



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ROCHA RESERVATÓRIO EM
PRESENÇA DE CO₂ E SOLUÇÃO SALINA PARA FINS DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO**

DIKER LIMA PIRES NETO
ENGENHARIA QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ROCHA RESERVATÓRIO EM
PRESENÇA DE CO₂ E SOLUÇÃO SALINA PARA FINS DE
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO**

DIKER LIMA PIRES NETO

ENGENHARIA QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

O presente trabalho de dissertação e os resultados deste foram alcançados em cooperação com a HP (Hewlett-Packard Brasil Ltda.) e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).

**Porto Alegre
Março, 2014**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ROCHA RESERVATÓRIO EM PRESENÇA DE CO₂ E SOLUÇÃO SALINA PARA FINS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO

CANDIDATO: DIKER LIMA PIRES NETO

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

DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

DR. ANTHONY ALEXANDRE ROBERT CREDOZ - DO CEPAC - PUCRS

DRA. JEANE ESTELA DE LIMA DULLIUS - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“Na natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”

(Antoine Lavoisier)

“Todas as coisas foram feitas através dEle [Deus], e, sem Ele, nada do que existe teria sido feito.” (S. João 1:3). “Pois, ainda que haja os chamados deuses, quer no céu, quer na terra – como de fato há muitos deuses e senhores – para nós, contudo, há um único Deus, o Pai, de quem tudo procede e para quem vivemos; em um só Senhor, Jesus Cristo, por intermédio de quem tudo o que há veio a existir, e por meio de quem também vivemos.” (1 Coríntios 8:5,6) - Bíblia Sagrada

“Essa história do aquecimento global é um assunto que está pegando fogo.”

(Vitor Curioso)

Se o foco das ações é a redução das emissões de Gases de Efeito Estufa, precisamos saber quem emite CO₂. Qual é minha postura diante deste grande cenário e tudo o mais?

(Adaptado por Diker Neto)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Elizabete Lima, pelo exemplo do que é ser a mulher e mãe heroína, e muito mais, quem muitas das vezes se renunciou, se renuncia e abriu mão dos seus sonhos em prol dos de seus filhos, enxergando potenciais nestes, educando-os com intuito de lhes fazer homens que façam diferença nesse mundo.

Neste contexto, lembro-me sempre dessa, uma das mais belas e maiores citações que já li: “A maior necessidade do mundo é a de homens – homens que não se compram nem se vendam; homens que no íntimo da alma sejam verdadeiros e honestos; homens que não temam chamar o erro (“pecado”) pelo seu nome exato; homens, cuja consciência seja tão fiel ao dever como a bússola o é ao pólo; homens que permaneçam firmes pelo que é reto, ainda que aconteça tudo errado [caíam os Céus] (EGW, Beneficência Social pg. 300).

Aos meus avôs e minhas avós paternos e maternos que descansam no sono da morte aguardando o Grande Reencontro que acontecerá em breve com o retorno do Messias Jesus Cristo para essa terra, pois Ele virá buscar os Seus redimidos (os salvos que foram fiéis na guarda dos Seus mandamentos).

A meus professores que me alfabetizaram e aos mestres, pela paciência, cobranças e exigências que visaram fazer de mim um Estudante melhor dia-após-dia, e deste modo preparar-me para a vida acadêmica para enfrentar situações vindouras, problemas e desafios impostos pelas ciências, buscando assim diversas soluções para essas e outras oportunidades. Contribuindo desta forma como Pesquisador para o desenvolvimento das Ciências e Tecnologias em prol da sociedade em geral.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pelo o dom da vida, principalmente por me proporcionar vida e saúde, bem como no que tange a forma como Ele atuou na minha cirurgia de gânglio no pescoço e na minha rápida recuperação, sendo SENHOR o Médico dos médicos, meu Guia e Mestre em todo instante, o Todo-Poderoso. E meus sinceros agradecimentos a todos quanto direta ou indiretamente colaboraram com Suas mensagens inspiradoras, ajudas financeiras, propiciando-me assim fazer a cirurgia e intercederam fervorosamente por mim através das suas orações para o sucesso no procedimento cirúrgico, concomitantemente em diagnóstico histopatológico.

A meus queridos, amáveis e inesquecíveis pais: Elizabete Maria Lima (mãe) e Cristóvão Gué Pires Neto (pai) pela vida, educação, por acreditar nos meus potenciais e talentos, pelos momentos e períodos de ausência longe de casa, de vocês e de toda nossa família, pelas constantes forças e incentivos, inspirações e motivações para prosseguir adiante rumo às metas pré-estabelecidas e conquistas, não obstante as dificuldades e desafios enfrentados, pois, estou seguro que estes nos fazem crescer, e assim muito valorar as nossas conquistas. Quero relembrar-vos duas de tantas suas frases edificadoras, motivadoras e inspiradoras que sempre me norteiam nessa vida: “ *‘Never give up yours dreams, if you give up its you’re giving up the probabilities of it’ll realize. Thus Diker, my son, when you feel down just look up, because you certainly will find The Hope, Motivations, Inspirations, and much more in Jesus Christ to go ahead!’* ”, ou seja “ *‘Nunca desista dos teus sonhos, caso tu desistas, você está desistindo das probabilidades deles realizarem. “Então Diker, meu filho, quando tu te sentes para baixo apenas olhe para cima, porque com certeza tu vai encontrar A Esperança, Motivações e Inspirações em Cristo Jesus para seguir em frente.’* ”. Outra “ *‘Bô sê saodge na valê fa eh.’* ”, isto é “ *‘Nada adianta se você não tiver saúde.’* ”.

Ao professor Rodrigo Iglesias pela orientação, paciência e pela confiança em mim depositada durante toda a realização do Mestrado.

Ao *mon grand ami* pesquisador Anthony Credoz pela disposição, apoio e incentivo em todos instantes, e, sempre muito paciente, disposto, competente, principalmente a sua humildade demonstrada. Conforme nos adverte a sábia expressão: “Por mais inteligente que alguém possa ser, se não for humilde, o seu melhor se perde na arrogância. A humildade ainda é a parte mais bela da sabedoria” (Caio Fernando A.). Portanto, a Palavra de Deus (A Bíblia Sagrada - Manual de Instruções para Seres Humanos) a confirma em S. Lucas 14:11 que diz: “ ‘Aquele que se exalta será humilhado, e o que humilha será exaltado.’ “. Fica a dica!! Então, pense e medite nestas Reflexões Inspiradoras!

À HP (*Hewlett-Packard Brasil Ltda.*) pelo apoio à PUCRS nos pagamentos das minhas mensalidades, que me possibilitou realizar esse um dos meus grandes sonhos, conseqüentemente, mediante a Sua Sabedoria acoplada aos nossos intensos esforços e dedicações incansáveis permitiu-me receber o título de mestre em Engenharia e Tecnologias de Materiais. Ademais, “O presente [resultado] foi alcançado em cooperação com a *Hewlett-Packard Brasil Ltda.* e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991).”

Ao Corpo Administrativo da PUCRS, especialmente à coordenação do PGETEMA, Profa. Eleani Maria da Costa, por essa inestimável oportunidade, principalmente por acreditar no meu potencial, e, particularmente a toda Equipe de Secretaria do PGETEMA que está sempre disposta a nos auxiliar.

Ao reitor da PUCRS, ir. Joaquim Clotet, pelo título concedido, ressaltando que “A posição não dá santidade de caráter. É por honrar a Deus e observar Seus Mandamentos que o homem se torna verdadeiramente grande. (EGW, *Vidas que Falam*; pg. 189).”

Ao centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono – CEPAC/PUCRS pelo apoio e fomento, e esses cumprimentos também são extensivos a todo o seu Corpo Diretivo, Equipe e Funcionários.

A Petrobras pelo apoio à PUCRS nas instalações, equipamentos, laboratórios e pesquisas desenvolvidas e em desenvolvimento.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE QUADROS	17
LISTA DE SIGLAS	18
LISTA DE SÍMBOLOS.....	21
RESUMO.....	22
ABSTRACT.....	23
1. INTRODUÇÃO	24
2. OBJETIVOS	36
2.1. Objetivos Específicos	36
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
3.1. Conceitualização de Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO₂ na Indústria do Petróleo	37
3.2. Captura de CO₂.....	43
3.2.1. Principais Tipos de Captura de CO ₂ . Desafios e Vantagens do Armazenamento Geológico	43
3.3. Conceitos e Opções de Reservatórios para Armazenamento Geológico ...	45
3.3.1. Armazenamento Geológico de Carbono em Aquíferos Salinos	49
3.3.2. Armazenamento Geológico em Campos de Petróleo Maduros e Depletados	50
3.3.3. Armazenamento Geológico em Camadas de Carvão	53
3.4. Estudo dos Efeitos de Interação CO₂-Rocha-Fluido	54
3.4.1. Caracterização da Rocha Reservatório	55
3.4.2. Coleta de Amostras.....	56
3.4.2.1. Aspectos Físicos das Amostras	58
3.4.3. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO ₂)	58
3.4.3.1. Densidade e volume ocupado.....	59

3.4.3.2. Dissolução ou solubilidade de CO ₂ em Água (H ₂ O) e pH	60
3.4.3.2.1 <i>Distribuição de diferentes espécies de carbonatos em função de pH</i>	63
3.4.3.3. Solubilidade do CO ₂ em Função da Salinidade	64
3.5. Estudos da Geoquímica do Sistema CO₂-Água-Rocha através de Experimentos, e Técnicas para Analisar as Amostras	66
3.5.1. Descrição ou Princípios das Técnicas para Caracterização de Reagentes	70
3.5.1.1. Microscópio em Lupa Binocular	70
3.5.1.2. Microscópio Ótico Convencional	70
3.5.1.3. Análise por Difração de Raios-X (DRX)	70
3.5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	72
3.5.1.4.1 <i>Detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados</i>	75
3.5.1.4.2 <i>Resolução das imagens</i>	76
3.5.1.4.3 <i>Microanálise de raios-X</i>	77
3.5.1.5. Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)	78
3.5.1.6. Análise por Cromatografia Iônica (IC)	80
3.6. Modelagem Numérica	80
3.6.1. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio Usando o Código PHREEQC Versão 3.0	84
4. MATERIAIS E MÉTODOS	86
4.1. Área de Estudo	86
4.1.1. Amostragem	86
4.1.2. Contexto Geológico da Bacia do Paraná	87
4.1.3. Formação Furnas	87
4.2. Experimentos em Escala de Laboratório	88
4.3. Preparação da Amostra e Solução Salina	88
4.4. Experimentos e Sistema Reacional	90
4.4.1. Técnicas de Caracterização	92
4.4.1.1. Análise de Microscopia em Lupa Binocular (MLB)	92
4.4.1.2. Microscópio Ótico Convencional	93
4.4.1.3. Análise de Difração de Raios – X (DRX)	93
4.4.1.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	95
4.4.1.5. Análise de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES)	96

4.4.1.6. Análise de Cromatografia Iônica (IC)	96
4.5. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio.....	96
4.5.1.1. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio dos Experimentos 1 e 2.....	98
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	99
5.1. Dados Gerais dos Experimentos	99
5.2. Pré-Experimento.....	100
5.2.1. Caracterização da Rocha.....	100
5.2.1.1. Descrição por Microscopia em Lupa Binocular da Rocha Pré-experimento	101
5.2.1.2. Descrição Microscópica da Amostra da Rocha <i>FP-10-30</i>	101
5.2.1.3. Caracterização da Amostra de Rocha Pré-experimento por Difração de Raios-X (DRX).....	104
5.2.1.4. Caracterização da Rocha Pré-experimento por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	106
5.3. Experimento 1.....	111
5.3.1. Caracterização da Rocha.....	111
5.3.1.1. Microscopia em Lupa Binocular (MLB)	111
5.3.1.2. Microscopia Ótica Convencional.....	112
5.3.1.3. DRX das Amostras Totais e Orientadas	112
5.3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	114
5.4. Experimento 2.....	118
5.4.1. Caracterização da Rocha.....	118
5.4.1.1. Microscopia em Lupa Binocular	118
5.4.1.2. Microscopia Ótica Convencional.....	119
5.4.1.3. DRX das Amostras Totais e Orientadas	119
5.4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	122
5.4.1.5. Caracterização da solução (fase aquosa) depois do experimento.	127
5.5. Modelagem do Sistema CO₂-Rocha-Água usando PHREEQC Versão 3. ..	127
5.5.1. Simulação do Experimento 1 com Água Milli-Q	128
5.5.2. Simulação do Experimento 2 com Água de Mar	131
6. CONCLUSÕES	134
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	135
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136

ANEXOS	157
ANEXO A: IMAGENS, ANÁLISES DE EDS E ESPECTROS NO MEV	157

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. Concentração atmosférica global atual de dióxido de carbono sobre as áreas de interface oceano/atmosfera, sendo que a linha vermelha representa os valores médios mensais e a linha preta representa os mesmos valores após correção para a média do ciclo sazonal (adaptado de NOAA/ESRL, 2013).....27
- Figura 1.2. Diagrama demonstrativo da concentração de CO₂ na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano 2100. Notar o aumento exponencial das emissões após a revolução industrial e que a concentração de CO₂ na atmosfera irá atingir níveis irreversíveis para efeito de mudanças climáticas (550 ppm) próximos de 2050. Modificado de Houghton *et al.* (1997).28
- Figura 1.3. As sete cunhas de Carbono (adaptada de Pacala e Socolow, 2004).....30
- Figura 1.4. A técnica de captura e armazenamento de carbono, conforme Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas – IPCC (modificado pelo CEPAC-PUCRS, 2012).31
- Figura 1.5. Diferentes tecnologias que contribuem para encontrar o alvo de redução das emissões de CO₂ do setor de energia, sendo que CCS contribui com 14% das reduções de emissão total em 2 °C comparado com 6 °C, por volta de 2050 (modificada de IEA, 2012c).....33
- Figura 3.1. Fontes de Energia Primária do Brasil 2007-2008 (BEN - Balanço Energético Nacional, 2007).42
- Figura 3.2. Consumo Mundial de Energia de 1900 até 2060 (Shell, 2006).42
- Figura 3.3. Diagrama ilustrando as três rotas (“tipos”) principais de captura de CO₂ a serem utilizadas em programas de armazenamento geológico de carbono (Ketzer *et al.*, 2005).44
- Figura 3.4. Esquema geral das rotas de armazenamento geológico (Ketzer *et al.*, 2011; adaptado do IPCC, 2006).46
- Figura 3.5. Esquema da recuperação avançada de óleo com a injeção de CO₂ (Adaptado do IPCC, 2005).52
- Figura 3.6. Diagrama de fases do CO₂ em diferentes temperaturas e pressões (Bachu *et al.*, 2002).59
- Figura 3.7. Solubilidade do CO₂ em água (Bachu *et al.*, 2002).62

Figura 3.8. Diagramas mostrando a distribuição de diferentes espécies de carbonatos em função do pH, sendo que a) Diagrama proporção da espécie a MCT versus pH e o b) Diagrama proporção da espécie a $-\log(\text{MCT})$ versus pH. Onde a curva vermelha representa a espécie dióxido de carbono, a curva verde refere-se à espécie íon bicarbonato e a azul é referente a íon carbonato.....	63
Figura 3.9. Solubilidade do CO_2 em função de salinidade (Bachu <i>et al.</i> , 2002).	65
Figura 3.10. Esquema representativo do aparato utilizado em experimentos com reações em batelada (Ketzer; Iglesias. e Bressan, 2009).	69
Figura 3.11. Esquema representativo da difração de raios-x por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (adaptada de Dos Santos, 2006).	71
Figura 3.12. Desenho esquemático para fazer comparação entre microscópio ótico convencional e microscópio eletrônico de varredura (adaptado de Raven <i>et al.</i> , 1996).	73
Figura 3.13. Métodos diferenciados que podem ser utilizados em estudos de modelagem numérica (modificado de Ketzer <i>et al.</i> , 2009).	81
Figura 4.1. Estrada para a Cidade Tibagi (Paraná - PR), local onde foi coletada a amostra FP-10-30 (Bressan <i>et al.</i> , 2013).	86
Figura 4.2. Mapa de localização da Bacia do Paraná (extraído de Milani <i>et al.</i> , 2006).87	
Figura 4.3. Esquema representativo dos equipamentos montados para os experimentos (adaptada de Ketzer <i>et al.</i> , 2009).	92
Figura 4.4. Amostras de a) rocha pré-experimento, b) rocha do experimento 1 e c) rocha do experimento 2 trituradas a 270 <i>mesh</i> para análise de Difração de Raios- X (DRX) das amostras totais e orientadas.	94
Figura 5.1. Imagem da amostra de rocha arenito, <i>FP-10-30</i> pré-experimento obtida através do MLB.	101
Figura 5.2. Diagrama composicional indicando a classificação do arenito analisado neste estudo. A amostra <i>FP-10-30</i> está no campo subarcósio (modificado de Folk, 1974).	102
Figura 5.3. Micrografia da amostra <i>FP-10-30</i> mostrando o aspecto geral da rocha: granulometria, constituintes mineralógicos (Caulinita, Ct; Feldspato Potássico (ortoclásio), Fd-K; Quartzo detrítico monocristalino, Qz.1; Quartzo autigênico (<i>overgrowth</i>), Qz.2) e demais diagenéticos, e efeitos da compactação na redução de porosidade.	103

Figura 5.4. Difratoograma de Raios – X das amostras totais da rocha pré-experimento com alguns minerais identificados.....	105
Figura 5.5. Difratoograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pré-experimento com minerais identificados.	106
Figura 5.6. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra inicial no MEV (MAG 1200x, SE).....	107
Figura 5.7. Imagem de cristais de quartzo da amostra inicial no MEV (MAG 1500x, SE).	108
Figura 5.8. Imagem de cristais de caulinita da amostra inicial no MEV (MAG 6000x, SE).	109
Figura 5.9. Imagem de fração argilosa da amostra inicial no MEV (MAG 1500x, SE).	110
Figura 5.10. Imagem de EDS da fração argilosa da amostra inicial.....	110
Figura 5.11. Imagem da amostra de rocha arenito, <i>FP-10-30</i> pós-experimento com água milli-Q obtida através do MLB.	111
Figura 5.12. Difratoograma de Raios – X das amostras totais da rocha pós-experimento com água milli-Q com alguns minerais identificados.	113
Figura 5.13. Difratoograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pós-experimento com água milli-Q com alguns minerais identificados.	113
Figura 5.14. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 1200x, SE).....	114
Figura 5.15. Imagem de cristais de quartzo pontuais da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 1500x, SE).	115
Figura 5.16. Imagem de cristais aglomerados de caulinita da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 3000x, SE).....	116
Figura 5.17. Imagem de EDS de caulinita da amostra do experimento 1.	116
Figura 5.18. Imagem de fração argilosa da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 3000x, SE).....	117
Figura 5.19. Imagem de EDS da fração argilosa da amostra do experimento 1.	118
Figura 5.20. Imagem da amostra de rocha arenito, <i>FP-10-30</i> pós-experimento com água do mar padrão obtida através do MLB.	119

Figura 5.21. Difratoograma de Raios – X das amostras totais da rocha pós-experimento com água do mar com alguns minerais identificados.	120
Figura 5.22. Difratoograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pós-experimento com água do mar com alguns minerais identificados.	120
Figura 5.23. Difratoograma de Raios – X das amostras totais da rocha dos experimentos com alguns minerais identificados.	121
Figura 5.24. Difratoograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha dos experimentos com alguns minerais identificados.	122
Figura 5.25. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 1200x, SE).....	123
Figura 5.26. Imagem de grãos de quartzo (espectro 2) e aglomerados de caulinita (espectro 1) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2400x, SE).124	
Figura 5.27. Imagem de EDS de grãos de quartzo (SiO_2 - sílica) (espectro 2) da amostra do experimento 2.....	124
Figura 5.28. Imagem de cristais de caulinita em forma de <i>booklet</i> da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2400x, SE).....	125
Figura 5.29. Imagem de cristais de gipsita (sulfato de cálcio) (CaSO_4) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2000x, BSE).....	126
Figura 5.30. Imagem de EDS de cristais de gipsita (sulfato de cálcio) na amostra do experimento 2.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Tempo de vida dos diferentes Gases de Efeito Estufa (GEEs) na atmosfera (IPCC, 2007).	40
Tabela 3.2. Matriz de energia elétrica do Brasil (%). (MME-Ministério de Minas e Energia, 2007).....	42
Tabela 3.3. Exemplo de composição do fluido sintético representando a água de formação do reservatório estudado (Sleipner) (Bateman <i>et al.</i> , 2005). ..	57
Tabela 3.4. Exemplo de composição da mistura de minerais preparados sinteticamente para representação das rochas existentes no reservatório estudado (Sleipner) (Bateman <i>et al.</i> , 2005).....	57
Tabela 4.1. Composição de água do mar. Fonte: (Drever, 1988).	89
Tabela 4.2. Quantidade em grama (g) de componentes para o preparo da água de mar selecionada, com pH na solução, fabricante, pureza e etc.	90
Tabela 5.1. Composição mineralógica original da amostra.	104
Tabela 5.2. Resultado da análise de ânions por IC da solução pré-experimentos (C02) e pós-experimentos (C2).	127

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Os principais gases responsáveis pelo aquecimento global (CETESB, 2008).....	38
Quadro 3.2. Ferramentas de <i>software</i> para modelagem geoquímica.	83
Quadro 5.1. Dados das amostras antes e após os experimentos, sendo que nd: é não detectado.....	99
Quadro 5.2. Resultados de simulações no equilíbrio usando PHREEQC para pré e pós experimento com água milli-Q.....	129
Quadro 5.3. Resultados simulações PHREEQC parte mineral no pré e pós experimento com água milli-Q.....	131
Quadro 5.4. Resultados de simulações no equilíbrio usando PHREEQC para pré e pós experimento com água do mar.	132
Quadro 5.5. Resultados simulações PHREEQC parte mineral no pré e pós experimento com água do mar.....	133

LISTA DE SIGLAS

ABCM	Associação Brasileira do Carvão Mineral
BEN	Balanco Energético Nacional
BIRD	Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono (<i>Carbon (dioxide) Capture and Storage</i>)
CEMM	Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise do IDEIA-PUCRS
CEPAC	Centro de Excelência em Pesquisa e inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, ligada à Secretaria do Meio Ambiente do governo paulista
CO _{2(sc)}	CO ₂ supercrítico
DOE	Departamento de Energia dos EUA (<i>US Department Of Energy</i>)
DRX	Difração de Raios - X
ECBM	Recuperação Avançada de Metano em Camadas de Carvão (<i>Enhanced Coal Bed Methane recovery</i>)
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy/System</i>)
EIA	Administração de Informação de Energia dos EUA (<i>US Energy Information Administration</i>)
EOR	Recuperação Avançada de Óleo (<i>Enhanced Oil Recovery</i>)
ERE	Elétrons Retroespalhados (<i>Backscattered Electrons - BSE</i>)
ES	Elétrons Secundários (<i>Secondary Electrons - SE</i>)
ETP	Perspectivas de Tecnologia de Energia (<i>Energy Technology Perspectives</i>)
EUA	Estados Unidos da América
EWT	Testes de longa duração (<i>Extended Well Test</i>)
FE	Fase Estacionária
FPSO	<i>Floating Production Storage Offloading</i> (Unidade flutuante de produção, armazenamento e transferência de petróleo)
G8	Grupo dos sete países mais ricos do mundo, incluindo Rússia, em L'Aquila, na Itália
GCCSI	Instituto Global de CCS (<i>Global CCS Institute</i>)

GEE Gases de Efeito Estufa

GHF Fórum Humanitário Global (*Global Humanitarian Forum*)

GHG Greenhouse gas

GHGs Gases de Efeito Estufa (*Green House Gases*)

GISS Instituto *Goddard* de Estudos Espaciais (*Goddard-Institute for Space Studies*)

IC Cromatografia Iônica (*Ion Chromatography*)

ICDD Centro Internacional para Dados de Difração (*International Center for Diffraction Data*)

ICP-AES Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*)

ICP-OES Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

IEA Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*)

IFP Instituto Francês do Petróleo

IMC Instituto Mundial do Carvão

IPCC Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (*Intergovernmental Panel on Climate Change*)

LabCEMM Laboratório Central de Microscopia e Microanálise do IDEIA-PUCR

MEA Monoetanolamina

MERCK Marca de reagentes químicos

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MIT Instituto de Tecnologia de *Massachusetts* (*Massachusetts Institute of Technology*)

MLB Microscopia em Lupa Binocular (*Microscopy in Binocular Loupe-MBL*)

MME Ministério de Minas e Energia

MS Ministério da Saúde

NOAA/ESRL Administração Nacional Oceânica e Atmosférica de Laboratório de Pesquisa de Sistema Terrestre (*US National Oceanic and Atmospheric Administration of Earth System Research Laboratory*)

NUCLEAR Marca de reagentes químicos

OOIP *Original Oil In Place*

ONG Organização Não Governamental

P.A.	Sigla latina que significa “ <i>Pro Analyse</i> ” (Pureza Analítica se tratar de um reagente com alto grau de pureza)
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	potencial de Hidrogênio
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
SACS	<i>Saline Aquifer CO₂ Storage</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
Synth	Marca de reagentes químicos
TRC	Tubos de Raios Catódicos
WAG	Injeção alternada de água e gás (<i>Water Alternating Gas</i>)
WDS	Detector por dispersão em comprimento de onda
WEO	<i>World Energy Outlook</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

bboe	bilhões de barris de equivalente de óleo (<i>billion barrels of oil equivalent</i>)	
C02	Concentração dos ânions antes na água do mar sintética filtrada	ppm
C2	Concentração de ânions na água do mar sintética (água de formação 2)	
	após-experimento 2	ppm
E	Energia de um fóton	eV
GtC/ano	Gigatoneladas de carbono por ano (<i>gigatonne of carbon per year</i>)	
GtCO ₂	Gigatoneladas de dióxido de carbono (<i>gigatonne of carbon dioxide</i>)	
GW	GigaWatt	
m _i	Massa inicial	g
m _f	Massa final	g
P _{total}	Pressão Total	bar
P _{CO2}	Pressão parcial de dióxido de carbono	atm
P	Pressão	bar
P _{aq}	Pressão da fase rica em água	MPa
R	Constante universal dos gases	J/mol.K
T	Temperatura	°C
T _C	Temperatura crítica	°C
V _i	Volume inicial	mL
V _f	Volume final	mL
v	Frequência eletromagnética	s ⁻¹

RESUMO

NETO, Diker Lima Pires. **ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA ROCHA RESERVATÓRIO EM PRESENÇA DE CO₂ E SOLUÇÃO SALINA PARA FINS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO.** Porto Alegre. 2014. Dissertação/Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Consumo desenfreado de combustíveis fósseis, busca incessante pelo desenvolvimento econômico tem gerado excessivo aumento das emissões antrópicas de gases de efeito estufa (GEE), principalmente de dióxido de carbono (CO₂). A captura e o armazenamento geológico de carbono é uma alternativa para mitigar as emissões de CO₂ na escala industrial. Esse trabalho visa estudar a influência da salinidade da fase aquosa utilizando CO₂ em estado supercrítico na alteração dos parâmetros físicos, químicos, e mineralógicos da rocha de arenito de reservatório, representativa da Formação Furnas no Estado do Paraná (PR), Brasil, em condições de armazenamento geológico. Realizou-se os experimentos durante 15 dias em reatores em batelada de aço inoxidável AISI 304 submetidos à pressão e temperatura constantes (120 bar e 75 °C), idênticas às encontradas nas formações geológicas. Em paralelo, o código PHREEQC-v3.0 foi utilizado para simular as interações geoquímicas Rocha-CO₂-Solução salina ao equilíbrio. Uma caracterização do sólido foi realizada por Microscopia em Lupa Binocular, Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e, da fase aquosa foi por ICP-OES, para análise de cátions, e cromatografia iônica, para análise de ânions. Estas técnicas convergiram para os mesmos resultados, onde quartzo, caulinita e illita foram encontrados como minerais primários em abundância na composição mineralógica da rocha Furnas. Em geral, a rocha Furnas mostrou-se pouco reativa em presença de CO₂, água Milli-Q ou solução salina para fins de armazenamento geológico. Porém, se identificou a dissolução parcial de illita e a (re)precipitação de sílica e caulinita, em escala laboratorial. Esses resultados foram confirmados pela modelagem numérica.

Palavras-Chaves: Armazenamento geológico de CO₂, experimentos, CO₂ supercrítico, rocha reservatório, solução salina, modelagem.

ABSTRACT

NETO, Diker Lima Pires. **STUDY OF BEHAVIOR OF THE RESERVOIR ROCK IN THE PRESENCE OF CO₂ AND SALINE SOLUTION FOR ENDS OF GEOLOGICAL STORAGE.** Porto Alegre/Rio Grande do Sul. 2014. Master/PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

High consumption of fossil fuels, relentless pursuit for economic development has generated excessive increase of anthropogenic emissions of greenhouse gases (GHGs), particularly of carbon dioxide (CO₂). Carbon capture and geological storage is an alternative to mitigate CO₂ emissions at industrial scale. This work aims to study the influence of salinity aqueous phase using CO₂ in supercritical state on change of physical, chemical, and mineralogical parameters of sandstone reservoir rock, representative of the Furnas Formation in Paraná (PR) State, Brazil, in conditions of geological storage. Experiments were performed about 15 days in stainless steel batch reactors AISI 304 subjected to pressure and constant temperature (120 bar and 75 °C), similar to those found in geological formations. In parallel, PHREEQC-v3.0 code was used to simulate the geological interactions Rock-CO₂-Saline solution equilibrium. Characterization of solid was performed with Microscopy in Binocular Loupe, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and, the aqueous phase was by ICP-OES, for analysis of cations and Ion Chromatography (IC) for analysis of anions. Those techniques converged to the same results where quartz, kaolinite and illite were found as primary mineral in abundance of mineralogical composition of the Furnas rock. Globally, the Furnas sample is not so reactive in the presence of CO₂, milli-Q water and saline solution in geological storage conditions. However, partial dissolution of illite and reprecipitation of kaolinite and silica were identified at the lab scale. These results were confirmed by numerical simulations.

Key-words: Geological storage of carbon dioxide, supercritical CO₂, reservoir rock, saline solution, modeling.

1. INTRODUÇÃO

Cada vez mais, tem se falado e observado o consumo desenfreado de combustíveis fósseis pela humanidade, bem como, a busca incessante pelo desenvolvimento econômico. Conseqüentemente verifica-se um excessivo aumento das emissões antrópicas de gases de efeito estufa (*Green House Gases* – GHGs), principalmente dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄) que são considerados causadores do aquecimento global. Estes fatos, entre outros têm sido motivos de grandes preocupações para a humanidade, estimulando diversos estudos e pesquisas científicas, sendo um dos centros de atenção da atualidade.

Esse fato foi comprovado por Alley *et al.* (2007), que confirmam que o dióxido de carbono é o principal gás antropogênico que causa o efeito estufa, sendo que a sua concentração na atmosfera cresceu muito desde o período pré-industrial quando era de 280 partes por milhão (ppm), atingindo assim em 2005 a concentração de 379 ppm.

Modelos matemáticos de Alley *et al.* (2007) prevêem que as emissões destes gases geradores do efeito estufa poderão causar um aumento de 4 °C na temperatura média da Terra até o final deste século.

De igual modo, Houghton *et al.* (1997) também previram que o aumento do consumo de combustíveis fósseis e conseqüentemente da emissão dos gases de efeito estufa pode produzir uma elevação na temperatura média da Terra de cerca de 4 °C até o final deste século. O referido aumento (4 °C) irá causar derretimento em grande escala das geleiras do planeta, causando assim, uma expansão térmica da água do mar, ou seja, o aumento do volume nas bacias oceânicas. Conseqüentemente, estes fenômenos produzirão uma elevação no nível médio dos mares de até um metro. Embora se espere os impactos mencionados acima para as próximas décadas, estudos recentes e cenários atuais decorrentes demonstram que a humanidade já está sofrendo os efeitos do aquecimento global. Note-se que a temporada de furacões de 2005 do Atlântico Norte foi considerada anormalmente

intensa e diretamente atribuída ao aquecimento global (Trenberth & Shea, 2006). Outro fato atemporal que possivelmente está relacionado ao aquecimento global é a ocorrência atípica do furacão Catarina na costa brasileira em 2004 que supostamente está relacionada com o aquecimento das águas Atlântico Sul.

Segundo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2007), provavelmente o nível dos oceanos aumente entre 18 a 59 centímetros até 2100, visto que nos últimos 100 anos ocorreram a alta de 17 centímetros.

De acordo com Lynas (2009), os cenários das mudanças climáticas são as imagens na qual a história do século XXI será pintada. Estes cenários são sem dúvida uma boa reflexão, projeção e perspectiva para iniciar o presente estudo e nos focalizarmos na importância do tema e abordagem que seguirão.

Comparativamente a atualidade, antigamente não havia tantas normas, rigor e exigências para o controle de mitigação de impacto ambiental, conseqüentemente a sociedade investia no crescimento da economia, sem levar em consideração suas conseqüências para o meio ambiente. Contudo, os cenários das crescentes mudanças climáticas nos levam a repensar os modelos sócio-econômico-ambientais, as tecnologias em vigor, hábitos de consumo, forma de pensar e estilo de vida internacional.

Com base nas informações extraídas de uma recente reunião do G8 (grupo dos sete países mais ricos do mundo, incluindo Rússia, em L'Aquila, na Itália, em julho de 2009), os líderes dos países descreveram como pretendem reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE), embora não foram estipuladas metas concretas, que depende do comércio de carbono e projetos florestais. Salientando que os chefes de Estado das maiores economias do mundo estão cientes de que as temperaturas não devem subir mais do que 2 °C até o final do século XXI e que as emissões de CO₂ devem ser controladas e reduzidas, por meio de uma "liderança responsável para um futuro sustentável". Para isso, os países se comprometem, fidedignamente, em explorar o potencial dos mercados de carbono, especialmente em "manter o limite e comércio de emissões (*cap-and-trade*) com perspectiva em uma eventual integração internacional entre iniciativas nacionais, com intuito de mitigar o aquecimento global bem como as mudanças climáticas" (Jornal o Estado de São Paulo - 12/07/2009, A22).

Conforme o relato da ONU (Wittig, ONU, 2010), a preocupação em relação ao impacto do clima nas populações aumenta em todo mundo, fato este que causaria migrações em massa e até mesmo a categoria de “refugiados ambientais”.

Segundo dados do Conselho Norueguês para Refugiados, em 2008 20 milhões de pessoas foram forçadas a deixar suas casas devido aos desastres naturais. Além disso, em 2009 300 mil pessoas morreram devido ao impacto das mudanças climáticas, de acordo com a ONG, a *Global Humanitarian Forum* - GHF (GHF, 2010).

Por se multiplicar as emissões desses gases, notam-se que há proliferação de doenças tropicais, como malária e dengue, para região de maior latitude, incluindo a América do Norte, Europa e região sul da América do Sul (Martens *et al.*, 1995), porém, com a redução de área propícia para agricultura em países tropicais como Uganda (Simonette, 1989), e apenas alguns impactos esperados, possivelmente no Brasil, com este aumento de temperatura.

Conforme Tans e Keeling (2012), a Revolução Industrial (Inglaterra, em meados do século XVIII) consistiu em um conjunto de mudanças nas tecnologias com profundo impacto nos processos produtivos em nível econômico e social, resultando no estabelecimento de nova relação entre capital e trabalho, e o surgimento de vários eventos, entre eles, o fenômeno da cultura de massa, que levou ao aumento do uso de energia gerada por meio de combustíveis fósseis que tem contribuindo para o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, com taxa média de crescimento de 0,11 ppm por ano.

A recente média global mensal de dióxido de carbono calculados sobre as áreas de interface oceano/atmosfera é mostrada na Figura 1.1.. Estudos mostram que a Divisão de Monitoramento Global de NOAA do Laboratório de Pesquisa de Sistema Terrestre (*The Global Monitoring Division of NOAA/Earth System Research Laboratory*, ESRL) tem mensurado CO₂ e outros gases de efeito estufa por várias décadas em uma rede distribuída globalmente em locais de amostragem de ar (Conway, 1994). Para saber mais e obter maiores informações de como as médias globais foram calculadas, leia no site em “NOAA/ESRL- cálculo das médias globais” (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/about/global_means.html).

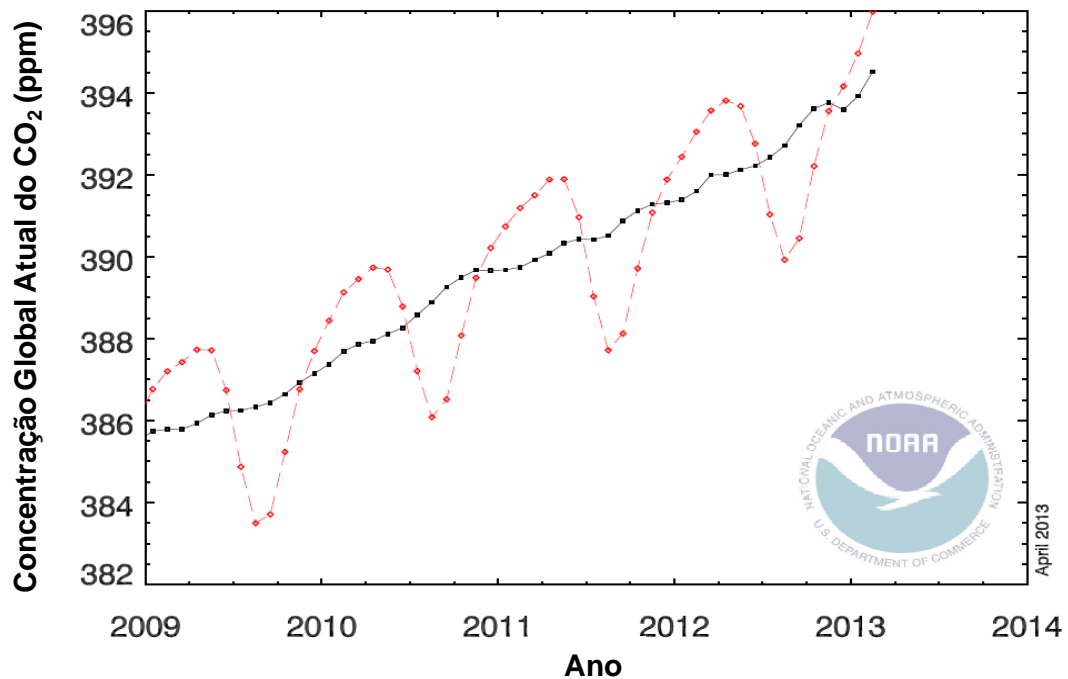


Figura 1.1. Concentração atmosférica global atual de dióxido de carbono sobre as áreas de interface oceano/atmosfera, sendo que a linha vermelha representa os valores médios mensais e a linha preta representa os mesmos valores após correção para a média do ciclo sazonal (adaptado de NOAA/ESRL, 2013).

Os resultados completos dos últimos quatros anos mais o ano corrente são mostrados nessa figura, sendo que o dado do último ano (2014) é preliminar. Portanto, as concentrações globais de CO₂ avaliadas em fevereiro de 2012 e de 2013 variaram de 393,05 ppm para 395,98 ppm, respectivamente. Os dados são reportados como uma fração molar de ar seco definida como o número de moléculas de dióxido de carbono dividido pelo número de todas as moléculas de ar, incluindo em si o CO₂, depois o vapor de água foi removido. A fração molar é expressa como partes por milhão (ppm). A linha vermelha tracejada representa os valores médios mensais, centrados no meio de cada mês, enquanto a linha preta com os símbolos quadrados representa os mesmos, após correção para a média do ciclo sazonal.

Conforme o Protocolo de Quioto, países industrializados, os quais contribuíram com 2/3 (dois terços) dos GEE acumulados desde a Revolução Industrial na atmosfera (Bruce *et al.*, 1996), deverão reduzir e estabilizar suas emissões em 5% referente aos níveis de 1990. Portanto, devem ser estabilizadas as emissões globais em cerca de 21 bilhões de toneladas de CO₂ anuais, sendo 24

bilhões de toneladas, as emissões atuais. Pacala & Socolow (2004) demonstraram em uma breve análise de estudos recentes sugerindo mecanismos de redução de emissões de gases de efeito estufa que os mecanismos de Protocolo de Quioto como os de desenvolvimentos limpos não serão suficiente para atrelar (estabilizar) o aquecimento global. As emissões de gases de efeito estufa aumentarão entre 50% e 250% (Houghton *et al.*, 1997) e, caso as emissões não sejam estabilizadas aos níveis atuais, mantendo a concentração de CO₂ na atmosfera próximo de 380 ppm, o aquecimento global e as mudanças climáticas serão irreversíveis com uma previsão de mais de 550 ppm de CO₂ na atmosfera, próximo ao ano 2050, Figura 1.2.. Nela observa-se as curvas de produção (históricas e previstas) de combustíveis fósseis, juntamente com a curva de evolução da concentração atmosférica de CO₂.

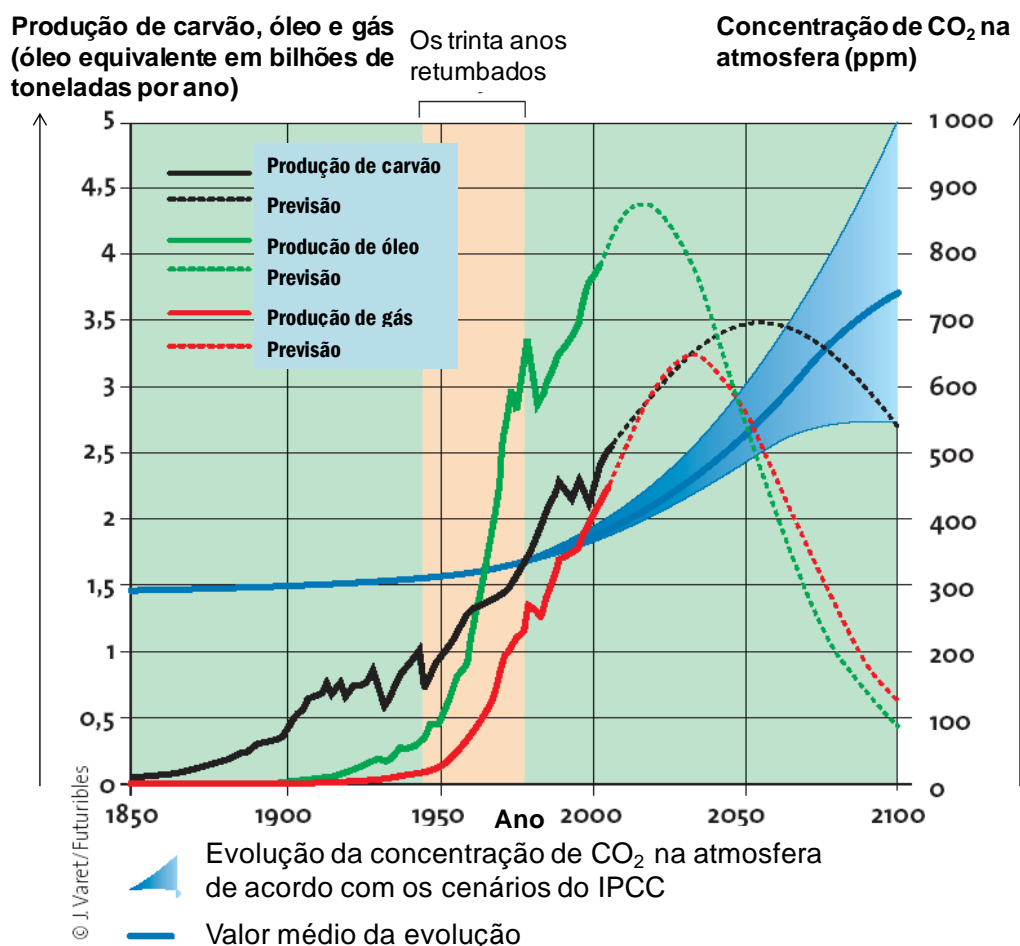


Figura 1.2. Diagrama demonstrativo da concentração de CO₂ na atmosfera desde os níveis pré-industriais (ano 1850) e a quantidade de emissões previstas para o ano 2100. Notar o aumento exponencial das emissões após a revolução industrial e que a concentração de CO₂ na atmosfera irá atingir níveis irreversíveis para efeito de mudanças climáticas (550 ppm) próximos de 2050.

Modificado de Houghton *et al.* (1997).

Na figura pode-se observar que em 2050 as curvas de carvão e gás natural estão próximas do seu pico de produção, tornando indispensável à adoção em escala global de tecnologias que viabilize a utilização destas fontes de energia de maneira limpa, principalmente nos países em desenvolvimento como China e Índia, exceto Brasil. Portanto, tanto optando por Sequestro Geológico de Carbono (SGC) ou pela adoção de renováveis, estes não terão condições financeiras de arcar com os custos de limpar suas matrizes energéticas.

Desde a era pré-industrial as concentrações atmosféricas de CO₂ se mantiveram em níveis de aproximadamente 280 ppm, após, as concentrações de CO₂ aumentaram para mais de 393 ppm (Tans e Keeling, 2012), devido às atividades antropogênicas, responsáveis pelo aquecimento global, de cerca de 0,56 °C – 0,92 °C no último século (IPCC, 2007), sendo que a principal atividade geradora de CO₂ é a queima de combustíveis fósseis para a produção de energia, representando cerca de 73% das emissões (Figura 1.2.). Com base na afirmação do IPCC, caso a concentração de CO₂ na atmosfera ultrapasse 550 ppm (implica no acréscimo de 2 °C), isto poderá ocasionar uma alteração climática irreversível, devido à intensificação de fenômenos de retroalimentação do carbono, tornando a árdua tarefa de mitigação do aquecimento global algo muito mais distante da realidade. Sabe-se que o período de latência entre ações antrópicas e a resposta do clima é de cerca de 50 anos, logo, conclui-se que o SGC deverá ser implementado em larga escala o mais depressa e com maior intensidade possível, com intuito de reduzir 7 GtC de emissões estacionárias até 2050 (Pacala e Socolow, 2007). Acredita-se que, as emissões mundiais atuais de carbono estão em aproximadamente 8,5 GtC/ano (EIA - *US Energy Information Administration*, 2012) e, conforme Pacala e Socolow (2004), em 2055 esse *Ranking* poderá chegar a 14 GtC/ano (Figura 1.3.). Neste contexto, se propuseram sete medidas para a mitigação do aumento das emissões de carbono ao longo do período de 50 anos, conhecidas comumente como as sete cunhas de Pacala e Socolow. Elas estão divididas em dois grupos: grupo de processos que buscam não emitir ou emitam menos carbono para a atmosfera e o grupo de captura e armazenamento de carbono proveniente de processos industriais ou existentes na atmosfera. As primeiras medidas relacionam à eficiência energética, ao uso de energias renováveis, à descarbonização dos combustíveis fósseis, ao uso do Hidrogênio e a energia nuclear. Porém, o segundo grupo, as medidas dizem respeito à captura e armazenamento geológico de

Carbono (captura de carbono direto) e ao reflorestamento (captura de carbono indireto). Cada uma das quais seria responsável pela mitigação de 1 GtC/ano emitida.

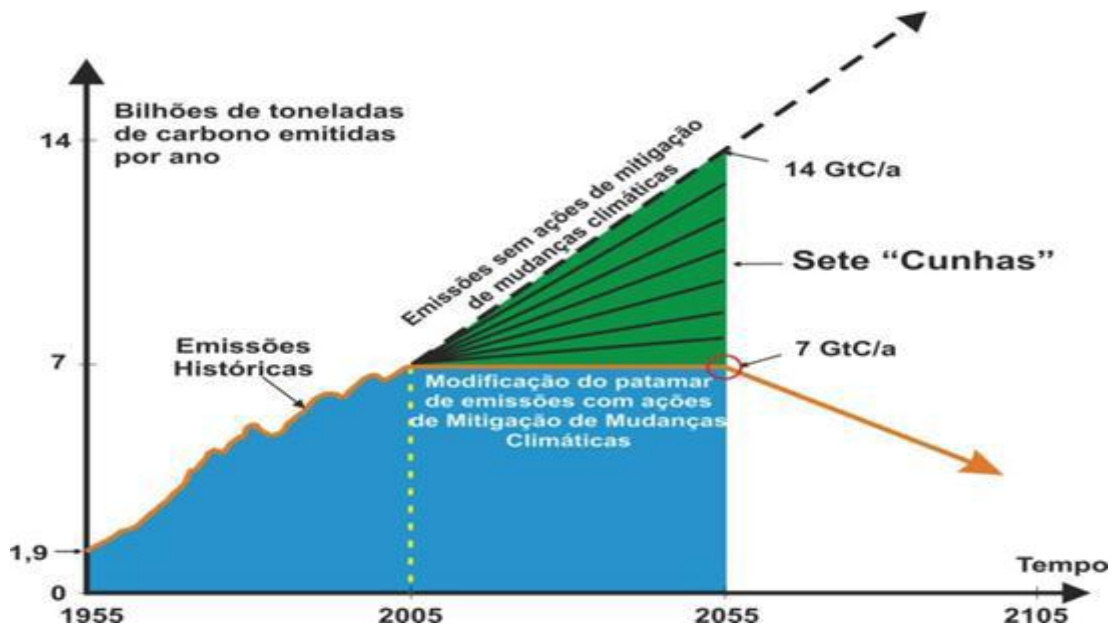


Figura 1.3. As sete cunhas de Carbono (adaptada de Pacala e Socolow, 2004).

No ano de 2009 cerca de 420 milhões de toneladas de dióxido de carbono foram emitidos pelo consumo de energia de acordo ao relato da EIA (2012) em análise sobre as emissões de gases no quadro nacional, mas baseando na média anual de crescimento de emissões do gás para o Brasil, essas emissões de CO₂ podem ultrapassar de 700 milhões de toneladas para o ano de 2030.

Muitos são os recentes esforços na busca pela diminuição dos impactos ambientais, seja relacionado ao tratamento de resíduos industriais e domésticos ou aproveitamento desses resíduos, por exemplo, o CO₂, em outros seguimentos produtivos. Com isso, a gestão de resíduos caminha no sentido de promover a mitigação de impactos envolvidos nesse encadeamento.

