊNDICE F - Difratoograma da amostra PAL em reações a pressão ambiente (outros minerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.

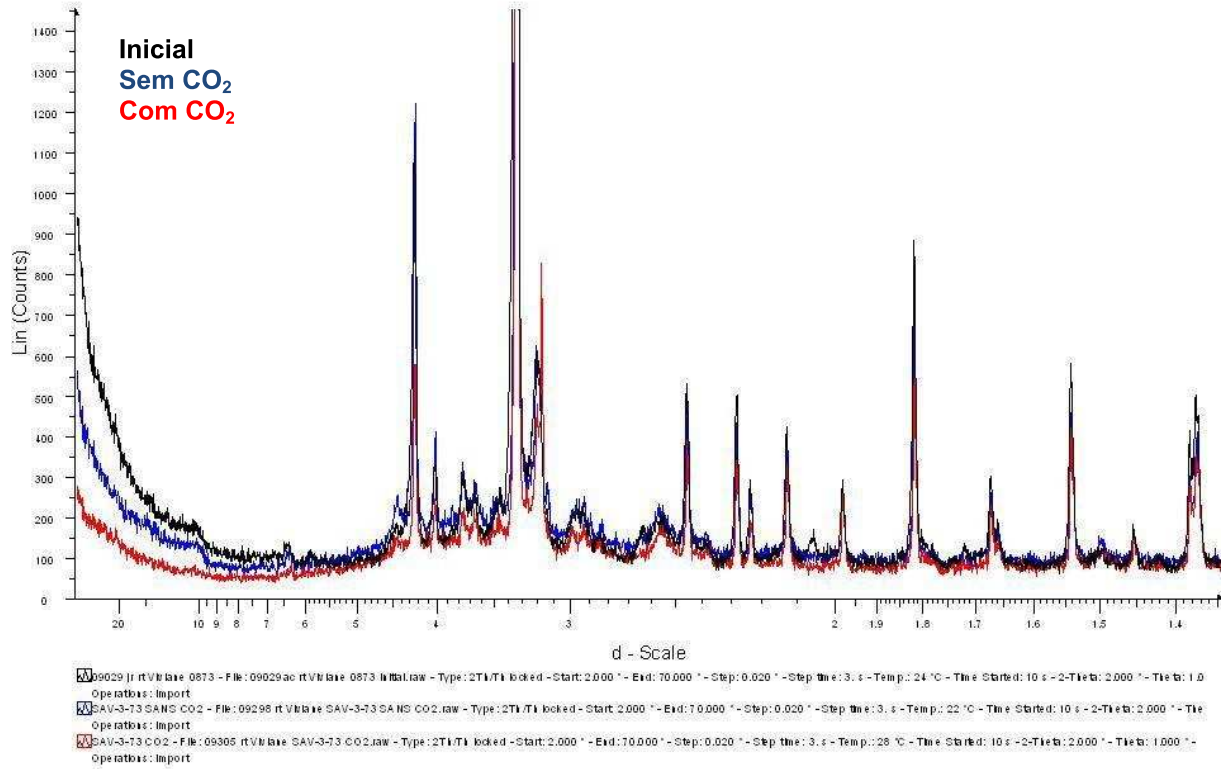


APÊNDICE G - Difratoograma da amostra IR1 em reações a pressão ambiente (argilominerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.

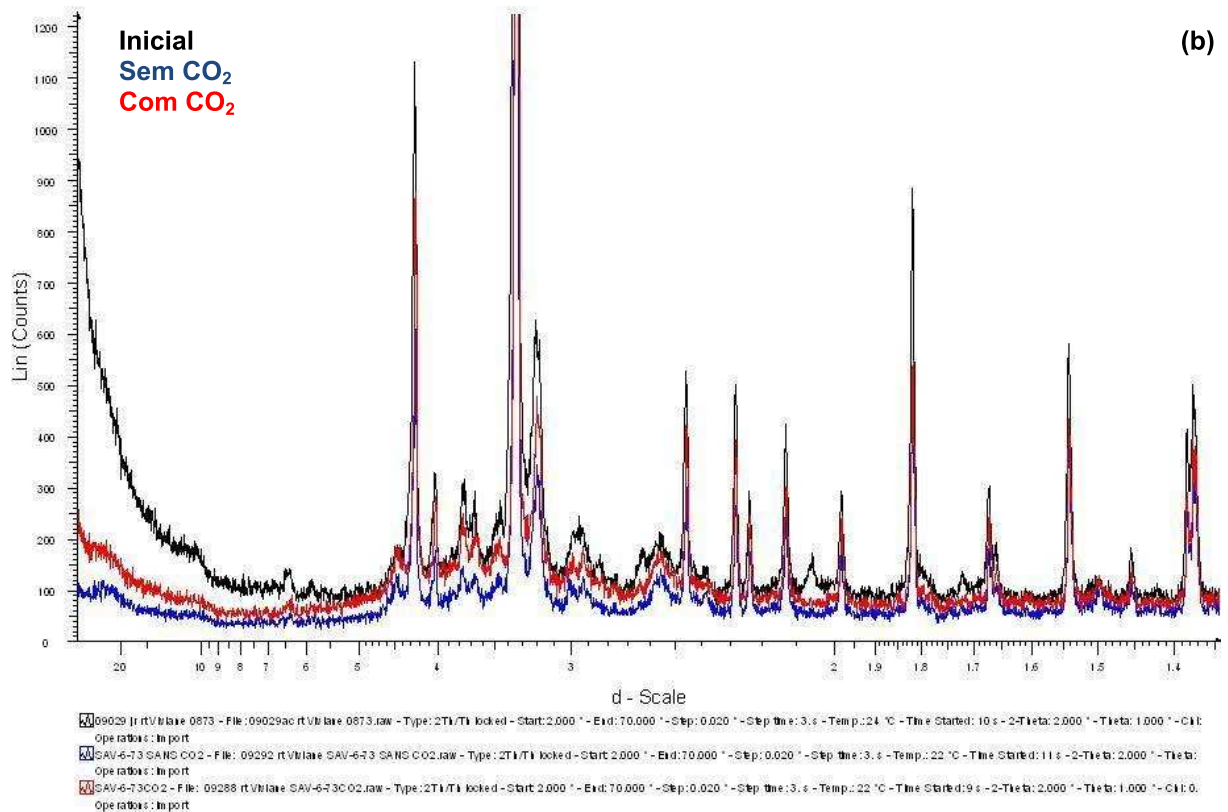


APÊNDICE H - Difratoograma da amostra IR1 em reações a pressão ambiente (outros minerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.

(a)



(b)



APÊNDICE I - Difratoograma da amostra IR2 em reações a pressão ambiente (outros minerais) após: (a) 3 meses e (b) 6 meses.