A técnica de captura e armazenamento de carbono encontrada nas mais diversas modalidades vem sendo desenvolvida na indústria petrolífera como também em outros setores. O armazenamento pode ser oceânico, geológico (minas de carvão, poços de petróleo, aquíferos salinos, entre outros) e por carbonatação mineral ou de resíduos (ver Figura 1.4.), sendo que o segundo tipo é o foco do nosso estudo. A carbonatação de resíduos têm se tornado uma alternativa atrativa,

pois além de armazenar carbono, possibilita um novo destino a esses resíduos. O armazenamento de dióxido de carbono em formações geológicas profundas de rochas sedimentares como aquíferos com alta salinidade e, campos de petróleo maduros e depletados, tem como vantagem o fato de poder ser realizado em larga escala, devido à grande capacidade para estocagem e pelo fato de essas formações ocorrerem em ampla distribuição global. Isto reduz consideravelmente os custos de transporte a partir de fontes emissoras.

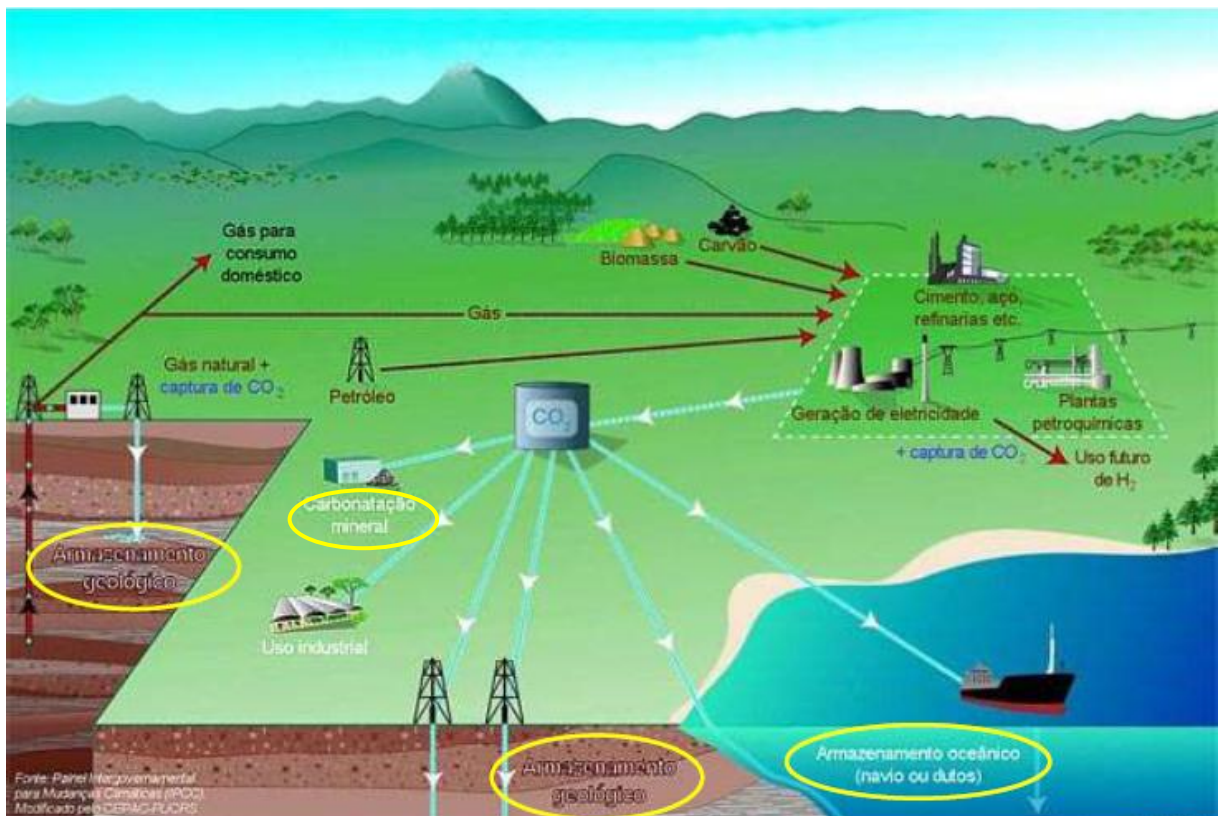


Figura 1.4. A técnica de captura e armazenamento de carbono, conforme Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas – IPCC (modificado pelo CEPAC-PUCRS, 2012).

Dados do IPCC e do Departamento de Energia dos EUA (DOE- *US Department of Energy*) reportam que o armazenamento geológico de carbono (*Carbon Capture and Storage – CCS*) é uma alternativa para mitigação em larga escala das emissões de CO₂, gerando crescente interesse econômico e ambiental para o mundo. Existem hoje (03/2014) no mundo 60 projetos em grande escala que têm aplicações bem sucedidas de CCS. São apresentados a seguir alguns dos principais, entre eles projetos históricos em grande escala, os quais têm aplicações bem sucedidas da utilização dessa tecnologia e infra-estrutura necessária de captura

e armazenamento de CO₂, ao redor do mundo, tais como o Projeto Sleipner na Noruega, o Projeto Weyburn no Canadá e o Projeto In Salah na Argélia (IPCC, 2005).

Um dado importante é o roteiro de tecnologia CCS (do inglês *CCS Technology Roadmap*) publicado recentemente pela Agência Internacional de Energia (IEA). O roteiro faz o caso para a implantação global do CCS e explicita o ritmo necessário de implantação, tal que o CCS pode oferecer não só apenas em seu potencial em 2050, mas sua necessidade em contribuir para um caminho de emissões globais que equivale a uma concentração atmosférica de CO₂ ao longo prazo de 450 ppm. O título da manchete tirada do roteiro de IEA é “*CCS delivers one-fifth of the lowest cost GHG reduction solution in 2050.*”, traduzindo-o “CCS oferece um quinto do custo mais baixo da solução de redução de GEE em 2050.”.

A Figura 1.5. abaixo mostra como diferentes tecnologias contribuem para encontrar o alvo de redução das emissões de CO₂ do setor de energia por mais da metade até 2050. O IEA desenvolve roteiros para a maioria dessas tecnologias, sendo CCS um deles. Com base na recente postagem do David Hone (2010), os Estados Unidos no âmbito do acordo de Copenhaga comprometeram-se em reduzir as emissões em 17% até 2020 (comparado aos níveis de 2005). Na teoria, o setor de energia é o que mais impacta nas emissões enquanto que no seu modelo simples (ele introduziu 20 GW de CCS) demonstrou que é o setor de queima de carvão. Portanto, essa controvérsia de dados necessita de estudos mais aprofundados do tema em questão.

Analisando a figura, note-se que o cenário que se prever em 2050 é de mais 60 GtCO₂ caso as setes possíveis principais ações recomendadas pela IEA-GHG *CCS Technology Roadmap* (2013) não forem tomadas para os próximos sete anos, ou seja, até 2020. Para mais informações e visualizar tais ações, consulte <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/name,39359,en.html>!

Nesse contexto, tudo indica que os próximos sete anos serão críticos para o desenvolvimento acelerado de CCS, portanto é necessário alcançar metas de estabilização baixa de carbono visando reduzir os 2 °C. Eles exigem séria dedicação por parte dos governos e a indústria, mas são realistas e cobrem todos os três elementos do processo de CCS.

Outra possíveis ações seria dividir as emissões de 60 GtCO₂ por 15 GtCO₂ no horizonte 2050, gerando um fator 4 visando reduzir o aumento da temperatura a somente 2 °C!

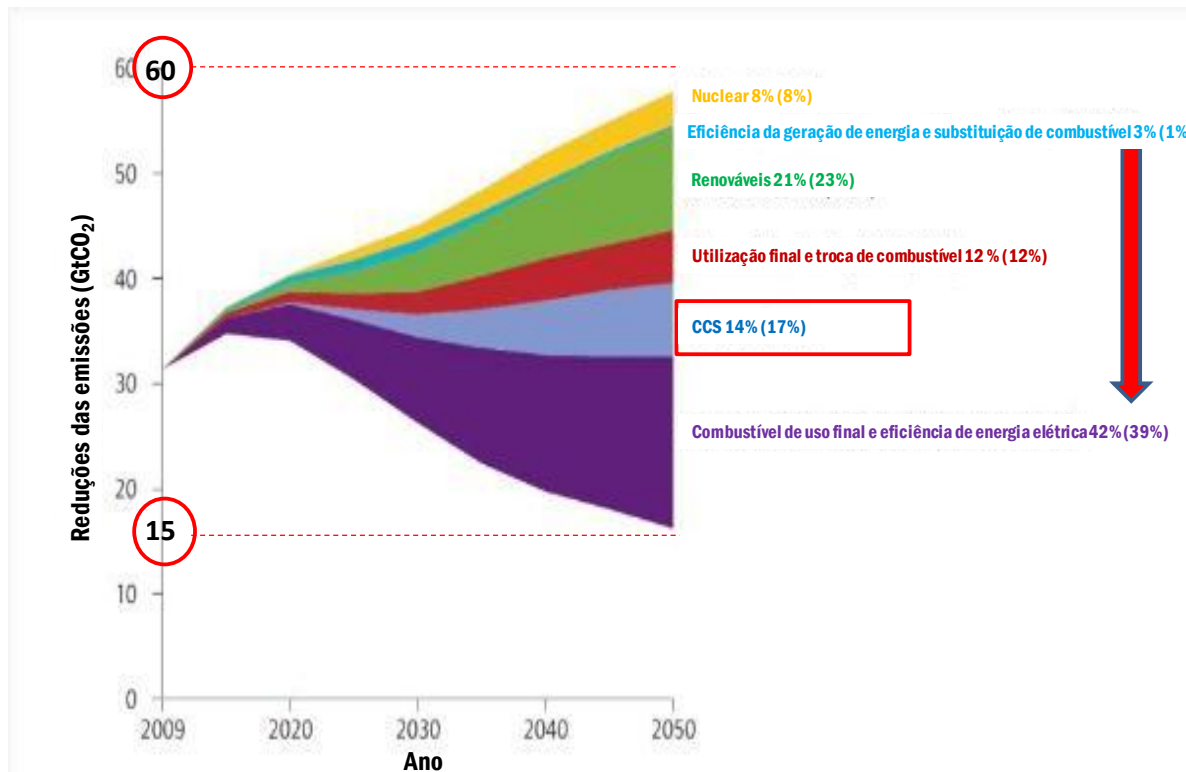


Figura 1.5. Diferentes tecnologias que contribuem para encontrar o alvo de redução das emissões de CO₂ do setor de energia, sendo que CCS contribui com 14% das reduções de emissão total em 2 °C comparado com 6 °C, por volta de 2050 (modificada de IEA, 2012c).

Os 2 °C descrevem como tecnologias em todos os setores de energia podem ser transformadas em 2050 em uma probabilidade de 80% de limitar o aumento da temperatura média global para 2 °C. Destinadas às emissões de CO₂ relacionadas com corte de energia por mais da metade até 2050 (comparado com os níveis de emissões de 2009) e garantindo que eles continuam a cair posteriormente. Os 2 °C estão coerentes com o cenário de *World Energy Outlook (WEO)* dos 450 ppm por volta 2035 (IEA, 2012a). As perspectivas de tecnologia de energia 2012 (ETP, do inglês *Energy Technology Perspectives*) consideram além do cenário de 4 °C, também os de 6 °C. O cenário de 6 °C é também uma linha de base para roteiros – é em grande parte, uma extensão das tendências atuais. Em 2050, a energia usará quase o dobro (comparativamente a 2009). Na ausência de esforços para estabilizar as concentrações atmosféricas de GEE, a temperatura média global é projetada

para levantar-se pelo menos 6 °C, a longo prazo. Portanto os 6 °C estão amplamente consistente com o cenário de política atual WEO através de 2035 (IEA, 2012c). E, com base na figura pode-se dizer que o CCS contribui com 14% das reduções de emissão total em 2 °C comparado com 6 °C, em torno de 2050. Sendo que a contribuição do CCS foi de 20% em 2009 e 14% em 2012 (IEA-GHG CCS *Technology Roadmap*, 2013). Na figura, os números entre parênteses são ações em 2050. Por exemplo, 14% é a quota de CCS em reduções de emissões acumuladas até 2050 e 17% é a quota de CCS em reduções de emissões em 2050, em comparação com o 6 °C.

Como vimos anteriormente, tem-se somente 60 projetos de CCS em lugar de 300 previstos faz 5 anos como relata o *Global CCS Institute* (GCCSI) (2013). Mas estamos longe dos 300 projetos necessários para mitigar as emissões industriais.

Do ponto de vista técnico e econômico em escala comercial da captura e armazenamento de CO₂ são necessários avanços significativos em novas tecnologias e materiais, visto que hoje é mais caro capturar o CO₂ sem penalizações, ao invés de meramente emití-lo para a atmosfera.

A integridade dos materiais aplicados na construção de poços de injeção de CO₂ e os efeitos da interação CO₂-Rocha-Fluido em longo prazo, principalmente a rocha selo e aços que são usados nos revestimentos, tendo em conta as condições de operação, constituem grande preocupação e desafio para a segurança de armazenamento geológico de carbono, bem como para o meio ambiente. Com esse pensamento, algumas questões decorrentes dessa interação tornam-se relevante:

- Se conhecem todos os fatores decorrentes da interação CO₂-rocha-fluido?
- Qual é a afinidade do CO₂ frente à rocha?
- Há características que definam uma rocha “ideal” de reservatório e selo, e a identifique com uma maior eficiência para os processos CCS?
- Qual(ais) condição(ões) ideal(ais) para um processo de CCS?
- Quais seriam reações paralelas possíveis de ocorrer com essa interação?
- Por quanto tempo a rocha mantém intacta sua porosidade e permeabilidade?
- Qual é a concentração salina “ideal” para o(s) fluido(s) no armazenamento geológico de CO₂?

Estas questões, e muitas outras são difíceis de serem compreendidas, pois ainda existem muitas dificuldades no estudo destes sistemas, pelas condições extremas, e conseqüente falta de dados. Há necessidade da realização de pesquisas experimentais e de modelagem numérica sobre a interação do CO₂ com os reservatórios.

O comportamento da rocha reservatório em presença de CO₂ em meio salino é complexo, pois além da temperatura e pressão, depende também de outros fatores que podem atuar em conjunto. Sabe-se que a medida que aumenta a salinidade a solubilidade do CO₂ diminui. Em contrapartida, estudos de modelagem termodinâmica (Enick *et. al.*, 1990; Duan *et. al.*, 2003 e 2007) mostraram que o NaCl, que é o principal sal presente nas águas de formação, pode atuar como um tampão mantendo deste modo o pH da solução, tornando sob este ponto de vista a solubilidade do CO₂ dependente da concentração salina. Fator este extremamente relevante no deslocamento dos equilíbrios das reações de carbonatação e/ou dissolução das rochas reservatórios. Assim, os estudos de equilíbrios carbônicos mostram que para uma concentração dada em CO₂ total, a repartição de diferentes espécies carbonatadas presentes na solução, como CO_{2(aq)}, HCO₃⁻ e CO₃²⁻, é função do pH.

Assim sendo, o presente trabalho visa estudar a influência da salinidade da fase aquosa e do CO₂ em estado supercrítico na alteração dos parâmetros físicos, químicos, e mineralógicos na rocha arenito de reservatório em condições de armazenamento geológico.

Estudos semelhantes nessa perspectiva foram desenvolvidos por Yu *et al.* (2012), eles observaram que a dissolução de carbonatos ocorre entre pH 6,3 a 7,8 com a redução do pH e a dessecação da fase aquosa ao precipitarem, e a dissolução do CO₂ na água ocorre imediatamente após a injeção com o decréscimo de pH para aproximadamente 4,5 devido a formação de ácido carbônico (H₂CO₃), sendo a dissolução dependente da pressão de injeção e da concentração da solução salina (Portier e Rochelle, 2005). A influência da salinidade da fase aquosa na solubilidade do CO₂ também fora estudado por Spycher *et al.* (2005).

2. OBJETIVOS

Como objetivo geral do trabalho pretende-se estudar a influência da salinidade da solução aquosa e do CO₂ supercrítico na alteração dos parâmetros físicos, químicos, e mineralógicos de uma rocha reservatório do tipo arenito em condições de armazenamento geológico.

2.1. Objetivos Específicos

Este estudo sobre armazenamento geológico de CO₂ na rocha de reservatório arenítica em presença de diferentes soluções aquosas com diferentes concentrações salinas tem como principal foco:

- Realizar experimentos de armazenamento geológico de CO₂, em reator em batelada com pressão e temperatura constantes que simulam condições típicas de reservatórios de armazenamento geológico (120 bar e 75 °C);
- Avaliar o comportamento geoquímico da rocha nas condições de armazenamento geológico, usando CO₂ supercrítico e duas soluções de trabalho: Água Milli-Q (“deionizada”) e Água do mar (concentração aproximada 35 g/L), conforme sua composição preparada em laboratório do CEPAC/PUCRS;
- Identificar as principais alterações do sistema geoquímico pela caracterização mineralógica (microscopia em lupa binocular, DRX, MEV) da rocha e a caracterização das soluções pré e pós-experimento;
- Modelar numericamente os experimentos realizados com um código de cálculo geoquímico, avaliar o efeito da salinidade na reatividade geral do sistema água-rocha-CO₂ e validar o caminho reativo identificado experimentalmente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Conceitualização de Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO₂ na Indústria do Petróleo

Segundo Bluchel (2008), o Efeito Estufa é um fenômeno natural no qual gases agem sobre os raios infravermelhos refletidos pela superfície da Terra, reenviando-os de volta para ela, e desta forma mantém uma temperatura estável no planeta. O nome “efeito estufa” origina-se da semelhança do fenômeno que ocorre em uma estufa, em que o calor é mantido preso dentro de um ambiente específico.

Desde a revolução industrial, as relações entre o homem e a natureza nunca mais foram às mesmas. A consequência maior até o momento e para o futuro vindouro está relacionada com o aumento da temperatura no planeta Terra. O modelo produtivo que impulsiona as atividades econômicas foi o principal responsável pelas mudanças no equilíbrio dos gases que formam a atmosfera, favorecendo o aumento da concentração dos chamados “Gases de Efeito Estufa” (GEE). Além do gás carbônico, um dos gases em destaque, outros gases são considerados responsáveis pela alteração do clima no planeta através do aquecimento global (Quadro 3.1.).

De acordo com Lynas (2009), o lançamento de forma excessiva de GEE na atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO₂) resulta no aquecimento global. Esses gases impedem a saída de radiação solar, devido a formação de uma espécie de cobertor que a cada dia se torna mais espesso, tornando o planeta mais aquecido.

Quadro 3.1. Os principais gases responsáveis pelo aquecimento global (CETESB, 2008).

GÁS	FÓRMULA QUÍMICA	POTENCIAL DE AQUECIMENTO GLOBAL	FONTES DE EMISSÃO
Dióxido de Carbono	CO ₂	1	Combustíveis, uso do solo, fabricação de cimento
Metano	CH ₄	21	Combustíveis, cultura do arroz, decomposição do estrume de gado, gases emitidos por lixões
Óxido Nitroso	N ₂ O	310	Fertilizantes, processos industriais
CFC-12	CCl ₂ F ₂	6.200 a 7.100	Líquidos refrigerantes, fabricação de espumas
HCFC-12	CHCl ₂ F ₂	1.300 a 1.400	Líquidos refrigerantes
Perfluormetano	CF ₄	6.500	Produção de alumínio
Hexafluoreto de enxofre	SF ₆	23.900	Fluidos dielétricos

Conforme EIA (2012), 80% da demanda de energia mundial são oriundas de combustíveis fósseis, estando assim distribuída: 25% são referentes ao carvão, 21% ao gás natural e 34% ao petróleo. As usinas termelétricas a carvão nos Estados Unidos geram por volta de 50% da eletricidade, sendo que cada usina tem em média uma capacidade de geração de energia de 500 MW. Uma termelétrica dotada destas características é capaz de gerar por volta de 3 milhões de toneladas de CO₂ por ano. Através das termelétricas a carvão, os EUA produzem cerca de 1,6 bilhões de toneladas de CO₂ por ano (MIT, 2007). China é o país que emite a maior porcentagem do carbono à atmosfera, lançando em torno de 16% do total dos gases emitidos, conforme dados do BIRD (Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento). Nos últimos anos, as economias em expansão como China e Índia aumentaram a emissão de gases de 33% e 57%, respectivamente. Atualmente, aproximadamente dois terços da emissão total de gás carbônico são provenientes dia-após-dia de países em desenvolvimento (IMC - Instituto Mundial do Carvão, 2010).

Considerando o cenário mundial atual, e, caso ocorra uma transição sem sobressaltos em 50 anos para uma matriz energética baseada no gás natural, ou em

100 anos para o trinômio sol/ventos/hidrogênio, a quantidade de CO₂ já emitido continuará afetando o clima por muitas décadas (GISS- *Goddard Institute for Space Studies* - www.giss.nasa.gov, 2005).

Destacando que, em todo o mundo, aproximadamente 7 a 8 bilhões de toneladas de carvão são consumidos anualmente como combustíveis em usinas térmicas, portanto, a matriz energética de diversos países baseia-se na queima de combustíveis fósseis, onde o carvão de origem fóssil é usado frequentemente na geração de energia (EIA, 2012).

No Brasil, a matriz energética é baseada na utilização da hidroeletricidade e de biocombustíveis, sendo uma matriz relativamente mais limpa, no entanto, nas próximas décadas, a utilização de combustíveis fósseis como gás natural, derivados de petróleo e carvão mineral deve aumentar. Neste contexto, dentre as fontes não renováveis de energia, tem-se o carvão sobressaindo pelo fato de ter reservas relevantes no país (Brasil) e ao incremento da sua utilização para geração termelétrica de eletricidade, como prevê o governo federal para os anos subsequentes (vindouros) (ABCM - Associação Brasileira do Carvão Mineral, 2010). Ademais, se considerarmos o carvão de países como os EUA e China, a produção destes merecem destaques se comparado ao que é produzido no Brasil, isto não significa que essa fonte não emita carbono para atmosfera.

Embora o Brasil não seja um dos principais emissores de carbono com base nos combustíveis fósseis, porém é responsável por grande parcela das emissões de carbono devido ao desmatamento de florestas, e é integrante da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Por esta razão, foram assumidos compromissos de estudos, que objetivam diminuir os efeitos negativos sobre o clima de várias atividades, incluindo as relacionadas à produção e uso da energia (Silva, 2012).

O tempo de vida dos diversos GEE na atmosfera está apresentado na Tabela 3.1.. Entretanto, os valores para o tempo de vida de CO₂ na atmosfera são variados, pelo fato de haver diversas taxas de remoção por processos diferentes. O tempo de resposta climática é lento e o dióxido de carbono permanece na atmosfera por um século ou mais.

As fontes de CO₂ atmosférico podem ser separadas em dois grupos: antropogênica, isto é, decorrentes de atividades humanas, e, natural. Cerca de um terço de todas as emissões de CO₂ são causadas pelas atividades humanas, através

da queima de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade (Davison *et al.*, 2001). Por outro lado, as fontes naturais dizem respeito à respiração de animais (60 Gt por ano) e a superfície dos oceanos (90 Gt por ano) (IPCC, 2007).

Tabela 3.1. Tempo de vida dos diferentes Gases de Efeito Estufa (GEEs) na atmosfera (IPCC, 2007).

Gás	Tempo de vida na atmosfera (anos)
CO ₂ (Dióxido de Carbono)	5 a 200
CH ₄ (Metano)	12
NO ₂ (Óxido Nitroso)	114
CFC-11 (Clorofluorcarbono-11)	45
HFC-23 (Hidrofluorcarbono-23)	260
CF ₄ (Perfluormetano)	> 50.000

É de salientar que a queima de combustíveis fósseis (que inclui carvão, petróleo e gás natural), fundição de aço e metais não-ferrosos, fabricação de amônia, caldeiras industriais, refinarias e poços de gás natural, entre outras, são as principais fontes de emissão consideráveis de CO₂. Sendo que em 2007; 35,3% das emissões de CO₂ foram advindas do setor de energia elétrica; 24% do de transportes; 27,1% foram oriundas das indústrias e os 13,5% das residências (IEA, 2009).

De acordo ao Programa de GEE (*Greenhouse Gas Programme*) do IEA, há muitas maneiras pelas quais se podem reduzir as emissões de CO₂, tais como: aumentando a eficiência de usinas de geração de energia ou substituindo carvão por gás natural, entre outras (Davison *et al.*, 2001). Outro exemplo que se cita é o *Gigaton Throwdown* (<http://www.gigatonthrowdown.org>), uma iniciativa lançada para educar e inspirar investidores, empresários, líderes empresariais e políticos para obter conhecimentos (informações) do que seria preciso para difundir em massa a energia limpa nos próximos 10 anos. Como forma de atingir a escala gigatonelada proposta, uma única tecnologia deve reduzir até 2020 as emissões anuais de CO₂ e gases de efeito estufa equivalentes por pelo menos 1 bilhão de toneladas métricas (uma gigatonelada). Estas novas tecnologias que foram analisadas e propostas,

nada mais são exemplos do potencial de intensificar a tecnologia de energia limpa: biocombustível, energia eólica, energia solar fotovoltaica, energia nuclear, uso de concentradores de energia solar, busca de eficiência energética na construção civil, uso de carros elétricos, investimentos em novos materiais de construção (os denominados materiais verdes), uso de sistemas geotérmicos para geração de energia (Silva, 2012).

No que tange ao planejamento e perspectivas de longo prazo, o sistema mundial de energia possivelmente lastrear-se-á em fontes de energias renováveis e mais limpas. Assim sendo, a descarbonização de combustíveis fósseis mediante a captura e armazenamento de CO₂, auxiliaria na transição para um futuro sistema de energia livre de carbono. Neste contexto, pode-se então observar na Figura 3.1. as fontes de energia primária do Brasil em 2007-2008; na Tabela 3.2. a matriz de energia elétrica do Brasil, e a Figura 3.2. ilustra o consumo mundial de energia até 2060. Com base nas ilustrações, observa-se que o consumo de petróleo e seus derivados tiveram maior impacto como fontes de energia primária do Brasil de 2007 a 2008, a “hidroeletricidade” produziu maior porcentagem na matriz energética do país e, o sector de novas tecnologias está no topo no que diz respeito ao consumo energético esperado até o ano de 2060.

Com esse raciocínio, pode-se resumir que existem pelo menos três modos de reduzir as emissões de carbono antropogênicos, sendo:

- Ao aumentar a eficiência energética, produzindo menos CO₂ por unidade de emprego de energia (transportes, indústrias e moradias);
- Descarbonização do fornecimento de energia (mediante a utilização de fontes de energia renovável ou alternativa);
- Captura de CO₂ de correntes de resíduos para subsequente armazenamento.

Conforme o relato do IPCC (2007) e Ravagnani (2007), as tecnologias de captura e armazenamento de carbono provavelmente propiciam uma alternativa importante para a substituição na matriz energética global, visto que a captura é uma forma viável de reduzir as concentrações de CO₂ sem reduzir as emissões. Todavia, para se obter a estabilização atmosférica de forma aceitável, as tecnologias de captura e armazenamento de carbono precisam apresentar baixo custo, fato esse que ainda não ocorre.

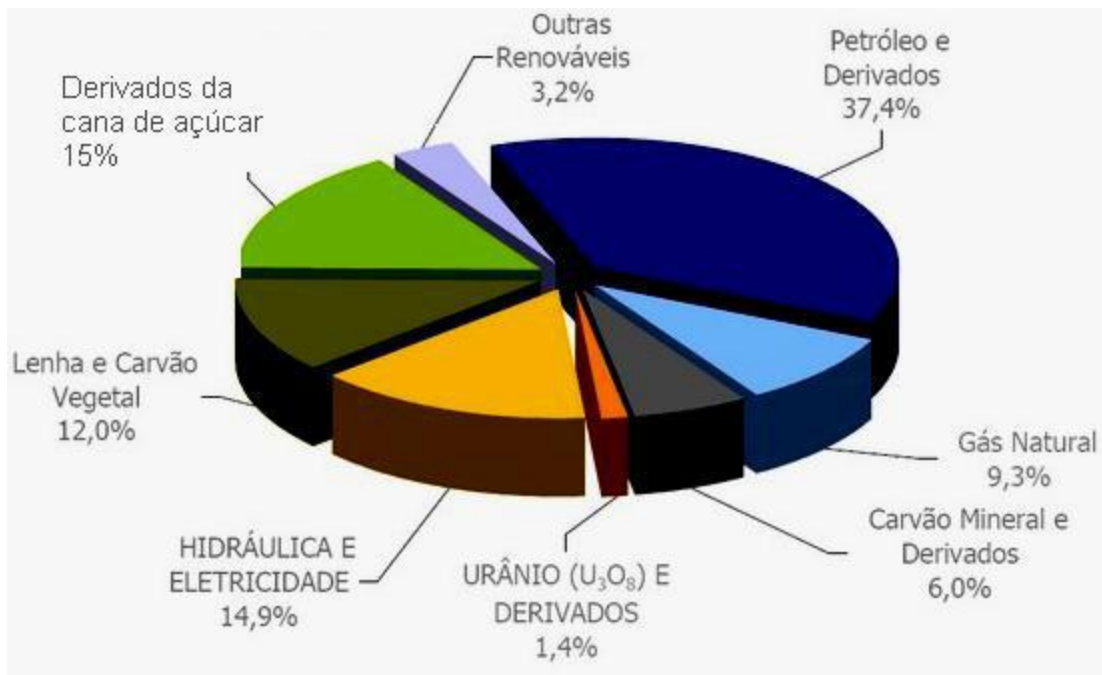


Figura 3.1. Fontes de Energia Primária do Brasil 2007-2008 (BEN - Balanço Energético Nacional, 2007).

Tabela 3.2. Matriz de energia elétrica do Brasil (%). (MME-Ministério de Minas e Energia, 2007).

Combustível	Hidro	Gás	Petróleo	Biomassa	Carvão	Nuclear	Importação
%	77,3	4,7	2,8	3,5	2,5	1,3	7,9

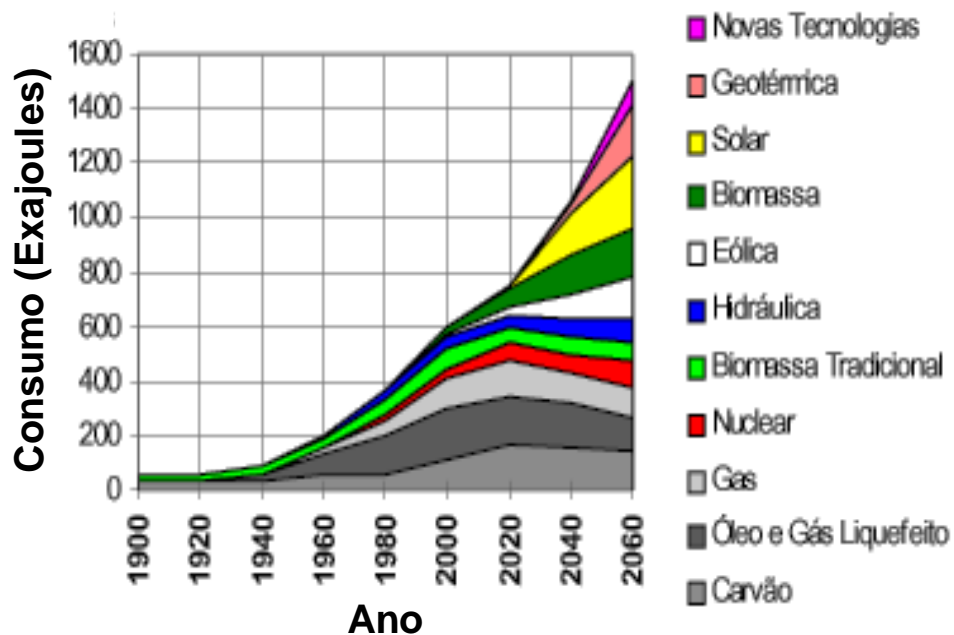


Figura 3.2. Consumo Mundial de Energia de 1900 até 2060 (Shell, 2006).

3.2. Captura de CO₂

A captura de CO₂ ou como convencionalmente é chamado “sequestro de CO₂” consiste na retirada do gás que permaneceria ou seria emitido na atmosfera, com subsequente armazenamento do mesmo em um local seguro, por um tempo indeterminado e aceito ambientalmente. Há duas formas de caracterizar a captura do CO₂: captura direta e captura indireta. Quando o gás é capturado no ponto de geração, antes de ser emitido para a atmosfera, e posteriormente é armazenado em formações geológicas ou oceânicas, por volta de milhares de anos, denomina-se captura direta. Por outro lado, quando o gás é capturado após ter sido absorvido na atmosfera, sendo que essa captura ocorre por intermédio da absorção pelas plantas ou pela fixação de carbono no solo, chama-se captura indireta (Costa, 2009; Wildenborg, 2005).

Às atividades de captura, compressão, transporte e utilização (ou armazenamento) referem-se ao termo sequestro de CO₂. Para que haja o sucesso no sequestro de carbono é necessário que este apresente práticas e técnicas que atendam alguns pressupostos, como a seguir mencionados: Armazenamento estável e seguro por longos anos; Aceito ambientalmente; Devem ser rentável e competitivo.

Para que o captura de CO₂ possa se tornar prática comum precisa-se verificar ou analisar se há disponibilidade dos vários sítios de armazenamento em um processo aberto e com aprovação de públicos, e, que haja liderança da indústria e do governo para que estas tecnologias possam ser demonstradas em alta escala (Herzog *et al.*, 2004).

3.2.1. Principais Tipos de Captura de CO₂. Desafios e Vantagens do Armazenamento Geológico

O armazenamento de CO₂ em reservatórios geológicos está associado à captura de CO₂ de fontes estacionárias. A Figura 3.3. apresenta os três tipos principais de técnicas de captura existentes: (1) pós-combustão; ocorre quando o CO₂ é extraído dos gases de combustão utilizando solventes derivados de aminas (tecnologia mais usual), por exemplo, monoetanolamina (MEA) (Feron & Hendriks, 2005); (2) pré-combustão, na qual o combustível é convertido em gás de síntese (monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂)), permitindo a separação de CO₂ do

hidrogênio por oxidação parcial; e (3) oxi-combustão, do inglês *oxy-combustion*, a qual é um tipo especial de captura pós-combustão em que o oxigênio puro é reagido com o combustível, resultando em gases de combustão (“exaustão”) altamente enriquecido em CO_2 e também composto por água.

O custo da captura de dióxido de carbono de fontes estacionárias é considerado um dos grandes desafios atuais para o armazenamento de CO_2 . Segundo Feron & Hendriks (2005) capturar uma tonelada de CO_2 custa cerca de US\$ 100,00. Este valor é considerado muito alto se considerar que bilhões de toneladas deverão ser capturados todos os anos para impedir o aquecimento global. Existem muitas iniciativas internacionais financiadas pela indústria e os governos, os quais buscam desenvolver tecnologias para reduzir os custos de captura de CO_2 e tornar o armazenamento geológico viável. Atualmente, a maioria dos projetos de demonstração de armazenamento de CO_2 , em atividade, utilizam CO_2 em excesso na produção de gás natural (acima de 2%), sendo que o custo de captura nestes casos é de uma ordem de magnitude menor que a captura de outras fontes estacionárias (Ketzer, 2006). A enorme capacidade para a estocagem de CO_2 é sem dúvida outra vantagem importante de oportunidade de negócio, e, precisa ser aproveitada com o armazenamento de CO_2 .

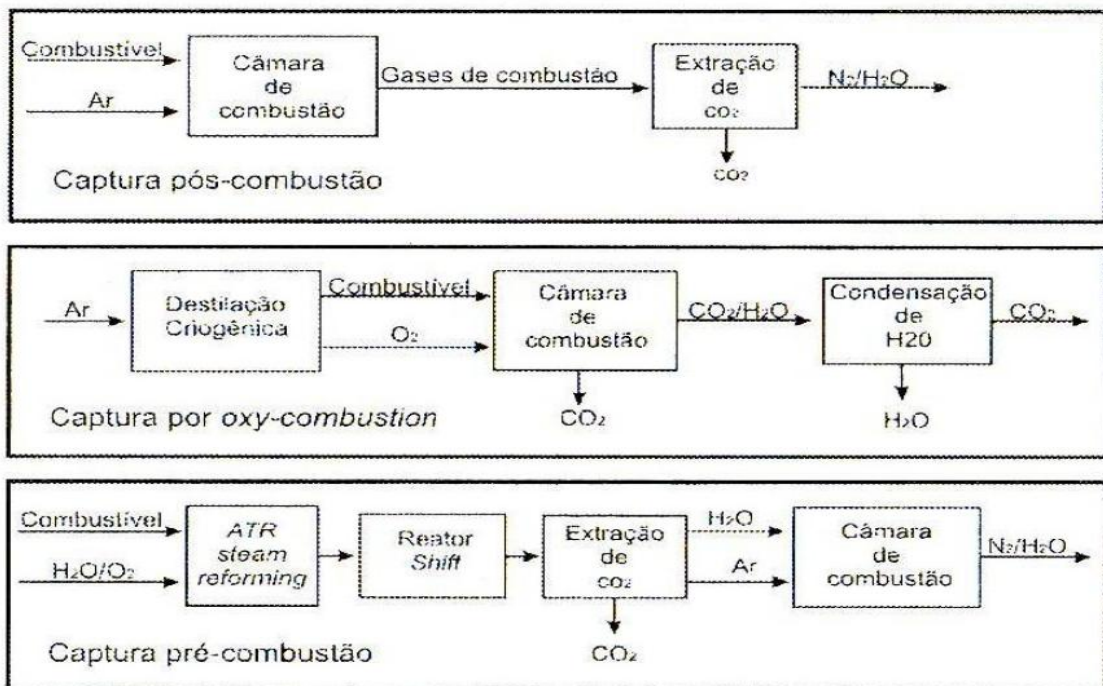


Figura 3.3. Diagrama ilustrando as três rotas (“tipos”) principais de captura de CO_2 a serem utilizadas em programas de armazenamento geológico de carbono (Ketzer *et al.*, 2005).

3.3. Conceitos e Opções de Reservatórios para Armazenamento Geológico

O armazenamento geológico de dióxido de carbono baseia-se na injeção de CO₂ em formações de rochas porosas (Holloway, 2001; Friedmann, 2007; Benson and Cole, 2008).

O armazenamento geológico está baseado no princípio de “devolver o carbono novamente para o subsolo” (Davidson *et al.*, 2001; Beecy & Kuuskraa, 2001). Em outras palavras, nada mais é que devolver o excesso de carbono resultante da queima de combustíveis fósseis, e proveniente de outras fontes (que foi transformado em CO₂) para reservatórios geológicos. Logo, o carbono é acondicionado na litosfera e nos seus espaços porosos. É necessária uma capa rochosa (*caprock or cap rock*) impermeável porque a massa específica do CO₂ é geralmente menor do que a da água, de modo que a fluatibilidade tende a deslocar o CO₂ para cima, de volta à superfície.

Existem três principais reservatórios geológicos (todos ocorrendo em bacias sedimentares) que podem estocar com segurança grandes quantidades de CO₂, e impedir o seu retorno para a atmosfera, que são: 1) Campos de petróleo maduros e depletados; 2) Aquíferos salinos profundos e 3) Camadas de carvão (Figura 3.4.). Do mesmo modo que os meios geológicos armazenaram óleo e gás por milhares de anos, desta forma é possível supor que estes sejam estáveis para o armazenamento de CO₂ também em escala de tempo geológica (Holloway, 1997; Bachu e Adams, 2003; Kaszuba *et al.*, 2003; Doughty e Pruess, 2004; Kumar *et al.*, 2005). Tem-se demonstrado a segurança da estocagem geológica tanto por monitoramento de casos de demonstração (Gale *et al.*, 2001a) como também por modelagem numérica (Ketzner *et al.*, 2005). O armazenamento oceânico e outros tipos de armazenamento subterrâneo como cavernas e minas abandonadas podem estocar com segurança CO₂, mas sua capacidade em termos de massa a ser estocada é restrita se comparada com os demais reservatórios geológicos, portanto, esses não serão abordados nesse estudo (Shi & Durucan, 2005a). É importante citar dois grandes tipos de reservatórios merecem destaques: os reservatórios carbonáticos e os siliciclásticos, sendo os primeiros, ricos em carbonato que se dissolvem rapidamente com aumento da acidez da solução salina pela dissolução do CO₂. Pesquisas mostram que existem poucos estudos ou baixo número de publicações relacionado às interações CO₂-rocha-fluido em reservatórios carbonáticos, isto é, há grande

demanda por novos estudos sobre estes reservatórios, tanto em modelos experimentais como por simulações numéricas, portanto, precisam-se utilizar metodologias que permitam extrair o máximo de informação das alterações químicas causadas pelo CO₂, tendo em conta a alta reatividade deste tipo de reservatório quando comparados aos siliciclásticos. Dentre os projetos CCS desenvolvidos até o presente momento, Weyburn se destaca como um dos mais importantes reservatórios carbonáticos.

Assim, o armazenamento geológico pode representar uma oportunidade de negócios, alternativa ao mercado de créditos de carbono como previsto no Protocolo de Quioto.

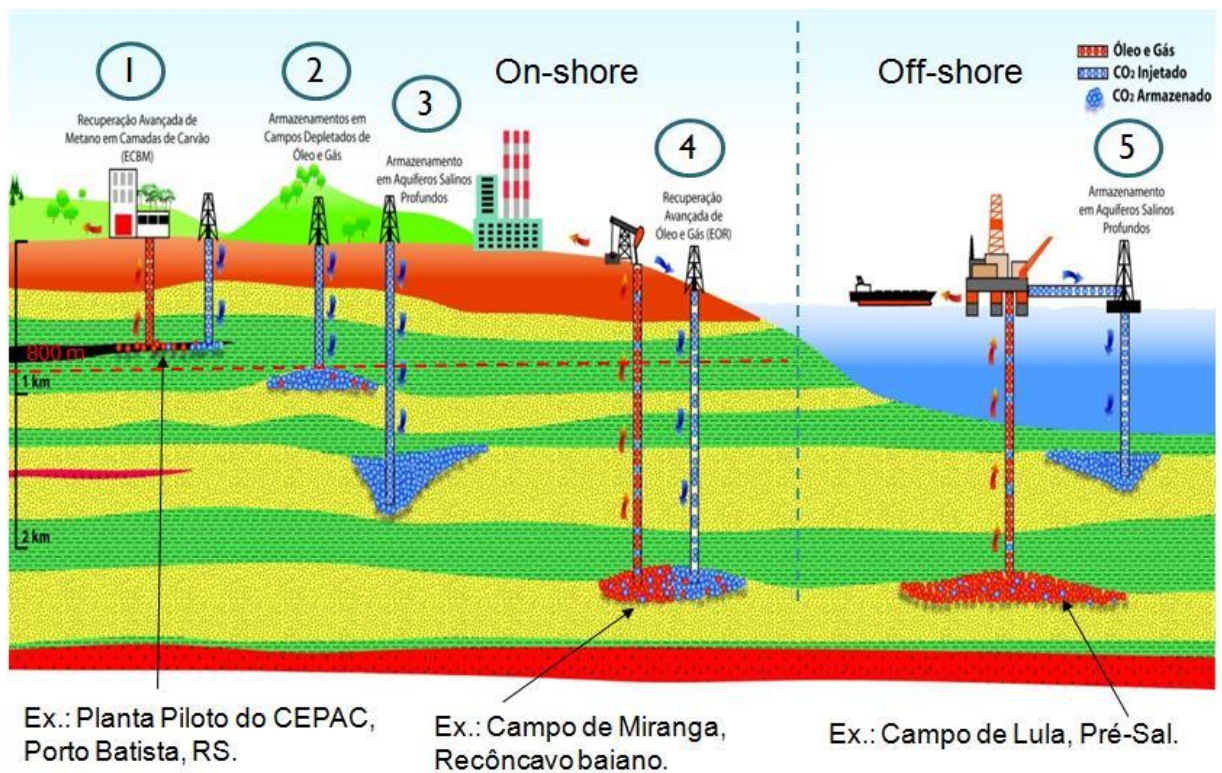


Figura 3.4. Esquema geral das rotas de armazenamento geológico (Ketzer *et al.*, 2011; adaptado do IPCC, 2006).

Pode-se projetar o armazenamento de dióxido de carbono nesses reservatórios geológicos, visando à mitigação do aquecimento global, para ser “permanente”, ou seja, um tempo de residência no reservatório de milhares ou milhões de anos, ou “temporário”, com tempo de residência de poucos anos ou décadas. No segundo caso, o CO₂ capturado de fontes estacionárias é re-injetado

temporariamente em um reservatório (por ex.: aquífero salino), produzindo-o futuramente, e, este poderá ser utilizado na recuperação terciária de campos maduros, por fim é estocado permanentemente nestes reservatórios (Ketzer, 2007).

Diversos projetos em escala industrial de armazenamento geológicos de CO₂ já estão em andamento, incluindo o projeto norueguês Sleipner no Mar do Norte (Korbol *and* Kaddour, 1995) e o projeto Weyburn no Canadá (Emberley *et al.*, 2004), como mencionados anteriormente. Sendo o primeiro projeto que se iniciou desde 1996 foi o de campo de gás de Sleipner no Mar do Norte, estando sob exploração da petrolífera Norueguesa *StatoilHydro*. Esta petrolífera começou a separar o excesso de CO₂ do gás natural neste campo e re-injetá-lo na formação Utsira, um aquífero salino a 800 m abaixo do fundo do mar e centenas de metros acima do campo de gás de Sleipner, como forma a evitar uma taxa imposta pelo o governo para emissão de GEE *offshore*. Nesses locais, um milhão de toneladas métricas (1 Mt) ou mais de CO₂ é injetado anualmente na subsuperfície. Apesar de aparentemente um grande volume de dióxido de carbono ser injetado a cada ano, esses projetos e outros esforços similares, atualmente armazenam menos de 1/10 de milésimo; 0,01%; da produção anual global antropogênica de CO₂. Em 2014, a *StatoilHydro* e a BP (*British Petroleum*) iniciaram um projeto similar no campo de gás de In Salah na Argélia visando re-injetar o CO₂ retirado do gás natural abaixo da região de contato gás-água no mesmo tipo de formação a 1.800 m abaixo da superfície. Com este projeto se espera o armazenamento de 17 milhões de toneladas métricas de CO₂.

Em agosto de 2007, Petrobras e a IFP (Instituto Francês do Petróleo) iniciaram um projeto de pesquisa comum em CCS visando determinar a injeção e armazenamento subterrâneo de CO₂ no campo de petróleo localizado no Recôncavo baiano, uma bacia “maduro” situada no nordeste do Brasil, o Campo Miranga. Como exemplo de aplicação da tecnologia CCS, em particular a EOR, cita-se também este projeto de pesquisa comum de Petrobras e IFP desenvolvido para determinar a viabilidade da injeção e armazenamento subterrâneo de CO₂ no Campo Miranga, uma bacia madura no norte do Brasil, situada no Recôncavo baiano. Petrobras possui vasta experiência, mais de 15 anos, em gerenciamento de CO₂ através de EOR e permite desenvolver visão em termo de armazenamento permanente. Desde novembro de 2009, o campo de Miranga *onshore* (bacia do Recôncavo), no estado da Bahia, está sendo testado com a injeção de CO₂ a alta pressão. O plano é testar

as tecnologias que possam contribuir para projetos de desenvolvimento futuro que servirão de *cluster* pré-sal da bacia de Santos.

Em Junho de 2009, o CEPAC iniciou um projeto piloto de recuperação de metano contido em camada de carvão (CBM, do inglês *coal bed methane*) e recuperação avançada de metano, exemplo (1), através da injeção de CO₂ na camada de carvão (ECBM, do inglês *enhanced coal bed methane*). O projeto está situado em Porto Batista (município de Triunfo/RS), na jazida de Charqueadas. Neste local, o carvão se encontra a aproximadamente 320 m de profundidade. O primeiro poço já foi perfurado e caracterizado, e será utilizado para a injeção de CO₂ (projeta-se a injeção de 100 toneladas). Um segundo poço está sendo perfurado, a uma distância de 20 m do primeiro, e será utilizado para a produção do metano. Este projeto é pioneiro na América Latina, e um dos poucos no mundo visando avaliar o potencial de recuperação de metano do carvão e a capacidade de armazenamento de CO₂ neste meio.

As maiores recentes descobertas de petróleo, no Brasil, foram feitas em nova fronteira exploratória, onde um conjunto de rochas carbonáticas está localizado em um intervalo abaixo de uma camada de sal há muito tempo, conhecida como área de pré-sal (Araujo - Petrobras/CENPES, 2013). Existem alguns desafios tecnológicos que são encontrados na exploração do pré-sal, estes se centram nos seguintes aspectos:

- a) Simulação e construção de poços: este vai depender da profundidade da água – não é o principal desafio!; Drenagem de poços horizontal por meio de sal; Diminuição da taxa de penetração (carbonato e sal); Estratégia para simulação de poço; Geometria do poço para prover alta produtividade; Intervalo de seletividade, entre outros.
- b) Drenagem do reservatório. Quais os seus desafios? Estes seriam: Tipo de reservatório não usual; Qualidade do reservatório e heterogeneidades.
- c) Teor de CO₂ - seu reservatório possui alto teor de CO₂, sendo que no campo de Lula 8-12% estão na fase óleo; O CO₂ produzido neste é reinjetado no método EOR, de forma a evitar a emissão deste.
- d) Gerenciamento da integridade e materiais: Corrosão e fadiga.

No pré-sal ainda quanto ao teor de CO₂ vale a pena lembrar que a injeção do CO₂ e feita por meio do método WAG (*Water Alternating Gas*), isto é, alternando água e gás. Portanto, atualmente todo o CO₂ produzido no pré-sal da bacia de Santos está

sendo injetado no campo de Lula. Existem três projetos para WAG no campo de Lula e um para o campo de Carioca. A planta piloto WAG já se iniciou no campo de Lula (apenas a fase de água), e neste serão injetados 2000 tCO₂/dia.

Em primeiro de maio de 2009 Petrobras iniciou os testes de longa duração (EWT, do inglês *Extended Well Test*) na parte nordeste do campo de Lula, na bacia de Santos, reservas do pré-sal, cerca de 300 km (186 milhas) fora da costa do Rio de Janeiro. O EWT está em andamento sobre o poço produtor à BW FPSO Cidade de São Vicente, ancorada a uma profundidade de 2.120 m (6.955 ft). As informações coletadas durante os EWT da área de Lula Nordeste ajudarão no desenvolvimento de projetos para o sistema de produção finalizado para ser configurado no campo de Lula, sob o nome piloto de Lula Nordeste e corre sobre a FPSO Cidade de Paraty. O projeto dos EWT de Lula Nordeste é detido por um consórcio formado pela Petrobras (operador, com 65% de ações), grupo BG com 25% e Galp Energia (10%) (*Offshore Magazine* - <http://www.offshore-mag.com/index.html>, 2014). Em outubro de 2010 foi extraído primeiro óleo da planta piloto Lula (FPSO Cidade de Angra dos Reis) tendo como principais resultados apurados: pioneira de sucesso em reinjeção CO₂ em águas profundas, produtividade muito elevada, primeiro poço horizontal, projeto via rápida. E em dezembro do mesmo ano foi declarado à comercialidade do campo de Lula com uma produção de óleo de aproximadamente 8,3 bilhões de barris de óleo equivalente (boe - *barrels of oil equivalent*). De dezembro de 2010 a julho de 2011 se deu os EWT no campo Sapinhoá (FPWSO *Dynamic Producer*). Em primeiro de janeiro de 2011 houve também a primeira produção de óleo da planta piloto Lula (a FPSO Carioca) e em dezembro do mesmo ano foi declarado a comercialidade do campo Sapinhoá com a produção de 2,1 bboe.

3.3.1. Armazenamento Geológico de Carbono em Aquíferos Salinos

Os aquíferos salinos profundos são uma das formações geológicas preferenciais para o armazenamento em larga escala de dióxido de carbono com o intuito de mitigar as mudanças climáticas (Bachu *and* Adams, 2003; Gozalpour *et al.*, 2005).

Neste reservatório, a salinidade da água é muito elevada, sendo inútil para uso na indústria, na agricultura ou para consumo humano (>10.000 mg/L), porem tem sido usado para o armazenamento de resíduos líquidos industriais (Bachu *et al.*,

2000; Brosse *et al.*, 2005a). Segundo a Resolução CONAMA n° 20, 18/06/86, a salinidade da água superior a 30 g/L faz com que essas reservas sejam impróprias ao consumo humano de água potável. No Brasil, uma água é classificada como potável com salinidades desde 0 até 0,5 g/L (MS, Portaria n° 518 de 25/03/2004 & Neto, 2012).

Os aquíferos salinos têm grande potencial para o armazenamento de CO₂, por causa da estabilidade do CO₂ por longo tempo, maior capacidade de estocagem, profundidade adequada para o armazenamento na fase supercrítica e ainda devido a sua ampla distribuição geográfica (Bachu *and* Adams, 2003; Holloway, 1997; Kaszuba *et al.*, 2003), isto reduziria em muito os custos de transporte do CO₂ desde as fontes estacionárias até o local de armazenamento (Iglesias *et al.*, 2009). Estima-se até cerca de 10.000 Gt de CO₂, representando aproximadamente 500% das emissões globais acumuladas até 2050 ao ritmo atual (Iglesias *et al.*, 2009).

Segundo Lindeberg e Bergmo (2002) em aquíferos salinos a cinética de dissolução aquosa de CO₂ é dependente da salinidade da água, da pressão e da temperatura, e geralmente, a dissolução de um volume de CO₂ injetado constitui um processo demorado, apenas uma pequena fração do volume injetado vai ser armazenada por solubilidade, que pode levar milhares de anos para dissolver a quantidade total injetada.

De acordo com Gale (2002) acredita-se que durante um período de injeção de 25 anos, entre 10 a 25% de CO₂ pode ser dissolvido na água de formação. Por outro lado, o CO₂ não dissolvido segrega formando uma pluma no topo do aquífero em função da diferença de densidade e da viscosidade (Bachu, 2001).

3.3.2. Armazenamento Geológico em Campos de Petróleo Maduros e Depletados

Entende-se como campos de petróleo maduros aqueles em que a produção de hidrocarbonetos já se encontra em seu estágio final. Estes campos também são alvos potenciais para o armazenamento em larga escala de dióxido de carbono, objetivando mitigar as mudanças climáticas (Bachu *and* Adams, 2003; Gozalpour *et al.*, 2005).

Enquanto que os campos depletados são os reservatórios onde é necessário aplicar novas tecnologias de produção e maior custo para aproveitar os combustíveis contidos neles (Bachu, 2000).

No caso de campos depletados, CO₂ injetado deve mover quantidades consideráveis de água subterrânea que possivelmente invadiu o reservatório no decorrer da produção, tornando-os menos favoráveis para armazenamento em comparação com os campos de petróleo maduros hidráulicamente “fechados” contendo pressão inferior a hidrostática, que não sofreram invasão com água (Riemer, 1996; Bachu, 2000). Nestes contextos, o dióxido de carbono provavelmente será usado para aumentar progressivamente a pressão do reservatório aos seus níveis iniciais (antes da produção) (van der Meer, 1993).

Segundo Ayres e Weaver (1998) ao cessar a produção primária de gás ou óleo em um reservatório, isso não significa exaustão física do gás e/ou óleo, mas sim a queda da pressão do reservatório abaixo de certo nível, logo, isto quer dizer que a continuação da produção não é mais econômica. Neste contexto, à medida que os campos de óleo se aproximam de um estágio de maturidade, a Recuperação Avançada de Óleo – EOR (*Enhanced Oil Recovery*) deve ser considerada para recuperar mais óleo dos reservatórios, estendendo a vida útil do campo.

Através do processo EOR, quantidades adicionais de óleo e gás podem ser recuperadas em um campo, num percentual de até 45% (nos melhores casos) da quantidade original de hidrocarbonetos no reservatório (OOIP, do inglês *Original Oil In Place*). Estima-se que cerca de 60% do CO₂ permanecerá armazenado no reservatório ao término da exploração, apesar de que parte do CO₂ injetado seja reproduzida durante a recuperação adicional (Shaw and Bachu, 2002). Este procedimento de EOR vem ganhando espaço, pois, hoje concilia tanto os interesses econômicos como ambientais, visto que aumenta a mobilidade do óleo e produtividade do reservatório, reduzindo deste modo as emissões líquidas do CO₂ (Klara e Byrer, 2003; Gaspar *et. al.* 2005). Logo, o processo de EOR por injeção de gás é um dos mais utilizados.

Conforme Waldie (2003), o CO₂ é um excelente solvente em operações de EOR, e a sua eficácia é maior em relação a outros gases para recuperar parte do óleo original *in situ* que a recuperação secundária possivelmente deixou para trás. Então, o CO₂ deve ser usado no estado supercrítico, que confere umas propriedades de boa densidade (como os líquidos) e boa dispersividade (como os gases) para

migrar dentro dos reservatórios, deste modo extrai mais óleo dos reservatórios maduros, deslocando o óleo residual deixado *in situ* após a produção primária e recuperação, e pode ficar no fundo da formação. Conforme Bradley (2001), pode ser mais vantajoso e lucrativo recuperar um barril de óleo com a injeção de CO₂ ao invés de explorar e perfurar um novo poço. A Figura 3.5. mostra um esquema da recuperação avançada de óleo por meio de injeção de CO₂.

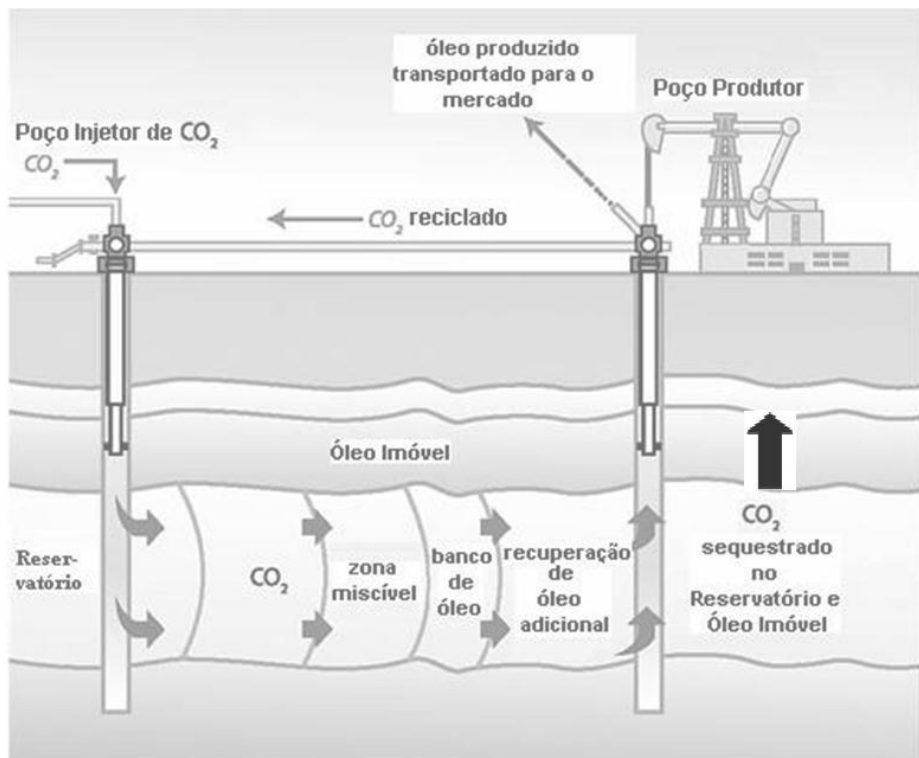


Figura 3.5. Esquema da recuperação avançada de óleo com a injeção de CO₂ (Adaptado do IPCC, 2005).

Os Estados Unidos são os líderes mundiais em tecnologia de recuperação avançada de óleo, sendo que eles utilizam em torno de 32 milhões de toneladas de CO₂/ano para esta finalidade (U.S. DOE, 2007). Nesse ramo, Canadá também se destaca, e conforme o relato no *website* (www.sasklabourrelationsboard.com), um produtor estuda e aplica esses mecanismos, independente de óleo e gás no campo de *Weyburn* em *Saskatchewan*, fornecendo o CO₂ por meio de uma planta de gaseificação de carvão que o transporta em um gasoduto de 325 km. Em 2000 (primeira fase) foram injetadas 5000 toneladas de CO₂ por dia, com pureza de 95%. Shecaira (2004) e EPRI (1999) afirmam que a Petrobras no Brasil, atualmente, tem

um projeto de recuperação avançada de petróleo na Bacia do Recôncavo Baiano com intenção de alterar o foco para o captura de carbono.

Como relata Gale (2001a), para implementar a tecnologia CO₂-EOR como um meio de captura, devem ser consideradas algumas barreiras como: a) boa compreensão dos processos envolvidos no reservatório, acompanhado de avaliação de longo prazo dos efeitos do CO₂ no reservatório, b) captura, processamento e transporte de CO₂ antropogênico com elevados custos, principalmente os de instalações de geração de energia, c) esclarecimentos de protocolos das transações de emissões e d) aperfeiçoamento de tecnologias de monitoração.

A injeção de CO₂ em reservatórios geológicos possui vantagens econômicas, sendo que tal atividade pode resultar em recuperação terciária (ou avançada) de óleo em campos de petróleo maduros (*Enhanced Oil Recovery* - EOR; cf. Holtz *et al.*, 2001 ; Stevens *et al.*, 2001) ou recuperação avançada de metano em camadas de carvão (*Enhanced Coal Bed Methane recovery* - ECBM; cf. Gale & Freud, 2001b; Shi & Durucan, 2005b), respectivamente.

3.3.3. Armazenamento Geológico em Camadas de Carvão

Nas camadas de carvão, o CO₂ substitui o metano (CH₄) naturalmente presente por maior afinidade do carvão com o CO₂. O CO₂ é aprisionado por adsorção e o seu armazenamento é realizado de preferência em camadas não mineráveis, ou seja, camadas em que a exploração convencional não é e talvez não será viável do ponto de vista econômico (habitualmente devido grande profundidade) ou técnico (geografia, qualidade de carvão, etc). Para que o armazenamento de CO₂ em camadas de carvão possa ser economicamente rentável é necessário que isto aconteça na mesma janela de profundidade de produção do gás metano, entre 300 e 1500 m, e em carvões com permeabilidade moderada de 1-5 mD (Gale & Freud, 2001b). Assim sendo, o CO₂ injetado na camada será adsorvido preferencialmente e moverá o gás metano que ocorre de forma natural na matriz do carvão, o qual poderá ser produzido como se fosse gás livre. Modelos numéricos prevêm que essas camadas provavelmente podem aprisionar até 50-70% de CO₂ da capacidade teórica, no entanto o CO₂ não irá interagir em toda a porção da camada, deste modo produz 80-97% do metano disponível (Bromhala *et al.*, 2005).

3.4. Estudo dos Efeitos de Interação CO₂-Rocha-Fluido

Atualmente no mundo existem diversos estudos experimentais, em escala laboratorial que simulam condições de reservatórios geológicos usando reatores bateladas / sistemas autoclaves sob certas condições de operação para melhor entender os efeitos de interação CO₂-rocha-fluido, operando com CO₂ em estado supercrítico. Os mesmos identificam possíveis reações decorrentes entre esses componentes, discutem aspectos técnicos e controvérsias relevantes para que condições experimentais ideais sejam estabelecidas. Tais condições são afetadas por diversos fatores como: caracterização geológica e físico-química do reservatório a ser estudado, o protocolo de coleta de amostras, aspecto físico das rochas, tipo de reação, composição e componentes das autoclaves, a duração dos experimentos, entre outros.

Creodz *et al.* (2009) realizaram estudos experimentais e de modelagem em relação a reatividade geoquímica de duas amostras de capa rochosa sob condições de armazenamento de CO₂: uma amostra de rocha da formação *Chinle* em *Moabe* (*Utah* – EUA) e outra da formação *Comblanchie* em *Charmotte* (bacia de Paris – França). Experimentos foram realizados em células pressurizadas, onde fluidos (CO₂ e salmoura) são mantidos em temperatura (80 a 150 °C) e pressão (1 a 150 bar) constantes. Sendo que os experimentos variaram de 30 a 360 dias, portanto, salmoura foi sintetizada como solução representativa do aquífero salino. Como resultados dos experimentos, eles obtiveram dissolução parcial ou total de minerais carbonatos (dolomita, calcita) em curto prazo. E ao longo prazo, houve a formação de uma nova forma de complexo de carbonato que precipita. A mesma série de experimentos foi realizada com a camada mista de mineral ilita/esmectita (I/E) purificada, ilita e esmectita como forma a avaliar a reatividade de minerais de argila ou argilominerais. A I/E mostrou uma clara estabilidade em relação a CO₂, tendo em conta que a Ilita e esmectita tendem a ser desestabilizada, enquanto que caulinita é argilomineral mais reativo, visto que se dissolve totalmente em experimentos ao longo prazo.

Creodz *et al.* (2011) investigaram a reatividade da camada mista de ilita-esmectita (I-E) em reatores em batelada e de fluxo misto em presença de impurezas de minerais que contêm potássio (K) - (K-feldspato), visando determinar os caminhos de reação e a taxa de cinética das reações, variando as condições de pH

no contexto de armazenamento geológico de CO₂. A camada mista do mineral I-E (extraída a partir da capa rochosa de argila natural) foi estudada a 80 °C com a solução de salinidade 0,1 M de NaCl em pH na faixa de 3 a 8,5. Seus resultados experimentais mostram que o processo mais importante que ocorreu é a ilitização inicial de I-E, e que em condições mais ácidas se observou intenso efeito de ilitização, interpretado como um novo próton promovendo o processo de ilitização.

Segundo Holloway (1997) a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente em relação aos dados reais depende em primeiro lugar de um estudo para caracterizar o reservatório e da correta escolha dos parâmetros experimentais, pois as interações que ocorrem entre CO₂-rocha-fluido são específicas para cada reservatório e dificilmente podem ser generalizadas.

3.4.1. Caracterização da Rocha Reservatório

A caracterização e um bom conhecimento dos reservatórios geológicos são de extrema importância para o estudo experimental, bem como na modelagem numérica. Deve-se obter informações sobre reservatório geológico que se pretende estudar, como sua localização geográfica, ter idéia aproximada da profundidade onde ela se encontra. Portanto, ela é muito importante, visto que a partir da profundidade possivelmente se estimam parâmetros como temperatura e pressão do reservatório.

As amostras de rocha podem ser analisadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Com esta técnica é possível observar em escala micrométrica as fases minerais da amostra. Além disso, em alguns casos, hábitos e ordem de cristalização podem ser determinados. Uma análise química semi-quantitativa do material observado é possível de ser obtida quando a MEV é acoplado a espectrometria de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), isto contribui para a identificação das fases presentes. Outras técnicas como a microscopia óptica e Difração de Raios-X (DR-X) podem ser utilizadas. É importante salientar, que estas análises devem ser realizadas antes e após os experimentos, de modo que as fases minerais não existentes antes e depois da reação possam ser visualizadas, bem como a dissolução de constituintes (Iglesias, Bressan *et al.*, 2009).

A partir de técnicas analíticas como Petrografia Óptica e análise por Difração de Raios-X (DRX), podemos conhecer a composição mineralógica das rochas. Com estas, podemos também identificar parâmetros como a porosidade das mesmas.

3.4.2. Coleta de Amostras

A coleta de amostras pode ser tanto de rochas como de soluções salinas, e ser realizada no próprio local do estudo dentro de poço ou nos afloramentos da mesma formação a quilômetros de distância do local de estudo. Deve-se tomar certo cuidado quanto ao acondicionamento das amostras, de modo que elas conservem a sua composição química ou mineralógica original do componente, visto que este é um parâmetro importante para uma melhor avaliação do comportamento das amostras frente ao CO₂. Contudo em certos casos a coleta *in situ* se torna inviável por motivos técnicos, econômicos ou devido às dificuldades encontradas referentes às normas de segurança da empresa que detém os reservatórios.

Conforme Bateman *et al.* (2005), as amostras de rochas e de solução salina podem eventualmente ser preparadas sinteticamente. Conforme Rosenbauer *et al.*, (2005), misturas sintéticas idênticas às reais podem ser usadas juntamente com amostras coletadas, quando o volume coletado é muito pequeno para a quantidade necessária no decorrer dos ensaios. É possível ainda preparar em laboratório misturas de minerais e compostos químicos a fim de simularem a composição de rochas e de soluções salinas visando fazer comparações depois dos experimentos e verificar a margem de erros, caso ela exista. Com esses reagentes e equipamentos de bancadas é possível simular experimentos em condições de armazenamento geológico de CO₂. As composições químicas e mineralógicas (Tabelas 3.3. e 3.4.) de projetos já conhecidos, como os do projeto internacional SACS (do inglês, *Saline Aquifer CO₂ Storage*), por vezes servem de dados para outros estudos (Pearce *et al.*, 2000). Os dados são obtidos no campo de Sleipner, situado no setor norueguês do Mar do Norte. Este projeto de pesquisa e demonstração está monitorando o armazenamento de CO₂ na Formação Utsira, um aquífero salino situado na mesma região, acima do campo de Sleipner. Os resultados destes programas têm fornecidos dados básicos científicos e de engenharia para uma série de programas de pesquisas examinando a armazenagem geológica de dióxido de carbono em outros ambientes e locais de acompanhamento.

Tabela 3.3. Exemplo de composição do fluido sintético representando a água de formação do reservatório estudado (Sleipner) (Bateman *et al.*, 2005).

Íon	Concentração (ppm)
Na ⁺	10392
K ⁺	208
Ca ²⁺	426
Mg ²⁺	630
Sr ²⁺	10
Ba ²⁺	0,5
Fe ^{2+ ou 3+}	2
Cl ⁻	18482
HCO ₃ ⁻	707

Tabela 3.4. Exemplo de composição da mistura de minerais preparados sinteticamente para representação das rochas existentes no reservatório estudado (Sleipner) (Bateman *et al.*, 2005).

Fase	Área Superficial	Peso (%)
Quartzo	0,06	80
Labradorita	0,1	10
K-Feldspato	0,08	1
Albita	0,1	2
Calcita	0,07	3
Dolomita	0,08	1
Muscovita	1,62	2
Clorita	0,75	1
Mistura	0,12	100

Uma vez que são conhecidas a composição química da solução e a composição mineralógica das rochas através dos dados do projeto em análise, a interpretação dos resultados obtidos experimentalmente torna-se mais fácil e mais confiável, desde que esteja vinculada à base de dados do projeto. Importa salientar que projetos conhecidos como o *Sleipner* dispõem de uma ampla base de dados, visto que esses realizam armazenamento geológico de carbono desde 1996.

3.4.2.1. Aspectos Físicos das Amostras

Muitos estudos utilizam amostras trituradas para seus experimentos (Kaszuba *et al.*, 2003; Gledhill *et al.*, 2006; Mito *et al.*, 2008;) como forma a aumentar a superfície de contato do CO₂ com as rochas, e desta forma, provavelmente aumente a velocidade dos processos de dissolução das reações. Portanto, isso possibilita que os minerais de maior reatividade quando levemente moídos possam ser facilmente atacados pelo CO₂, pois, isto faz com que a dissolução e/ou reprecipitação seja mais eficaz. Contudo, esse fenômeno não reproduz exatamente as condições de ataque do gás no reservatório.

Outra maneira de proceder consiste em utilizar as amostras em pequenos pedaços compactos, inteiros (Liu *et al.*, 2003; Ketzer *et al.*, 2009), medindo volumes de aproximadamente 1,0 cm³ (Pokrovsky *et al.*, 2005) ou 4,0 cm³ (Hashida *et al.*, 2003). Com isso, pretende-se manter as condições de reatividade rocha-CO₂ no reservatório, interagindo CO₂ com a rocha, na semelhança do que acontece no subsolo, embora em proporções menores.

3.4.3. Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)

Segundo Herzog e Golomb (2004) o CO₂ é encontrado nas seguintes fases: sólido (gelo seco), líquido e gás; e ele é usado na indústria em diversas aplicações, como borrachas vulcanizadas, carbonatação de bebidas, extintores de incêndio, produção de compostos químicos, soldagem, fertilizantes e espumas de poliuretano. O CO₂ não é nocivo a saúde humana, desde que esteja em baixas concentrações, mas pode causar asfixia, perda de consciência ou mesmo morte quando ocorre uma exposição prolongada a uma concentração superior a 5% (Saskatchewan Labour, 2001).

Os reservatórios geológicos encontram-se geralmente em profundidades superiores a 800 metros, nos quais o dióxido de carbono (CO₂) encontra-se no estado supercrítico, ou seja, a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico (IPCC, 2005), profundidade em que praticamente se assegura uma pressão supercrítica, considerando um gradiente litostático típico de 100 bar/km (Bachu *et al.*, 2000; 2002 e 2003).

O CO_2 é termodinamicamente estável quando estiver em condições atmosféricas normais e possui uma densidade igual a $1,87 \text{ Kg/m}^3$ (maior que a do ar). Enquanto que no estado supercrítico onde as temperaturas e pressões são superiores a $31,1 \text{ }^\circ\text{C}$ (gradiente térmico) e $7,38 \text{ MPa} = 73,8 \text{ bar}$ (pressão litostática), respectivamente, o CO_2 se comporta como um gás com altos valores de “densidades” (massas específicas), que variam entre 150 kg/m^3 a 800 kg/m^3 , similares as de um estado líquido (Bachu *et. al.*, 2003).

A Figura 3.6. ilustra o diagrama de fases do CO_2 em diferentes temperaturas e pressões.

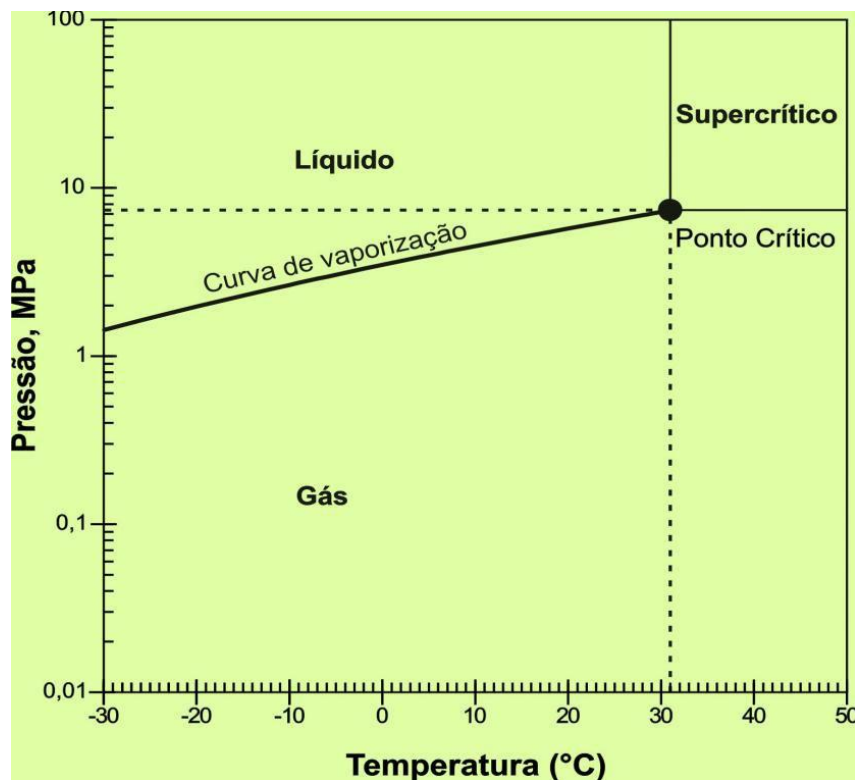


Figura 3.6. Diagrama de fases do CO_2 em diferentes temperaturas e pressões (Bachu *et al.*, 2002).

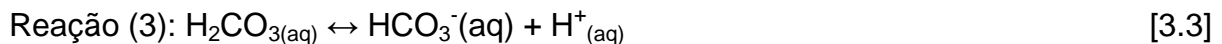
3.4.3.1. Densidade e volume ocupado

O CO_2 em fase supercrítica possui uma alta densidade e uma viscosidade similar ao gás, portanto, o preenchimento do volume de poros é maximizado e a mobilidade do fluido (dispersividade) dentro do reservatório é maior (Pruess e Garcia, 2002). Com o aumento da densidade de CO_2 mais eficiente será o seu aprisionamento geológico como uma fase imiscível, portanto diminuem as forças

ascendentes que proporcionam a migração do CO₂, resultando num armazenamento mais eficiente do gás (Bachu *et. al.*, 2003). Neste contexto, consegue-se armazenar (“confinar”) grandes quantidades em massa de CO₂ em pouco volume disponível.

3.4.3.2. Dissolução ou solubilidade de CO₂ em Água (H₂O) e pH

O contato do gás carbônico na água, após sua dissolução resultará em CO₂ aquoso, e a dissolução é regida pela Lei de Henry se o tempo de contato é suficientemente longo. O CO₂ aquoso reage com água resultando na formação do ácido carbônico (H₂CO₃) que por sua vez reage para formar o íon carbonato, CO₃²⁻, e íon hidrogênicarbonato (comumente chamado de íon bicarbonato) HCO₃⁻. Logo, a dissolução do CO₂ na água envolve as seguintes reações químicas, ocorrendo a formação ou distribuição de diferentes espécies de carbonatos como ácido carbônico (H₂CO₃), bicarbonato aquoso (HCO₃⁻) e íon carbonato (CO₃²⁻), conforme são apresentadas nas equações abaixo.



As reações (3) e (4) são as equações de equilíbrios químicos.

O ácido carbônico não existe nas condições habituais, tal como indicado em concentrações extremamente baixas. Contudo, na sua dissolução, o CO₂ vai mais ou menos se hidratar, portanto, a fórmula fornecida é uma simplificação da escrita. Para escrever a concentração de CO₂ dissolvido se utiliza a notação [H₂CO₃]* ou ainda [CO₂] com [H₂CO₃] = CO₂(aq) + H₂CO₃. Assim, se definirá o CO₂ total (CO_{2T}) ou mineral de carbono total (MCT) por: CO_{2T} = [H₂CO₃]*+[HCO₃⁻]+[CO₃²⁻], e expressa-se em mol ou milimole por litro (mmol/L). Esta quantidade intervém no estudo de calco - carbônico de água.

Segundo Enick *et. al.*, (1990); Duan *et al.*, (2008) e Li *et al.*, (2007), nas condições de armazenamento geológico de carbono coexistem normalmente duas fases, CO₂ supercrítico úmido e solução aquosa saturada com CO₂, o que tem

gerado diversos estudos relacionados com a solubilidade do CO₂ desses componentes em função da temperatura e pressão.

A literatura dispõe de algumas equações para cálculos das propriedades termodinâmicas dos fluidos das formações em elevadas temperaturas e pressões, como forma a predizer o potencial de armazenamento de carbono por longo tempo. Por exemplo, a equação 3.6 de Kritchévski-Kasarnovsky, para cálculo da solubilidade máxima do CO₂ na água pura ($x_{w,S}^{CO_2}$) em fração molar.

$$\ln \left(\frac{f_{CO_2}}{x_{w,S}^{CO_2}} \right) = \ln H_{CO_2}^* + \frac{\bar{v}_{CO_2}^\infty}{RT} P_{aq} \quad [3.6]$$

Onde f_{CO_2} refere-se a fugacidade do CO₂ puro, $H_{CO_2}^*$ é a constante de Henry, $v_{CO_2}^\infty$ representa volume molar do CO₂ considerando diluição infinita, T é a temperatura em K, R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e P_{aq} (pressão da fase rica em água) em MPa.

Calcula-se a f_{CO_2} da fase de CO₂ puro através de equações de estado (Span, 1996).

De acordo com Bachu (2003), a solubilidade do CO₂ na água pura depende da pressão e temperatura. Logo, a relação de CO₂ dissolvido e CO₂ gasoso depende da Lei de Henry. Enick e Klara (1990), com base em um número muito grande de dados experimentais da literatura desenvolveram as seguintes relações para a constante de Henry ($H_{CO_2}^*$) e o volume molar do CO₂ ($v_{CO_2}^\infty$), considerando diluição infinita, e sua validade é na faixa de temperaturas de 25 °C a 250 °C e de pressão de 3,4 a 72,4 MPa.

$$H_{CO_2}^* = -5032,99 + 30,74T - 0,05T^2 + 2,63 * 10^{-5}T^3 \quad [3.7]$$

$$v_{CO_2}^\infty = 1799,36 - 17,82T + 0,07T^2 - 1,06 * 10^{-4}T^3 + 6,20 * 10^{-8}T^4 \quad [3.8]$$

O diagrama da Figura 3.7. mostra o comportamento da solubilidade do CO₂ em água em função da temperatura (T) e pressão (P), calculada por meio da equação acima. Pode-se notar que, para uma dada pressão, a solubilidade do CO₂ na água diminui com o aumento da temperatura, considerando valores de

temperaturas próximas de até 100 a 150 °C. Depois que este atinge um mínimo de solubilidade, a situação reverte e a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. Além disso, a taxa de aumento da solubilidade com o aumento da pressão (Bachu *et. al.*, 2002).

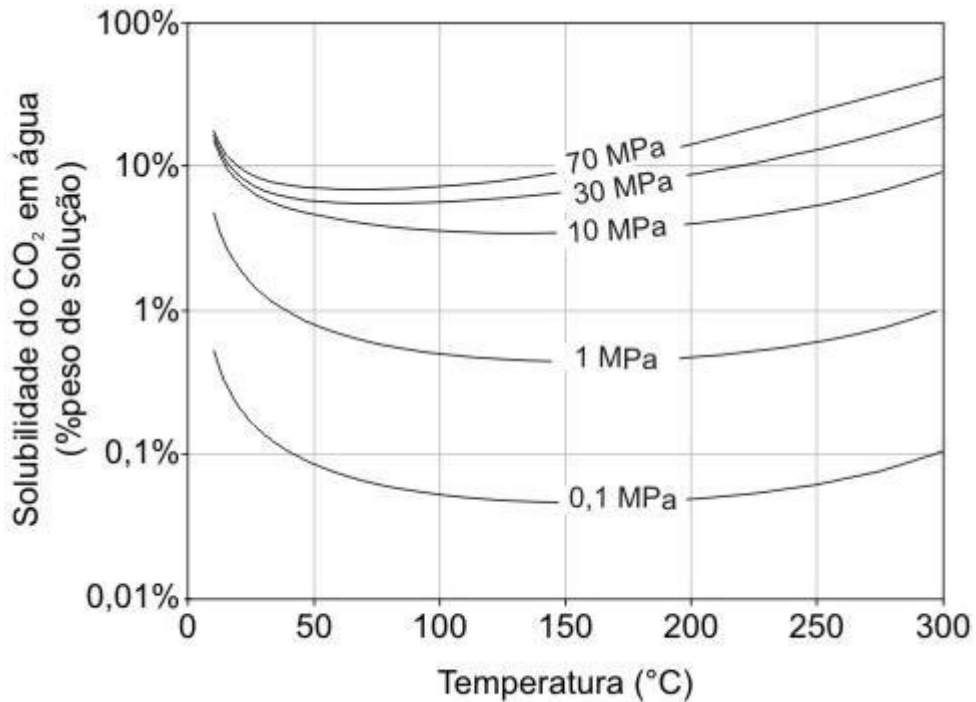


Figura 3.7. Solubilidade do CO₂ em água (Bachu *et. al.*, 2002).

Logo nas condições de trabalho estudadas, pressão e temperatura, 120 bar e 75 °C, respectivamente, pode constatar que o aumento da pressão implica em aumento da solubilidade de CO₂ em H₂O, e neste contexto caso se considera a faixa de temperatura de aproximadamente 0 a 100 °C, verifica-se que o aumento da temperatura implica na diminuição da solubilidade de CO₂ em H₂O, assim essa não favorece nossa reação.

Além das variáveis P e T que influem na solubilidade de CO₂, sabe-se que para uma dada concentração no MCT a distribuição de diferentes espécies de carbonatos é uma função do pH.

3.4.3.2.1 Distribuição de diferentes espécies de carbonatos em função de pH

Os diagramas seguintes (Figura 3.8.) mostram os resultados do estudo de equilíbrio carbônico em função do pH na temperatura de 20 °C, sendo que a distribuição da espécie no diagrama “b” está na forma logarítmica (tomando um MCT igual a 1):

- Distribuição de diferentes espécies de carbonatos relacionados a MCT (isto é, a concentração das espécies dividida pela concentração de MCT).

Nos diagramas, a curva vermelha representa a espécie dióxido de carbono, a curva verde refere-se à espécie íon bicarbonato e a azul é referente a íon carbonato.

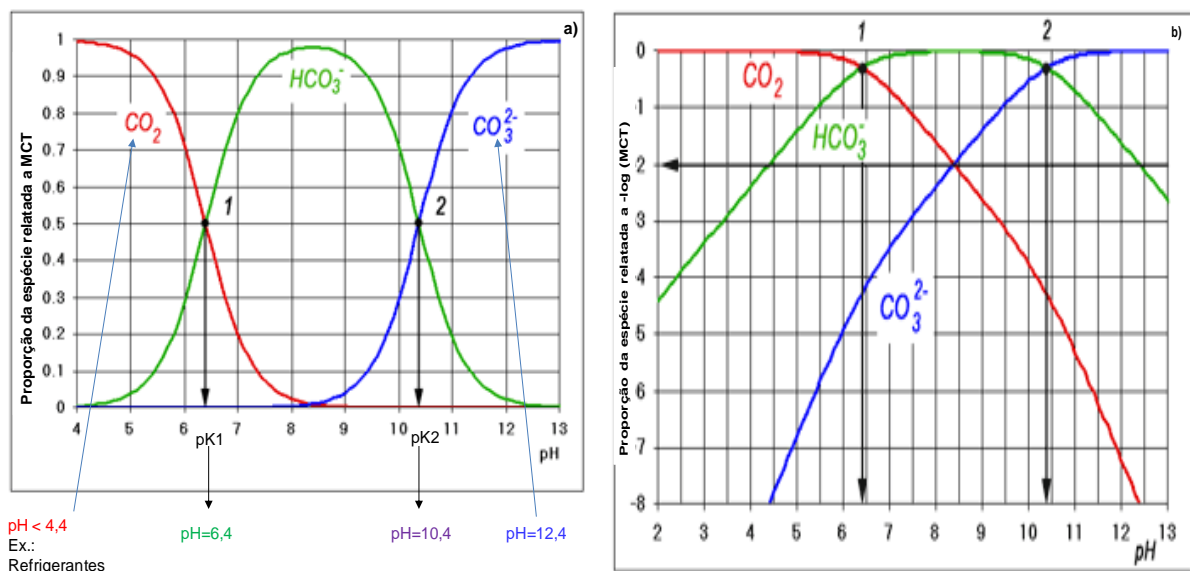


Figura 3.8. Diagramas mostrando a distribuição de diferentes espécies de carbonatos em função do pH, sendo que a) Diagrama proporção da espécie a MCT versus pH e o b) Diagrama proporção da espécie a $-\log(\text{MCT})$ versus pH. Onde a curva vermelha representa a espécie dióxido de carbono, a curva verde refere-se à espécie íon bicarbonato e a azul é referente a íon carbonato.

Para $\text{pH} < 4,4$ a espécie predominante é o dióxido de carbono: no caso os refrigerantes;

Para $\text{pH} = 6,4$ ($\text{pH} = \text{pK}_1$), tem-se iguais concentrações de dióxido de carbono e íons bicarbonatos; o mesmo para $\text{pH} = 10,4$ ($\text{pH} = \text{pK}_2$) se tem concentrações de íons bicarbonatos iguais às de íons carbonatos. Os pontos 1 e 2 correspondem a estas igualdades de concentrações. Com base na definição da constante de equilíbrio (K):

$$K = \frac{\text{Produto da [concentração de produtos]}}{\text{Produto da [concentração dos reagentes]}} \quad [3.9]$$

E nas convenções de escrita das equações químicas, o equilíbrio pode ser descrito pela lei da ação das massas aplicada às equações [3.3] e [3.4].

$$K1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] * [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad [3.10]$$

$$K2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] * [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad [3.11]$$

As constantes de dissociação K1 e K2 são dadas para os pK(s) nas temperaturas desejadas.

Acima de pH =12,4 predomina espécie de íon carbonato. Enquanto que abaixo de pH igual a 8.3 a espécie carbonato se encontra em quantidade insignificante.

De modo análogo ao “a”, os pontos 1 e 2 do diagrama “b” correspondem às igualdades das concentrações das duas espécies: seja para pH=pK1 e pH=pK2 (na ordem de -0,3 = -log(2))

3.4.3.3. Solubilidade do CO₂ em Função da Salinidade

Fluidos de formação usualmente apresentam Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Cl⁻ entre os cátions e ânions majoritários. Para faixa de temperatura e pressões de 25 a 250 °C e 3 a 85 MPa, respectivamente, Enick e Klara (1990) consideraram um conjunto de 167 valores de solubilidade, e alcançaram a seguinte correlação para a solubilidade máxima do CO₂ em solução salina ($x^{\text{CO}_2}_{\text{B,S}}$), onde x é dado em fração de massa, e a salinidade da água S em sólidos totais dissolvidos (TDS, do inglês *Total Dissolved Solids*), em% em peso:

$$X^{\text{CO}_2}_{\text{B,S}} = X^{\text{CO}_2}_{\text{W,S}} (1,0 - 4,89 * 10^{-2}S + 0,13^{-2}S^2 + 0,19 * 10^{-4}S^3) \quad [3.12]$$

onde ($x^{\text{CO}_2}_{\text{w,s}}$) é a solubilidade máxima do CO₂ na água pura em fração de massa.

A solubilidade do CO_2 é diretamente proporcional à temperatura e pressão, ou seja, ela aumenta com a elevação da temperatura e pressão. Por outro lado, quanto maior for o percentual de salinidade menor é a solubilidade do CO_2 . A equação 3.12, descrita anteriormente, indica uma redução da solubilidade do CO_2 em salmoura em aproximadamente 5 vezes para um aumento da salinidade entre 0 e 30%. A Figura 3.9. mostra o efeito da salinidade na solubilidade do CO_2 .

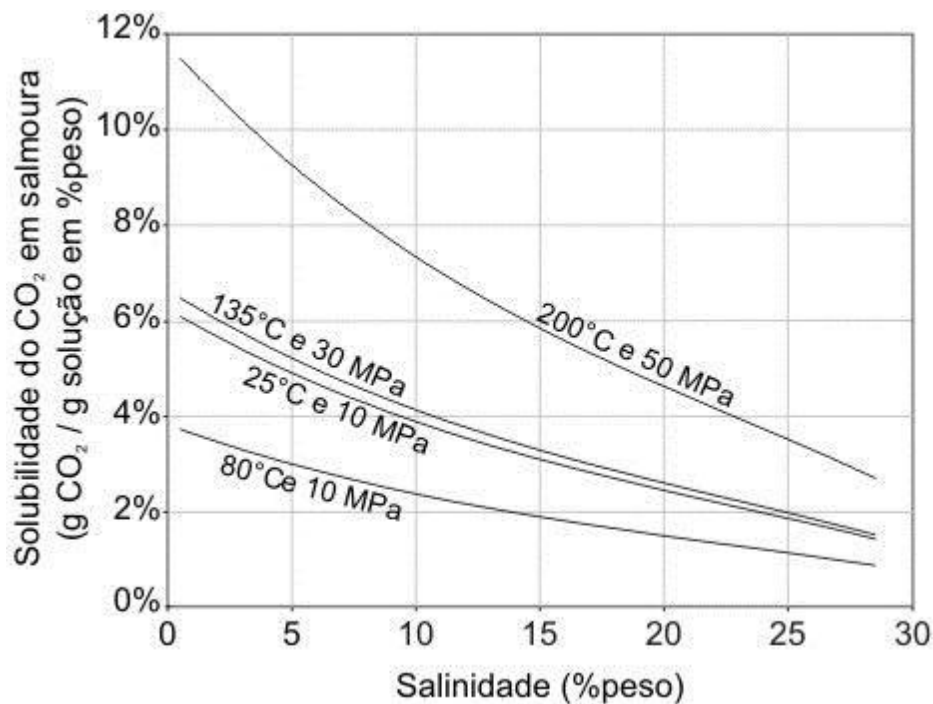


Figura 3.9. Solubilidade do CO_2 em função de salinidade (Bachu *et al.*, 2002).

Um modelo termodinâmico para determinar a solubilidade do CO_2 em água pura e em soluções contendo NaCl ou CaCl_2 em temperaturas variando de 0 a 260 °C e pressões entre 0 a 20 MPa, e, concentrações de NaCl até 4,3 molar, foi desenvolvido por Duan *et al.* (2008) e Li *et al.* (2007). Com este modelo tem-se demonstrado uma boa aproximação com os dados contidos na literatura, reproduzindo não só as solubilidades visualizadas para CO_2 em soluções contendo NaCl e CaCl_2 como também em água do mar. Em <http://www.geochem-model.org> está disponibilizado os seus modelos para utilização. Para entrada pode ser usado como dado: a temperatura, a pressão, a concentração do CO_2 , a concentração salina (NaCl ou CaCl_2), e o sistema ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCO}_3$ ou $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-CaCO}_3$). A desvantagem do modelo de Duan e Sun é o fato de

basear-se numa equação de estado de virial de quinta ordem (Duan *et al.*, 1992), que não pode ser eficazmente aplicada em simulações numéricas de fluxo.

Spycher *et al.* (2003) além do estudo da solubilidade do CO₂-H₂O, eles também estudaram-na em soluções salinas contendo NaCl em concentrações de até 6 M e CaCl₂ em as de até 4 M Spycher *et al.* (2005). Eles observaram o comportamento similar ao de Duan *et al.*(2003). Apesar do aumento da salinidade diminuir a solubilidade de CO₂, a atividade química do CO₂ aumenta com a salinidade (Duan *et al.*, 2003). Na química, atividade (a) denota o quanto as interações entre moléculas numa solução desviam da idealidade, este por sua vez é proporcional à concentração, x, multiplicado por um fator chamado coeficiente de atividade, γ , que já está implícito a presença de outros íons em solução ($a = \gamma \cdot x$). Para esse estudo, no momento, esses cálculos não serão feitos.

3.5. Estudos da Geoquímica do Sistema CO₂-Água-Rocha através de Experimentos, e Técnicas para Analisar as Amostras

Na literatura observa-se uma variedade de estudos sobre o sequestro geológico de carbono, dentre os principais, destacam-se os de Gunter e colaboradores de 1997 (Gunter, Wiwchar *et al.*, 1997) e Kaszuba e colaboradores de 2003 (Kaszuba, Janecky *et al.*, 2003), Liu *et al.* (2012). Ao longo dos anos estão sendo realizados e aprimorados os estudos envolvendo o comportamento do CO₂ supercrítico em condições de temperatura e pressão de reservatório, objetivando entender a influência das interações CO₂-fluido-rocha e a precipitação de minerais em um sistema que simula o armazenamento geológico em aquífero salino e a potencial aplicação do armazenamento geológico de CO₂. Gunter *et al.* (1997) realizaram estudos de modelagem geoquímica com intuito de prever o comportamento do CO₂ armazenado em aquífero salino. Seus experimentos foram realizados a 105 °C e 90 bar durante um mês, portanto, neste período esses mostraram muito pouca ocorrência das reações geoquímicas, sendo que as reações ocorridas se devem as rápidas reações dos minerais carbonatos. Eles previram pelo modelo geoquímico PATHARC.94 que seriam necessários entre 6-40 anos para as reações atingirem o equilíbrio.

Os resultados do estudo de Kaszuba *et al.* (2003) mostraram que além do decréscimo do pH ocorre a precipitação de magnesita e outros carbonatos e silicatos

minerais em função da dessecação da fase aquosa (por dissolução de água no CO₂ supercrítico). Sendo este um dos primeiros estudos realizados visando avaliar o potencial das interações geoquímicas em várias fases para aprisionar o carbono. Neste contexto, Yu *et al.* (2012) alegam que com pH entre 6,3 a 7,8 tem-se a dissolução de carbonatos, e sua precipitação ocasiona a redução do pH e a dessecação da fase aquosa, e, após a injeção do gás ocorre a dissolução do CO₂ na água, o que causa um decréscimo de pH ficando em torno de 4,5 devido a formação do H₂CO₃, sendo a dissolução dependente da pressão de injeção e da concentração da solução salina (Portier e Rochelle, 2005).

Assim sendo, foram desenvolvidos diversos estudos importantes, com a finalidade de compreender as reações que ocorrem durante a injeção do CO₂ em reservatórios geológicos (Ketzer *et al.*, 2009), usando uma abordagem experimental semelhante àquela adotada por Gunter *et al.* (1997) e Kaszuba *et al.* (2003). De acordo com o tipo de estudos realizados, na metodologia experimental, alguns fatores relacionados às amostras de rocha podem ser variados, bem como os relacionados a solução salina, quantidade de amostra/fluido utilizada, entre outros. Na idealidade, nos experimentos são preferíveis utilizar as amostras de reservatório coletadas *in situ* (Ketzer *et al.*, 2009), mas também podem ser utilizadas amostras sintéticas, quando estas não estão disponíveis, preparadas laboratorialmente usando minerais puros a partir de uma composição conhecida (Bateman *et al.*, 2005).

Devido à dificuldade na obtenção e preservação de fluidos coletados diretamente da formação, poucos estudos experimentais utilizam estes tipos de fluidos (Soong *et al.*, 2004). Logo, estes quando preparados sinteticamente possuem composição idêntica aos fluidos da referência utilizada, e possivelmente dos coletados direto da formação.

Geralmente, o procedimento experimental adotado consiste em preparar uma solução salina sintética, que simule a água do mar e caracterizá-la por ICP-AES, ICP-OES e Cromatografia Iônica (IC) (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005), medir o pH da solução salina antes, durante e após os experimentos (Kaszuba *et al.*, 2003; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005), e analisar por Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e/ou microscopia ótica a composição do reservatório e/ou as amostras usadas nos ensaios (Kaszuba *et al.*, 2003; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Yu *et al.*, 2012).

Diversos estudos experimentais e computacionais para avaliar as interações geoquímicas em formações geológicas com potencial para estocagem de CO₂ têm sido desenvolvidos no Brasil pelo CEPAC (Centro de Excelência em Pesquisa e inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono). Experimentos têm sido realizados frequentemente, em laboratório, com reatores em batelada para simular condições de reservatório, utilizando amostras da Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná (Iglesias *et al.*, 2008; Ketzer *et al.*, 2009), bem como da Formação Sergi, no Campo de Buracica (Bacia do Recôncavo), local onde já foram injetadas grandes quantidades de CO₂ para projetos de recuperação avançada de petróleo e ao redor do mundo (Kaszuba *et al.*, 2003). Estes estudos têm sido acompanhados de modelagem numérica agregando-os aos códigos PHREEQC e *Geochemist's Workbench*, deste modo simulando as condições de injeção nestas formações.

São utilizados reatores que possam ser submetidos a pressões e temperaturas similares às encontradas nas formações geológicas, com o propósito de simular as interações CO₂-água-rocha em condições de reservatório. Para tal, duas metodologias são usualmente utilizadas: reações em sistemas estáticos (em batelada), como dinâmicos (com fluxo contínuo de CO₂) (Iglesias *et al.*, 2009).

Nas reações em batelada, de acordo ao Lin *et al.* (2008), são adicionadas ao reator amostras de rocha do reservatório e solução aquosa, este é fechado hermeticamente e preenchido com CO₂ até a pressão desejada. Pode-se observar na Figura 3.10. o esquema típico de um aparato experimental, e as correntes de reações, respectivamente.

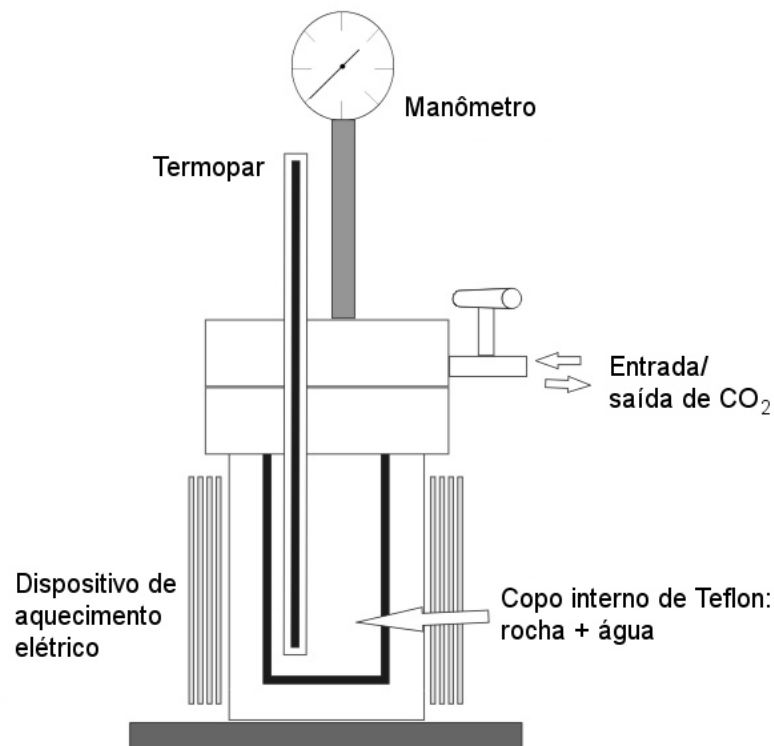


Figura 3.10. Esquema representativo do aparato utilizado em experimentos com reações em batelada (Ketzer; Iglesias. e Bressan, 2009).

Para a construção dos reatores são usados vários materiais como aço inox (Portier *and* Rochelle, 2005), titânio (ideal para trabalho com soluções salinas e ácidas) (Pokrovsky *et al.*, 2005) ou Hastelloy (liga metálica contendo níquel) (Mito *et al.*, 2008). Portanto, dependendo da solução e concentração da salinidade dessa, um tipo de reator é escolhido, como forma a evitar possíveis oxidação, corrosão, até mesmo danos de materiais de construção das autoclaves. Por esta, e outras razões se utiliza quando possível um copo de teflon no interior da autoclave para evitar o contato da solução com o material de ferro e/ou outras ligas, exceto material em titânio.

As amostras são contidas, normalmente, em recipientes de teflon (Bertier *et al.*, 2006). As mantas termostatizadas, controladas por termopares são responsáveis pelo aquecimento do sistema. Para que alterações significativas ocorram, o sistema é mantido por períodos de tempo viáveis (conforme a composição da rocha), este podendo variar desde reações curtas por um período de 24h (Portier *and* Rochelle, 2005) até as reações longas, em torno de 5000h (Bateman *et al.*, 2005).

3.5.1. Descrição ou Princípios das Técnicas para Caracterização de Reagentes

3.5.1.1. Microscópio em Lupa Binocular

Um microscópio estereoscópico é uma unidade binocular ou triocular que permite uma visualização tridimensional. Desta forma, com um microscópio estereoscópico binocular é possível observar objetos opacos por onde a luz não passa, tais como: cristais, fósseis e moedas. O seu poder de aumento é inferior à um instrumento biológico (5x até 100x) e o seu sistema de iluminação geralmente, opera com uma luz direta, embora em certos casos o iluminador de luz direta também possa ser usado se estiver a visualizar espécimes transparentes (por exemplo, cristais).

3.5.1.2. Microscópio Ótico Convencional

O microscópio ótico convencional baseia-se no princípio de luz refletida e transmitida, luz natural e/ou polarizada, com objetivas que vão de 2,5-100x de aumento. Este permite identificar, qualificar e quantificar (análise qualiquantitativa) as composições mineralógicas (mineralogia), porosidade da amostra (Gazzi, 1966; Dickinson, 1985).

3.5.1.3. Análise por Difração de Raios-X (DRX)

O DRX é uma técnica usualmente utilizada para identificar os minerais, bem como estudo de sua estrutura cristalina.

Entende-se por difração, o fenômeno que acontece com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto, cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade da realização de difração de raios-X, usando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Posteriormente, em 1913, uma explicação simples para os feixes de raios-X difratados por um cristal foi apresentada pelo William Henry Bragg. Ele fez uma suposição de que as ondas incidentes são refletidas especularmente (o ângulo de incidência é igual ao ângulo

de reflexão) por planos paralelos de átomos dentro do cristal, portanto cada plano reflete apenas uma pequena fração da radiação. O ângulo resultante dessa interação entre as ondas denomina-se 2θ . Os feixes difratados se formam quando as reflexões oriundas dos planos paralelos de átomos provocam interferência construtiva. Uma distância interplanar “d” separa os planos paralelos (Figura 3.11.).

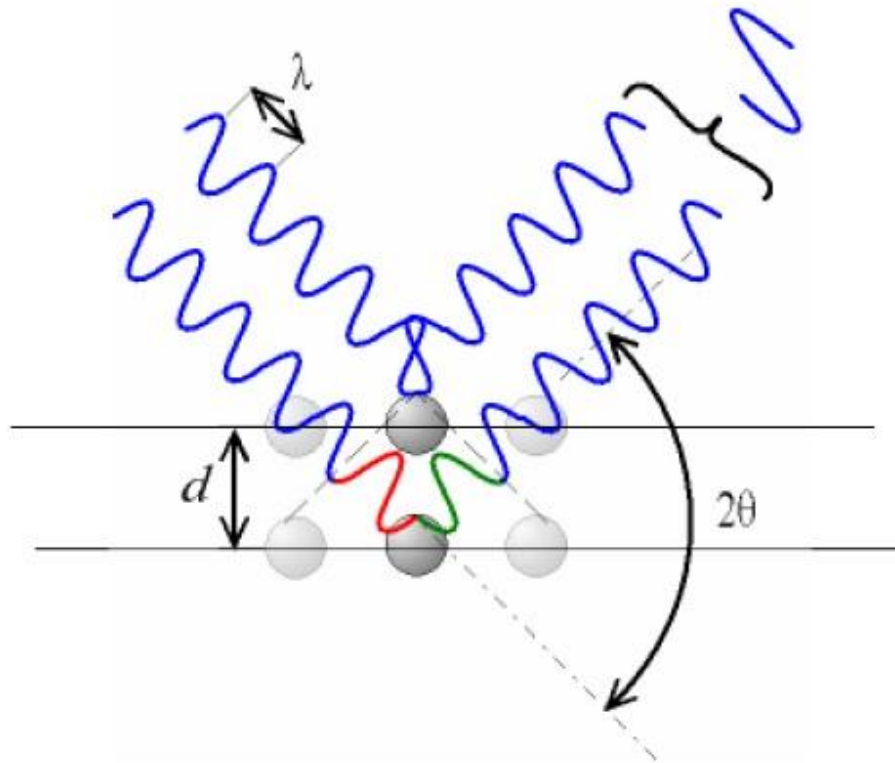


Figura 3.11. Esquema representativo da difração de raios-x por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância d (adaptada de Dos Santos, 2006).

O comprimento de onda (λ , lambda) é a distância de uma crista para outra crista das ondas incidentes ou refletidas nos planos.

A difração de raios-X é muito usada para caracterizar amostras monocristalinas ou policristalinas. As amostras monocristalinas são analisadas normalmente por meio de diversas técnicas disponíveis, dentre elas: curvas de Rocking, topografia de raios-X (reflexão e transmissão), difração múltipla de raios-X. Já no caso das amostras policristalinas, geralmente a difratometria de policristais fornece as informações necessárias às suas características. O método consiste em incidir um feixe de raios-X sobre a amostra na forma de pó (na hipótese de que a distribuição dos cristalitos é aleatória), e um feixe vai ser difratado pelos cristalitos

orientados de modo a difratar o feixe incidente, que por sua vez forma um ângulo θ (theta) com os planos atômicos difratantes e 2θ com o detector (satisfazendo a lei de Bragg) (Dos Santos, 2006). O registro das intensidades difratadas coletado pelo detector corresponde a um difratograma de raios-X da amostra, representando uma “impressão digital” dela (Dos Santos, 2006). A análise dos difratogramas obtidos em condições adequadas pode fornecer informações estruturais extremamente importantes para o estudo de materiais cristalinos.

Assim sendo, análise de difração de raios X é uma técnica muito utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes na estrutura dos sólidos, embora com estas não se consegue assegurar as composições mineralógicas, portanto, essa requer outras técnicas como por ex. o MEV para quantificá-las. Em certos casos, podemos também identificar parâmetros como a porosidade das mesmas. Essa técnica somente identifica os minerais que estão acima de 5% de abundância na sua composição mineralógica.

3.5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV é um equipamento que apresenta uma profundidade de foco muito superior a dos microscópios óticos comuns, permitindo observações com aumentos de milhões de vezes. Entende-se que a Microscopia Eletrônica de Varredura é uma ferramenta tão importante e com inúmeras possibilidades, que pode adequar, com folga, em consonância com as experiências dos autores.

Segundo Dedavid *et al.* (2007), um MEV utiliza um feixe de elétrons em vez de utilizar fótons como um microscópio óptico convencional, isto permite resolver o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A Figura 3.12. mostra um desenho esquemático comparando um microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura. Com o MEV pretende-se avaliar as mudanças mineralógicas ocorridas entre as amostras pré e pós-experimentos. No presente estudo foi utilizado o detector de energia dispersiva (EDS) acoplado a essa técnica, que fornece uma micro-análise química das fases minerais presentes, conseqüentemente obtendo-se uma identificação da composição química das fases minerais.

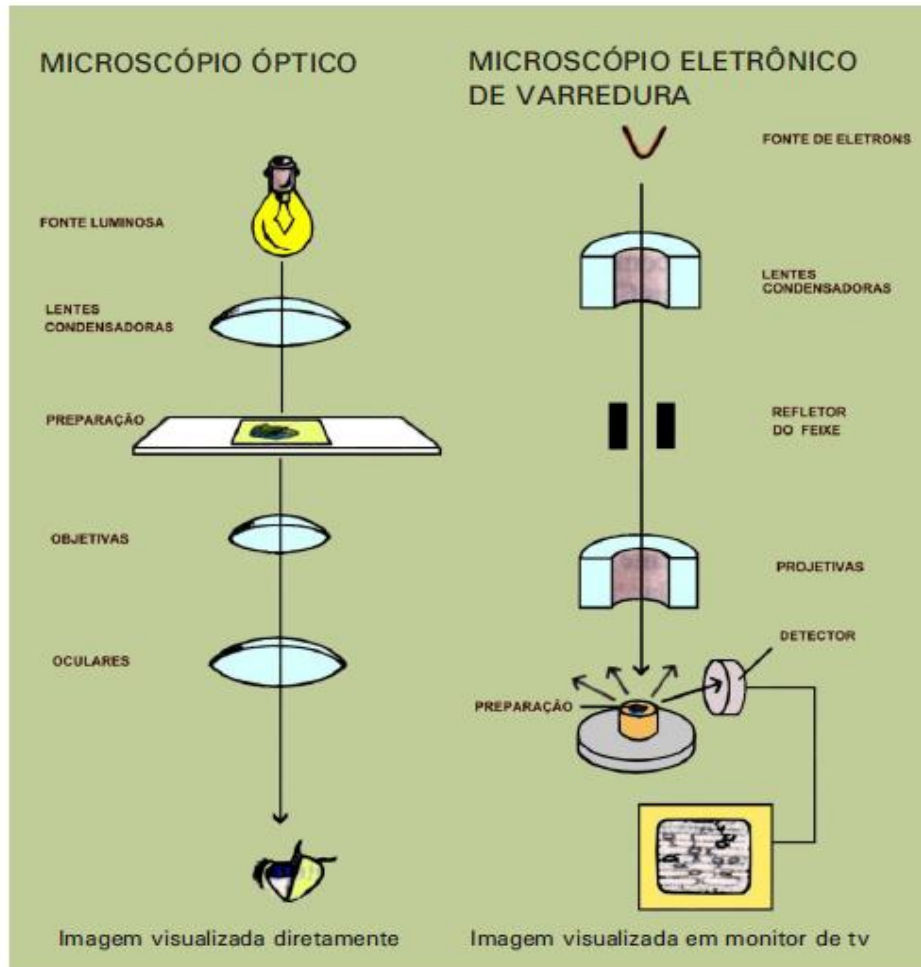


Figura 3.12. Desenho esquemático para fazer comparação entre microscópio ótico convencional e microscópio eletrônico de varredura (adaptado de Raven *et al.*, 1996).

O MEV é um aparelho que pode dar informações rapidamente sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida (Dedavid *et al.*, 2007).

Para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos, o MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis. O principal motivo do seu uso em relação ao microscópio ótico é a sua alta resolução que pode ser alcançada quando as amostras são observadas. Os instrumentos comerciais em geral apresentam valores na ordem de 2 a 5 nanômetros (20 - 50 Å), enquanto que os instrumentos de pesquisa avançada têm a capacidade de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (10 Å) (Nagatani *et al.*, 1987). No caso de microscópio ótico é de 0,5 µm. No entanto, não são somente estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais.

Conforme Dedavid *et al.* (2007), a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo é outra característica

importante do MEV. Além disso, essa técnica permite o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, sendo muito útil, visto que a informação dada pela imagem óptica é complementada pela imagem eletrônica.

Outro fator que contribui para o amplo uso dessa técnica é a possibilidade de combinar análise microestrutural com micro-análise química.

De acordo com Dedavid *et al.* (2007), o princípio de um MEV consiste em usar um feixe de elétrons de diâmetro pequeno visando explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura e aquela do feixe incidente se encontram perfeitamente sincronizadas. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser conduzido de forma a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. A interação do feixe incidente com a superfície da amostra resulta em sinal de imagem. O sinal recolhido pelo detector é usado para modular o brilho do monitor, o que permite a observação. Um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV é usado como fonte de elétrons na maioria dos instrumentos. A alta tensão criada entre o filamento e o ânodo acelera o feixe, que é focalizado sobre a amostra por uma sequência de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. A interação do feixe com a amostra produz elétrons e fótons, podendo estes serem coletados através de detectores adequados e transformados em um sinal de vídeo.

No momento em que o feixe primário incide na amostra, uma parte dos elétrons é difundida e constitui um volume de interação, em que a forma é dependente essencialmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas formadas são usados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. As partículas e/ou raios eletromagnéticos, produtos da interação do feixe eletrônico com a amostra, para serem detectados, devem voltar à superfície da amostra para alcançarem o detector. A profundidade máxima de detecção (a resolução espacial) é diretamente proporcional a energia com que estas partículas ou raios alcançam o detector, ou são captadas pelo mesmo. Como exemplo, sabe-se que a energia dos elétrons retroespalhados é superior a dos elétrons secundários, logo, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior do que a de elétrons secundários. O sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície gera imagem que pode mostrar diferentes características, visto que ela resulta da amplificação de

um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra que pode emitir diferentes sinais. Os sinais oriundos dos elétrons secundários (ES) e/ou dos elétrons retroespalhados (ERE) são os mais utilizados para a obtenção da imagem (Dedavid *et al.*, 2007). No MEV, a interação do feixe eletrônico com o material da amostra resulta em elétrons secundários (“*Secondary Electrons*” – SE). Esses elétrons são de baixa energia (< 50eV), e vão gerar imagens com alta resolução (3-5 nm).

Os elétrons retroespalhados (do inglês “*Backscattering Electrons*” - BSE) possuem energia, variando entre 50eV até o valor da energia do elétron primário. Os ERE, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, por conseguinte estes formam a maior parte do sinal de ERE. Os BSE de alta energia são advindos de camadas mais superficiais da amostra, pelo fato de serem resultantes de uma simples colisão elástica. Portanto, se apenas este tipo de elétrons forem captados, se obtém menos informações de profundidades presentes na imagem se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. A imagem destes elétrons dá diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: desde uma imagem topográfica (contraste em função do relevo), até uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (Dedavid *et al.*, 2007).

3.5.1.4.1 Detectores de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados

O sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, etc) que ficam conectados a uma tela de observação e um sistema que grava as imagens são coletados pelos detectores. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, este acelera os elétrons sobre a área reativa, depois um sinal é transmitido através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, por fim, para o tubo de raios catódicos (Dedavid *et al.*, 2007). Surge uma cascata de elétrons após a luz ter atingida a fotomultiplicadora, gerando deste modo, um sinal que é amplificado até 10^8 vezes.

No detector de elétrons secundários, possui uma grade potencial com voltagem positiva (> 200 V) situada em frente do detector que faz com que os

elétrons sejam atraídos (elétrons secundários com energia < 50 eV) para interior do detector. Os elétrons no interior do detector são acelerados até 10 kV para um guia de luz de quartzo coberto com material cintilador, sendo que esta aceleração origina na emissão de fótons que percorrem o guia de luz, atingindo o fotomultiplicador que formará uma corrente de elétrons. Um ponto na tela de tubos de raios catódicos (TRC) é gerado por meio do pulso amplificado (Dedavid *et al.*, 2007).

As informações de composição e topografia podem ser separadas pelo detector de elétrons retroespalhados. Basicamente existem dois tipos de detectores ERE comerciais sendo usados em MEV: o de Robison, que opera à base de cintilador para detecção de elétrons retroespalhados e o de estado sólido (semicondutor). Este último é o mais moderno e é constituído de um par de semicondutores dispostos em simetria com o eixo óptico, cuja simetria e disposição vão depender do fabricante (Dedavid *et al.*, 2007). O princípio de funcionamento do detector de cintilador é semelhante aos detectores Evehart-Thornley, que consistem de um tubo de luz, uma tela fluorescente e uma fotomultiplicadora. Enquanto que os detectores de estado sólido consistem de uma junção P-N que fica entre a lente final e a amostra, portanto na posição da trajetória dos ERE para aumentar a eficiência da coleta. Para os detectores de estado sólido não é preciso o uso da grade coletora, devido à elevada energia desses elétrons.

Apesar do uso da exposição a duas dimensões, as imagens geradas são caracterizadas por seu aspecto tridimensional e pelos níveis de cinza relacionados à composição da superfície da amostra. O registro da imagem utiliza um segundo tubo de raios catódicos de alta resolução e um sistema de câmera convencional acoplada ou registro digitalizado (Dedavid *et al.*, 2007).

3.5.1.4.2 Resolução das imagens

A tensão de aceleração dos elétrons, a corrente da sonda (quanto maior a corrente maior é o diâmetro do feixe) e a distância de trabalho (distância entre amostra e a lente objetiva) são os parâmetros que mais influenciam na resolução da imagem em um MEV. A distância de trabalho é inversamente proporcional a resolução de imagem, e é diretamente proporcional a profundidade de campo alcançada. Ainda que o diâmetro do feixe seja apenas de poucos nanômetros, o feixe se espalha no interior da amostra sofrendo choques. Assim sendo, o sinal que

se usa pode ser proveniente de uma zona mais estendida que o diâmetro da sonda. A resolução obtida com a MEV depende do tamanho da região selecionada de onde provem o sinal usado para gerar a imagem. A resolução será definida pelo diâmetro sobre o qual sairá o sinal (SE, BSE ou raios-X) que vai ser usado para gerar a imagem, e será impossível visualizar os detalhes de tamanho menor a este diâmetro (Dedavid *et al.*, 2007).

Os elétrons secundários têm uma energia limitada, o que os impossibilita em percorrer um trajeto considerável no interior do material. Eles são provenientes de uma zona da ordem de poucos angstroms (Å) ao redor do feixe incidente. Os elétrons secundários são as interações que possibilitam obter a melhor resolução. Ao contrário, os elétrons retroespalhados dispõem de uma energia que é em torno daquela do feixe incidente (choques elásticos). À medida que a tensão for mais fraca, a resolução será maior. Mas, é importante frisar o fato de que se formam menos elétrons retroespalhados à medida que a tensão reduz (Dedavid *et al.*, 2007). Portanto, a qualidade da resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior quando comparado com a resolução da imagem dos ES.

Para os elétrons retroespalhados, o diâmetro da região de interação do feixe incidente com a amostra é dependente da profundidade de penetração dos elétrons, que por sua vez está relacionada com três principais fatores: 1) tensão de aceleração; 2) número atômico da amostra e 3) ângulo de incidência do feixe com a superfície. À medida que aumenta a tensão (voltagem) de aceleração do feixe primário, a profundidade da penetração de feixe de elétrons é maior, e esta pode variar de algumas dezenas a vários micrômetros. O número atômico é inversamente proporcional ao poder de penetração dos elétrons, ou seja, quanto maior o número atômico menor o poder de penetração dos elétrons. De igual modo, a penetração será maior quando a superfície for perpendicular ao feixe incidente. Pode-se concluir que, a melhor resolução é alcançada com os elétrons secundários em materiais de peso atômico elevado (Dedavid *et al.*, 2007).

3.5.1.4.3 Microanálise de raios-X

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos usado para análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. A partir da identificação de raios-X emitidos pela amostra (interação com o feixe) pode-se determinar a composição de

regiões com até 1µm de diâmetro. Portanto, trata-se de uma técnica não destrutiva, que possibilita determinar quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

Na microanálise de raios-X podem ser utilizados dois tipos de detectores que captam raios-X característicos, que são: por dispersão em comprimento de onda (WDS) e por dispersão de energia (EDS), sendo que este último é o mais utilizado, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos, a facilidade na preparação das amostras. O MEV acoplado ao sistema de EDS permite a determinação qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir de emissão de raios-X característicos (Duarte *et al.*, 2003). Sendo que os resultados quantitativos são bastante precisos, embora tenha a menor resolução (140 eV para a raia K α do Mn) em comparação com os espectrômetros por comprimento de onda (5 -10 eV).

A técnica de EDS parte do princípio de que a energia de um fóton (E) depende da frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde "h" é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X alcançam o detector de raios-X quase que concomitantemente, e o processo de medida é ligeiro, o que favorece a análise dos comprimentos de onda de forma concomitante (Dedavid *et al.*, 2007).

Podem-se acoplar os dois detectores de raios-X (EDS e WDS) na configuração de um microscópio eletrônico, permitindo coletar fótons produzidos pelo feixe de elétrons primários. A zona percorrida pelo feixe será a zona analisada. A análise será de toda a superfície da imagem, quando se trabalha no modo de varredura (formação de uma imagem). É permitido parar a varredura e analisar em um ponto (*spot*), área ou linha selecionada na imagem (Dedavid *et al.*, 2007).

3.5.1.5. Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES)

Na fase aquosa, por Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – AES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) ou por Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP – OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), para análise de cátions. Todas essas análises que possibilitam quantificar os principais íons presentes em solução devem ser

realizadas antes e após os experimentos (e eventualmente durante, quando for possível a amostragem), possibilitando identificar a presença de elementos que foram consumidos e/ou formados com a dissolução e precipitação de minerais, respectivamente, durante a reação. A técnica de ICP – OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental.

A Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado é uma das mais populares e poderosas ferramentas analíticas, para a determinação de indícios de elementos em diferentes tipos de amostra. A ICP-OES baseia-se na emissão espontânea de fótons de átomos e íons que tem sido excitado na descarga de radiofrequência. Tanto as amostras de líquido como as de gás podem ser injetadas diretamente no instrumento, enquanto que amostras sólidas precisam de extração ou digestão ácida, então o analito pode ser apresentado na solução. A solução da amostra é convertida para um aerossol e dirigida para um canal central do plasma. No seu núcleo com plasma indutivamente acoplado (ICP) sofre uma temperatura de 10.000 K, então o aerossol é rapidamente vaporizado. Elementos do analito são liberados como átomo livre na fase gasosa. Além disso, a excitação colisional dentro do plasma transmite energia adicional para os átomos, promovendo-os (migrando-os) para estados excitados. Energia suficiente e com frequência disponível para converter os átomos em íons, e posteriormente promove os íons para o estado excitado. Tanto as espécies de estados iônicos e atômicos podem então relaxar ao estado fundamental através da emissão de um fóton. Estes fótons têm energia característica que são determinadas por nível de estrutura de energia quantizada para os átomos ou íons. Então o comprimento de onda de fótons pode ser usado para identificar os elementos, que lhes deram origem. O número total de fótons é diretamente proporcional a concentração do elemento de origem na amostra. O instrumento associado com um sistema de ICP-OES é relativamente simples. Uma porção de fótons emitidos pelo ICP é coletada com uma lente ou um espelho côncavo. Este foco ótico forma uma imagem de ICP na abertura de entrada de comprimento de onda do dispositivo selecionado tal como um monocromador. O comprimento de onda específico que sai do monocromador é convertido para um sinal elétrico por um fotodetector. O sinal é amplificado e processado por um detector eletrônico, depois apresentado e armazenado por um computador pessoal (Hou *and* Jones, 2000).

3.5.1.6. Análise por Cromatografia Iônica (IC)

A Cromatografia Iônica (IC, do inglês *Ion Chromatography*) é uma técnica muito difundida, tendo em vista a sua aplicabilidade em amostras que contêm íons, apresentando boa reprodutividade e confiabilidade. Nesta técnica a fase estacionária (FE) possui trocadores iônicos (catiônicos ou aniônicos) formados através de polímeros de estireno divinil-benzeno ou de sílicas funcionalizadas. A interação eletrostática entre os íons presentes na amostra e os contra-íons da FE que possui grupos com carga, é o mecanismo que rege o processo de separação na cromatografia iônica. Para a troca de cátions são usados os grupos derivados do ácido sulfônico e do ácido carboxílico, enquanto que para trocadores de ânions, são usados sais de amônio quaternário e aminas. O processo de troca iônica acontece na condição de equilíbrio, e a eficiência da separação destes íons é fortemente dependente da interação que existe entre eles e os grupamentos funcionais da FE. O trocador de íons geralmente é um polímero complexo em que a carga elétrica é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons, que são cátions em um trocador de cátions e ânions em um trocador de ânions. Os trocadores de ânions são de caráter básico, por causa da presença de bases fracas, por exemplo, o grupamento amino. O trocador de ânions preparado pela co-polimerização de estireno com um pouco de divinil-benzeno, seguida por cloro-metilação e reação com uma base como a trimetilamina é um dos trocadores de ânions mais usados (Klein, 2010).

3.6. Modelagem Numérica

Para melhor compreender as consequências do armazenamento geológico de CO₂ a longo prazo, (uma vez que para alguns minerais suas alterações são lentas, limitando assim a confiabilidade de simulações em laboratório), é importante o uso de ferramenta denominada modelagem numérica dos processos geoquímicos (Tsang, 2007). Estes estudos podem ser realizados em diferentes níveis, partindo de modelos puramente das alterações químicas, chegando a modelos completos em escala de reservatório ou bacia sedimentar, como mostra a Figura 3.13.

Existem poucos estudos de modelagem numérica do sistema CO₂-rocha-fluido em reservatórios geológicos, tanto puramente geoquímicos como de fluxo e

transporte, focados em reservatórios carbonáticos, pois grande maioria de pesquisas se aplica em os siliciclásticos (Gaus *et al.*, 2005; Gherardi, Xu *et al.*, 2007; Wigand, Carey *et al.*, 2008; Muller, Qi *et al.*, 2009, entre outros)



Figura 3.13. Métodos diferenciados que podem ser utilizados em estudos de modelagem numérica (modificado de Ketzer *et al.*, 2009).

A condição de equilíbrio termodinâmico do sistema CO₂-água-minerais pode ser determinada em caso de um enfoque mais simplificado. A distribuição de espécies iônicas na fase aquosa (denominada *especiação*), e o equilíbrio entre sólido (minerais), líquido (fluido da formação) e gás (CO₂), são determinados através desses modelos. Desta forma, podem ser obtidas algumas informações importantes, das quais citaremos: a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, as espécies iônicas presentes em solução no equilíbrio, e o índice de saturação (tendência a precipitação ou dissolução) das fases minerais, mas a relevância destes resultados é muito limitada, visto que o equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa e mineral por vezes não é atingido, mesmo após milhares de anos.

Outro fenômeno associado a este estudo é a cinética de dissolução e precipitação dos minerais em presença da fase aquosa saturada em CO₂ que possivelmente pode agregar outros dados e reforçar a validade desses resultados. Nesse contexto, as leis de velocidade dos processos de dissolução e precipitação estão implícitas no modelo, estas permitem determinar a evolução das quantidades presentes de cada fase mineral, além de possível precipitação de novos minerais no reservatório, em escala de tempo geológico (Brantley, 2003). Erros inerentes destes modelos provavelmente seriam consideráveis, tendo em conta que as leis de

velocidade e os parâmetros que às influenciam (constantes de velocidade, energia de ativação, superfície reativa dos minerais) são oriundas de estudos experimentais de dissolução de minerais. Portanto, estes ensaios são de difícil construção e reprodutividade, particularmente, nas condições de temperatura e pressão de reservatórios geológicos profundos. Pois, este utiliza dados experimentais prévios, por esses e outros motivos, também requer um grande conhecimento da cinética, de reações geoquímicas e bom domínio da ferramenta (que for selecionada) por parte de simulador.

Caso além das interações químicas forem considerados também os efeitos dinâmicos do fluxo dos diferentes componentes (CO₂ supercrítico, água, óleo) no reservatório, e o resultante transporte de massa e calor, as simulações numéricas das interações do CO₂ com o reservatório podem ser substancialmente melhoradas. O *transporte reativo* consiste em acoplamento das transformações químicas com modelos de fluxo e transporte (Steeffel *et al.*, 2005). Para a resolução deste sistema (transporte reativo) se utiliza as equações de fluxo em meio poroso (lei de Darcy) e transporte (advecção, dispersão e difusão), no caso lei de Fick da difusão, sendo o acoplamento com os processos químicos realizado em sequência.

A escolha de um determinado programa ou do enfoque utilizado, bem como dos dados experimentais disponíveis que muitas vezes são escassos ou incompletos e a forma como são alcançados, influenciam na qualidade de um estudo de modelagem numérica das transformações químicas e físicas do reservatório ocorridas quando o CO₂ é injetado. A composição mineralógica do reservatório, a composição físico-química da água da formação (íons em solução, pH, temperatura), são informações relevantes para modelar interações geoquímicas. A porosidade, permeabilidade e velocidade de fluxo são propriedades hidrogeológicas do reservatório necessárias nos modelos de transporte reativo. Para permitir simulações mais precisas do deslocamento da pluma de CO₂ após a injeção, e para poder quantificar as formas nas quais ele estará armazenado (livre, em solução, ou como carbonatos) ao longo dos anos, são necessárias informações completas do reservatório, como topografia tridimensional, heterogeneidades na formação, zonas de recarga e descarga, posição precisa de poço(s) injetor(es), entre outras (Iglesias *et al.*, 2009).

O número de ferramentas de *software* para modelagem de processos geoquímicos (Quadro 3.2.) é bastante vasto (Nordstrom, 2003), no entanto, pode-se

destacar algumas para a pesquisa de armazenamento geológico de carbono, sendo úteis para diversas aplicações.

Quadro 3.2. Ferramentas de *software* para modelagem geoquímica.

Ferramenta de Modelagem para Processo Geoquímico	Aplicação(ões)s	Autor(es)	Ano
MINTEQA2	Especiação	Allison <i>et al.</i>	1991
EQ3/6	Especiação	Wolery	1992
PHREEQC	Especiação, cinética, transporte reativo 1-D	Parkhurst <i>and</i> Appelo	1999
DIAPHORE	Especiação, transporte reativo	Le Gallo <i>et al.</i>	1998
CRUNCHFLOW	Transporte reativo multicomponente e transporte	Steeffel	2001
HYTEC/CHESS	Fluxo e transporte 2-D (HYTEC) acoplado a geoquímica (CHESS)	Van Der Lee <i>et al.</i>	2003
SCALE2000	Especiação em fluidos de alta salinidade	Azaroual <i>et al.</i>	2004
TOUGHREACT	Especiação, cinética, transporte reativo 3-D	Xu <i>et al.</i>	2006
<i>The Geochemist's Workbench</i>	Especiação, cinética, transporte reativo 2-D	Bethke	2008

Boa parte dos programas mencionados anteriormente utiliza bancos de dados termodinâmicos, e não adaptam às condições de armazenamento de CO₂, pois, as fases se encontram a alta temperatura e pressão, logo torna-se necessário a correção de alguns dados para reduzir o erro no resultado das simulações (Allen *et al.*, 2005; Carey, 2006; Johnson *et al.*, 1992; Kervévan *et al.*, 2005).

Nos últimos anos vêm crescendo gradativamente a quantidade de estudos de modelagem numérica aplicados ao armazenamento geológico de carbono, não obstante, a pesquisa na área se deu a pouco tempo. Um dos exemplos é o projeto *Sleipner* (Korbøl *and* Kaddour, 1995), conduzido pela petrolífera *StatoilHydro* no Mar do Norte, um dos pioneiros na injeção de CO₂ para fins de armazenamento, este é um dos casos mais estudado. Salientando que neste, o CO₂ é injetado desde 1996 na formação Utsira num aquífero salino a 900m abaixo do leito do mar. A existência de dados bastante completos do reservatório, solução salina e condições de injeção facilitam estudos sobre esse projeto (Iglesias *et al.*, 2009). Assim sendo, no presente estudo foi selecionado o código PHREEQC somente para a modelagem geoquímica

de equilíbrio. Neste contexto, pretende-se com a simulação numérica, utilizando *software* PHREEQC versão 3.0, aprofundar o estudo para melhor entender a geoquímica do equilíbrio do sistema CO₂-rocha-água Milli-Q e água do mar sintética, para observar o fenômeno de variação do pH, as concentrações de íons (cátions e ânions) da solução e etc. antes, durante e após experimentos 1 e 2 em outras condições de simulações, principalmente nas condições em estudo para tempo geológico de experimento (meses, anos, milhares de anos). Dados obtidos por meio desta ferramenta, também permitiriam confrontar esses resultados com os obtidos através de outras técnicas que foram empregadas neste trabalho. Interpretando esses dados, provavelmente se saberia houve dissolução ou reprecipitação de minerais da rocha, conseqüentemente o consumo e/ou formação de minerais secundários potenciais, e qual(ais).

3.6.1. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio Usando o Código PHREEQC Versão 3.0

PHREEQC é um programa para executar uma grande variedade de cálculos geoquímicos em fase aquosa. O PHREEQC possui recursos para (1) cálculos de especiação e índice de saturação (SI - *Saturation Indices*) – um parâmetro para verificar se as fases minerais estão em equilíbrio, SI = 0, Sub-saturadas SI < 0 e super-saturadas SI > 0; (2) cálculos de reação em batelada e transporte unidimensionais (1D) com reações reversíveis e irreversíveis, que incluem fase aquosa, mineral, gás, soluções sólidas, complexação em superfície e equilíbrio de troca iônica, reações cineticamente controladas, mistura de soluções e mudanças de pressão e temperatura; e (3) modelagem inversa, que encontra o ajuste de mole de transferência mineral e gás que representam diferenças na composição entre águas dentro dos limites de incerteza composicional especificados. Em suma, PHREEQC v.3 é um programa para cálculos de especiação, reação em batelada, transporte unidimensional (1D) e modelagem geoquímica inversa.

Modelagem geoquímica de transporte reativo tem sido usada durante o estudo de captura de CO₂, e observaram-se que o dióxido de carbono pode dissolver lentamente na camada da parte da rocha capeadora, dependendo da mineralogia da rocha capeadora, portanto, isto pode desencadear efeitos cruciais nas alterações dos parâmetros geológicos como porosidade. Gaus *et al.* (2005)

utilizaram o programa PHREEQC para realizarem estudo a partir de modelagem geoquímica e transporte reativo 1-D do impacto da injeção de CO₂ na integridade do selo e/ou rocha capeadora da formação Utsira, nas condições de 37 °C e 101,3.10⁵ Pa, pois, seus resultados apresentaram dissolução de CO₂ na rocha capeadora no Sleipner. Também houve dissolução de feldspato por cem ou milhares de anos, após a dissolução inicial de carbonatos por vários anos, com alta taxa de reação que depende da composição de plagioclásio.

A combinação de estudos experimental e de modelagem de Soong *et al.*, (2004) utilizaram o código geoquímico PHREEQC para identificar possíveis formações e reservatórios com potencial para projetos de injeção de CO₂, para a modelagem (simulação) geoquímica da interação do CO₂ com solução salina da Formação Oriskany na Índia (Ohio, E.U.A.) em uma autoclave sob várias condições de armazenamento. Como resultados do estudo, dados experimental e de modelagem mostraram que o pH > 9,0 desempenha um papel importante na formação de minerais carbonato, enquanto que os efeitos da pressão e temperatura de CO₂ têm menor impacto na formação destes.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de Estudo

4.1.1. Amostragem

A amostra utilizada neste estudo, denominada *FP-10-30*, é representativa da Formação Furnas no Estado do Paraná e foi coletada em afloramento ao longo da rodovia, estrada para a Cidade de Tibagi (Paraná) Coordenadas: 24°3,565" e 0,5°23,958" (UTM: 056847 e 7287226) (Figura 4.1.). A amostra utilizada foi de afloramento porque foi a única forma a que tínhamos acesso (não havia amostras de testemunho de sondagem disponível).

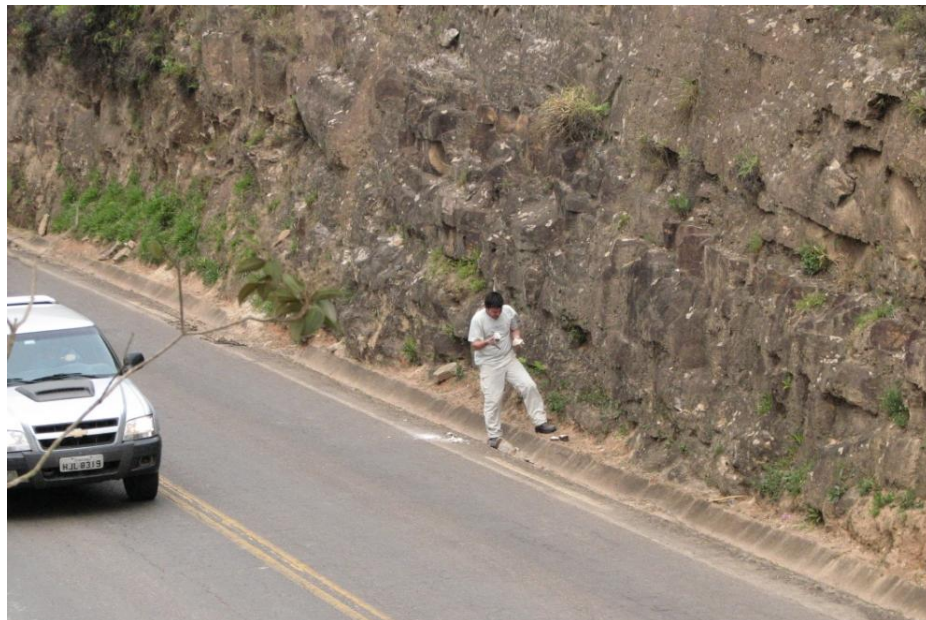


Figura 4.1. Estrada para a Cidade Tibagi (Paraná - PR), local onde foi coletada a amostra FP-10-30 (Bressan *et al.*, 2013).

4.1.2. Contexto Geológico da Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná é uma ampla bacia continental no centro-leste da América do Sul, abrangendo territórios da Argentina, Uruguai e Paraguai em uma área total de 1.500.000 km². A maior parte da bacia, cerca de 1.000.000 km², encontra-se em território brasileiro, distribuída nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso e Goiás (Milani *et al.* 2007) (Figura 4.2.).

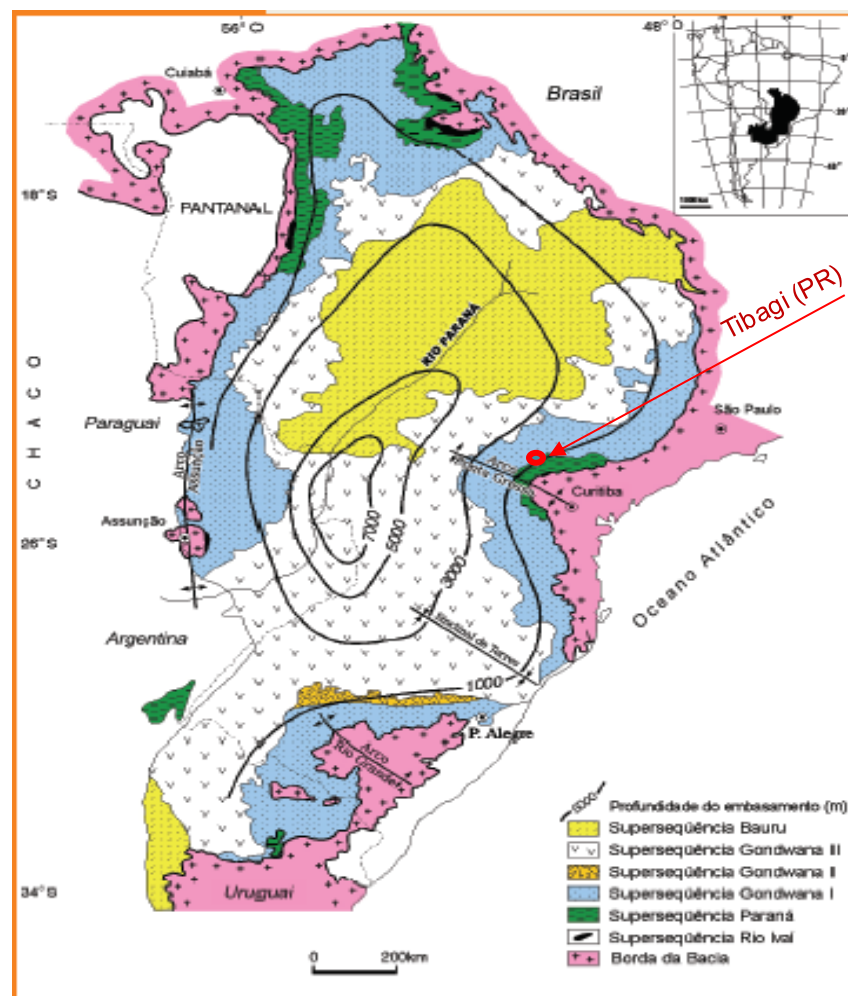


Figura 4.2. Mapa de localização da Bacia do Paraná (extraído de Milani *et al.*, 2006).

4.1.3. Formação Furnas

Segundo Assine (1996), a Formação Furnas é uma unidade siliciclástica extensa da Bacia do Paraná. Constitui-se basicamente de arenitos quartzosos

esbranquiçados, de granulação média a grossa, feldspáticos e/ou caulínicos, mal selecionados, portadores de estratificação cruzada, aos quais se interestratificam delgados níveis de conglomerados, principalmente, na porção basal. Apresenta geometria tabular e pequena variabilidade de espessura, com possança no geral entre 250 e 300 m, somente alterada nas proximidades dos limites de ocorrência, quando indica bordas erosivas.

Neste contexto, o presente estudo faz-se uso do testemunho de rocha da Formação Furnas que tem relação com um trabalho geral do CEPAC, Brasil, sobre o armazenamento para avaliar as interações geoquímicas em formações geológicas no país com potencial para estocagem de CO₂ na Bacia do Paraná (Iglesias *et al.*, 2008; Ketzner *et al.*, 2009).

4.2. Experimentos em Escala de Laboratório

Os experimentos da geoquímica do sistema CO₂-fluido-rocha foram realizados em sistemas autoclaves / reatores bateladas, sendo os fluidos de trabalho água Milli-Q e água do mar sintética durante 15 dias de experimentos. Os ensaios foram monitorados diariamente, controlando e mantendo a pressão e temperatura constantes (120 bar e 75 °C), condições em que o CO₂ se encontra em estado supercrítico. São as condições usualmente utilizadas nos experimentos que realizamos com amostras da Bacia do Paraná. Simulam as condições de um reservatório aproximadamente a 1,2 km de profundidade, garantindo uma condição de CO₂ supercrítico.

4.3. Preparação da Amostra e Solução Salina

A amostra de rocha, *FP-10-30* foi coletada em 2010 no Estado de Paraná (PR) pela equipe do CEPAC/PUCRS (Brasil). Ela é representativa da Formação Furnas. A equipe disponibilizou para o estudo amostra de aproximadamente 500,00g (fração mássica 1,00; em base seca).

A água do mar foi sintetizada (25 °C, ao CO₂ ambiente (400 ppm)) em laboratório, tendo como base a composição descrita em Drever (1998) (Tabela 4.1.), utilizando água de Milli-Q e quantidades em gramas (g) dos sais que foram calculados NaCl (cloreto de sódio), KCl (cloreto de potássio), CaSO₄.2H₂O (sulfato

de cálcio dihidratado), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de magnésio heptahidratado), NaHCO_3 (bicarbonato de sódio) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cloreto de magnésio hexahidratado) com seus respectivos pH na solução (água, 5% / 25 °C), fabricante, pureza e etc., conforme estão discriminados na Tabela 4.2.. O cálculo da quantidade necessária de cada sal necessário para preparar água do mar sinteticamente foi realizado no Excel (ferramenta de cálculo) utilizando dado de concentração em ppm (mg/Kg) (Tabela 4.1.). Procedeu-se do seguinte modo: 1. Listaram-se possíveis combinações dos elementos químicos que formam o composto desejado para a solução salina; 2. As massas moleculares dos componentes da solução foram calculadas, levando em conta os que são hidratados e não hidratados. É importante ressaltar que, se a massa molecular de compostos hidratados não for considerada na base de cálculo de balanço de massa dos componentes da solução, este terá erros; 3. Pesaram-se os sais na balança semi-analítica marca Marte e modelo AY220, sendo que misturaram-se os sais em um béquer de 500 mL, onde se dissolveram com água Milli-Q e com auxílio de uma barra magnética dentro da solução, homogeneizou-se por meio de um agitador magnético durante 15 minutos; 4. Misturaram-se a solução homogeneizada num béquer, transferindo-a para um balão volumétrico de 1000 mL, e esta foi novamente homogeneizada, medindo em seguida o pH da solução.

As respectivas tabelas são apresentadas a seguir.

Tabela 4.1. Composição de água do mar. Fonte: (Drever, 1988).

ÁGUA DO MAR	
Íon / Componentes	Quantidade (ppm)
Cloreto (Cl^-)	19350
Sódio (Na^+)	10760
Sulfato (SO_4^{2-})	2710
Magnésio (Mg^{2+})	1290
Cálcio (Ca^{2+})	411
Potássio (K^+)	399
Bicarbonato (HCO_3^-)	142

Tabela 4.2. Quantidade em grama (g) de componentes para o preparo da água de mar selecionada, com pH na solução, fabricante, pureza e etc.

Componente	Massa Molecular (g/mol)	Quantidade (g)	pH na solução (água, 5% / 25 °C)	Teor/Dosagem (%)	Fabricante	Pureza
NaCl	58,44	28,00	5,0 – 9,0	99,0 – 100,5	NUCLEAR	P.A.
KCl	74,55	0,78	5,5 – 8,0	≥ 99,5	MERCK	P.A.
CaSO ₄ .2H ₂ O	172,17	1,80	5,0 – 8,0	min. 98,0	Synth	P.A.
MgSO ₄ .7H ₂ O	246,48	4,38	5,0 – 8,2	98,0 – 102,0	Synth	P.A.
NaHCO ₃	84,01	0,20	max.8,6	99,7 – 103,0	MERCK	P.A.
MgCl ₂ .6H ₂ O	203,30	7,20	5,0 – 6,5	99,0 – 101,0	MERCK	P.A.

Onde: NUCLEAR, MERCK e Synth são marcas de reagentes químicos comerciais, sendo que P.A.: é uma sigla latina que significa "*Pro Analyse*", ou seja, significa Pureza Analítica, caso se refere a um reagente com alto grau de pureza que serve para análises químicas, sínteses ou outros tipos de reação que exijam alto grau de pureza dos reagentes para se ter certezas de produtos que serão formados através de sínteses. Isto é, destinados a análises mais exigentes, portanto indicam teores máximos de impurezas (Quimidrol - <http://www.quimidrol.com.br/site/pt/home/>, 2014).

A composição química da água do mar preparada sinteticamente é idêntica à composição da água do mar da referência usada.

4.4. Experimentos e Sistema Reacional

Os experimentos foram realizados no laboratório de carbonatação do CEPAC/PUCRS. Foram feitos 2 (dois) experimentos distintos utilizando o mesmo testemunho de rocha arenítica de reservatório (rocha Furnas) para ambos experimentos realizados, sendo que no experimento 1, o fluido (solução) de trabalho foi água milli-Q obtida do aparelho *Millipore*, modelo *Direct_Q UV3.*, e, o experimento 2 foi com água de mar sintético que fora preparada. O pH de ambas as soluções foi medido com o medidor de pH marca pHmetro, modelo *Digimed DM 22 – V1.2.*

Os experimentos foram realizados em vasos pressurizados de aço inoxidável AISI 304 e copos de teflon com capacidade de 100 mL para conter as amostras (Figura 4.3.).

Amostras da rocha em pequenos pedaços inteiros de tamanho aproximado de 1 cm³, pesadas na balança semi-analítica (marca Marte, modelo AY220) foram depositadas no interior do copo de teflon contendo 20 mL de solução aquosa. O copo de teflon foi colocado no interior do vaso reator, e este foi fechado hermeticamente. O sistema foi pressurizado a 120 bar e temperatura de 75 °C, utilizando o CO₂, injetado através de um compressor a partir de um cilindro de CO₂ comercial (AIR LIQUIDE, CO₂ = ~ 99,95 de pureza). O sistema foi mantido sob aquecimento por meio de uma manta termostaticada, controlada por termopar, durante 360 horas (15 dias) de ensaio. Após o período da reação, desligou-se o sistema e interrompeu-se aquecimento, despressurizou-se lentamente o reator como forma a minimizar o arraste da solução junto com o CO₂, acoplado um tubo na saída do reator, borbulhando o gás carbônico descartado dentro de um recipiente com água visando dissolver o CO₂ na água e evitando assim emití-lo para o meio ambiente (atmosfera), deste modo, este não seria inalado no laboratório pelos pesquisadores durante os procedimentos. Concluída a despressurização do sistema, este foi aberto e mediu-se imediatamente o pH da solução. O sólido foi seco em uma estufa, pesado, e uma parte deste foi triturado no gral com um pistilo para posteriores análises de DRX e a outro pedaço foi reservado para análise por MEV e MLB, no laboratório do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) - Idea/PUCRS, enquanto a fase aquosa foi coletada com seringa de 10 mL acoplada a filtro de membrana 0,22µm (Milipore), e colocada em tubo de ensaio de 15 mL, para posteriores análises de cátions e ânions majoritários, por ICP-OES e IC, respectivamente.

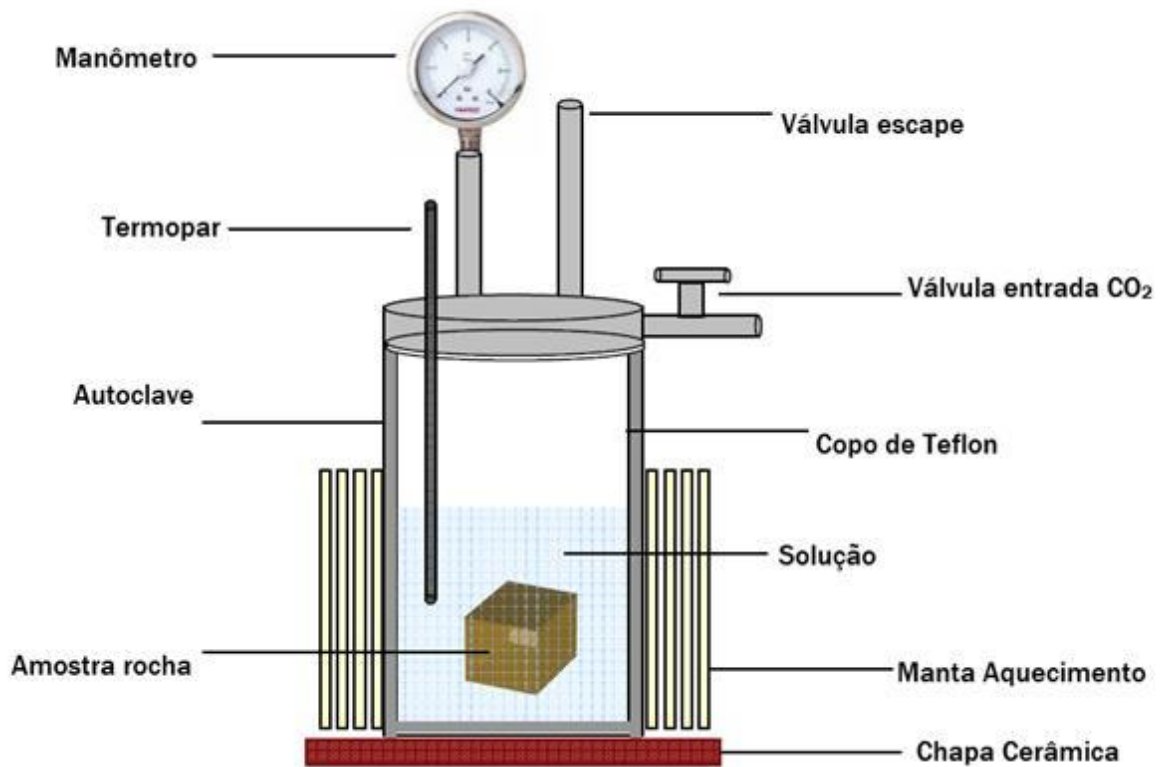


Figura 4.3. Esquema representativo dos equipamentos montados para os experimentos (adaptada de Ketzer *et al.*, 2009).

4.4.1. Técnicas de Caracterização

Diversas técnicas foram utilizadas para caracterizar as amostras antes e após os experimentos, no sentido de averiguar se é possível compreender melhor a geoquímica do sistema água-rocha-CO₂ nessas condições de trabalho similares a de armazenamento geológico. Logo, os resultados serão apresentados em ordem das técnicas e dos experimentos 1 e 2.

4.4.1.1. Análise de Microscopia em Lupa Binocular (MLB)

A dissolução ou reprecipitação de minerais das amostras de rocha *FP-10-30* secas pré e pós-experimentos foram analisadas através do microscópio em lupa binocular (Estereomicroscópio), marca *ZEISS*, modelo *Discovery V.8*. No entanto, para a captura de imagem se utilizou o *software Axio Vision 4.8.3*.

A amostra de rocha foi transferida com uma pinça plástica para um vidro de relógio limpo e esterilizado com álcool e posicionada na mesa do microscópio,

calibrando assim o ângulo e ajustando melhor o seu foco, de forma a se obter a imagem mais nítida possível, conforme será mostrada ao longo do estudo.

4.4.1.2. Microscópio Ótico Convencional

A composição mineralógica e textural (granulometria, seleção e arredondamento) da amostra representativa da Formação Furnas do estado PR foi realizada através da descrição de lâmina petrográfica em microscópio ótico convencional marca Zeiss, modelo Imager.A1m, utilizando-se luz natural (LN) e luz polarizada (nicóis cruzados), disponível no Laboratório de Petrologia do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC), na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

A amostra foi caracterizada utilizando-se o método de contagem Gazzi-Dickinson (Dickinson, 1985), o qual consiste na contagem de 300 pontos por lâmina. (Entende-se por pontos os minerais e poros presentes na lâmina.). O objetivo desse método é estimar a composição mineralógica volumétrica da amostra de rocha, através de uma proporção estatística de cada constituinte presente na rocha amostrada (Gazzi, 1966). Os pontos são registrados diretamente no software PETROLEDGE® e, posteriormente, convertidos em planilha Excel. Assim, determinou-se a mineralogia primária (detritica), a diagenética e a porosidade. Aliada à quantificação microscópica, a descrição da lâmina permitiu estabelecer a natureza e o arranjo do empacotamento (resultado do grau de compactação da rocha) e os tipos de contatos entre os grãos. Ao final da contagem é obtida a proporção estatística de cada constituinte da rocha amostrada. Os resultados obtidos pela descrição petrográfica foram avaliados a fim de fornecerem subsídios para estudo de possíveis mudanças ocorridas na composição mineralógica da rocha pré e pós-injeção de CO₂ e da integridade do reservatório utilizado para o armazenamento de CO₂.

4.4.1.3. Análise de Difração de Raios – X (DRX)

As três amostras de rocha arenito: uma pré (rocha antes dos experimentos (a)) e duas pós-experimentos (rochas já submetidas as interações CO₂-água-rocha,

sendo que b) foi com água Milli-Q e c) foi com água do mar sintético) foram maceradas (“trituradas”) em gral com um pistilo (esterilizado) com cuidado para não destruir as estruturas cristalinas (sem bater, apenas “moê-las”), peneiradas a 270 mesh e colocadas no interior de cada potinho de plástico identificado (“frasco de plástico etiquetado”) (Figura 4.4.) para análise por difração de Raios-X (DRX). A identificação das fases cristalinas dos sólidos foi realizada por análise de DRX, obtidas no Difratorômetro SIEMENS BRUKER, Modelo D8 *Advance* com velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro de $0,075^{\circ}\text{s}^{-1}$ (passo de $0,015^{\circ}$ /tempo de contagem de 0,2 s) e de 3° a 70° (2θ), respectivamente, e radiação gerada por tubo de Cobre (Cu), trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 40kV e uma corrente elétrica de 30mA, do Laboratório de Difração de Raios-X do CEPAC/PUCRS. As fases cristalinas foram identificadas por referência dos picos padrões de bases de dados de difração de raios-X por pó (conhecida como *Powder Diffraction File*TM (pdf)) oferecidas pelos *International Center for Diffraction Data*, ICDD 1978. Aproximadamente 300 cientistas do mundo todo compõem o quadro de membros do ICDD.

A identificação dos picos foi feita através do *software* DIFFRAC.SUITE.EVA v3.1, com base no ICDD.

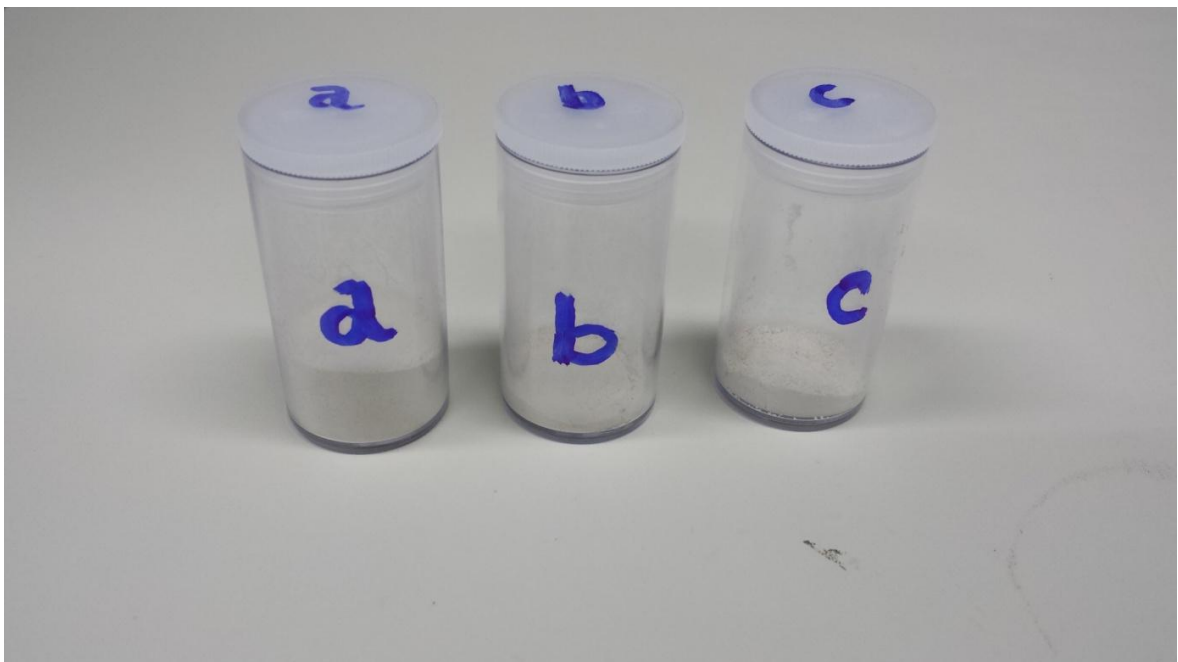


Figura 4.4. Amostras de a) rocha pré-experimento, b) rocha do experimento 1 e c) rocha do experimento 2 trituradas a 270 *mesh* para análise de Difração de Raios- X (DRX) das amostras totais e orientadas.

Todas as medidas foram realizadas através do método do pó. Estas medidas foram importantes para identificar a cristalinidade, e se houve possíveis intercalações no material. A preparação das amostras para análise de difratometria, de modo geral, consistiu em separação, concentração e preparação de lâminas. Com o DRX das amostras totais (desorientadas) visava-se identificar todos os tipos de minerais na faixa de varredura de 2θ de 3° a 70° , enquanto que a análise de DRX realizada com as amostras orientadas permite orientar os folhelhos dos argilominerais (fração argilosa) e ressaltar o sinal de difração para uma melhor caracterização desta fração no intervalo de varredura de 2θ : 3° a 70° . No preparo das amostras orientadas para identificar possíveis argilominerais presentes na estrutura cristalina, adicionou-se 15 mL do defloculante tetrapirofosfato de sódio com um pequeno béquer à 150 mL de solução, e completou-se os 200 mL com água Milli-Q, após, as levou para o ultrassom SONICS Vibra Cell TM. Fez-se separação da fração $< 2\mu\text{m}$ por centrifugação, usando a Centrífuga Multiprocessadora QUIMIS em posições opostas a 700 rpm por 7 min, depois separou-se o sobrenadante do precipitado (é a fração argila), sendo que colocou os tubos (com o sobrenadante) novamente na centrífuga a 3000 rpm por 30 min. Não foi mais necessário preparar amostras glicoladas, utilizando as mesmas orientadas preparadas anteriormente, através das técnicas de solvatação com etilenoglicol e submetida ao aquecimento no mufla até 490° por 3 horas como forma à identificar as espécies.

Análise qualitativa da abundância relativa de cada fase mineral foi feita pela comparação das intensidades das suas reflexões características.

4.4.1.4. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Além da microscopia ótica, para a caracterização da rocha estudada, foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O estudo da morfologia das partículas foi realizado por meio do microscópio eletrônico de varredura (Philips modelo XL 30) com um sistema EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) para análises elementares qualitativas, utilizando o aplicativo ou software AZTEC. A amostra seca foi fixada com o auxílio de uma fita adesiva de carbono ou cobre em um suporte metálico, porta-amostra do microscópio (*stub*), sendo revestida com um filme condutor de ouro para evitar efeitos de carregamento. Contudo, é importante salientar que certas amostras foram

metalizadas com um filme de carbono. O equipamento foi programado na voltagem de 25 kV, e *Spot* (abertura do feixe) de trabalho foi de 6.0. Maioria das imagens foi obtida utilizando como detector elétrons secundários (SE, do inglês *Secondary Electrons*), outras usando como detector *backscattered* (BSE).

4.4.1.5. Análise de Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-OES)

Para análises de cátions antes e após os experimentos, e, por conseguinte, se fez filtrações destas, onde se adicionou 3 gotas de ácido nítrico 65% concentrado (HNO₃ 65% concentrado), utilizou-se um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado, modelo *Optical Emission Spectrometer 7000DV*, da marca *Perkin Elmer*.

4.4.1.6. Análise de Cromatografia Iônica (IC)

Para análise de ânions majoritários se utilizou o cromatógrafo iônico Dionex – 5000, da *Thermo SCIENTIFIC DIONEX Ulti Mate 3000*, acoplado a quatro colunas DIONEX: ICS-5000 DP, ICS-5000 EG, ICS-5000 DC e AS-AP. A vazão de trabalho do equipamento foi de 0,250 mL/min, com *Loop* de 25 µL. Quatro amostras foram utilizadas para essa análise, sendo que duas foram referentes às soluções de água Milli-Q e água do mar pré-reação e outras duas águas de formação dessas mesmas águas resultantes de pós-experimentos. O volume mínimo de amostra igual a 2 mL foram diluídas 100x e 1000x cada uma, para obtenção dos resultados de IC.

4.5. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio

A modelagem geoquímica de equilíbrio foi realizada com o programa de modelagem PHREEQC versão 3.0. Essa ferramenta além de nos possibilitar simular o experimento ao equilíbrio termodinâmico, dispõe de muitos recursos e aplicações para executar cálculos geoquímicos de cinética de dissolução e precipitação de minerais, modelos de sorção, intercâmbio catiônico, solução sólida, transporte reativo 1-D, modelagem inversa. No momento, para esse estudo, restringiu-se somente à modelagem geoquímica de equilíbrio. Assim sendo, se utilizou este

código para prever os minerais que provavelmente poderiam precipitar (minerais secundários super-saturados ou saturados no sistema) ou reprecipitar (minerais primários super-saturados ou saturados no sistema), com base nas equações de estado e nos modelos termodinâmicos de este código (Parkhurst e Appelo, 1999). Portanto, levou-se em consideração as mesmas informações utilizadas nos ensaios experimentais prévios, tais como: condições de operação (P e T constantes), volume da solução (20 mL), concentração atual de CO₂ no ar (no caso 400 ppm) (IPCC, 2014). No entanto, para modelagem considerou 3 (três) minerais primários majoritários, conforme os resultados que obtivemos das técnicas de DRX e MEV: quartzo (SiO₂), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e illita-Mg (K_{0.85}Mg_{0.25}Al_{2.35}Si_{3.4}O₁₀(OH)₂). Conhecendo as referidas porcentagens de volume inicial dos respectivos minerais, as recalculariam considerando o valor da porosidade (Φ), espaços vazios na estrutura da rocha. Assim, prosseguiu-se com os cálculos iterativos, como forma a se encontrar o correspondente mole de mineral por litro de água de poro (mol/L). Esse (mol/L) seria utilizado como dado de entrada (*input*) para o modelo inicial de rocha Furnas no PHREEQC.

Usou-se o banco de dados (“*database*”) “*phreeqc.dat.pqi*.” para fins de dados termodinâmicos das principais reações, usualmente utilizado em estudos similares com o código PHREEQC (Soong *et al.*, 2004; Gaus *et al.*, 2005).

Para entender melhor os resultados finais, fez-se simulação intermediárias de ambos os experimentos, considerando 4 passos sucessivos:

- a) A solução (água milli-Q e água do mar) desgaseificada ($P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ atm}$, $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$) e exposta ao ar ambiente ($P_{\text{CO}_2} = 400 \text{ ppm}$, $P_{\text{tot}} = 1 \text{ atm}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$);
- b) A solução em equilíbrio com a rocha em condições de armazenamento ($P_{\text{tot}} = 120 \text{ bar}$ e $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$) sem CO₂ ($P_{\text{CO}_2} = 0 \text{ atm}$, $P_{\text{tot}} = 120 \text{ bar}$ e $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$);
- c) A solução mais o CO₂ sem a rocha mais em condições de armazenamento ($P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} = 120 \text{ bar}$ e $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$);
- d) A solução mais o CO₂ com a rocha em condições profundas ($P_{\text{tot}} = P_{\text{CO}_2} = 120 \text{ bar}$ e $T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$).

4.5.1.1. Modelagem Geoquímica de Equilíbrio dos Experimentos 1 e 2

Nas simulações do experimento 1, a água Milli-Q foi modelada pela água pura (*pure water*) fornecida pelo PHREEQC.

Já na simulação do experimento 2 se simulou a composição da água do mar sintética.

Confrontaram-se os resultados obtidos das simulações dos Experimentos 1 e 2 com os resultados experimentais.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Dados Gerais dos Experimentos

O Quadro 5.1. mostra os dados antes e após experimentos como: massas e volumes das amostras, pH e resistividade das soluções, sendo que o pH final da solução do experimento 1 foi de 5,16 (medição fora repetida 4 vezes), com consequente volume final de 13 mL (13,56g). Nota-se que houve uma perda considerável do volume de água de formação devido ao arraste da solução com a despressurização do reator e da massa final da rocha seca que ficou em aproximadamente 6,64g em pequenos pedaços da rocha, isto deve-se provavelmente aos sólidos remanescentes no interior copo teflon e secagem da amostra na estufa.

Quadro 5.1. Dados das amostras antes e após os experimentos, sendo que nd: é não detectado.

PROPRIEDADE	PRÉ- EXPERIMENTO	EXPERIMENTO 1				EXPERIMENTO 2			
		CO ₂ -Rocha-Água Milli-Q P= 120 bar T= 75 °C		CO ₂ -Rocha-Água do Mar P= 120 bar T= 75 °C					
Condições de Operação	P = 1 bar 400 ppm de CO ₂								
PERÍODO	Antes	Antes		Depois		Antes		Depois	
AMOSTRAS	Rocha Seca	Rocha Seca	Solução	Rocha Seca	Solução	Rocha Seca	Solução	Rocha Seca	Solução
Massa (g)	500,00	6,67	20,17	6,64	13,56	6,67	20,74	6,69	13,87
pH	-	-	6,79	-	5,16	-	6,89		6,16
Volume (mL)	-	-	20,00	-	13,00	-	20,00		13,00
Resistividade (MΩ.cm)	-	-	18,2	-	nd	-	nd	-	nd

nd: não detectado

Após se ter despressurizado lentamente o reator, este foi aberto, mediu-se o pH final da solução imediatamente após a sua abertura para o experimento 2, e foi de 6,16 (medido 4 vezes). E o volume final (V_f) da solução foi de 13 mL, equivalente a 13,87g. Nesse caso, a massa final da rocha seca pesada foi de 6,69g. Portanto, neste contexto verifica-se que houve uma perda considerável de volume da solução enquanto a massa da rocha não mudou relevantemente.

Quanto a variação de pH de pré a durante até pós-experimentos (do início a durante até o fim dos experimentos) pode-se dizer que a injeção de CO_2 na solução produz próton(s) H^+ (aumento da concentração de íon H^+ , $[\text{H}^+]$), diminuindo assim o pH da solução (IPCC, 2005). Conforme foram apresentadas anteriormente nas equações 3.1 a 3.4 - equações de dissolução de $\text{CO}_{2(\text{sc})}$ na água. Este fato além de evidenciar a ocorrência de reações geoquímicas, está coerente com o que se esperava. Demonstrando provavelmente que há indício de ocorrência reacional no sistema por parte de alguns minerais menos estáveis nesse período de experimento.

É importante salientar que as medições de pH foram feitas no ar ambiente depois da desgaseificação dos reatores, que implica uma perda de CO_2 aquoso em CO_2 gás, e conseqüentemente, uma diminuição da concentração em prótons e o aumento do pH, de acordo com a sua própria definição que relaciona o pH com a concentração de íon Hidrogênio $[\text{H}^+]$ na solução, equação 5.1. Portanto, não se pode comparar os valores de pH medidos com os valores de pH modelados com PHREEQC.

$$\text{pH} = -\text{Log}[\text{H}^+] \quad [5.1]$$

5.2. Pré-Experimento

Primeiramente, foi realizada uma caracterização da amostra antes dos experimentos, com o intuito de conhecer as características e mineralogia da amostra de rocha, permitindo comparar com os resultados após os experimentos.

5.2.1. Caracterização da Rocha

A seguir são descritos os resultados da caracterização da amostra de rocha através das diversas técnicas descritas na metodologia.

5.2.1.1. Descrição por Microscopia em Lupa Binocular da Rocha Pré-experimento

Fez-se análise microscópica em lupa binocular na rocha com intuito de visualizar os possíveis grãos dos minerais mais abundantes na sua estrutura, conforme mostra a Figura 5.1.

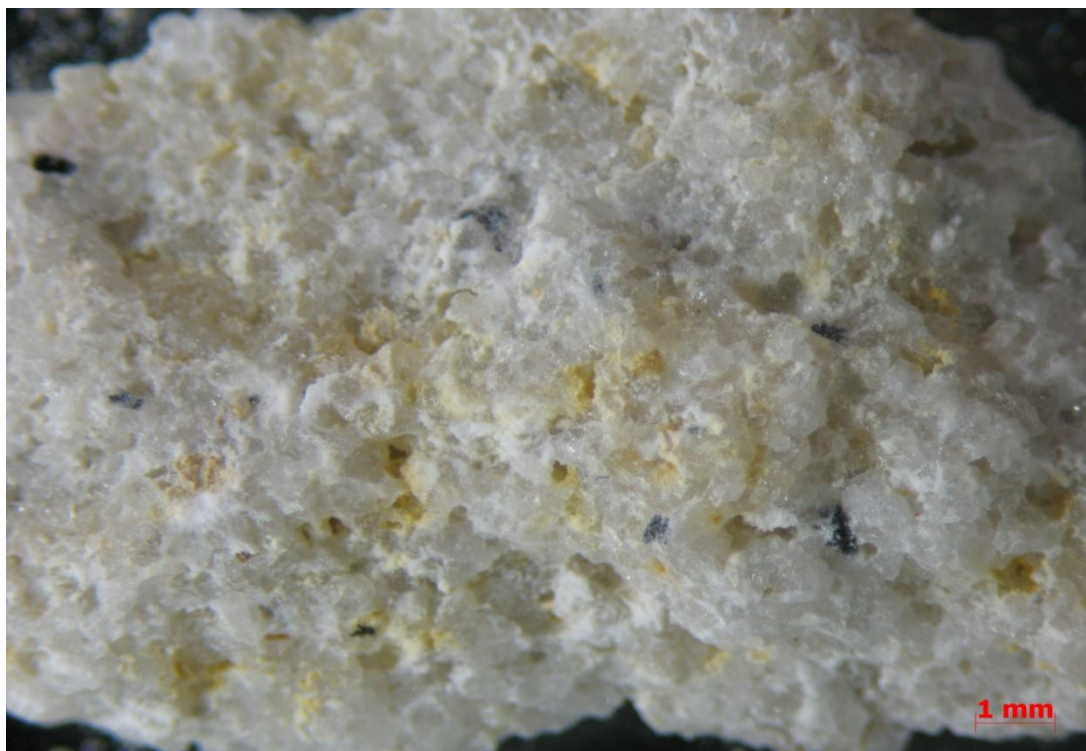


Figura 5.1. Imagem da amostra de rocha arenito, *FP-10-30* pré-experimento obtida através do MLB.

Pode-se visualizar na figura um arcabouço (estrutura ou esqueleto) formado por minerais detríticos (grãos de sedimento original) que supostamente seria de quartzo e plagioclásio (série de tectossilicatos da família dos feldspatos) de aspecto branco transparente. Parcialmente recoberto por argilomineral de cor branco leitoso e amarelo.

5.2.1.2. Descrição Microscópica da Amostra da Rocha *FP-10-30*

De acordo com a caracterização microscópica, a amostra foi classificada como um arenito subarcósio grosso a muito grosso (Figura 5.2.) (Folk, 1974), moderadamente selecionado, grãos predominantemente sub-arredondados,

empacotamento normal (52; Kahn, 1956), composto por quartzo (SiO_2): monocristalino (51%) e policristalino (18%), e, com interpartícula coberta de grão (5%); K-feldspato (KAlSi_3O_8): ortoclásio (KAlSi_3O_8) (7%) e microclínio (KAlSi_3O_8) (1%); plagioclásio ($(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$) (2%); fragmentos de rocha plutônica, pelito, ardósia e quartzo-sericita com xistosidade ($< 1\%$ cada); caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$): vermicular substituindo grão indiferenciado (9%), preenchendo poro ($< 1\%$) e recobrimo sobrecrecimento autigênico de quartzo ($< 1\%$), sobrecrecimento autigênico de feldspato potássico (1%); K-mica: biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe}^{++})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2]$) (1%) e muscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$) (1%), calcita (CaCO_3) (1%) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (1%), e, raras ocorrências esparsas de betumem e porosidade total em torno de 4,98%. Em termos de permeabilidade, pode-se considerá-la baixa, pois há um limitado sistema de conexão entre os poros (Figura 5.3.). A análise petrográfica da amostra em estudo pode ser observada em resumo na Tabela 5.1.

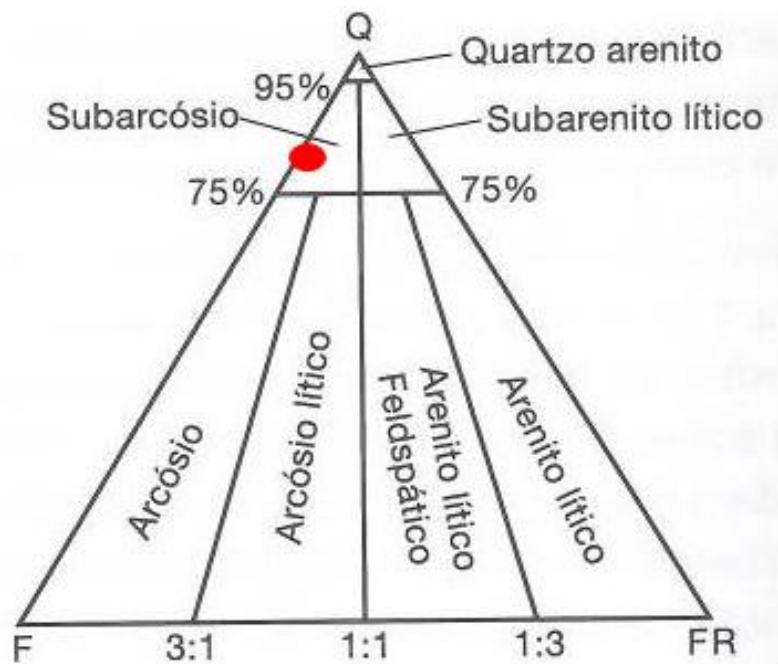


Figura 5.2. Diagrama composicional indicando a classificação do arenito analisado neste estudo. A amostra FP-10-30 está no campo subarcósio (modificado de Folk, 1974).

O diagrama de Folk (1974) propõe a classificação de arenitos de acordo com o conteúdo mineralógico, representado pelos vértices Q (quartzo detrítico, incluindo

cherte), F (feldspato detrítico+granito+fragmentos de gnaisses) e FR (fragmentos de demais rochas).

Observa-se que a amostra estudada (ponto vermelho) está inserida no campo subarcósio, indicando que arcabouço da rocha é composto por mais de 75% de quartzo detrítico.

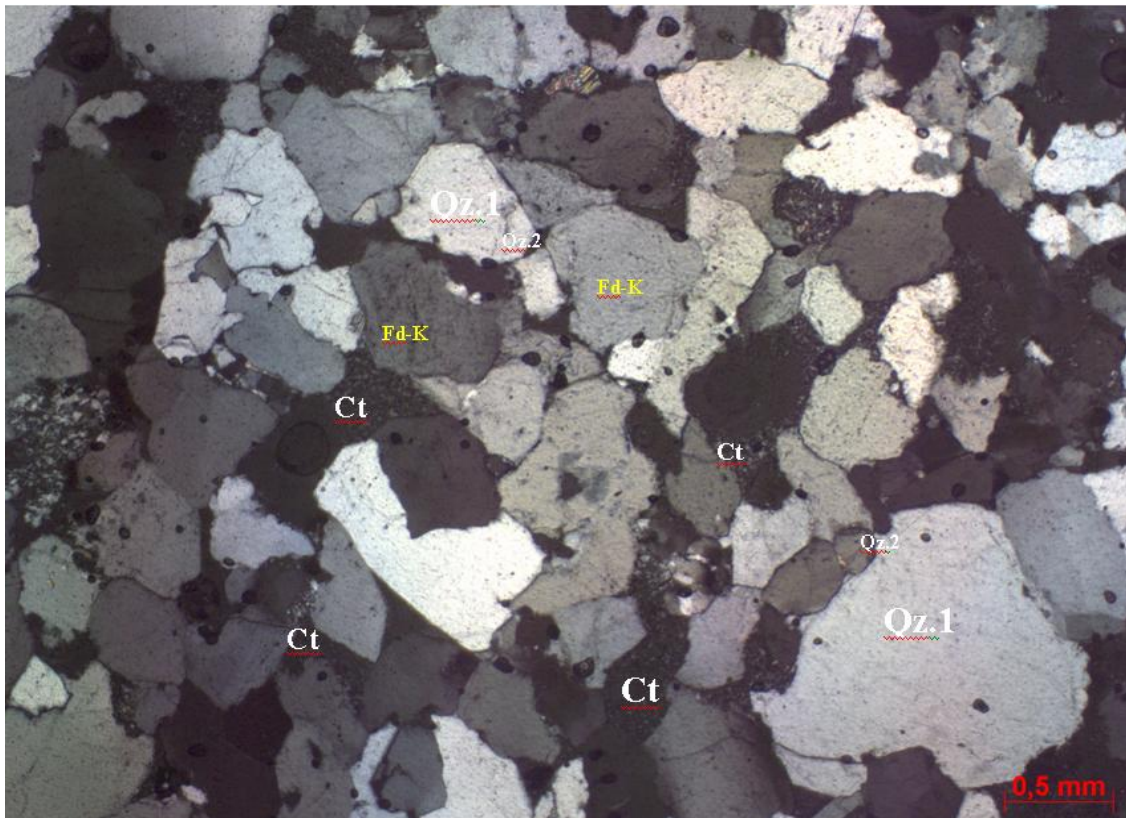


Figura 5.3. Micrografia da amostra *FP-10-30* mostrando o aspecto geral da rocha: granulometria, constituintes mineralógicos (Caulinita, Ct; Feldspato Potássico (ortoclásio), Fd-K; Quartzo detrítico monocristalino, Qz.1; Quartzo antigênico (*overgrowth*), Qz.2) e demais diagenéticos, e efeitos da compactação na redução de porosidade.

Tabela 5.1. Composição mineralógica original da amostra.

	Minerais	Componentes	Percentual (%)
	Quartzo	Quartzo (monocristalino 51,00%; policristalino 18,00% e interpartícula com grão 5%)	74,00
Componentes detríticos	K-feldspatos	Ortoclásio	7,00
		Microclínio	1,00
	K-micas	Muscovita	1,00
		Biotita	1,00
Total de constituintes detríticos			84,00
Componentes diagenéticos	Caulinita		< 12,00
	Calcita		1,00
	Dolomita		1,00
	Plagioclásio		2,00
Total de constituintes diagenéticos			16,00
Total de minerais			100,00
		Poros intergranular	5,00

5.2.1.3. Caracterização da Amostra de Rocha Pré-experimento por Difração de Raios-X (DRX)

Realizou-se inicialmente a Difração de Raios-X (DRX) das amostras totais (Figura 5.4.) e orientadas (Figura 5.5.) para averiguar e conhecer melhor a composição mineralógica da amostra inicial. Isto possibilitar-nos-ia posteriormente saber qual(ais) mineral(ais) identificados podem possivelmente dissolver ou reprecipitar (formar fases minerais mais estáveis) após a reação com CO₂.

O sinal vermelho dos difratogramas representa mineral quartzo (*“Quartz”*), e é o mais abundante nesta rocha, portanto, este pode ser observado com maior intensidade nos dois picos maiores em ambos difratogramas. Já os sinais azul, da caulinita (*Kaolinite-1A*), e verde referente à illita (*Illite*) representam a predominância

dos minerais menos abundantes na mesma estrutura. Portanto, o mineral quartzo está em maior proporção, seguido da caulinita e por fim está o mineral illita, ou seja, as composições destes seguem esta mesma ordem de magnitude. Neste contexto, o pico mais intenso do mineral illita está localizado em aproximadamente 9° (2θ), ponto situado no eixo da abscissa (intervalo de varredura 2° a 70° (2θ)).

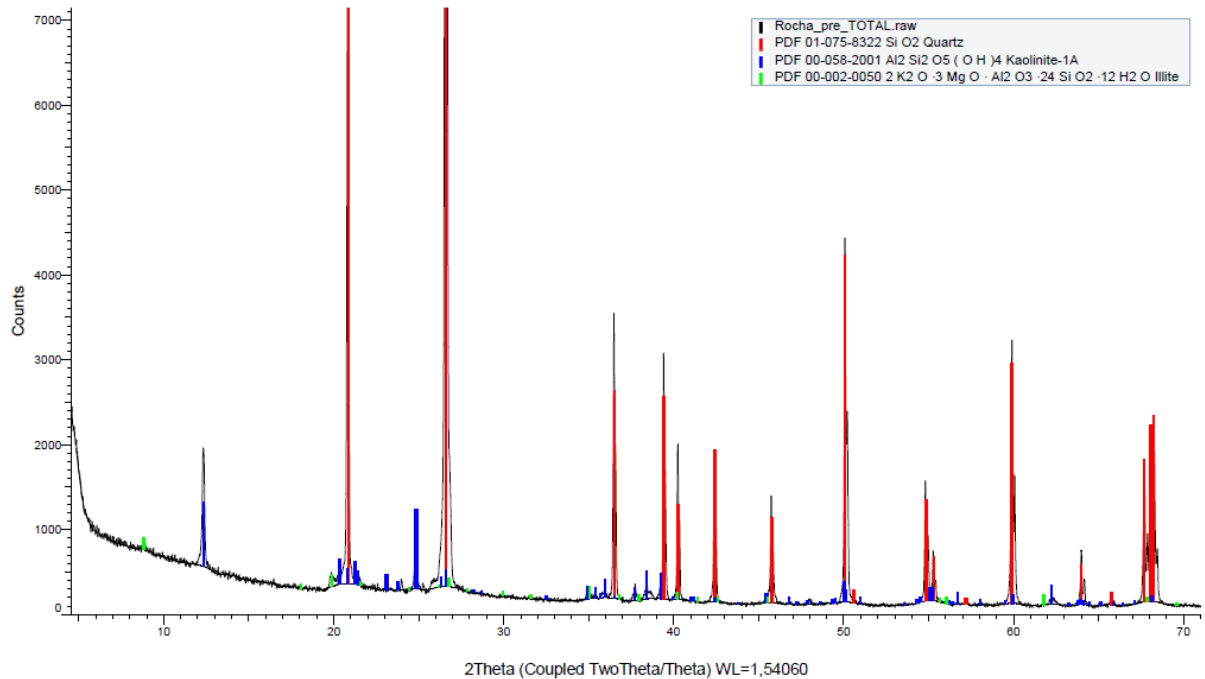


Figura 5.4. Difratoograma de Raios – X das amostras totais da rocha pré-experimento com alguns minerais identificados.

Com o difratograma da amostra orientada não foram identificados outros minerais na fração argilosa, além dos já identificados. Só se confirmou a presença da illita previamente observada no difratograma da rocha total.

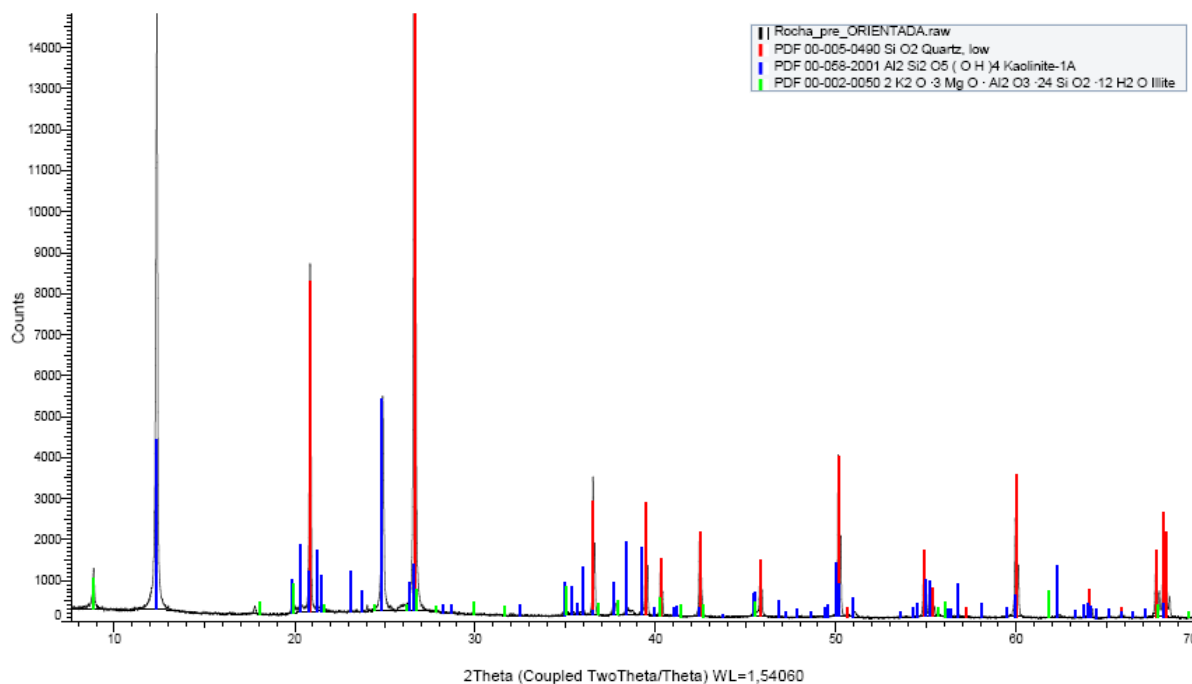


Figura 5.5. Difratoograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pré-experimento com minerais identificados.

Por meio dessa técnica, foi possível observar somente a existência de três distintos minerais: quartzo, caulinita e illita, sendo que suas predominâncias na estrutura da rocha seguem essa mesma ordem. A técnica de DRX confirmou a composição mineralógica previamente determinada pela caracterização microscópica. Contudo, através desta técnica, não nos foi possível identificar outros minerais menos abundantes, visto que o DRX não nos permite identificar minerais que estão abaixo de 5% em abundância na composição mineralógica geral (possíveis calcita e dolomita).

5.2.1.4. Caracterização da Rocha Pré-experimento por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O objetivo das análises EDS e das observações com o MEV foi confirmar a composição mineralógica determinada por análise microscópica e DRX. Outros resultados de análise EDS estão apresentados nos Anexos.

Uma primeira observação geral da amostra foi feita por imagem com detector de elétrons secundários (SE, *for Secondary Electrons*) (Figura 5.6.). Os grãos são majoritariamente compostos de quartzo (SiO_2), com aparência cinza escuro a preto e

textura lisa bem características desse mineral (Figura 5.7.). Outros minerais que podem ser observado na imagem com aspectos de “flocos” são majoritariamente argilosos.

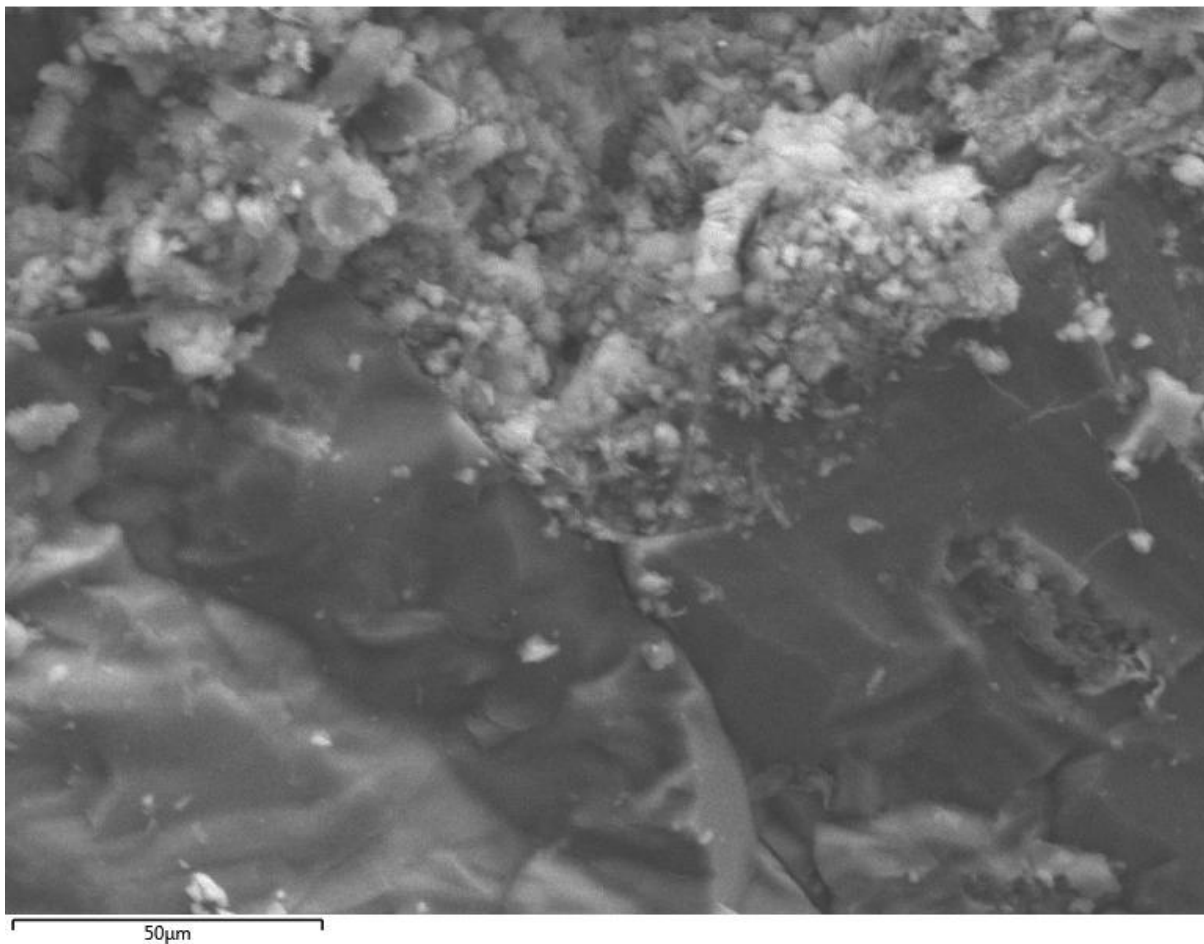


Figura 5.6. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra inicial no MEV (MAG 1200x, SE).

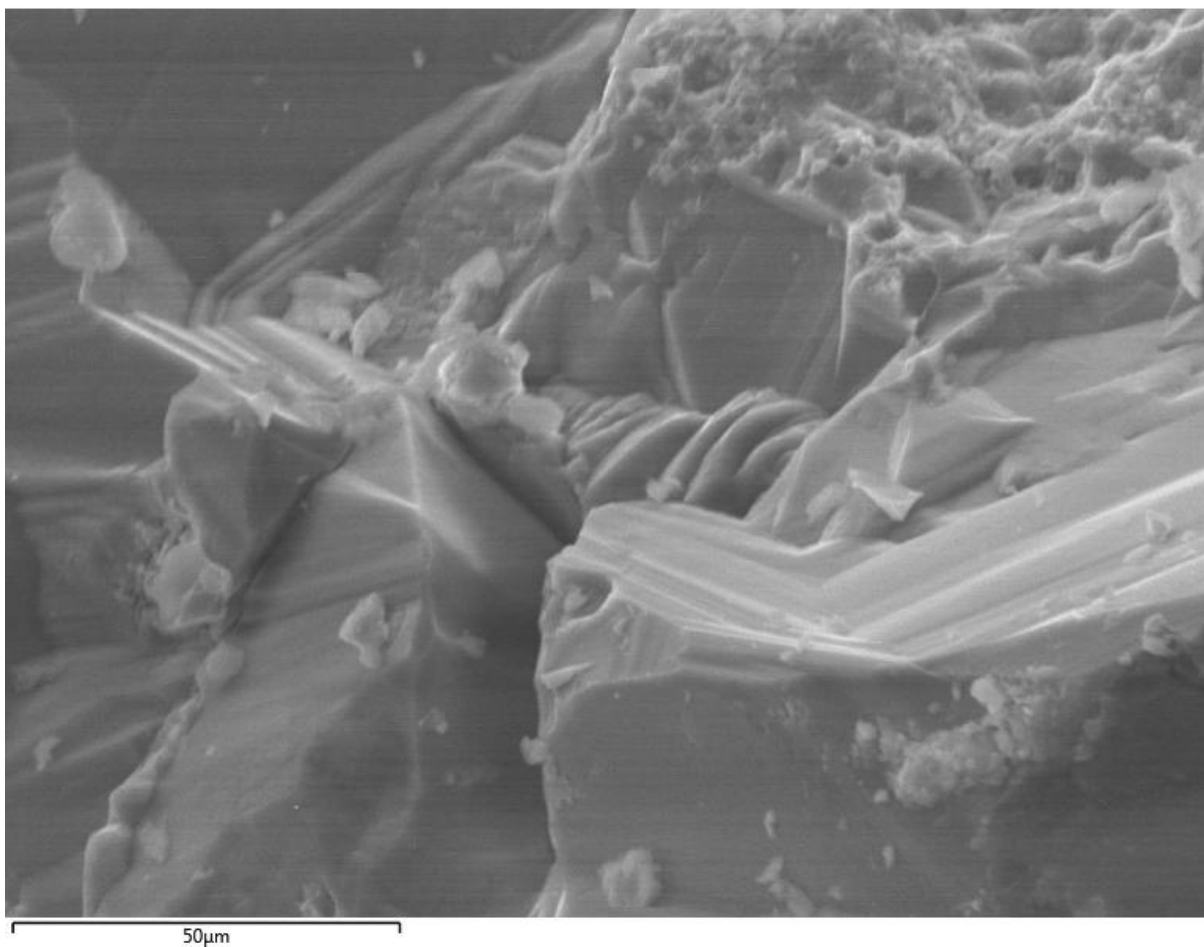


Figura 5.7. Imagem de cristais de quartzo da amostra inicial no MEV (MAG 1500x, SE).

A fração argilosa da rocha é composta de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), pontualmente presente com pequenos cristais característicos em formato de *booklet* (“livreto”) (Figura 5.8.).



Figura 5.8. Imagem de cristais de caulinita da amostra inicial no MEV (MAG 6000x, SE).

Na fração argilosa foi difícil observar a ilita isolada dos restantes dos argilominerais. Por análise EDS se identifica aluminossilicatos pouco enriquecidos em potássio. Porém, os valores altos das razões Si/K e Al/K (com valores > 20 e > 15 , respectivamente) não permite assegurar a presença de ilita (Si/K ~ 4 e Al/K ~ 2) por esta técnica, confrontando-a com a ilita analisada por DRX (Figura 5.9.), como também se pode analisar com base no espectro 1 de EDS (Figura 5.10.) Essa dificuldade de identificar a ilita provavelmente deve-se a mistura da caulinita com a ilita.

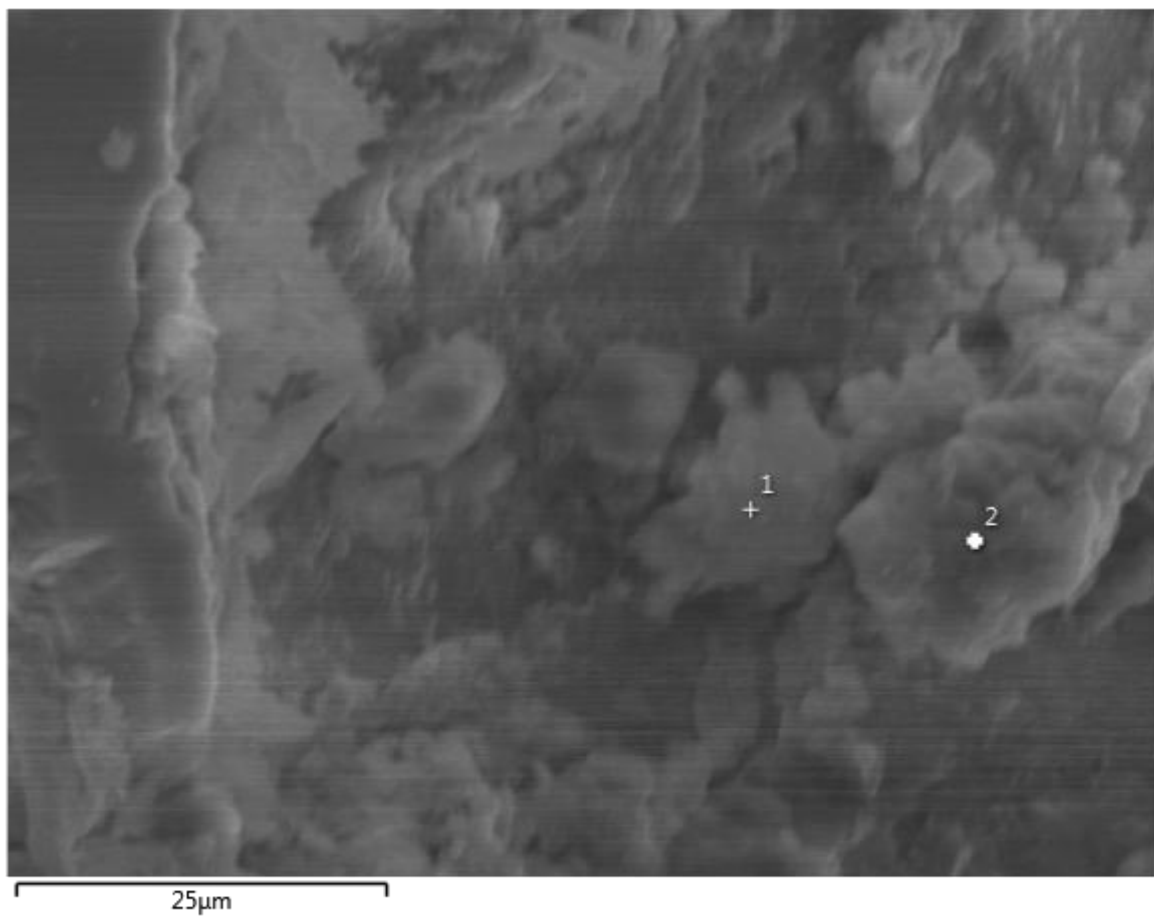


Figura 5.9. Imagem de fração argilosa da amostra inicial no MEV (MAG 1500x, SE).

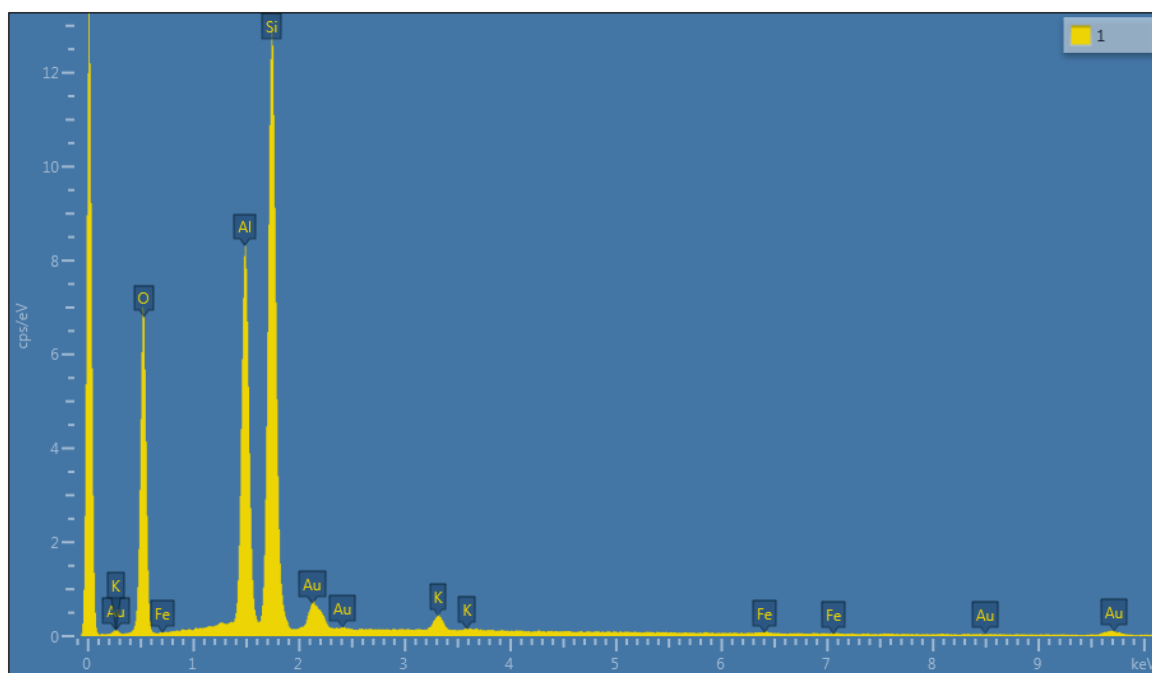


Figura 5.10. Imagem de EDS da fração argilosa da amostra inicial.

5.3. Experimento 1

Neste experimento, foi utilizada água Milli-Q, nas mesmas condições descritas na metodologia.

5.3.1. Caracterização da Rocha

A seguir, são apresentados os resultados de caracterização da amostra de rocha após o experimento, conforme as técnicas já descritas.

5.3.1.1. Microscopia em Lupa Binocular (MLB)

Somente visualizando a morfologia e estrutura da rocha na imagem, pouco se pode dizer ou concluir, ou seja, não foi possível visualizar evidência de dissolução ou precipitação de minerais na análise macroscópica em lupa binocular, por ser muito limitada (Figura 5.11.).



Figura 5.11. Imagem da amostra de rocha arenito, *FP-10-30* pós-experimento com água milli-Q obtida através do MLB.

5.3.1.2. Microscopia Ótica Convencional

Infelizmente, não se realizou uma caracterização petrográfica como foi feito para a rocha inicial por falta de amostra de rocha suficiente e material para impregnação da amostra com resina.

5.3.1.3. DRX das Amostras Totais e Orientadas

De modo análogo ao pré-experimento fez-se o DRX(s) da rocha que interagiu com água milli-Q após sua possível reação com CO₂, terminados os 15 dias de experimentos. Conforme informações obtidas nos estudos experimentais e numéricos da literatura (Kaszuba *et al.*, 2003; Kaszuba *et al.*, 2005; Gaus *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2005; Iglesias *et al.*, 2009), espera-se que haja a precipitação do parcial dos minerais primários como quartzo e dissolução parcial do mineral inicial, no caso a illita. Consequentemente se espera a (re)precipitação de minerais mais estáveis como no contexto os sílica (amorfo, calcedônia) e a caulinita. As cores vermelho e azul nos difratogramas correspondem aos sinais dos minerais quartzo e caulinita, respectivamente. Já o sinal da illita corresponde à cor verde nos difratogramas.

Com base nos difratogramas, Figuras 5.12. e 5.13., fornecidos por esta técnica, pode-se constatar que após o experimento, houve possivelmente a dissolução de illita, isto é, pouca intensidade do sinal deste mineral foi observada na mesma faixa de ambos os difratogramas abaixo. Contudo essas alterações provavelmente não foram significativas para que possamos assegurar se houve ou não alterações nas composições mineralógicas da rocha.

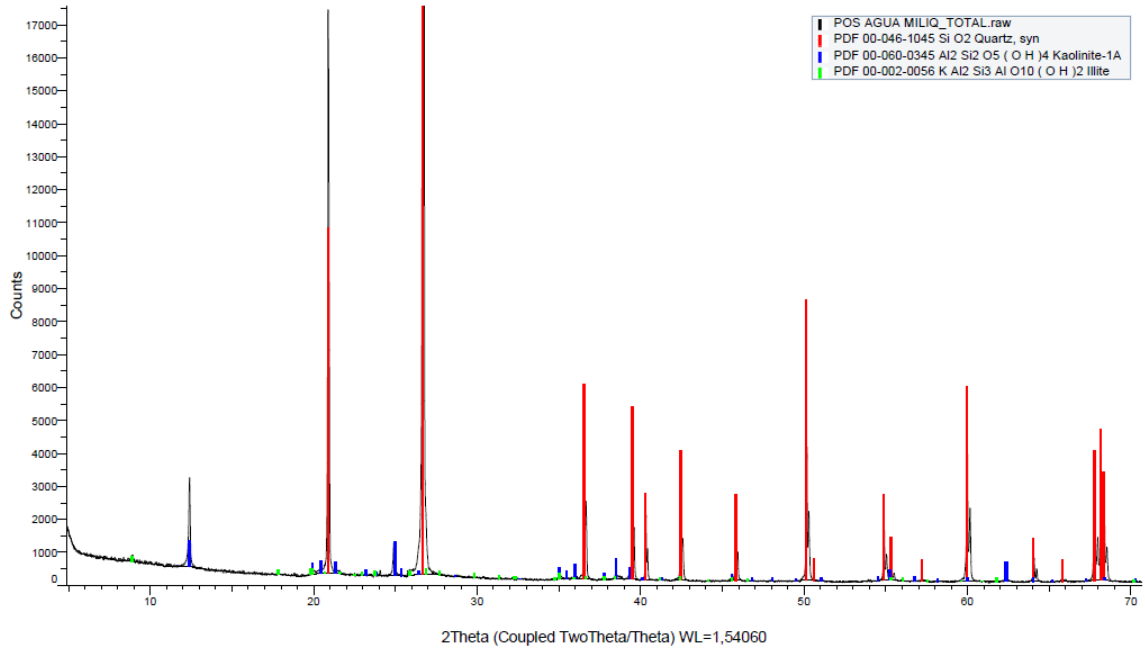


Figura 5.12. Difratograma de Raios – X das amostras totais da rocha pós-experimento com água milli-Q com alguns minerais identificados.

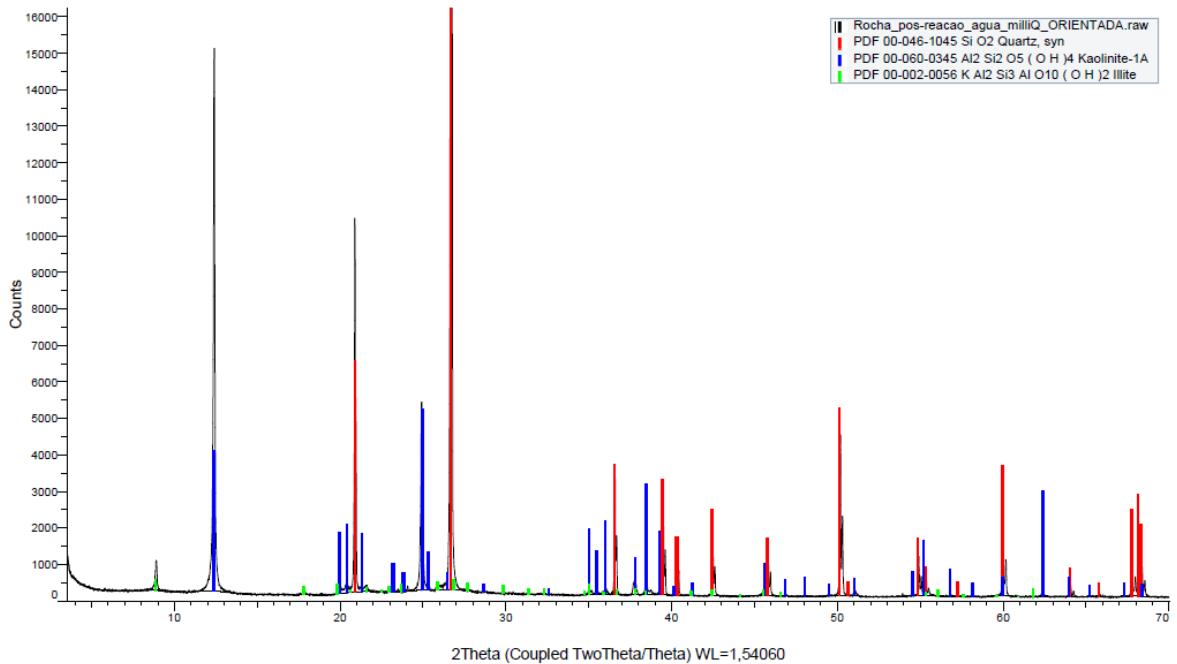


Figura 5.13. Difratograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pós-experimento com água milli-Q com alguns minerais identificados.

5.3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Analogamente a amostra pré-experimento, fez-se com o MEV uma previa observação geral da amostra pós-experimento, com a mesma ordem de magnitude (MAG) (1200x). (Figura 5.14.).

Novamente pode-se observar na estrutura a predominância de grãos de quartzo, com os mesmos aspectos como é característicos deste (Figura 5.15.). Também pode-se observar na figura outros argilominerais majoritários, aglomerados ao seu redor com aspectos de “flocos”.

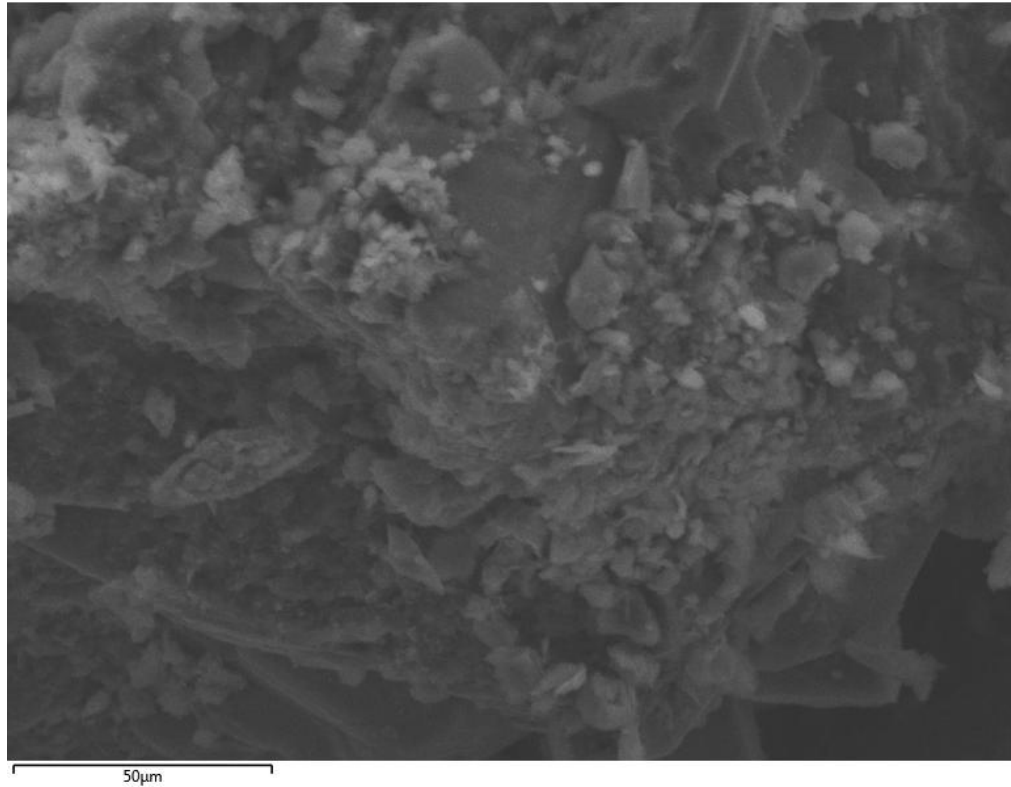


Figura 5.14. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 1200x, SE).

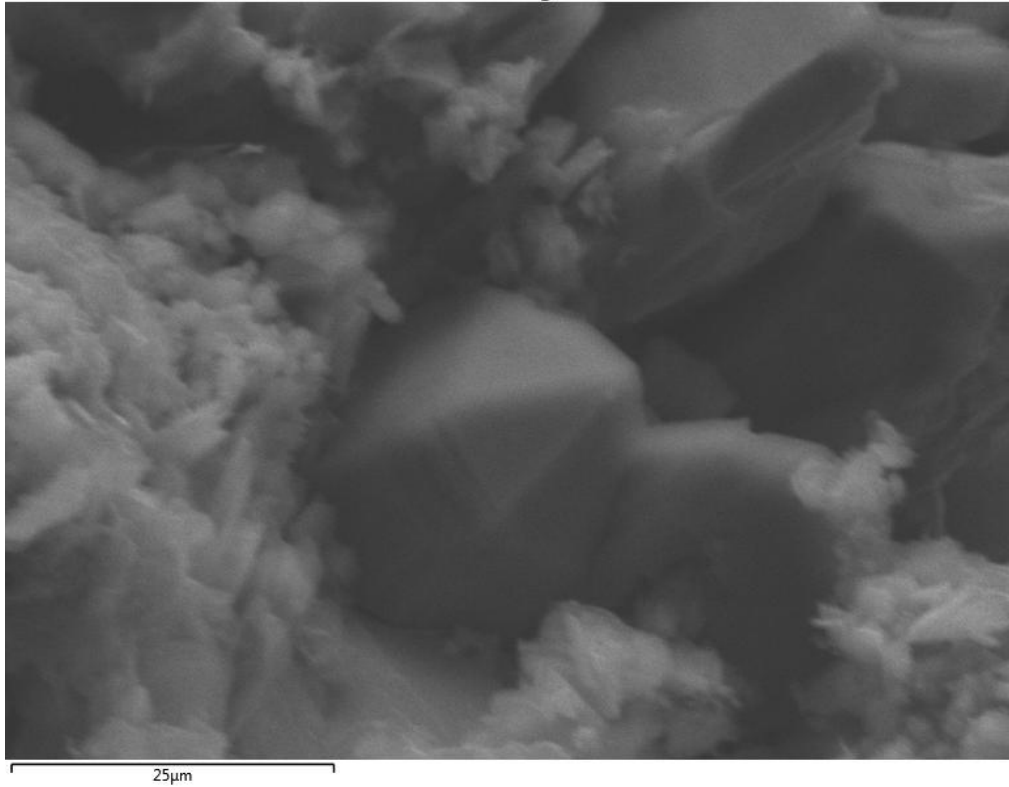


Figura 5.15. Imagem de cristais de quartzo pontuais da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 1500x, SE).

A análise do MEV da amostra pós-experimento mostrou um crescimento de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) com aspectos de *booklet* (“ponto 1” na Figura 5.16.), além de argilomineral, supostamente a esmectita (Figura 5.16.). O detector de energia dispersiva (EDS) acoplado a essa técnica demonstrou claramente a micro análise química das fases minerais presentes que Al e Si estão praticamente nas mesmas proporções, o que é característico da caulinita (Figura 5.17.) (ver Anexo A4).

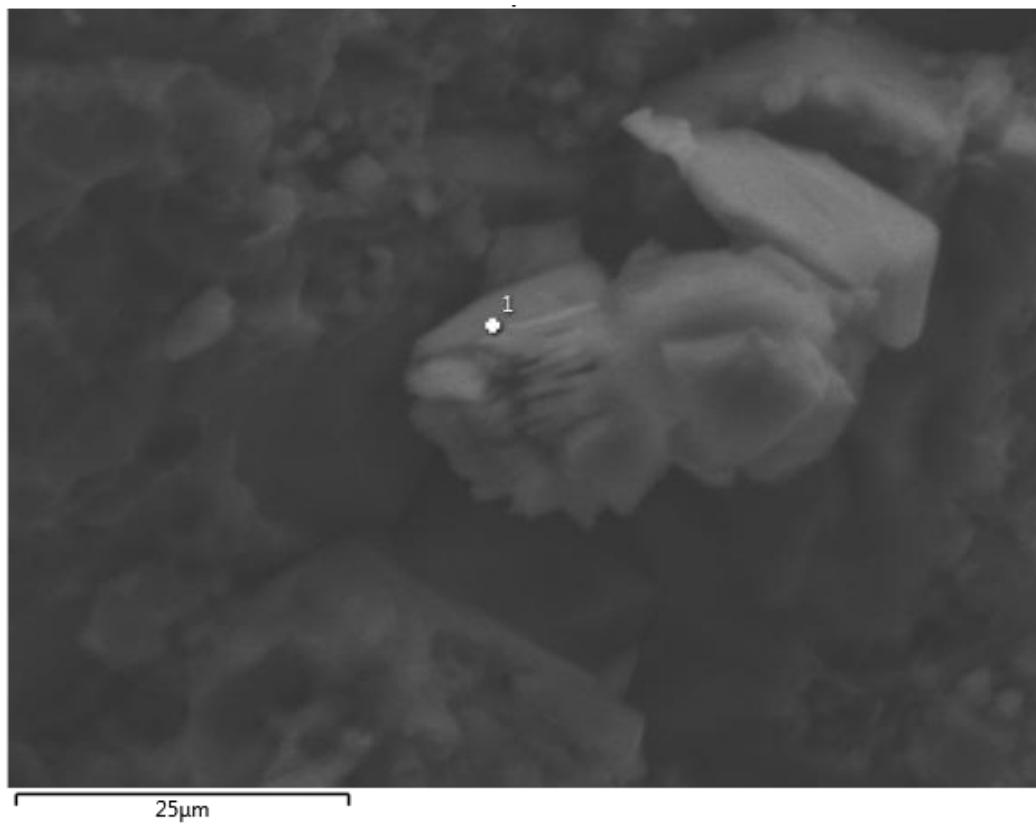


Figura 5.16. Imagem de cristais aglomerados de caulinita da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 3000x, SE).

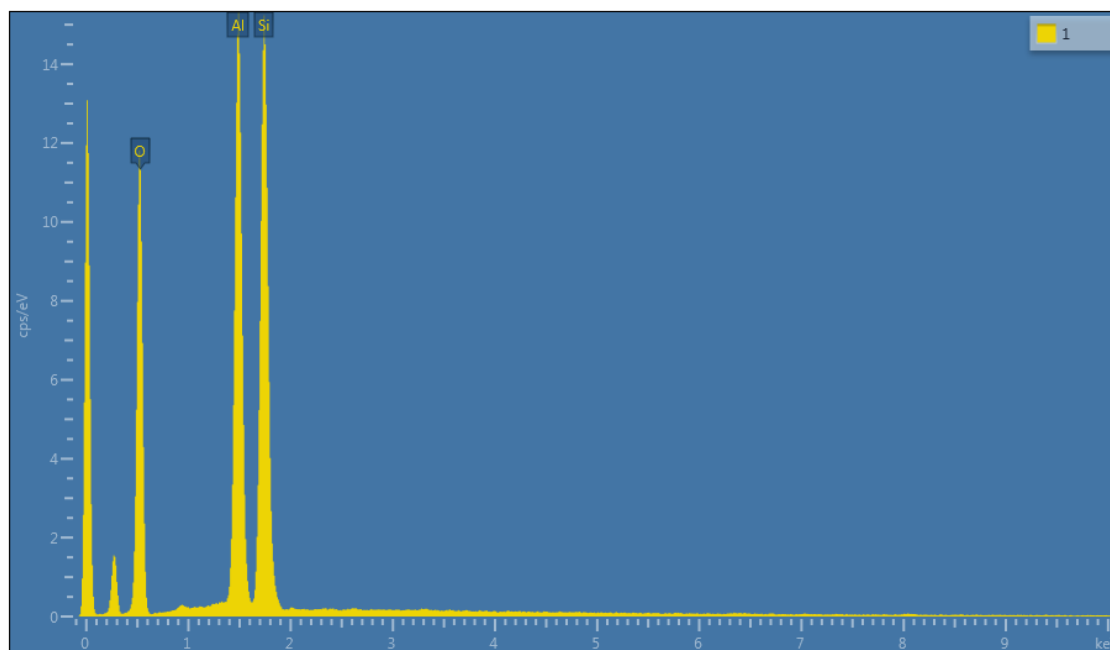


Figura 5.17. Imagem de EDS de caulinita da amostra do experimento 1.

Na Figura 5.18 pode-se observar claramente um crescimento exacerbado do mineral caulinita, no entanto, na fração argilosa foi difícil observar a ilita ($((K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)])$) isoladamente dos restantes dos argilominerais. Por análise EDS se identifica aluminossilicatos pouco mais enriquecidos de potássio (espectro 3, vide Anexo A5). Porém, os valores altos das razões Si/K e Al/K (com valores > 20 e > 17 , respectivamente) não permite afirmar a presença de ilita (Si/K ~ 4 e Al/K ~ 2) por essa técnica, comparando-a com a ilita analisada por DRX (Figura 5.19.). Essa dificuldade de identificar a ilita possivelmente deve-se a mistura da caulinita com a ilita.

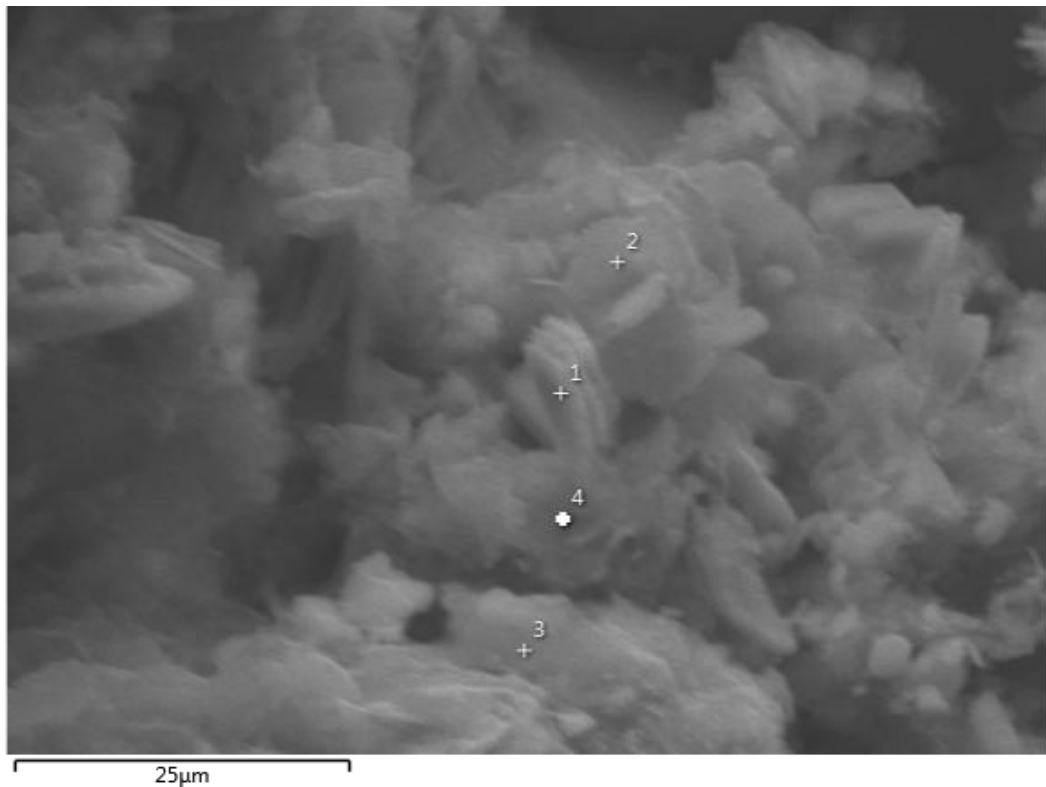


Figura 5.18. Imagem de fração argilosa da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 3000x, SE).

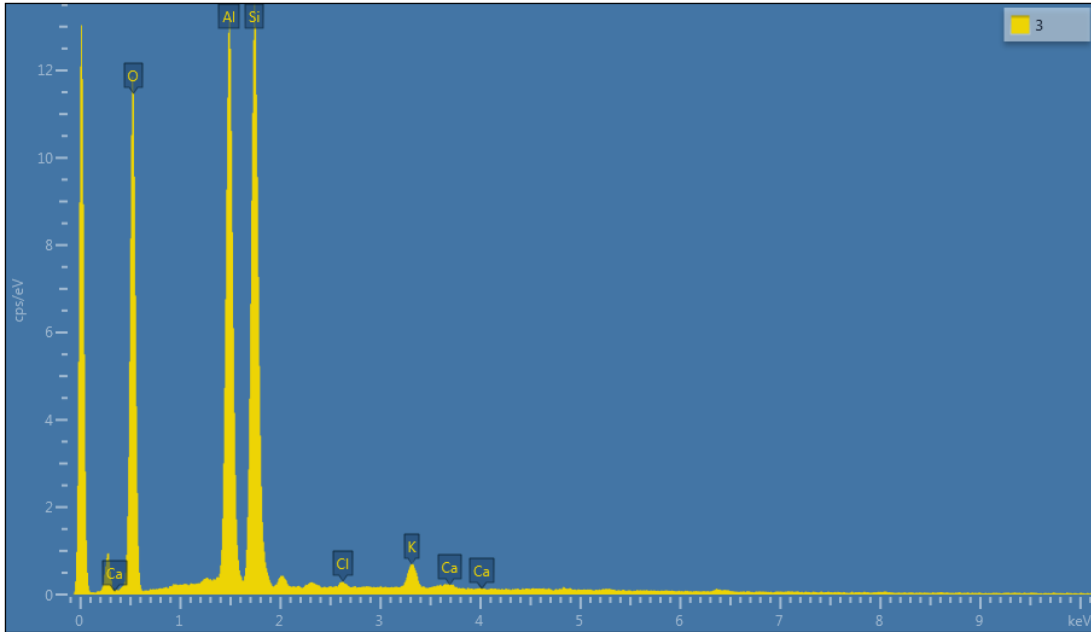


Figura 5.19. Imagem de EDS da fração argilosa da amostra do experimento 1.

5.4. Experimento 2

Nessa seção será apresentado resultados da caracterização após o experimento com água do mar sintética, conforme descrito anteriormente.

5.4.1. Caracterização da Rocha

5.4.1.1. Microscopia em Lupa Binocular

Com a análise macroscópica em lupa binocular da amostra de rocha pós-experimento com água do mar, não é possível observar dissolução e/ou (re)precipitação nesta escala (Figura 5.20.).



Figura 5.20. Imagem da amostra de rocha arenito, *FP-10-30* pós-experimento com água do mar padrão obtida através do MLB.

5.4.1.2. Microscopia Ótica Convencional

Infelizmente, não se realizou uma caracterização petrográfica como foi feito para a rocha inicial por falta de amostra de rocha suficiente e material para impregnação da amostra com resina.

5.4.1.3. DRX das Amostras Totais e Orientadas

Com o DRX das amostras totais dessa amostragem, em comparação com o de pré-experimento bem como o de experimento 1, ainda se observa a presença dos 3 minerais primários da rocha (quartzo, caulinita e ilita). Lembrando que após o experimento 1, não se observou qualquer aumento ou crescimento de sinais nos picos dos difratogramas que pudessem determinar se houve a dissolução e/ou (re)precipitação destes minerais. Entretanto, já com o DRX da amostra do experimento 2, percebeu-se que houve um ligeiro aumento no sinal verde do pico do mineral ilita, em conjunto com a formação do mineral secundário halita (NaCl) ou cloreto de sódio, que já é característico de reação com soluções salinas (Kaszuba *et al.*, 2003; Ketzer *et al.*, 2009) (Figura 5.21).

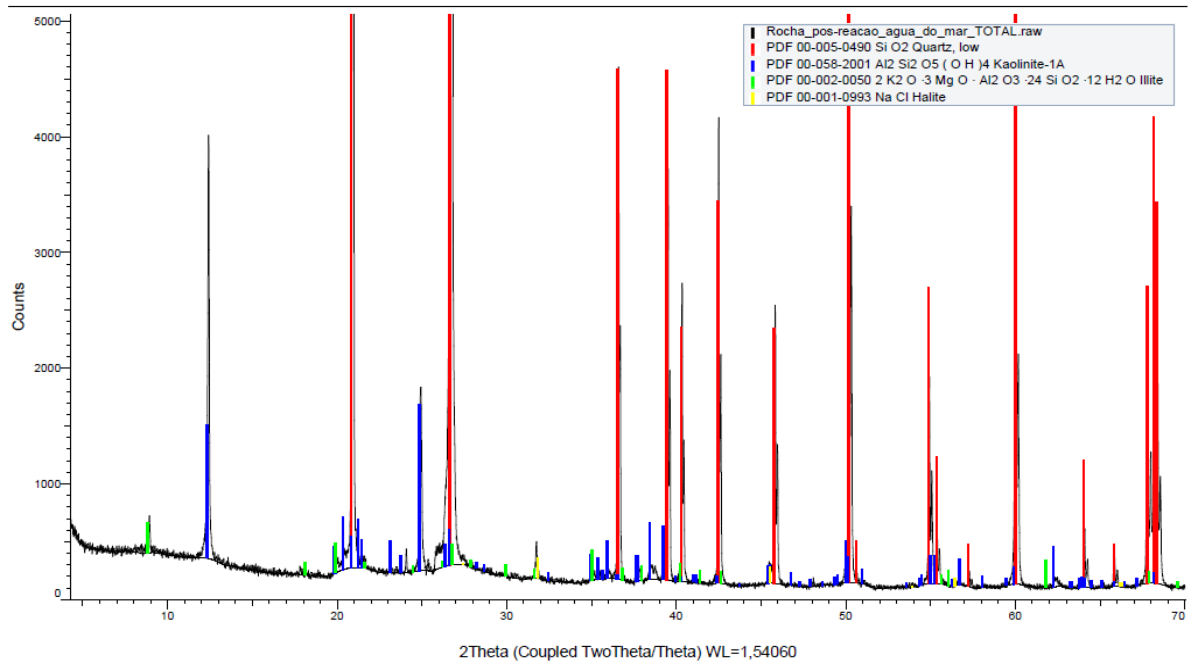


Figura 5.21. Difratograma de Raios – X das amostras totais da rocha pós-experimento com água do mar com alguns minerais identificados.

Com base nas pesquisas, já era de se esperar que no DRX das amostras orientadas na rocha de amostragem, este visava obter a fração argila, pois, a halita não foi mais identificada, fato esse que realmente aconteceu (Figura 5.22). Assim não necessitou fazer o DRX(s) das amostras glicoladas – $\theta - 2\theta$: 3° a 35° e calcinadas - $\theta - 2\theta$: 3° a 35° .

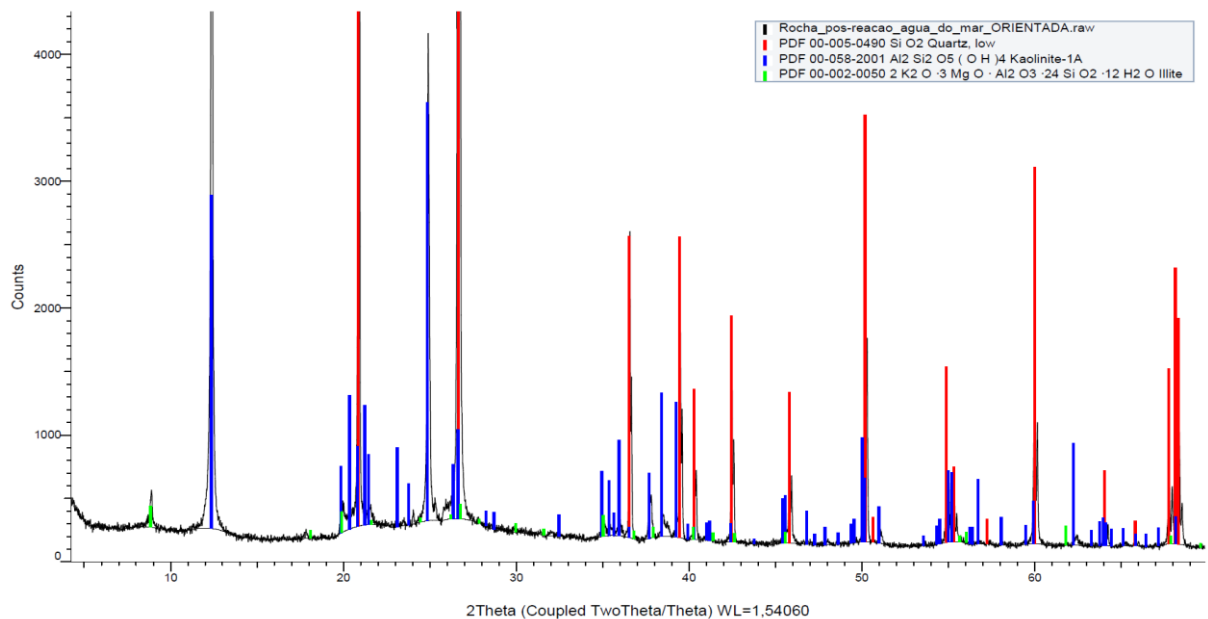


Figura 5.22. Difratograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha pós-experimento com água do mar com alguns minerais identificados.

Para o efeito de visualização e comparação, fez-se os difratogramas contendo o DRX(s) das amostras totais e orientadas da amostragem dos experimentos (Figuras 5.23. e 5.24.). No difratograma, a cor preta se refere a picos do difratograma de rocha pré-experimento, e o azul marinho e o rosa referem-se à picos do difratograma de rocha dos experimentos 1 e 2, respectivamente. Demais cores de sinal dos minerais identificados mantiveram-se padronizadas, conforme os difratogramas de experimentos anteriores. Através da técnica de DRX das amostras totais na rocha de amostragem do experimento 1, não se observou nenhuma alteração dos minerais primários anteriormente identificados na amostra. Mas, se observemos atentamente o difratograma das amostras totais com todos os experimentos, observa-se que este já inclui picos de sinal amarelo do mineral halita. Pois, nesta etapa houve um ligeiro aumento da illita no experimento 2, consequentemente com a formação da halita ou de cloreto de sódio (NaCl), que é característica da reação com solução salina.

Já com o difratograma de DRX das amostras orientadas, continua valendo interpretações anteriores, porém, um dos diferenciais é que já não há presença de illita. Contudo, é importante salientar que com essa técnica não se pode assegurar as respectivas composições desses minerais e observar outras alterações geoquímicas nas estruturas e/ou composições mineralógicas.

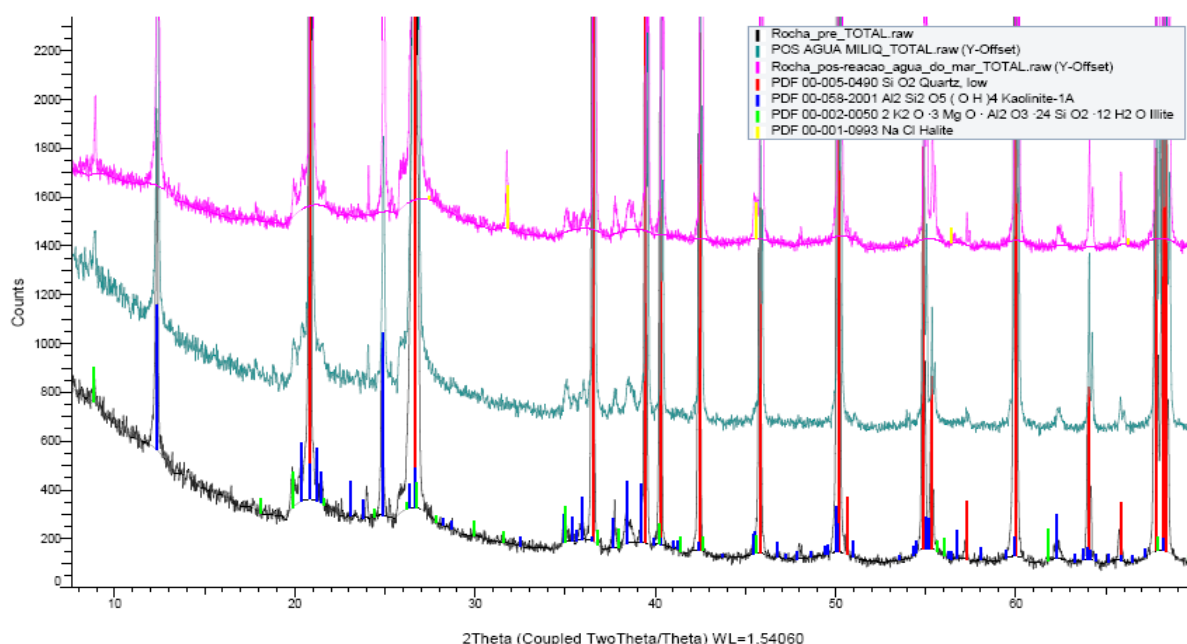


Figura 5.23. Difratograma de Raios – X das amostras totais da rocha dos experimentos com alguns minerais identificados.

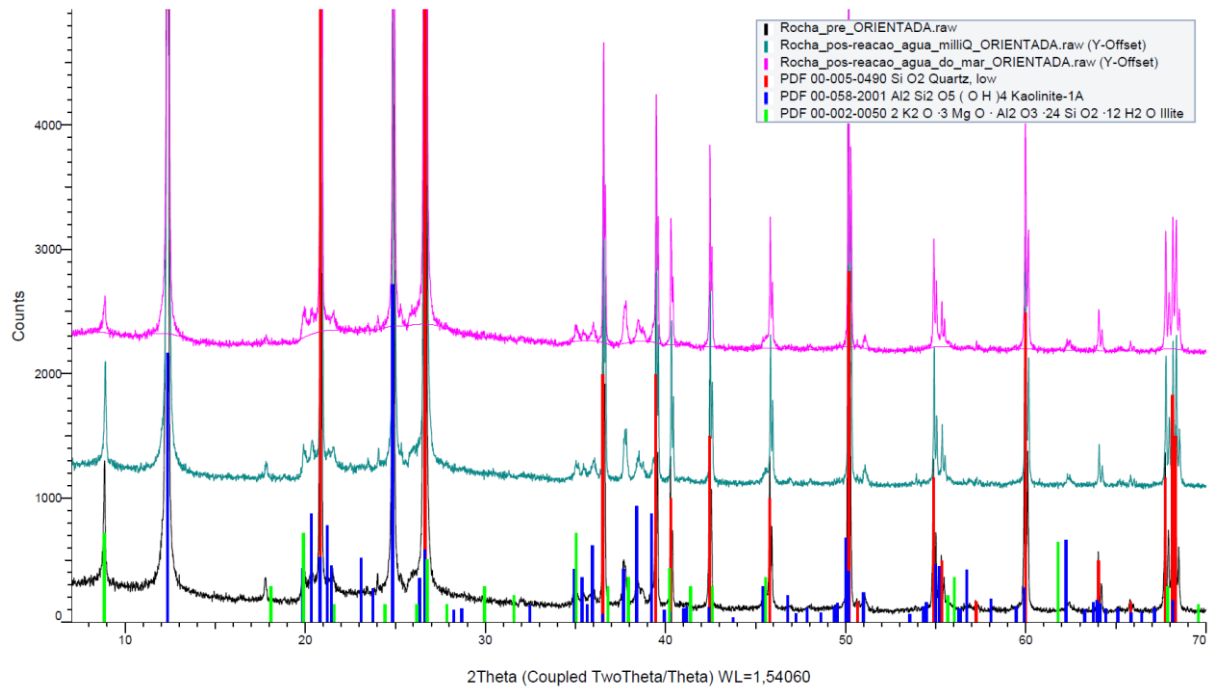


Figura 5.24. Difratograma de Raios – X das amostras orientadas da rocha dos experimentos com alguns minerais identificados.

5.4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

De modo análogo ao experimento 1, obteve-se também com o MEV uma imagem geral da mostra do experimento 2, conforme mostra a Figura 5.25., onde se pode observar na sua estrutura grãos de cristais de quartzo e outros prováveis argilominerais.

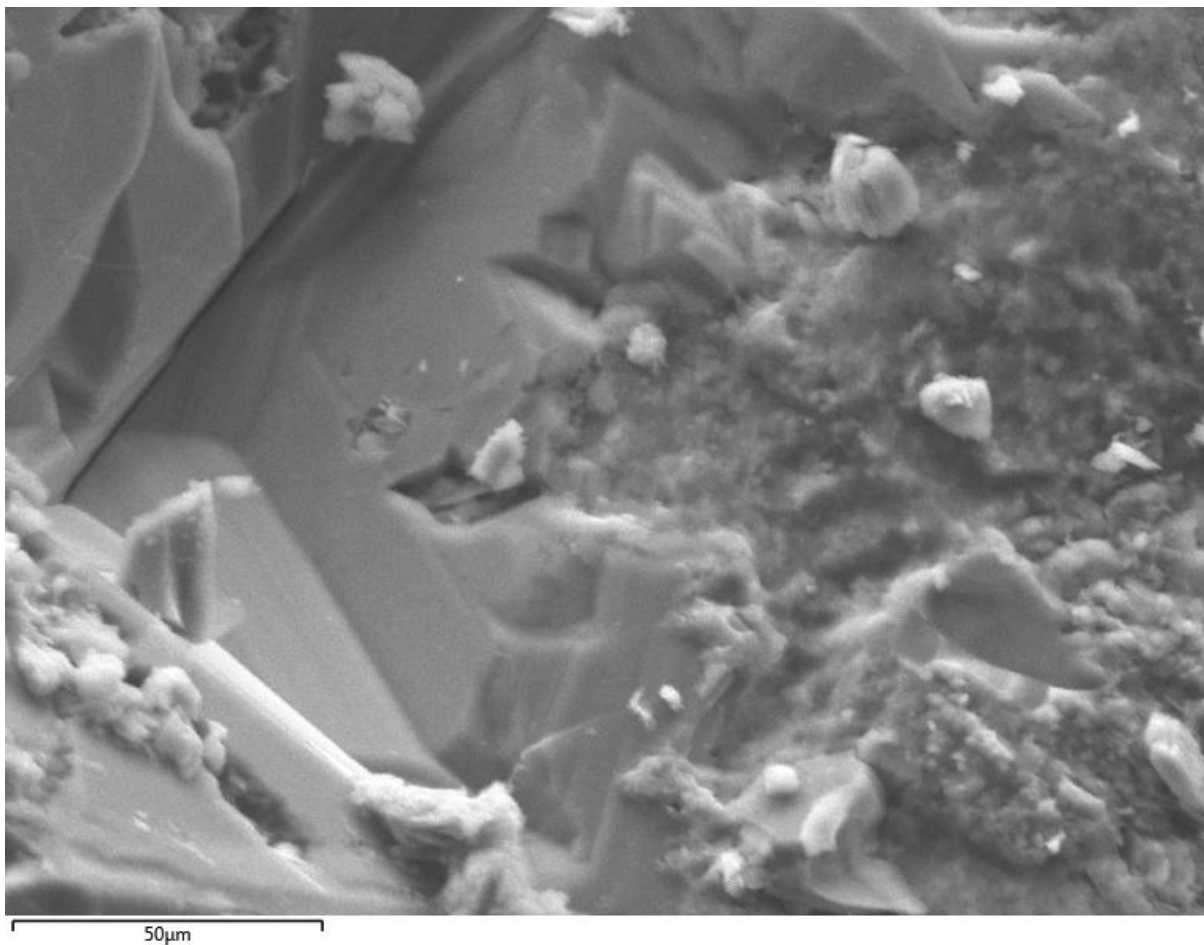


Figura 5.25. Imagem da estrutura mineralógica geral da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 1200x, SE).

Analogamente usando o MEV acoplado a EDS nessa amostra se observou um crescimento principalmente do mineral caulinita (espectro 1, vide Anexo A6), que é o argilomineral mais comumente encontrado na fração argila (Couceiro e Santana, 1999), bem como grãos de minerais quartzo (SiO_2) (espectro 2), conforme ilustra a Figura 5.26. Deste modo, foi confirmado a presença de sílica (SiO_2) pela a composição no EDS, como pode ser observado na Figura 5.27., podendo ser de forma cristalizada (quartzo inicial de origem detrítica ou diagenética) ou amorfa (sílica secundário).



Figura 5.26. Imagem de grãos de quartzo (espectro 2) e aglomerados de caulinita (espectro 1) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2400x, SE).

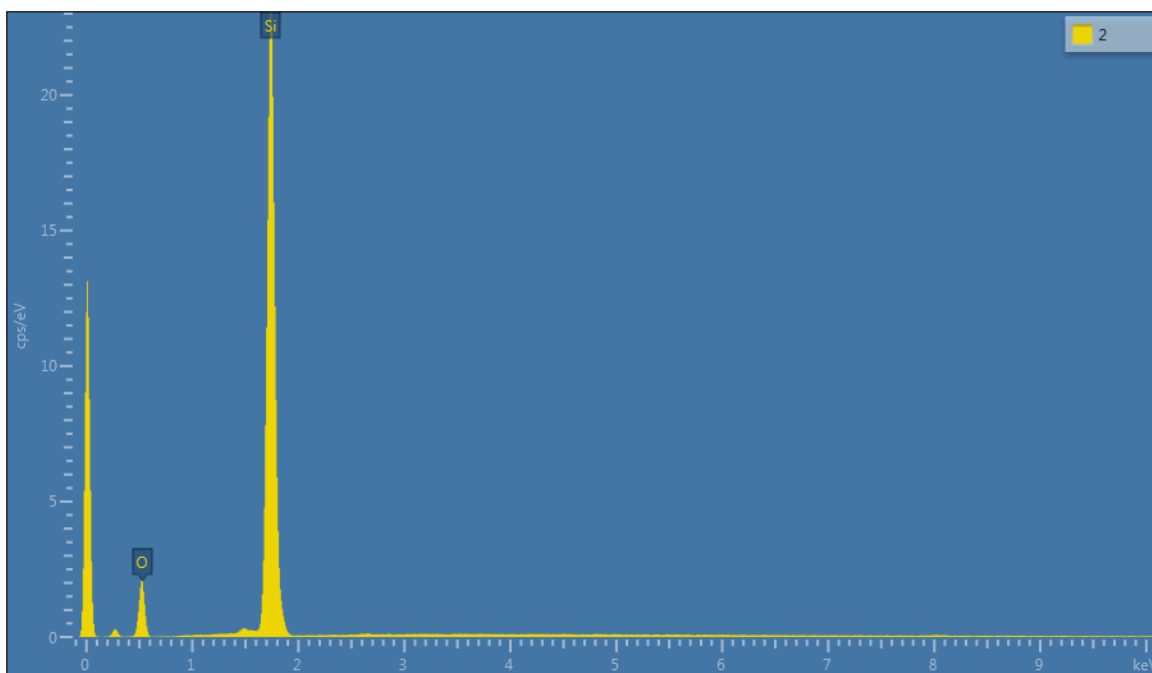


Figura 5.27. Imagem de EDS de grãos de quartzo (SiO_2 - sílica) (espectro 2) da amostra do experimento 2.

Observa-se na Figura 5.28, uma grande quantidade de caulinita, em forma de *booklet*, tomando conta da estrutura do grão analisado, portanto, não foi possível visualizar e assegurar a presença da illita isoladamente na estrutura.

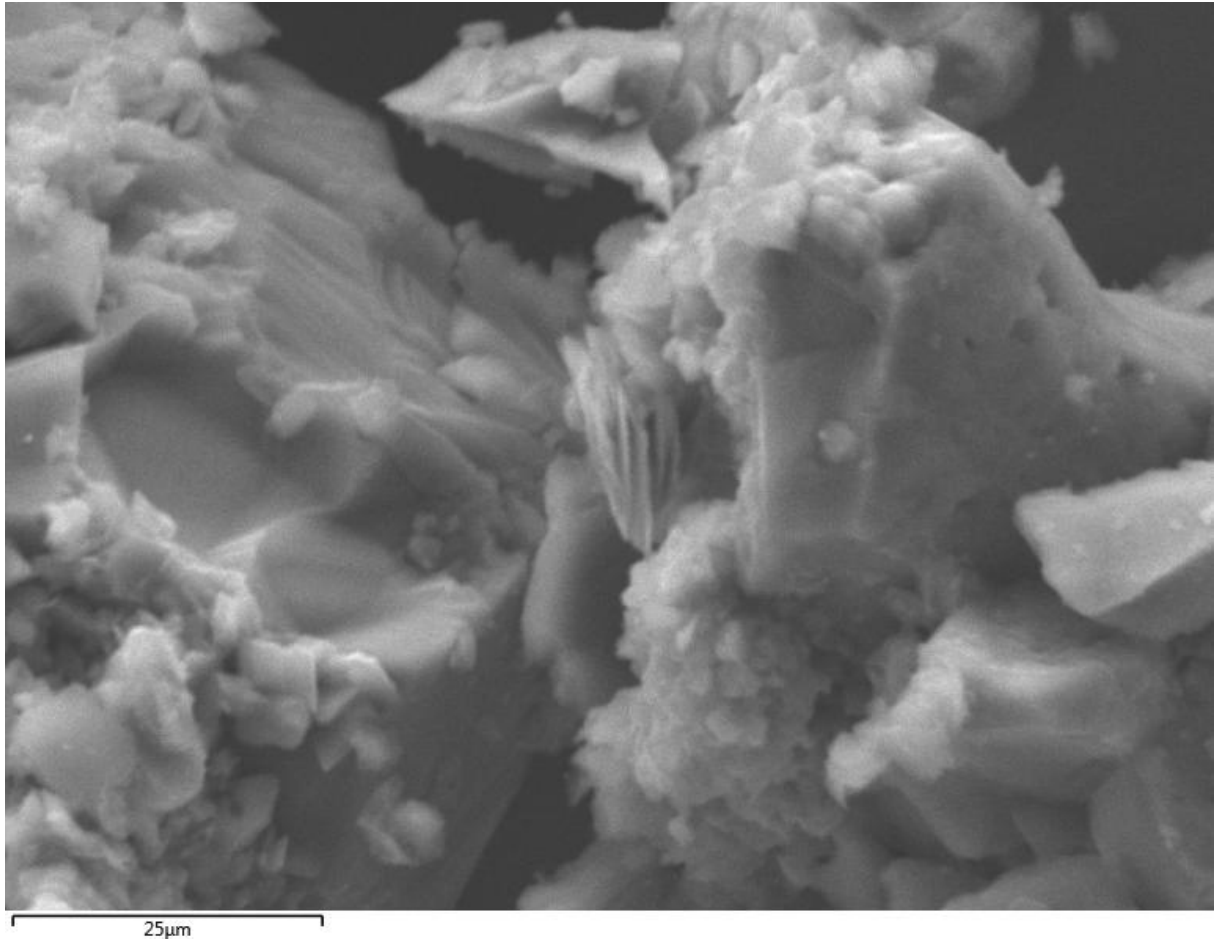


Figura 5.28. Imagem de cristais de caulinita em forma de *booklet* da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2400x, SE).

A imagem da Figura 5.29. foi obtida do MEV com MAG 2000x utilizando como detector de elétrons *backscattered* (BSE). Cristais de gipsita (sulfato de cálcio) (CaSO_4) foram identificados na amostra, e com base nas suas características e composições mineralógicas analisadas com EDS, típicos de precipitação em sistema com água salina (Ca^{2+} e SO_4^{2-}). O sulfato de cálcio é o primeiro sal que precipita ao concentrar uma solução de água do mar. A imagem de EDS mostra elementos da sua composição (Figura 5.30.). Mais detalhes são apresentados no Anexo A7.

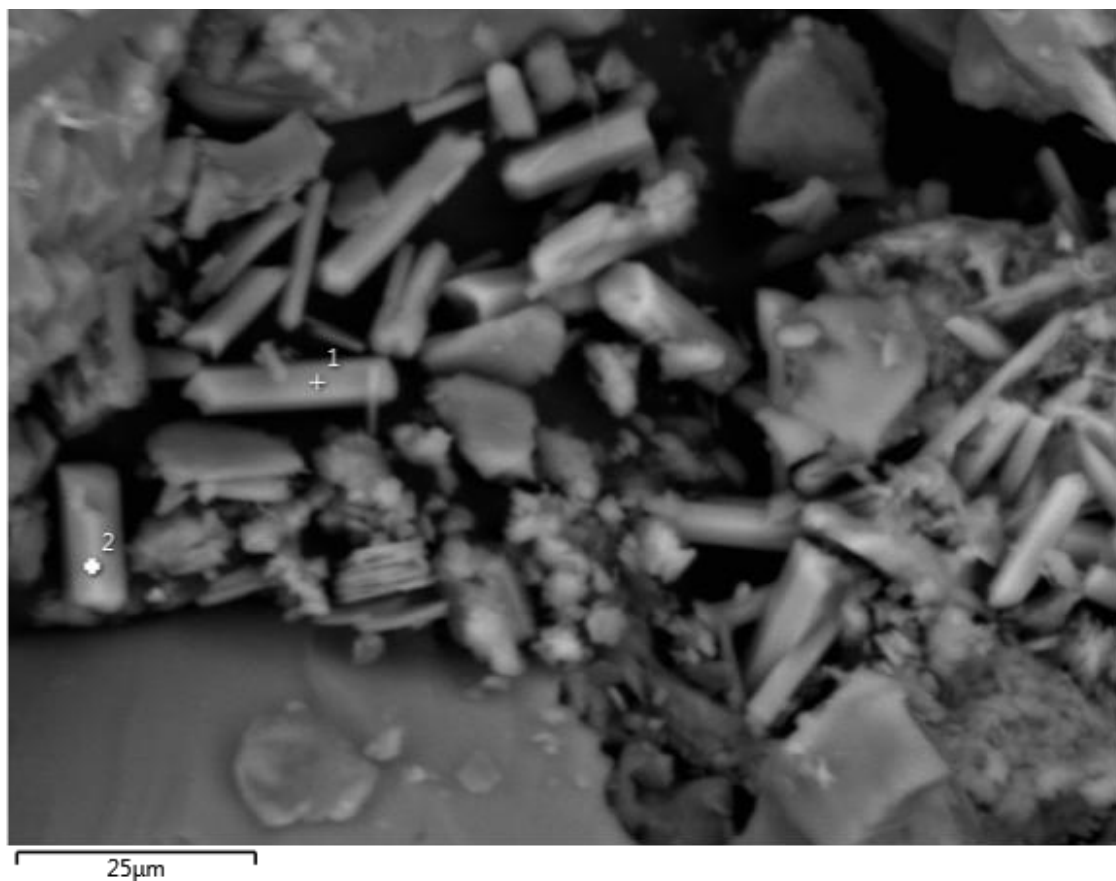


Figura 5.29. Imagem de cristais de gipsita (sulfato de cálcio) (CaSO_4) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2000x, BSE).

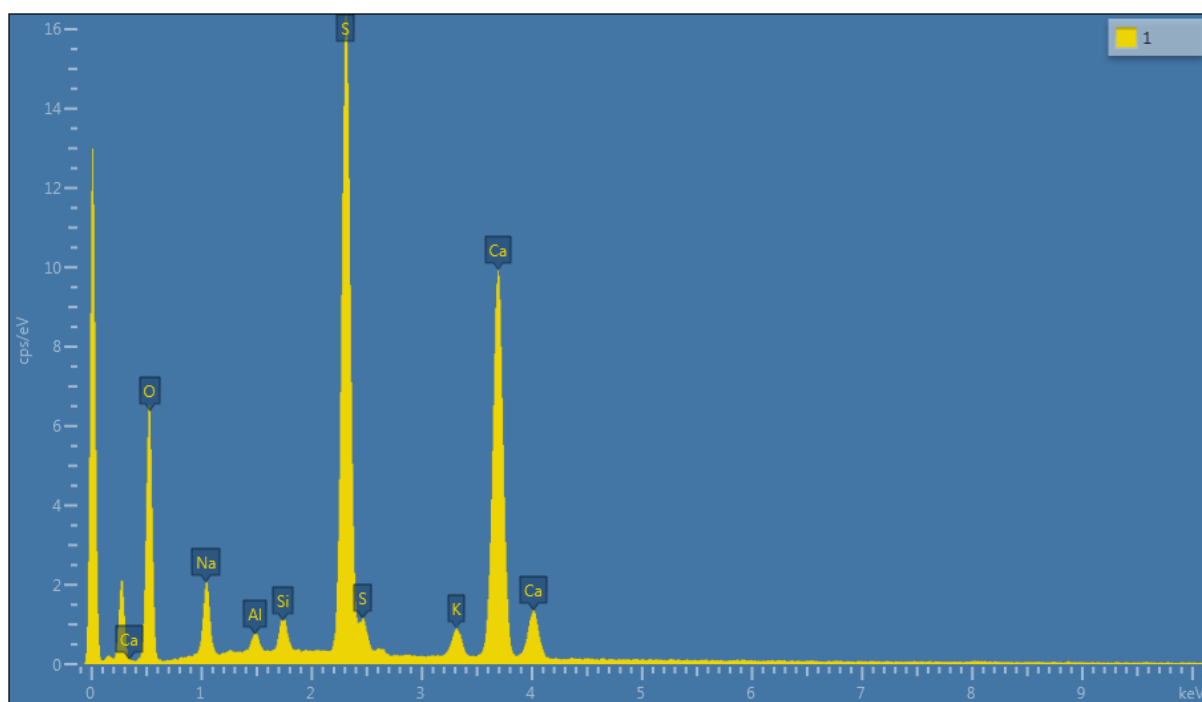


Figura 5.30. Imagem de EDS de cristais de gipsita (sulfato de cálcio) na amostra do experimento 2.

5.4.1.5. Caracterização da solução (fase aquosa) depois do experimento

Infelizmente, os resultados de ICP-OES não foram satisfatórios pela ausência de análise do silício no laboratório, e do alumínio abaixo do limite de detecção para observar evoluções construtivas dos sistemas com silicatos e aluminossilicatos antes e depois dos dois experimentos. Além disso, contaminações dos cátions Na^+ e Mg^{2+} aconteceram nas amostras com água Milli-Q pré e pós-experimento 1, perturbando a interpretação.

A análise de ânions por cromatografia iônica no experimento 1 nada foi detectado, no entanto no experimento 2 (com água do mar) mostrou haver um aumento na quantidade dos ânions cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}), como é mostrada na Tabela 5.2. Este aumento muito provavelmente é devido a uma ligeira evaporação de H_2O e uma reconcentração consecutiva dos sais na solução pós-experimento (fator de correção de 1,3 devido à evaporação).

Tabela 5.2. Resultado da análise de ânions por IC da solução pré-experimentos (C02) e pós-experimentos (C2).

Ânion	C02 (mg/L)	C2 (mg/L)	
Cl^-	23024	29253	
SO_4^{2-}	2592	3432	
CO_3^{2-}	-	-	

C02: concentração dos ânions antes na água do mar sintética filtrada e C2: concentração dos ânions na água do mar sintética filtrada (água de formação 2) após experimento 2.

5.5. Modelagem do Sistema CO_2 -Rocha-Água usando PHREEQC Versão 3.

Nesta seção apresenta-se e discute-se os resultados de modelagem de equilíbrio termodinâmico do sistema CO_2 -água-rocha, obtidos por meio do código PHREEQC versão 3.

Para simulações, foram utilizadas as seguintes composições dos minerais:

quartzo (SiO_2) (75%), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (20%) e illita-Mg ($\text{K}_{0,85}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,35}\text{Si}_{3,4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (5%). Com essas porcentagens de volume inicial, e, considerando a porosidade de aproximadamente 5,00%; recalculou-se o percentual de volume para os respectivos minerais por meio da seguinte regra três simples:

$$\frac{100\%}{\%V_i \text{ cada mineral}} = \frac{(\sum \text{mineral} [\text{totalizam } 100\%] - \Phi)\%}{\%V_{\text{recal.}}} \quad [5.1]$$

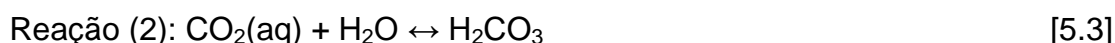
onde Φ é a porosidade, V_i é a porcentagem do volume inicial individual do respectivo mineral e $V_{\text{recal.}}$ é a correspondente porcentagem do volume recalculado considerando já os espaços vazios (Φ).

Para fornecer dado de entrada para o PHREEQC, seria necessário converter a composição do mineral (%) em mol/L de água de poro. Para tal, considerou-se que a densidade do quartzo é de $2,65 \text{ kg/dm}^3$, da caulinita de $2,63 \text{ kg/dm}^3$ e da illita-Mg equivalente a $3,00 \text{ kg/dm}^3$. Prosseguiu-se com os cálculos, levando em conta a massa molecular dos minerais, encontrando assim finalmente o correspondente mole de mineral por litro de água de poro (mol/L) de 629,38 mol/L, 38,74 mol/L e 7,27 mol/L, respectivamente, para esses minerais na ordem com que foram anteriormente mencionados. Esses (mol/L) correspondem aos dados iniciais (*input*), representativo do modelo inicial rocha Furnas.

5.5.1. Simulação do Experimento 1 com Água Milli-Q

Lembrando que nos dados de entrada no modelo PHREEQC se considerou a água Milli-Q como sendo água pura (*pure water*), seguindo-se as mesmas condições iniciais de trabalho.

Com base nos resultados de simulação do PHREEQC, no Quadro 5.2., observa-se claramente que o pH tende a diminuir a medida que o experimento ou simulação envolve a injeção de CO_2 . Ou seja, a dissolução de CO_2 na água gera aumento da concentração de H^+ em solução, conseqüentemente diminui o pH da solução. Esta diminuição é esperada, pela formação de ácido carbônico no equilíbrio do CO_2 aquoso com a água (reações 2 e 3). Pois, aumenta a concentração de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ na solução, logo aumenta a concentração de ânions $[\text{HCO}_3^-]$.



Inicialmente, o pH da água Milli-Q é de 7,00 e de 7,83 no equilíbrio com a rocha em condições de armazenamento. Após o equilíbrio de CO₂ atmosférico (400 ppm) com essa água, o pH diminui até 5,60. Logo, depois da injeção de CO₂ nesta água em condições de armazenamento, o pH desce até 2,99. Por fim, no equilíbrio desta água em reservatório acidificada mais equilibrada com a rocha, o pH sobe até 5,13.

Pode-se notar o efeito tampão desta rocha que consome prótons através da dissolução parcial de minerais constituintes, ou seja, a concentração em prótons diminui 100 vezes.

Quadro 5.2. Resultados de simulações no equilíbrio usando PHREEQC para pré e pós experimento com água milli-Q.

	Modelo Água mQ inicial		Água mQ + FURNAS condições profundas	Água mQ + CO ₂ condições profundas	FURNAS Água mQ + CO ₂ condições profundas
	Água mQ desgaseificada	Água mQ CO ₂ 400 ppm			
P total (atm)	1	1	120	120	120
PCO ₂ (atm)	0	0,0004	0	120	120
T (°C)	25	25	75	75	75
pH	7,00	5,60	7,83	2,99	5,13
Cátions	Molalidade (mol/kg)		Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)
K			3,43E-05	-	1,35E-01
Mg			1,01E-05	-	3,97E-02
Al			5,54E-07	-	7,75E-09
Si			7,62E-04	-	6,75E-04
Ânions	Molalidade (mol/kg)		Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)
CO ₂ (aq)		1,64E-05		1,40E+00	1,61E+00

Em relação à variação dos cátions e ânions em solução, a concentração de CO₂(aq) aumenta 100 000 vezes na solução (1,64.10⁻⁵ até 1,61 M) desde o equilíbrio inicial de CO₂ do ar ambiente (400 ppm) com essa água até o equilíbrio final de água Milli-Q acidificada com a rocha em condições profundas. Logo, o equilíbrio da rocha com

a água Milli-Q provoca a liberação dos cátions K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} em solução, que são os próprios elementos constituintes dos minerais da amostra estudada (Ilita-Mg e quartzo dissolvem parcialmente; Quadro 5.3.). Desde o equilíbrio de água Milli-Q com a rocha em condições de armazenamento até o equilíbrio do sistema água MilliQ-rocha- CO_2 houve aumento na concentração dos respectivos cátions: K^+ e Mg^{2+} , de aproximadamente 4.000 vezes para ambos. Em relação ao silício (Si) houve uma ligeira diminuição na sua concentração, enquanto que para o alumínio (Al) houve uma diminuição considerável da sua concentração de aproximadamente 100 vezes.

Com relação às fases minerais (Quadro 5.3.), é possível dizer que para o sistema fluido-rocha- CO_2 houve a dissolução do mineral ilita ($\Delta < 0$), onde $\Delta = [(\text{mol do componente ou mineral/ litro de água})_{\text{final}}] - [(\text{mol do componente ou mineral/litro de água})_{\text{inicial}}]$, que alimentou o sistema em elementos Al, Si, K, Mg, enquanto que minerais caulinita e quartzo aproveitam destes elementos em solução para precipitar ($\Delta > 0$, aumento de $[(\text{mol do componente ou mineral/litro de água})]$, respectivamente). É importante salientar que o código informa dos outros minerais secundários potenciais, super-saturados, se o índice de saturação (SI) é maior que zero ($SI > 0$), ou estes estariam em equilíbrio, caso $SI = 0$. No balanço geral da reatividade do sistema, pode-se identificar o seguinte caminho reativo:



[5.5]

Quadro 5.3. Resultados simulações PHREEQC parte mineral no pré e pós experimento com água milli-Q.

	Modelo Rocha inicial FURNAS	Simulação Água mQ + FURNAS condições profundas		Simulação Água mQ + FURNAS + CO ₂ condições profundas	
		Delta (Δ)	SI	Delta (Δ)	SI
Minerais primários majoritários (Mole de mineral por litro de água de poro)	Mole de mineral inicial/litro de água de poro (mol/L)				
Illite-Mg ($K_{0,85}Mg_{0,25}Al_{2,35}Si_{3,4}O_{10}(OH)_2$) (5%)	7,27E+00	-4,03E-05	0,00	-1,57E-01	0,00
Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) (20%)	3,87E+01	4,71E-05	0,00	1,86E-01	0,00
Quartz (SiO_2) (75 %)	6,29E+02	-7,19E-04	0,00	1,65E-01	0,00
Minerais secundários potenciais					
Amesite			3,37		
Antigorite			0,08		
Beidellite-K			0,20		0,48
Clinochlore			5,81		
Diaspore			0,17		0,18
HBeidellite-K			0,43		0,67
HBeidellite-Mg			1,62		1,13
HMontmorillonite-BCK			0,24		
HMontmorillonite-BCMg			1,21		
HMontmorillonite-HCK			0,85		
HMontmorillonite-HCMg			1,31		
HSaponite-K			2,81		
HSaponite-Mg			4,00		
HVermiculite-K			1,57		
HVermiculite-Mg			3,07		
Illite-Al					0,59
Magnesite(nat)					1,62
Magnesite (syn)					0,92
Microcline					0,16
Montmorillonite-BCK			0,03		
Montmorillonite-HCK			0,63		
Muscovite					0,32
Saponite-K			2,59		
Saponite-Mg			2,01		
Sudoite			4,36		
Vermiculite-K			1,35		
Vermiculite-Mg			1,08		

Esses produtos de reação foram identificados nos experimentos e nas modelagens de Kaszuba *et al.* (2003), Xu *et al.* (2005), Gaus *et al.* (2005) e Ketzer *et al.* (2009). Porém, o quartzo é uma fase mineral difícil de precipitar nesse ambiente e no pouco tempo da reação (do ponto de vista cinético). Uma sílica amorfo ou uma calcedônia seriam mais apropriados na realidade.

5.5.2. Simulação do Experimento 2 com Água de Mar

Inicialmente, o pH da água do mar é de 7,00. Após o equilíbrio de CO₂ atmosférico (400 ppm) com a água do mar, o pH diminui somente até 6,97, devido à salinidade. No entanto, o pH da água do mar é de 5,87 no equilíbrio com a composição da rocha em condições de armazenamento. Por outro lado, o pH após a

injeção de CO₂ nesta água em condições profundas diminui até 3,31 (Quadro 5.4.), quando era de 2,99 com água Milli-Q. Conforme mencionado anteriormente, a salinidade da água do mar desfavorece a solubilização do CO_{2(g)} na solução. Por fim, no equilíbrio desta água de meio acidificado e logo equilibrada com a rocha, o pH sobe até 5,09.

Quadro 5.4. Resultados de simulações no equilíbrio usando PHREEQC para pré e pós experimento com água do mar.

	Modelo Água do mar inicial		Água do mar + FURNAS condições profundas	Água do mar + CO ₂ condições profundas	FURNAS + Água do mar + CO ₂ condições
	Água do mar degaseificada	Água do mar CO ₂ 400 ppm			
P total (atm)	1	1	120	120	120
PCO ₂ (atm)	0	0,0004	0	120	120
T (°C)	25	25	75	75	75
pH	7,00	6,97	5,87	3,31	5,09
Cátions			Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)
K	1,02E-02	1,02E-02	9,49E-03	1,02E-02	1,60E-01
Na	4,68E-01	4,68E-01	4,68E-01	4,68E-01	4,71E-01
Ca	1,02E-02	1,03E-02	1,03E-02	1,03E-02	1,03E-02
Mg	5,31E-02	5,31E-02	5,29E-02	5,31E-02	9,73E-02
Al			1,32E-08		1,08E-08
Si			7,01E-04		6,55E-04
Ânions			Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)	Molalidade (mol/kg)
CO ₂ (aq)	2,37E-03	2,38E-03	2,37E-03	1,40E+00	1,64E+00
Cl	5,46E-01	5,46E-01	5,46E-01	5,46E-01	5,49E-01
SO ₄	2,82E-02	2,82E-02	2,82E-02	2,82E-02	2,84E-02

Em relação à variação dos cátions e ânions em solução, pode-se dizer que a concentração de CO_{2(aq)} aumenta 700 vezes entre a água do mar inicial e a solução final no sistema em equilíbrio CO₂-água do mar-rocha em condições de armazenamento. Os outros ânions (SO₄²⁻ e Cl⁻) ficam constantes durante os diferentes modelos ao equilíbrio.

Logo, o equilíbrio da amostra de rocha com a água do mar não provoca variações relevantes nas concentrações dos cátions em solução. Desde o equilíbrio de água do mar com a rocha em condições de armazenamento até o equilíbrio do sistema água do mar-rocha-CO₂ houve aumento na concentração dos respectivos cátions: K⁺ e Mg²⁺, de aproximadamente 20 vezes para K⁺ e 2 vezes para Mg²⁺. Em relação a Si⁴⁺ e Al³⁺ houve uma ligeira diminuição de concentração.

Com relação às fases minerais (Quadro 5.5.), é possível dizer que para o sistema CO₂-fluido-rocha houve a dissolução do mineral illita que alimentou o sistema em elementos Al³⁺, Si⁴⁺, K⁺, Mg²⁺, enquanto que minerais caulinita e quartzo aproveitam destes elementos em solução para precipitar (ver equação 5.5).

Quadro 5.5. Resultados simulações PHREEQC parte mineral no pré e pós experimento com água do mar.

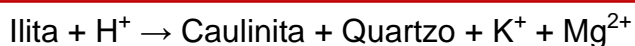
	Modelo Rocha inicial FURNAS		Simulação Água do mar + FURNAS condições profundas		Simulação Água do mar + FURNAS + CO ₂ condições profundas	
	Mole de mineral inicial/litro de água de poro (mol/L)	SI	Delta (Δ)	SI	Delta (Δ)	SI
Minerais primários majoritários (Mole de mineral por litro de água de poro)						
Illite-Mg (K _{0,85} Mg _{0,25} Al _{2,35} Si _{3,4} O ₁₀ (OH) ₂) (5%)	7,27E+00	0,00	8,46E-04	0,00	-1,75E-01	0,00
Kaolinite (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄) (20%)	3,87E+01	0,00	-9,94E-04	0,00	2,05E-01	0,00
Quartz (SiO ₂) (75%)	6,29E+02	0,00	-1,59E-03	0,00	1,83E-01	0,00
Minerais secundários potenciais						
Calcite						0,05
CaMg ₃ (CO ₃) ₄ (s)						1,53
Clinchlore				0,71		
Dawsonite						0,45
Diaspore				0,18		0,18
Dolomite						1,52
HBeidellite-Ca				1,35		1,02
HBeidellite-K				0,52		0,65
HBeidellite-Mg				1,42		1,12
HBeidellite-Na				1,23		0,91
HMontmorillonite-BCCa				0,63		
HMontmorillonite-BCMg				0,66		
HMontmorillonite-BCNa				0,62		
HMontmorillonite-HCCa				0,35		
HMontmorillonite-HCK				0,40		
HMontmorillonite-HCMg				0,36		
HMontmorillonite-HCNa				0,74		
Hsaponite-Ca				0,67		
HSaponite-Mg				0,73		
Hsaponite-Na				0,54		
Illite-Al				0,19		0,57
Magnesite(nat)				0,12		1,72
Magnesite (syn)						1,03
Microcline						0,12
Montmorillonite-HCK				0,19		
Muscovite						0,29
Phillipsite-Na				0,29		
Sudoite				2,33		

6. CONCLUSÕES

O trabalho apresentado se concentrou no estudo da reatividade de uma rocha arenítica da Bacia do Paraná, a formação Furnas, em condições de armazenamento geológico de CO₂. Experimentos foram realizados durante 15 dias a 75 °C e 120 bar de pressão de CO₂ para avaliar o efeito do CO₂ em estado supercrítico e da salinidade da água sobre a composição mineralógica desta rocha.

Várias técnicas de caracterização do sólido e fase aquosa foram utilizadas para identificar as transformações geoquímicas após os experimentos no sistema mineralógico composto por quartzo, caulinita e illita. Todas as técnicas utilizadas apontam para uma boa concordância nos resultados. Em geral, a rocha mostrou-se pouco reativa em presença de CO₂, água Milli-Q ou solução salina para fins de armazenamento geológico. Porém, se identificou a dissolução parcial de illita e a (re)precipitação de sílica e caulinita, em escala laboratorial.

A modelagem geoquímica de equilíbrio foi uma ferramenta adicional para confrontar os dados obtidos experimentalmente. Apesar de simulados ao equilíbrio, que é raramente atingido nestes sistemas, os modelos numéricos realizados ajudaram a entender melhor a evolução da geoquímica do sistema CO₂-rocha-fluido nas condições estudadas, a evolução do pH e das concentrações de cátions e ânions em solução e confirmar o caminho reativo identificado experimentalmente, ou seja:



Estes resultados confirmam uma reatividade a curto prazo, estes agregam mais informações para estudos de outras formações areníticas no mundo, simulando processos típicos durante o armazenamento geológico desde a escala laboratorial, numérica e ampliando-a para grandes escalas em sistemas naturais.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Trabalhos futuros são necessários para confirmar este caminho reativo a prazo maior (escala de meses) incluindo a análise dos cátions Si^{4+} e Al^{3+} , constituintes principais dos silicatos e aluminossilicatos que são respectivamente o quartzo e a caulinita e illita, tanto como a análise dos cátions K^+ e Mg^{2+} .

O papel da salinidade na redução do ataque ácido devido à dissolução do CO_2 na solução salina precisa ser comprovado multiplicando os experimentos variando o teor em Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} principalmente.

Ao nível da modelagem, todas as simulações foram realizadas ao equilíbrio, ou seja, para durações infinitas. Porém, neste contexto arenítico, é mais relevante trabalhar com modelagem cinética pela reatividade menor dos silicatos e aluminossilicatos, comparando com carbonatos como a calcita. Assim, se poderia realizar simulações com PHREEQC de dias, meses, anos até milhares de anos para comprovar a evolução do sistema geoquímico CO_2 -fluido-rocha com o tempo.

Logo, se poderia trabalhar com outras ferramentas de modelagem TOUGHREACT, CRUNCHFLOW disponíveis no CEPAC para simular o transporte reativo em 1-D, 2-D e mesmo 3-D, dentro de um reservatório como o da Formação Furnas a escala regional de uma bacia geológica e seguir a migração da pluma de CO_2 .

Por fim, um grande trabalho transversal, seria integrar o conjunto de estudos realizados pelos estudantes e pesquisadores do CEPAC em relação às interações CO_2 -fluido-rocha e CO_2 -fluido-cimento/aço em condições de armazenamento, em um mesmo modelo numérico.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCM – **Associação Brasileira do Carvão Mineral**. Notícias/Geologia/Mineração. Disponível em: www.carvaomineral.com.br, Última data de acesso: novembro de 2010.

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

ALLEY, Richard et al. Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Summary for Policymakers. 2007.

ALLISON, J. D., Brown, D. S., and Novo-Gradac, K. J. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems, Version 3.0 User's Manual. U.S Environ. Prot. Agency, 1991.

ARAUJO, C. H. and Petrobras/CENPES. **CO₂ Injection in Carbonate Reservoirs in Brazil**, Resume de 04/09/2013, 2013. Disponível em: https://mail-attachment.googleusercontent.com/attachment/u/0/?ui=2&ik=31ba317221&view=att&th=145d2623863e8d62&attid=0.1&disp=safe&zw&sadnir=1&saduie=AG9B_P_xe7WGLBJeYPBsRfaF9iFq&sadet=1403568642430&sads=g5g3bE1gKShUjw8o3G4hAaapl8. Data de acesso: Março de 2014.

ASSINE M. L. **Aspectos da estratigrafia das sequências pré-carboníferas da Bacia do Paraná no Brasil**. São Paulo. 1996. 207p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Brasil.

AYRES, R.U. e WEAVER, P.M. **Eco-Restructuring: Implications for Sustainable**

Development. United Nations University Press, Tokyo, p. 417, 1998.

AZAROUAL, M. et al. **SCALE2000 (V3.1): Logiciel de calculs thermodynamiques et cinétiques applicables aux saumures pétrolières, hydrothermales et industrielles (User's Manual in French).** BRGM. 2004.

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: Sequestration of CO₂ in Geological Media: Criteria and Approach 101 for Site Selection in Response to Climate Change, **Energy Covers Mgmt.**, Vol. 41, p. 953, 2000.

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. 9p.

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 Conversation and Management**, v. 43, 1, p. 87-102, 2002.

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

BACHU, S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, 2, p. 254-273, 2008.

BARLET-GOUÉDARD, V. Well Technologies for CO₂ Geological Storage: Procedures for Long Term Integrity. In: **International Seminar on Carbon Sequestration and Climate Change:** Rio de Janeiro. 24-27 de Outubro de 2006.

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.

BATEMAN, K; Turner, G; Pearce, J. M; Noy, D.J; Birchall, D; Rochelle, C.A. Large Column Experiment: Study of CO₂, Porewater, Rock Reactions and Model Test Case. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, V. 60, 2005.

BEECY, D.J., and Kuuskraa, V.A. Status of U.S. Geologic Carbon Sequestration Research and Technology. **Environmental Geosciences**, v.8, p.152-159, 2001.

BEN - **Balço Energético Nacional**. Resultados Preliminares, 2007. Disponível em: ben.epe.gov.br/2007. Data de acesso: Março de 2013.

BENSON, S.M.; Cole D.R. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. **Elements 4**: 325-331, 2008.

BERTIER, P.; Swennen, R.; Laenen, B.; Lagrou, D.; Dreesen, R. Experimental identification of CO₂ – water – rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE – Belgium). *Journal of Geochemical Exploration* 89, 10- 14, 2006.

BETHKE, C. M. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University Press, New York, 2008.

BIRD (Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento) BLUCHEL, K. G. A Fraude do Efeito Estufa. Aquecimento Global, Mudança Climática: Os Fatos. Editora PHIL, 316 p, 2008.

BLUCHEL, K. G. A Fraude do Efeito Estufa. Aquecimento Global, Mudança Climática: Os Fatos. Editora PHIL, 316 p, 2008.

BRADLEY, R.T. Carbon Dioxide Injection System Brings New Life to Old Fields. **The American Gas Reporter**, (44), 2001.

BRAGG, W. L. Proc. Cambridge Phil. Soc. 17, 43 1913.

BRANTLEY, S. L. Reaction Kinetics of Primary Rock-forming Minerals under Ambient Conditions. In: Drever, J. I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2003.

BRASIL. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **D.O.U. - Diário Oficial da União**; Poder Executivo, de 26 de março de 2004.

BRESSAN, L. W. **Geoquímica e integridade mineralógica de reservatórios de campo de Buracica para armazenamento geológico de CO₂**. Porto Alegre. 2009. (M.Sc.). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

BROMHALA, G.S., Sams W.N., Jikichc, S., Ertekind, T., Smitha, D.H. Simulation of CO₂ sequestration in coal beds: The effects of sorption isotherms. *Chemical Geology*, vol.217, p.201-211, 2005.

BROSSE, E., Magnier, C., and Vincent, B. Modelling fluid-rock interaction induced by the percolation of CO₂-enriched solutions in core samples: The role of reactive surface area. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* 60, 287-305, 2005.

BRUCE, J. P. H. L and Haites, E. F. *Climate Change 1995: Economiv and Social Dimension of climate Change*. Cambridge University Press, New york, 1996.

CAREY, J. W. Modifying the PHREEQC and Geochemist's Workbench databases for a more accurate CO₂ solubility. Los Alamos National Laboratory, 2006.

CAREY, J. W.; Wigand, M.; Chipera, S. J.; WoldeGabriel, 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. **International**

Journal of Greenhouse Gas Control. p. 75-85, 2007.

CEPAC-PUCRS, A técnica de captura e armazenamento de carbono – IPCC, 2012.

CONWAY; A recent monthly mean carbon dioxide globally averaged over marine surface sites. **US NOAA/ESRL**, 1994. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Data de acesso: Maio de 2013.

COSTA, I. V. L. **Análise do Potencial Técnico do Sequestro Geológico de CO₂ no Setor Petróleo no Brasil**. Rio de Janeiro. 2009. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ, Brasil.

COUCEIRO, P. R. C. e Santana, G. P.; Caulinita em Solo da Amazônia: Caracterização e Permutabilidade; *Acta Amazônica*; 29(2): 267-75; 1999.

CREDOZ, A. *et al.* Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. **Energy Procedia**, Volume 1, Issue 1, Pages 3445–3452, 2009.

CREDOZ, A. *et al.* Mixed-layer illite–smectite reactivity in acidified solutions: Implications for clayey caprock stability in CO₂ geological storage. **Applied Clay Science**. Volume 53, Issue 3, p 402–408, 2011.

CROW, W.; Williams, B.; Carey, J.W; Celia, M.; Gasda, S. **Wellbore integrity analysis of a natural CO₂ producer**. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, Volume 4, Issue 2, p 186-197, 2010.

DAVIDSON, J.; Freud, P., and Smith, A. Putting Carbon back into the ground. **IEA Green House Gas R&D Programme Report**, 32 pp, 2001.

DAVISON, J., Freund, P. e Smith, A.: **Putting Carbon Back in the Ground**, published by IEA Greenhouse Gas R & D Programme, Cheltenham,U.K., ISBN 1 89837328, 2001.

DEDAVID, B. A.; Gomes, C.I.; Machado G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Edição do CEMM – IDÉIAPUCRS, Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, p. 9-20.

DICKINSON, W.R. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In: Zuffa, G.G. (ed.) Provenance of Arenites. Dordrecht, The Netherlands, D. Reidel Pub. Co., p. 333-361, 1985.

DOE- **Department of Energy**- EUA. **Ground Water Protection Council**. Annual Meeting – San Antonio – Texas – USA,– Regional Carbon Sequestration Partnerships, 2007.

DOS SANTOS, A. O. **Difração de raios-X de n-feixes na caracterização estrutural de monocristais sob a ação de temperatura e campo elétrico externo**. Campinas. 2006. 13-16p. Tese de doutorado Instituto de Física “Gleb Wataghin”. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

DOUGHTY, C.; PRUESS, K. Modeling Supercritical Carbon Dioxide Injection in Heterogeneous Porous Media. **Vadose Zone Journal**, v. 3, n. 3, p. 837-847, 2004. Disponível em: <<http://vzj.scijournals.org/cgi/content/abstract/3/3/837>>. Data de acesso: Março de 2013.

DREVER, J. I. The Geochemistry of Natural Waters. Englewood Cliffs, NJ ET - 2nd: Prentice-Hall, 1988.

DRUCKENMILLER, M. L.; Maroto-Valer, M. M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14-15, p. 1599-1614, 2005. ISSN 0378-3820. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG3-4FM01F7-2/2/313143f25d587b19ecc54769de34e76b>>.

DUAN, Zhenhao; Sun, Rui. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar.

Chemical Geology 193, 257– 271, 2003.

DUAN, Z., LI, D. Coupled phase and aqueous species equilibrium of the H₂O– CO₂– NaCl–CaCO₃ system from 0 to 250°C, 1 to 1000 bar with NaCl concentrations up to saturation of halite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, 72 (20): 5128-5145, 2008.

DUARTE, L. C. *et al.* Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva no estudo de gemas: exemplos brasileiros, 3p., 2003.

DUGUID, A. An Estimate Of The Time To Degrade The Cement Sereath In a Well Exposed To Carbonated Brine. **Energy Procedia**. v.1, p. 3181 – 3188, 2009.

EIA: **US Energy Information Administration**. Disponível em: <http://www.eia.gov>. Data de acesso: maio de 2012.

EMBERLEY, S.; Hutcheon, I.; Shevalier, M.; Durocher, K.; Gunter W.D.; Perkins E.H. Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO₂ storage at the Weyburn CO₂-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. **Energy**, v. 29, n. 9-10, p. 1393-1401, 2004. ISSN 0360-5442. Disponível em: < <http://www.science-direct.com/science/article/B6V2S-4CC7RP3-10/2/7d8513092edd2d9fa2d8b80f0db0fcc0> >

ENICK, R..M, Klara S.M. CO₂ Solubility in water and brine under reservoir conditions. **Chem Eng Commun**. 90, p. 23–33, 1990.

EPRI: **Enhanced Oil Recovery Scoping Study**. Palo Alto, Califórnia. TR 11386, 1999.

EUROFARMA Brasil sempre; Projeto Consciência Limpa – GASES, CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: http://www.eurofarma.com.br/pdf/meioambiente/Gases_Efeito_Estufa_baixa.pdf. Data de acesso: Abril de 2013.

FERON, P.H.M. and Hendriks, C.A. CO₂ capture process principles and costs. **Oil &**

Gas Sciences and Technology Rev. IFP, vol. 60, p. 451-459, 2005.

FOLK, R.L. *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphill, Austin, Texas. 432p. 1974.

FRIEDMANN S.J. Geological carbon dioxide sequestration. **Elements** 3: p. 179-184, 2007.

GALE, J., Christensen, N.P., Cutler, A., and Torp, T.A. Demonstrating the potential for geological storage of CO₂; The Sleipner and GESTCO Projects. **Environmental Geosciences**, vol. 8, p. 160-165, 2001.

GALE, J. and Freud, P. Coal-bed methane enhanced with CO₂ sequestration worldwide potential. **Environmental Geosciences**, vol. 8, p. 210-217, 2001b.

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.

GASPAR, A.T.F.S., Suslick, S.B., Ferreira, D.F., Lima, G.A.C.: **Enhanced Oil Recovery With CO₂ Sequestration: A Feasibility Study Of A Brazilian Mature Oilfield**, anais de programação de 2005 SPE/EPA/DOE Exploration and Production Environmental Conference, (CDROM), Galveston, Texas, U.S.A., 7-9 março, 2005.

GAUS, I., Azaroual, M., and 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.

GAZZI, P. Sulla determinazione e microscopia della composizione mineralogica e granulometrica delle rocce, in particolare delle arenarie e delle sabbie. *Mineral et Petrologica Acta*, v. 12, 61-68, 1966.

GCCSI. **The Global Status of CCS**. Global CCS Institute. Canberra, Australia. 2012.

GCCSI - **Global CCS Institute**, 2013. The Global Status of CCS, Global CCS

Institute, Canberra. Disponível em <http://www.globalccsinstitute.com/>. Data de acesso: Março de 2014.

GHERARDI, F.; XU, T. F.; PRUESS, K. Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. **Chemical Geology**, v. 244, p. 103-129, 2007. ISSN 0009-2541.

Gigaton Throwdown. Disponível em: <http://www.gigatonthrowdown.org>. Data de acesso: Maio de 2012.

GISS- **Goddard Institute for Space Studies**, 2005. Disponível em www.giss.nasa.gov. Data de acesso: Maio de 2012.

GHF- **GLOBAL HUMANITARIAN FORUM**. Disponível em: www.ghf-ge.org. Data de acesso: Abril de 2012.

GHF- **GLOBAL HUMANITARIAN FORUM**. Disponível em: www.ghf-ge.org. Data de acesso: Fevereiro de 2013.

GLEDHILL, Dwight K; Morse, John W. Calcite dissolution kinetics in Na–Ca–Mg–Cl brines *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 5802–5813, 2006.

GOZALPOUR, F., Ren, S. R., and Tohidi, B. CO₂ EOR and storage in oil reservoirs. **Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole**, v. 60, n. 3, p. 537-546, 2005. ISSN 1294-4475.

GUNTER, W. D.; WIWCHAR, B.; PERKINS, E. H. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. **Mineralogy and Petrology**, v. 59, n. 1-2, p. 121-140, 1997. ISSN 0930-0708.

HASHIDA, Toshiyuki; Liu, Lihui; Suto, Yuko; Bignall, Greg; Yamasaki, Nakamichi. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. *Energy Conversion and Management*, 44, 1399-1410, 2003.

HERZOG, G., e GOLOMB, D. **Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use**. Encyclopedia of Energy, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology, 2004.

HATIMONDI, S. A.; Musse, A. P. S.; Melo, C. L.; Dino, R. and Moreira, A. C. A. Initiatives in carbon capture and storage at PETROBRAS Research and Development Center. *Energy Procedia*. 2011; 4:6099-103.

HOLLOWAY, S. An Overview of the Underground disposal of Carbon Dioxide. *Energy Convers. Mgmt Vol. 38, Suppl.*, pp. S193-S198, 1997.

HOLLOWAY, S. Storage of fossil fuel-derived carbon dioxide beneath the surface of the Earth. **Annual Review of Energy and Environment 26**: p. 145-166, 2001.

HOLTZ, M.H.; Nance, P.K., and Finley, R.J. Reduction of greenhouse gas emissions through CO₂ EOR in Texas. **Environmental Geosciences**, vol. 8, p.187-198, 2001.

HONE, D.. A Focus on the USA – Overview, 2010. Disponível em <http://blogs.shell.com/climatechange/2010/03/a-focus-on-the-usa-overview/>. Data de acesso: Março de 2014

HOU, X. and Jones,B.T. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. pp. 9468–9485, 2000.

HOUGHTON, J.T.; Meira Filho, L.G.; Griggs, D.J.; and Maskell, K. **Stabilization of atmospheric greenhouse gases**: Physical, biological, and socio-economic implications. International Panel for Climate Change Technical Paper III, p. 61, 1997.

HP - **Hewlett-Packard Brasil Ltda**. O Presente resultado da dissertação foi alcançados em cooperação com a Hewlett-Packard Brasil Ltda. e com recursos provenientes da Lei de Informática (Lei nº 8.248, de 1991) ao mestrando junto ao PGETEMA, 2014.

HUET, B.; TASOTI, V.; KHALFALLAH, I. A review of Portland cement carbonation

mechanisms in CO₂ rich environment. **Energy Procedia**, V. 4, p. 5275–5282, 2011.

ICDD - **International Center for Diffraction Data**, 1978. Disponível em: <http://www.icdd.com/translation/port/about.htm>. Data de acesso: Fevereiro de 2014.

IEA (International Energy Agency). **IEA Statistics**. Disponível em: <http://www.iea.org>. Data de acesso: Dezembro de 2012.

IEA (2012a), *World Energy Outlook 2012*, OECD/IEA, Paris.

IEA (2012c), **Energy Technology Perspectives 2012**, OECD/IEA, Paris. Disponível em <http://www.iea.org/topics/ccs/>. Data de acesso: Março de 2014.

IEA GHG (IEA Greenhouse Gas R&D Programme) *CCS Technology Roadmap*, 2013. Disponível em <http://www.iea.org/topics/ccs/>. Data de acesso: Março de 2014.

IGLESIAS, R. S., Lima, V., Silva, D. C., Dullius, J., Ligabue, R., Einloft, S., and Ketzer, J. M. EXPERIMENTAL AND MODELING STUDIES ON MINERAL CARBONATION IN THE RIO BONITO AQUIFER, PARANÁ BASIN, BRAZIL. In: Baciocchi, R., Costa, G., olenttini, A., and Pomi, R. Eds.) *2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, Rome, 2008.

IGLESIAS, R. S.; Bressan, L. W.; Ketzer, J. M. Armazenamento geológico de carbono em aquíferos salinos e campos de petróleo: geoquímica do sistema CO₂-água-rocha através de experimentos e modelagem numérica. In: ZILIOTTO, M. A. (Ed.). **Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil**. Curitiba, p.203-217, 2009.

IGLESIAS, R. S. et al. CO₂-water-rock interactions in the Hygiene Sandstones (Upper Cretaceous), Denver Basin, USA: Implications for carbon dioxide storage in sandstone reservoirs. **Applied Geochemistry**, v. submitted, 2013.

IMC - Instituto Mundial do Carvão. Report: Carbon, Capture & Storage.

Disponível em: www.wordcoal.org. Data de acesso: Janeiro de 2010.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. 104 Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (Metz, B., O. Davidson, H. C. Conick, M. Loss, e L.A. Meyer (eds). Cambridge Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442p. 2005.

IPCC. **Annual Report, 2007**. Disponível em: www.ipcc.org. Data de acesso: Maio de 2012.

JOHNSON, J. W., Oelkers, E. H., and Helgeson, H. C. SUPCRT92 - A SOFTWARE PACKAGE FOR CALCULATING THE STANDARD MOLAL THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MINERALS, GASES, AQUEOUS SPECIES, AND REACTIONS FROM 1-BAR TO 5000-BAR AND 0- DEGREES-C TO 1000-DEGREES-C. *Computers & Geosciences* **18**, 899-947, 1992.

Jornal O Estado de São Paulo. **Clima: Países são ameaçados pelo aquecimento global**. Página A22, em 12 de julho de 2009.

KAHN, J.S. The analysis and distribution of the properties of packing in sand size sediments. *The Journal of Geology*, 64(4): 385-395, 1956.

KASZUBA, John P; Janecky, David R; Snow. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry* 18, 1065–1080, 2003.

KASZUBA, J. P., Janecky, D. R., and 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* **217**, 277-293, 2005.

KERVÉVAN, C., Azaroual, M., and Durst, P. Improvement of the calculation accuracy of acid gas solubility in deep reservoir brines: Application to the geological storage of CO₂. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole* **60**, 357-379, 2005.

KETZER, J. M.; Carpentier, B.; Le Gallo, Y. and Le Thiez, P. Geological Sequestration of CO₂ in Mature Hydrocarbon Fields What can we learn from numerical modelling of the Forties Field, North Sea? Oil and Gas Science and Technology Rev. IFP, v 60, p. 259-273, 2005a.

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: UFPR - Universidade Federal do Paraná e Instituto Ecoplan, 2006.

KETZER, J. M.: Sixth Annual Conference On Carbon Capture & Sequestration CARBMAP Brazil (PUCRS). **Opportunities for CO₂ Capture and Geological Storage in Brazil: The CARBMAP Project**. Pittsburgh, Pennsylvania, USA. May, 2007.

KETZER, J. M., Iglesias, R., Einloft, S., Dullius, J., Ligabue, R., and de Lima, V. 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* In Press, Corrected Proof, 2009.

KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage. In: WEI-YIN CHEN, J. S., TOSHIO SUZUKI & MAXIMILIAN LACKNER (Ed.). **Handbook of Climate Change Mitigation**: Springer Science+Business Media, LLC, 2011.

KETZER, J. M.; Bressan, L. W.; et al.. imagem “Estrada para a Cidade Tibagi (Paraná - PR), local onde foi coletada a amostra *FP-10-30* “. Centro de Excelência em Pesquisa e inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC-PUCRS) Porto Alegre, Brasil, 2013.

KLARA, S. e BYRER, C.: **Carbon Sequestration Through Enhanced Oil Recovery**. Program Facts, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2003, Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/publications/factsheets/program/Prog053.pdf>>. Acesso em:

Março de 2014.

KLEIN, A. C. **Cromatografia iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos**. Porto Alegre. 2010. 46p. Monografia. (Química Industrial) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

KORBOL, R.; Kaddour, A. Sleipner Vest CO₂ disposal – Injection of removed CO₂ into the Utsira Formation. *Energy Conversion and Management* 36: p. 509-512, 1995.

KUMAR, A. et al. Simulating CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers. In: BENSON, S. M. (Ed.). **Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO₂ Capture Project**. Amsterdam: Elsevier, v.2, p.877-896, 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.

LÉCOLIER, E.; Rivereau, A., Le Saoût, G.; Audibert-Hayet, A. Durability of Hardened Portland Cement Paste Usef for Oil well Cementing. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, v. 62, 3, p. 335-345, 2007.

LE GALLO, Y., Bildstein, O., and Brosse, E. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. **Journal of Hydrology**, **209**, 366-388, 1998.

Li D.D. and Duan Z.H. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar and from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**. 244 (3-4), p. 730-75, 2007.

LIN, H. et al. Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2307-2315, 2008. Disponível em:
< <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-007-2029-4> >.

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

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

LYNAS, M., **Seis Graus – O aquecimento global e o que você pode fazer para evitar uma catástrofe**. Editora Jorge Zahar. Rio de Janeiro, 291 p., 2009.

MARLAND, G.; Boden T.A.; Andres R.J. Global, regional, and national CO₂ emissions. In: Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, TN, USA, 2007. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis/meth_reg.html>. Acesso em: fevereiro 2013.

MARTENS, W.J.M.; Niessen, L.W.; Rotmans, J.; Jetten, T.H.; and McMichael, A.J., **Potential Impact of Global Climate Change on Malaria Risk**. Environmental Health Perspectives, vol. 103, p. 458-464, 1995.

MASARIE; A recent monthly mean carbon dioxide globally averaged over marine surface sites. **US NOAA/ESRL**, 1995. Disponível em: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>. Última data de acesso: Maio de 2013.

MERKEL, B. J.; Planer-Friedrich, B.; Nordstrom, D. K. **Groundwater Geochemistry A Pratical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems**. New York, Springer, 2002. 200p.

MILANI, E.J., França, A.B. & Medeiros, R.A. Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do Paraná, faixa oriental de afloramentos, Estado do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, 15(1): 135-162, 2006.

MILANI, E.J., Melo, J.H.G., Souza, P.A., Fernandes, L.A. & França, A.B. A Bacia do Paraná. Cartas Estratigráficas. Boletim de Geociências da Petrobras, 15(2): 265-287, 2007.

MIT. The Future of Coal. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, ISBN 978-0-615-14092-6, 192 pp, 2007.

MITO, Saeko; Xue, Ziqiu; Ohsumi, Takashi. Case study of geochemical reactions at Nagaoka CO₂ injection site, Japan. International Journal of Greenhouse Gas Control 2, 309-318, 2008.

MME - Ministério das Minas e Energia, 2007. Disponível em www.mme.gov.br. Última data de acesso: Novembro de 2012.

MULLER, N. et al. CO₂ injection impairment due to halite precipitation. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3507-3514, 2009. ISSN 1876-6102. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B984K-4W0SFYG-J5/2/393a8f08928cb2d8fad355703b9c674f>>. Acesso em: março 2014.

NAGATANI, T.; Saito S.; Sato, M.; Yamada, M. Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. Scanning Microscopy. v.11, 901-909, 1987.

NETO, D. L. P. **Avaliação de parâmetros físicos, químicos e biológicos da água potável do Partenon para consumo humano**, p. 6-7. Trabalho de Conclusão do Curso (Engenharia Química). Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre, Brasil.

NOAA/Earth System Research Laboratory. Disponível em: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html. Última data de acesso: Maio de 2013.

NORDSTROM, D. K.. Modeling Low-Temperature Geochemical Processes. In: Drever, J. I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 2003.

Offshore Magazine, 2011. Petrobras begins EWT in Lula field. Disponível em: < <http://www.offshore-mag.com/index.html>>. Acesso em: março de 2014.

PACALA, S. E SOCOLOW, R. Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the next 50 years with current technologies. **Science**, V.305, 968-972, 2004.

PARKHURST, D. L. and Appelo, C. A. J. User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, 1999.

PEARCE, J.M., Czernichowski-Lauriol, I., Rochelle, C.A., Springer, N., Brosse, E., Sanjuan, B., Bateman, K. and Lanini, S. How will reservoir and caprock react with injected CO₂ at Sleipner? Preliminary evidence from experimental investigations. Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-5), Cairns, Queensland, Australia, 2000.

PRUESS K, GARCIA J. Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers. *Environ Geol* 42(2–3):282–295, 2002.

POKROVSKY, O. S., Golubev, S. V., and Schott, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO(2). *Chemical Geology* 217, 239-255, 2005.

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

RAVAGNANI, A. T. G., **Modelagem Tecno-econômica de Sequestro de CO₂ considerando Injeção em Campos Maduros**. Campinas. 2007. Tese de Doutorado – Unicamp, Brasil.

RAVEN, P.H *et al.* **Biology of plants**. New York: Worth Publisher, 1996, 728 p.

Resolução do CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Classificação das águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional: CONAMA Nº 20 de 18/06/1986, Publicado no D.O.U. de 30/07/86, Brasil, 1986.

RIEMER, P. Greenhouse Gas Mitigation Technologies, an Overview of the CO₂ Capture, Storage and Future Activities of the IEA Greenhouse Gas R&D Programme Energy Conversion & Management, vol 37, p. 665-670, 1996.

ROSENBAUER, Robert J.; Koksalan, Tamer; Palandri, James L. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology* 86, 1581 – 1597, 2005.

SASKATCHEWAN LABOUR. **Annual Report 2001-2002**. Govern of Canadá, Disponível em: <www.sasklabourrelationsboard.com>. Acesso em: março de 2014.

SILVA, Juarez Ramos. **Integridade da pasta de cimento classe G de poços de injeção de CO₂ em presença de solução salina**. Porto Alegre. 2012. p.29-39. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

SHAW, J. and Bachu, S. Screening, evaluation, and ranking of oil reservoirs suitable for CO₂-flood EOR and carbon dioxide sequestration. *Journal of Canadian Petroleum Technology* 41, 51-61, 2002.

SHECAIRA, F. **Injeção de CO₂ Rejuvenesce Campos da Bacia do Recôncavo**. Conexão PRAVAP, 13:1-3, 2004.

SHELL. **Environment Society, 2006**. Disponível em: www.shell.com. Data de acesso: Abril de 2013.

SHI. J. Q. and DURACAN, S. CO₂ storage in caverns and mines. *Oil and Gas Science and Technology Rev. IFP*, v. 60, p. 569-571, 2005a.

SHI, J. Q. and DURACAN, S. CO₂ storage in deep unminable coal seams. *Oil and Gas Science and Technology Rev. IFP*, v. 60, p. 547-558, 2005b.

SIMONETTE, O. **Potential impact of global warming**. GRID-Geneva, Case Studies on Climate Change. Geneva, 1989.

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

SPAN, R, Wagner W. A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. **J Phys Chem Ref Data**, 25:1509–96, 1996.

SPYCHER, N. CO₂ – H₂O Mixtures in the Geological Sequestration of CO₂. Assesment and Calculation of Mutual Solubilities from 12 to 100 ° C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol 67, N° 16, pp 3015-3031, 2003.

SPYCHER, N. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12–100°C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol 69, N° 13, pp 3309–3320, 2005.

STEEFEL, C. I., DePaolo, D. J., and Lichtner, P. C. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters* 240, p. 539-558, 2005.

STEEFEL, C. I. **CRUNCH: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport. User's Guide**. Livermore, California 2001.

STEVENS, S.H.; Pearce, J.M. and Rigg, A.A.J. Natural Analogs for Geologic Storage of CO₂: An Integrated Global Research Program. **First National Conference on Carbon Sequestration. U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory**, May 15-17, 2001, Washington, D.C., 12p, 2001.

TANS, P. e Keeling, R. **Trends in Carbon Dioxide**. Disponível em: www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends. Data de acesso: Maio de 2012.

Trenberth, K.E. and Shea D.J. **Atlantic hurricanes and natural variability in 2005**. *Geophysical Research Letters*, vol. 33, p. 1-4, 2006.

TSANG, C.-F., Doughty, C., Rutqvist, J., Xu, T. Modeling to understand and simulate physico-chemical processes of CO₂ geological storage. In: Wilson, E. J. and Gerard, D. Eds.), *Carbon Capture and Sequestration: Integrating Technology, Monitoring and Regulation*. Blackwell-Wiley, 2007.

VAN DER LEE, J., De Windt, L., Lagneau, V., and Goblet, P. Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences* 29, 265- 275, 2003.

VAN DER MEER LGH. The conditions limiting CO₂ storage in aquifers. *Energy Conversion & Management*, vol. 34, p.959-966, 1993.

WENTWORTH, C.K. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 30: 377-392, 1922.

WILDENBORG, T., LOKHORT, A. Introduction on CO₂ Geological Storage Classification of Storage Options. **Oil and Gas Science and Technology**, V.60 – N° 3, p. 513-515, 2005.

WHITE, J. E. **Vidas que falam** – MM. Obras de julho, 189p, 1971.

WIGAND, M. et al. Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. **Applied Geochemistry**, v. 23, n.9, p. 2735-2745, Sep 2008. ISSN 0883-2927.

WITTIG, P. **ONU, 2010. CQNUMC**. Convenção Quadro Sobre Mudanças Climáticas. Disponível em: <http://unfccc.int/2860.php>. Data de acesso dezembro de 2012.

WOLERY, T. J. EQ3/6, A software package for geochemical aqueous systems: Package Overview and installation guide (Ver.7.0). Lawrence Livermore National Laboratory. 1992.

XU, T. F., Sonnenthal, E., Spycher, N., and Pruess, K. TOUGHREACT – A simulation program for non-isothermal multiphase reactive geochemical transport in variably saturated geologic media: Applications to geothermal injectivity and CO₂ geological sequestration. *Computers & Geosciences* 32, 145-165, 2006.

YU, Z. et al. An experimental study of CO₂-brine-rock interaction at in situ pressure-temperature reservoir conditions. **Chemical Geology**, v. 326-327, n. 0, p. 88-101, 10/9/ 2012. ISSN 0009-2541. Disponível em:<
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254112003361> >.

ZALÁN, P.V., Wolff, S., Astolfi, M.A.M., Vieira, I.S., Conceição, J.C.J., Appi, V.T., Santos Neto, E.V., Cerqueira, J.R. & Marques, A. The Paraná Basin, Brazil. In: Leighton, M.W., Kolata, D.F. & Eidel, J.J. (Eds.). Interior cratonic basins. AAPG Memoir 51, pg. 707-708, 1991.

ANEXOS

ANEXO A: IMAGENS, ANÁLISES DE EDS E ESPECTROS NO MEV

Anexo A1

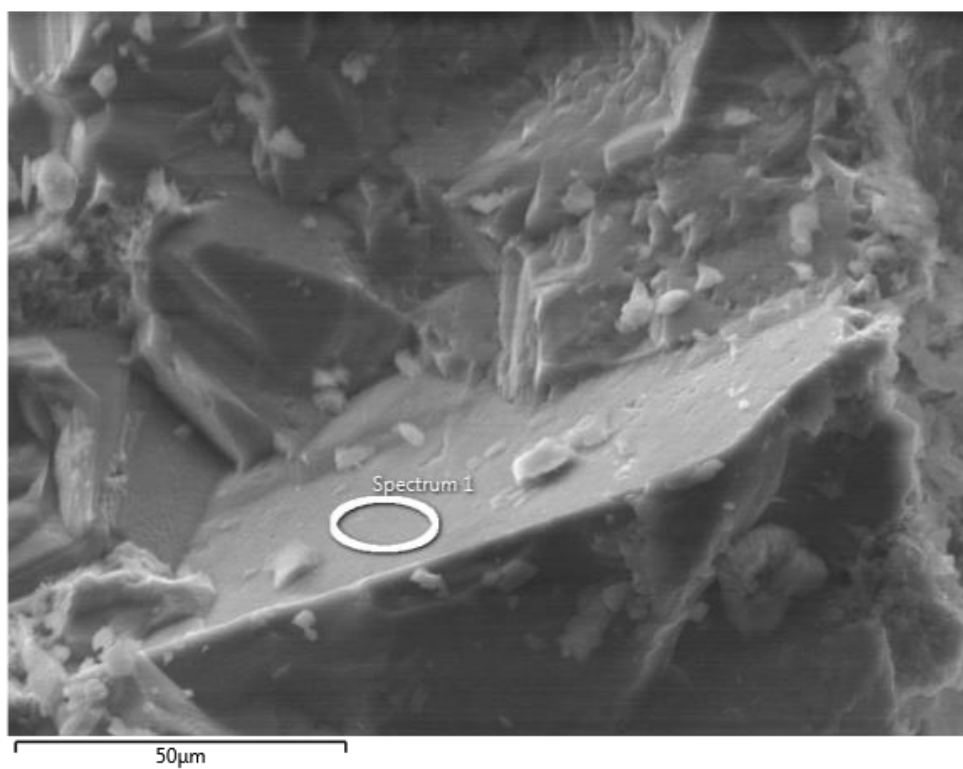
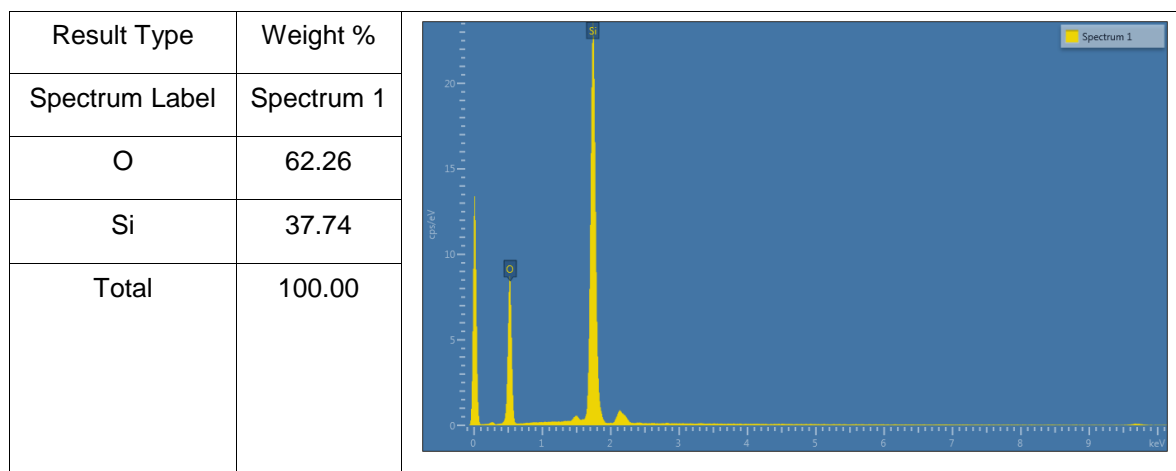


Figura A.1. Imagem de cristais de quartzo da amostra inicial no MEV (MAG 1600x, SE).

Quadro A.1. Análise de EDS identificando o quartzo e suas respectivas composições na amostra inicial.



Anexo A2

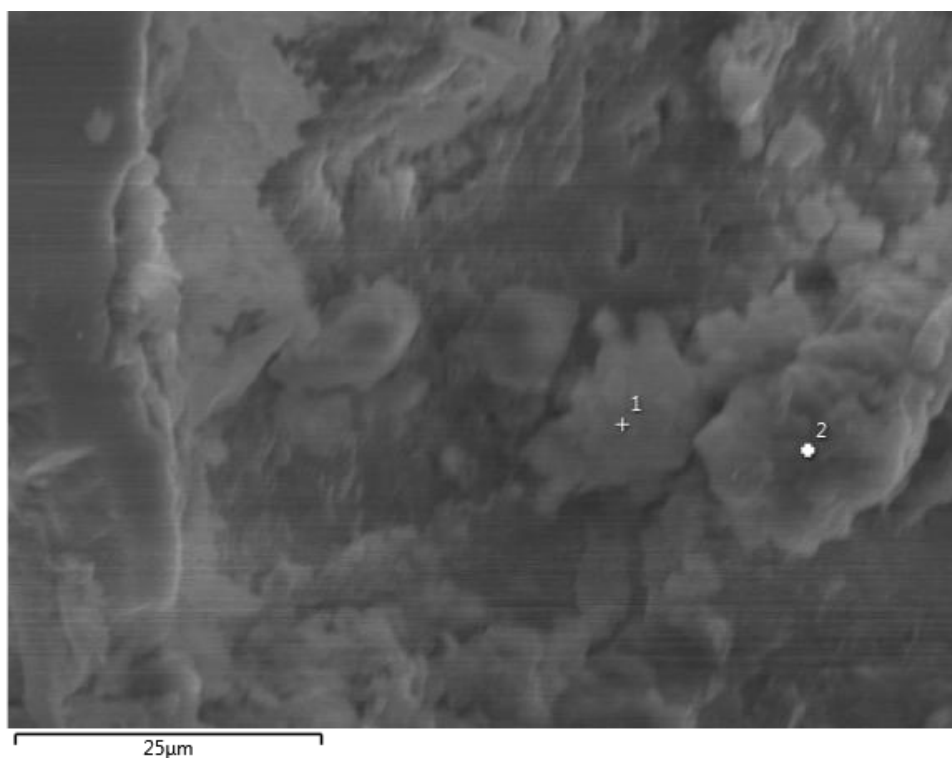
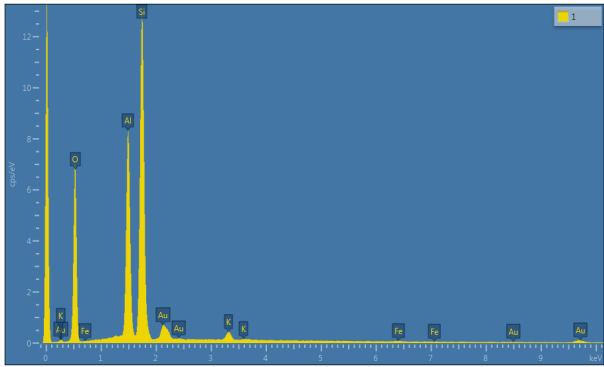
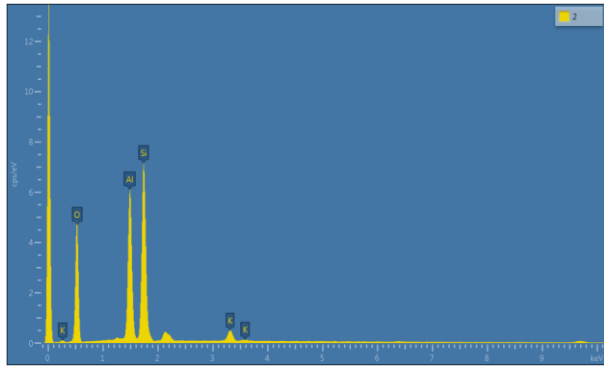


Figura A.2. Imagem de fração argilosa da amostra inicial no MEV (MAG 1500x, SE).

Quadro A.2. Análise de EDS da fração argilosa da amostra inicial.

Result Type	Weight %	
	1	2
Spectrum Label		
O	54.03	57.43
Al	14.60	17.30
Si	25.46	23.54
K	0.85	1.73
Fe	0.17	
Au	4.89	
Total	100.00	100.00
		

Anexo A3

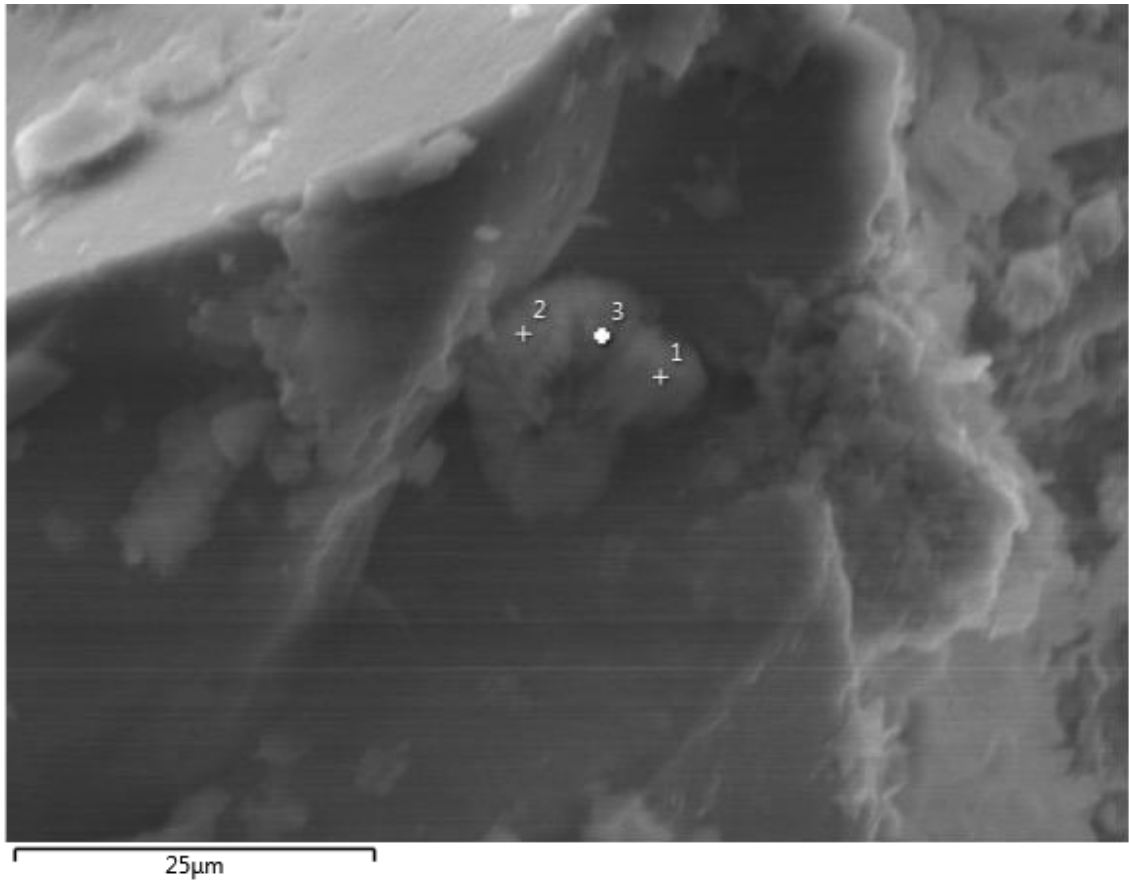
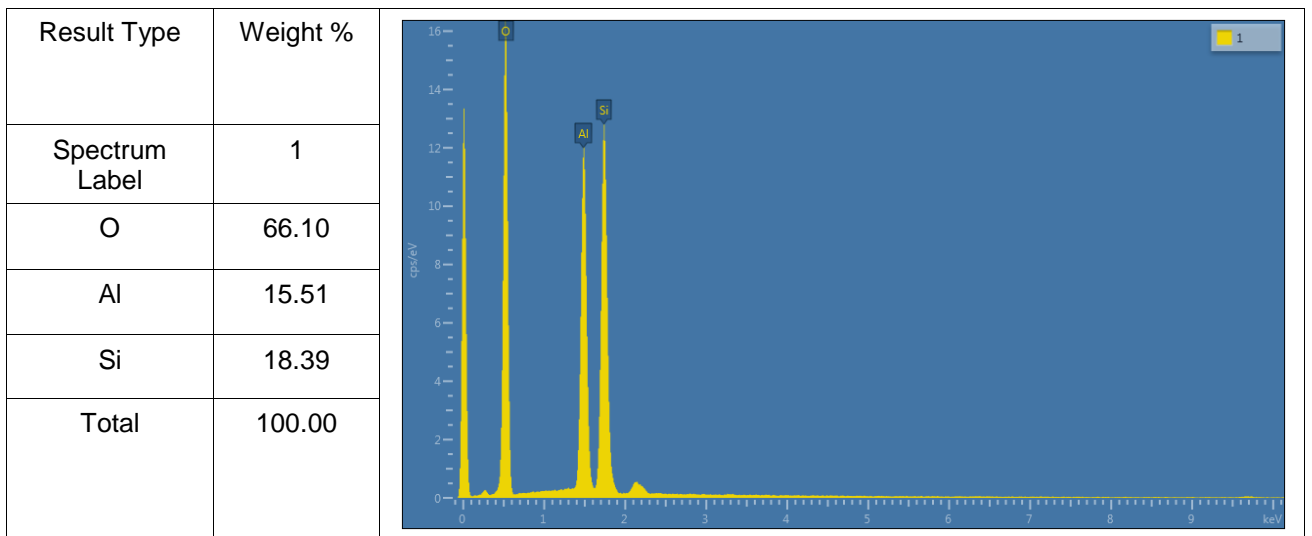
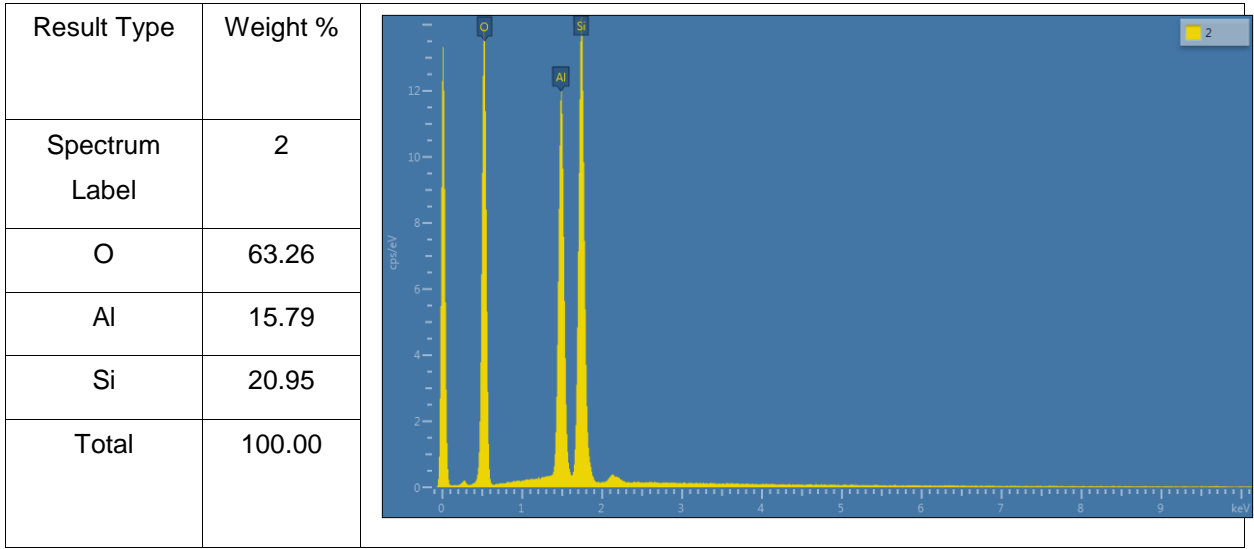


Figura A.3. Imagem de crescimento da caulinita do tipo *booklet* da amostra inicial no MEV (MAG 3000x, SE).

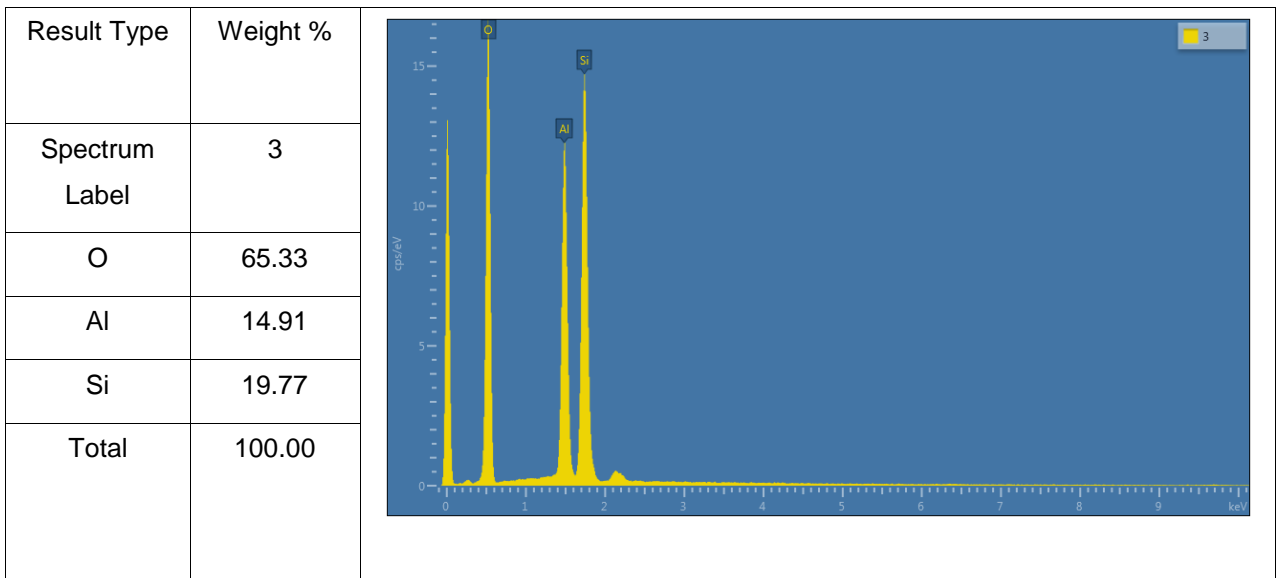
Quadro A.3. Análise de EDS mostrando: a) Espectro 1, b) Espectro 2 e c) Espectro 3 dos argilominerais e suas respectivas composições da amostra inicial.



a) Espectro 1



b) Espectro 2



c) Espectro 3

Anexo A4



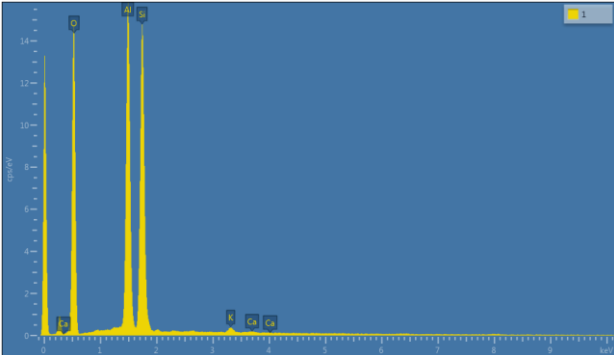
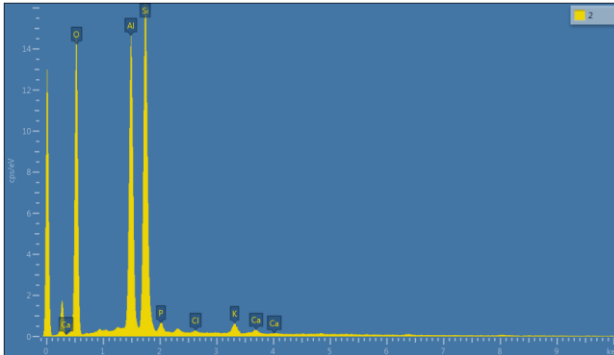
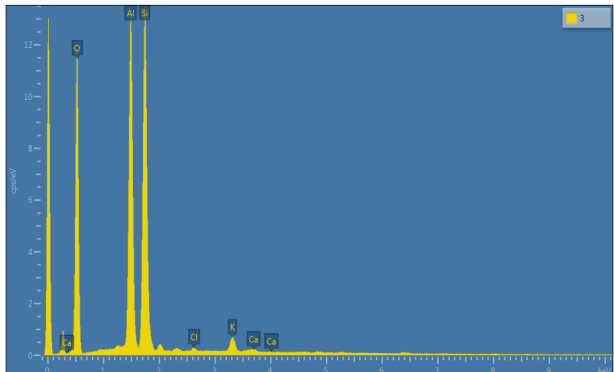
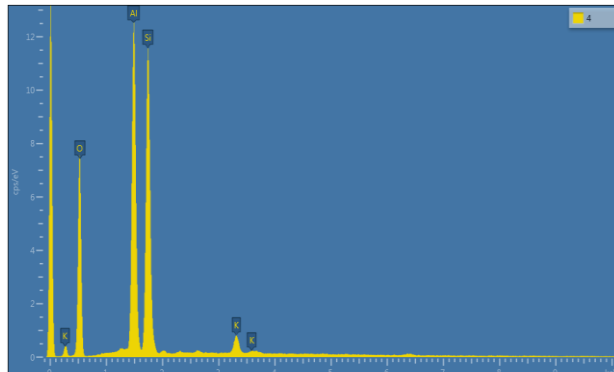
Figura A.4. Imagem de Imagem de cristais aglomerados de caulinita da amostra do experimento 1 no MEV (MAG 3000x, SE).

Quadro A.4. Análise de EDS de caulinita e suas respectivas composições da amostra experimento 1.

Result Type	Weight %	
Spectrum Label	1	
O	57.93	
Al	19.11	
Si	22.96	
Total	100.00	

Anexo A5

Quadro A.5. Análise de EDS (espectros 1-4) da fração argilosa da amostra do experimento 1.

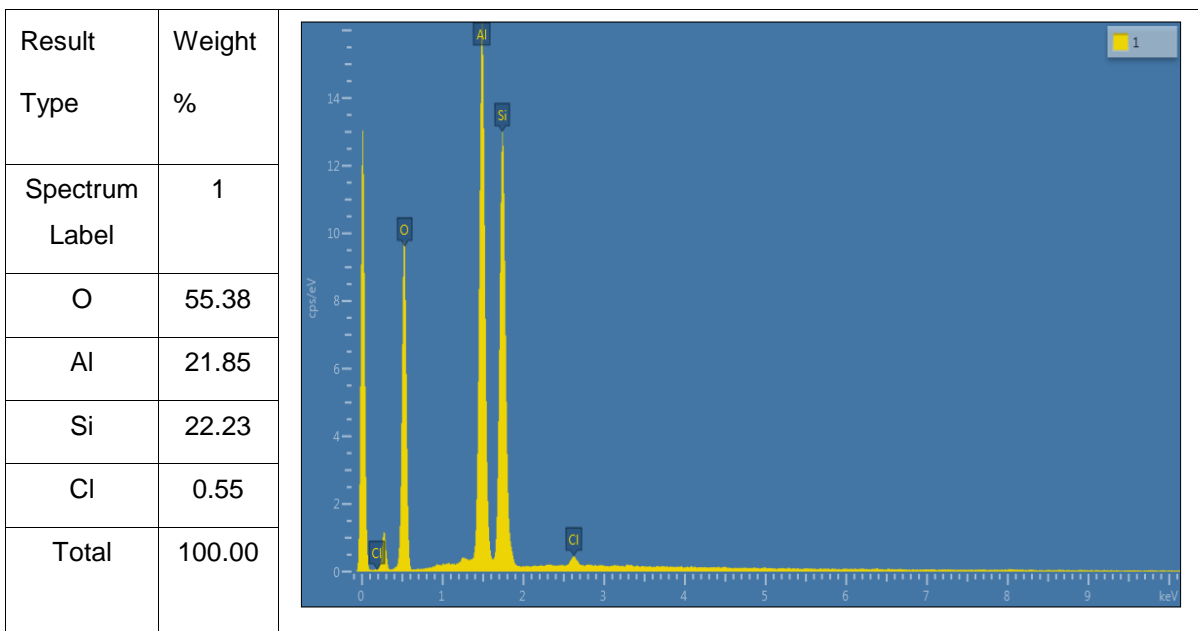
Result Type	Weight %	
Spectrum Label	1	2
O	61.56	61.42
Al	18.09	16.11
Si	19.88	20.47
P		0.83
Cl		0.16
K	0.37	0.73
Ca	0.10	0.29
Total	100.00	100.00
		
Spectrum Label	3	4
O	60.42	54.64
Al	17.44	20.41
Si	20.67	23.35
P		
Cl	0.21	
K	1.07	1.60
Ca	0.18	
Total	100.00	100.00
		

Anexo A6



Figura A.6. Imagem de grãos de quartzo (espectro 2) e aglomerados de caulinita (espectro 1) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2400x, SE).

Quadro A.6. Análise de EDS da amostra do experimento 2



Anexo A7

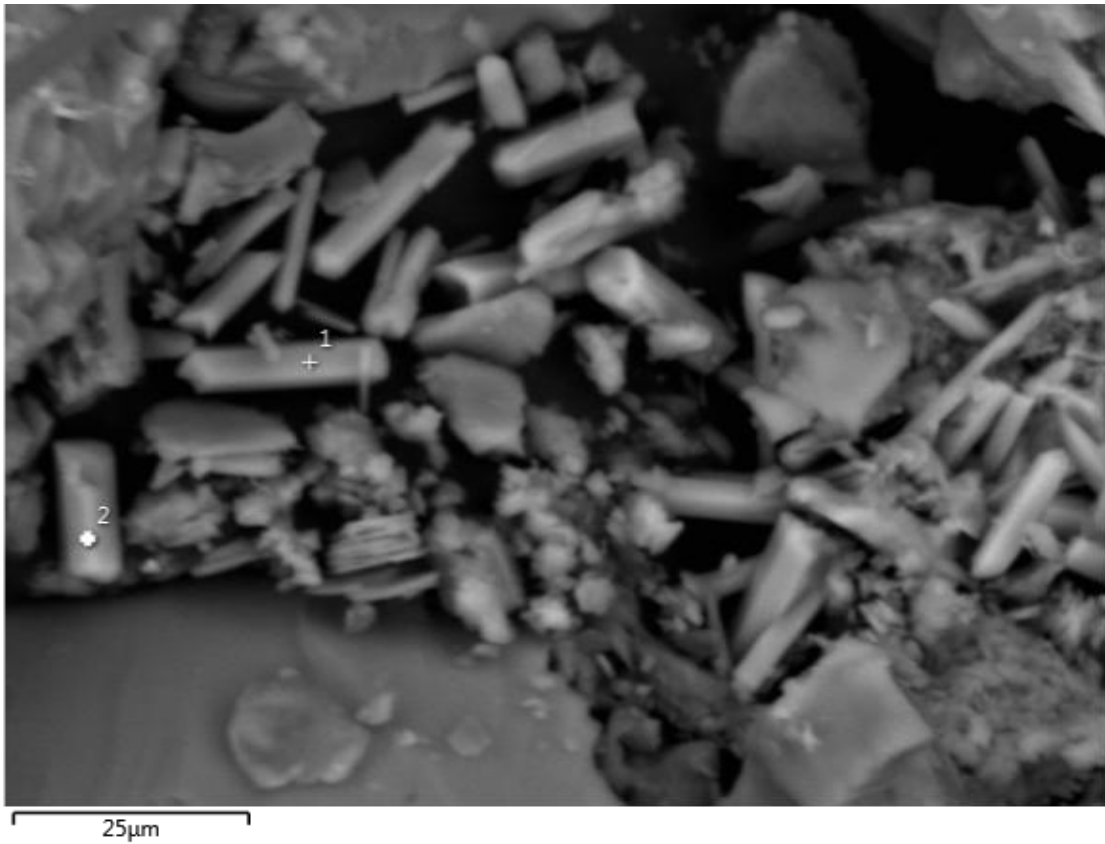
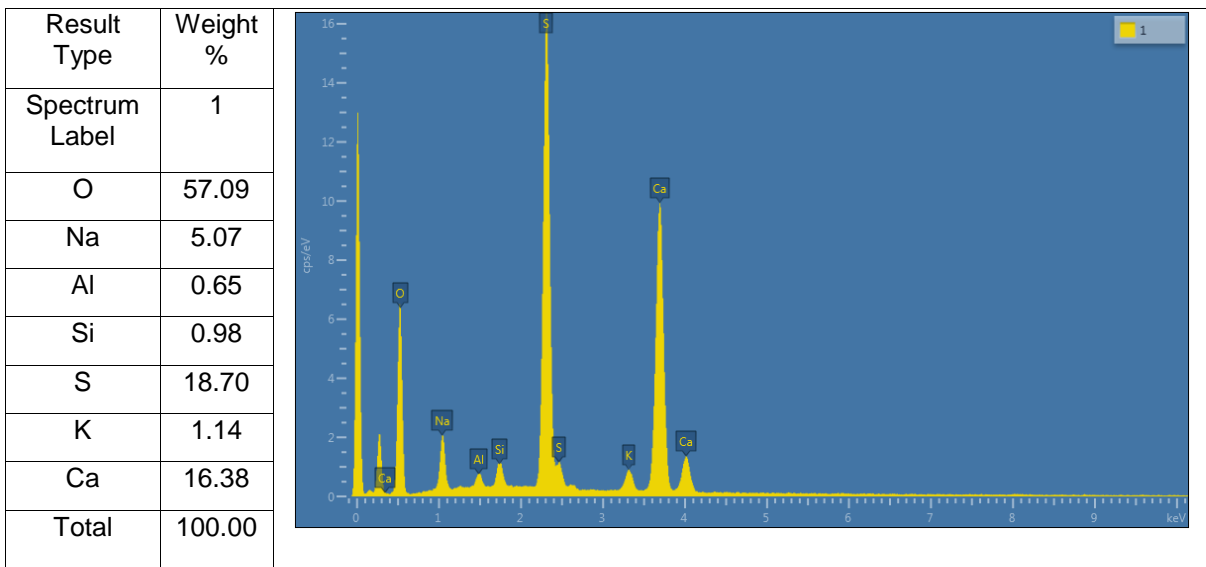
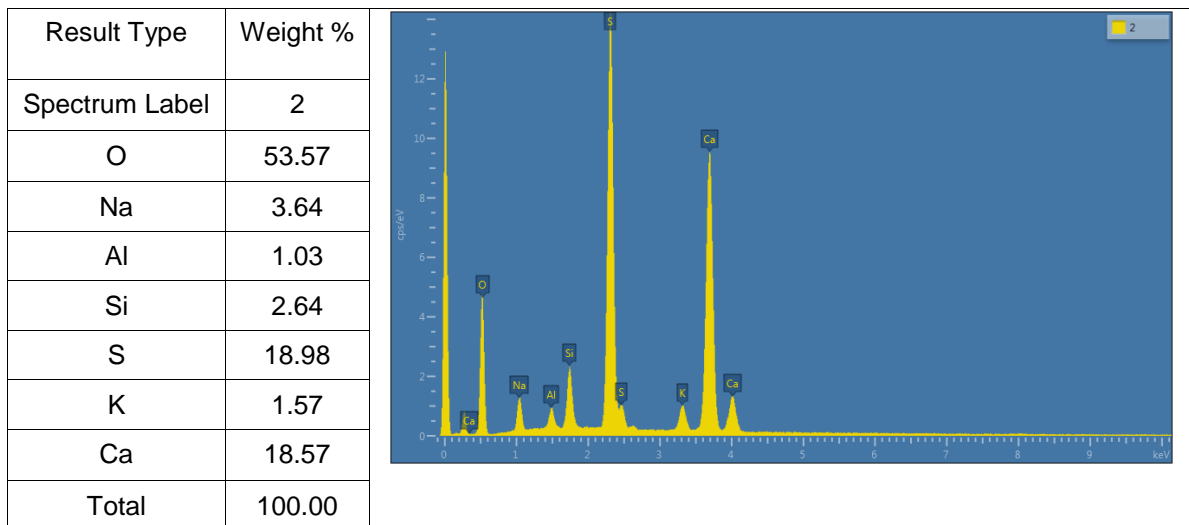


Figura A.7. Imagem de cristais de gipsita (sulfato de cálcio) (CaSO₄) da amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2000x, BSE)

Quadro A.7. Análise de EDS de cristais de gipsita com suas composições, d) Espectro 1, e) Espectro 2 na amostra do experimento 2.



d) Espectro 1



e) Espectro 2

Anexo A8

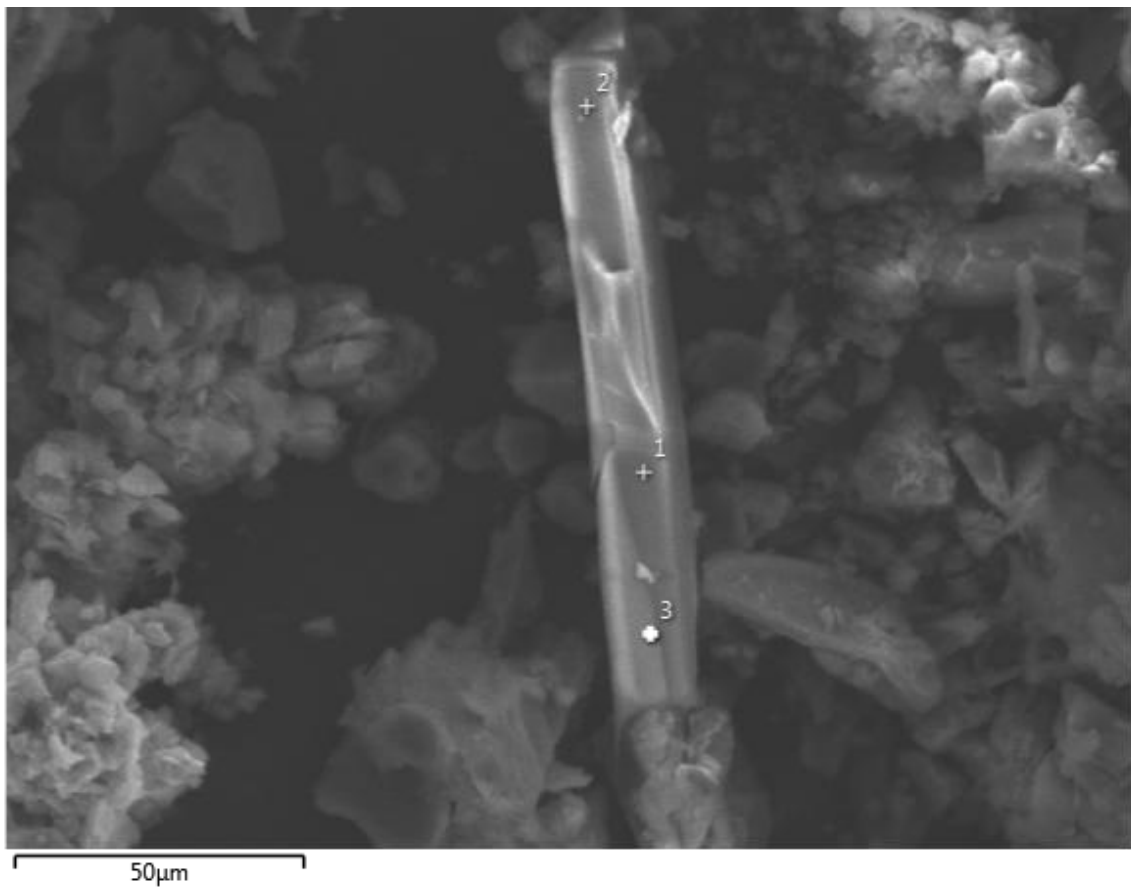
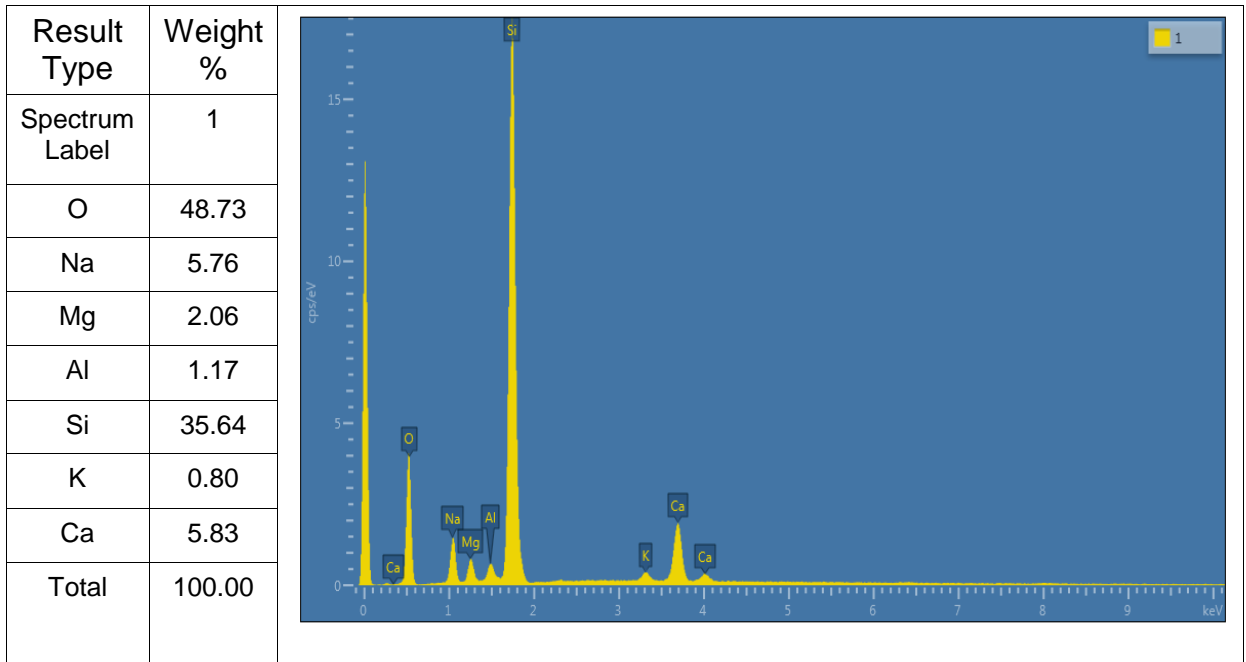
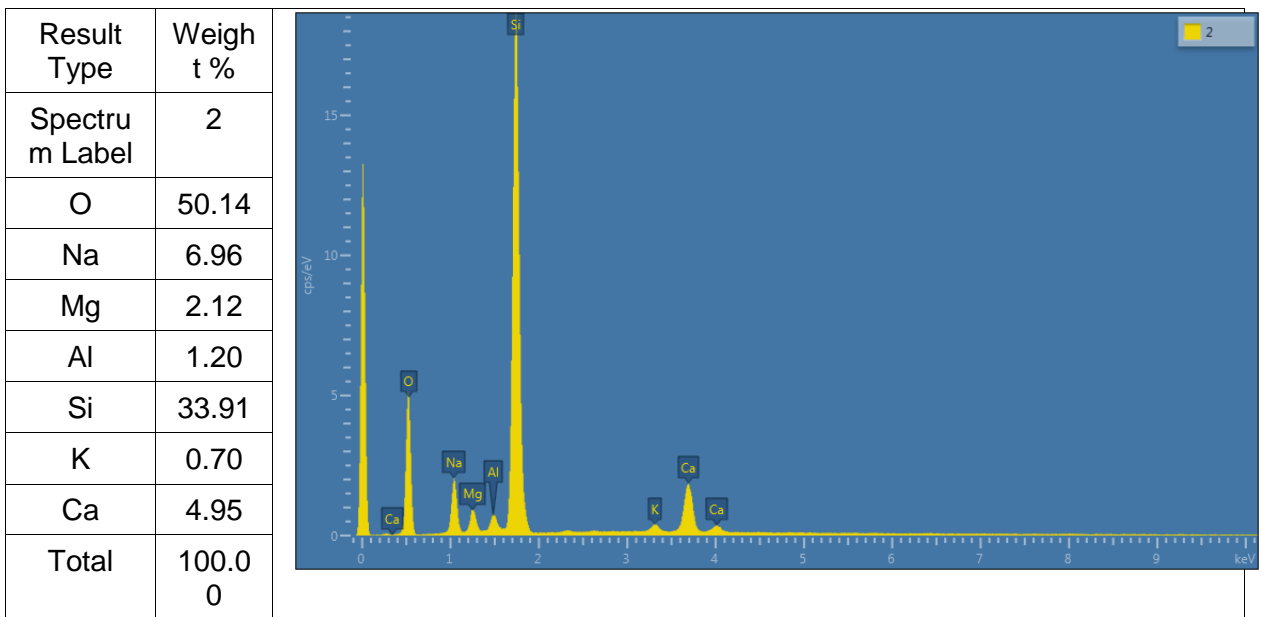


Figura A.8. Imagem de um artefato desconhecido na amostra do experimento 2 no MEV (MAG 2000x, BSE)

Quadro A.8. Análise de EDS mostrando a seguir: f) Espectro 1, g) Espectro 2 e h) Espectro 3 de um artefato não identificado com suas respectivas composições da amostra do experimento 2.

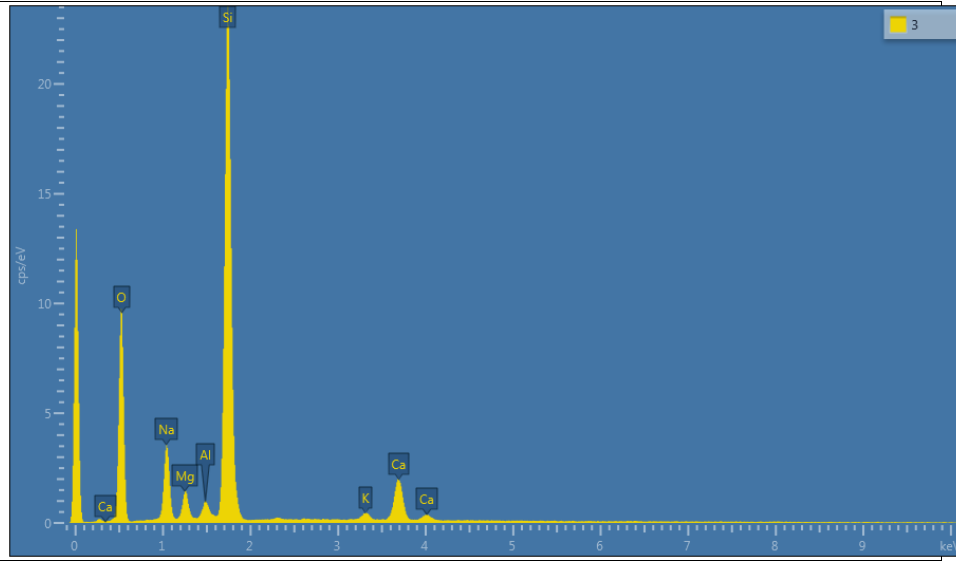


f) Espectro 1



g) Espectro 2

Result Type	Weight %
Spectrum Label	3
O	54.82
Na	8.40
Mg	2.34
Al	1.06
Si	29.32
K	0.55
Ca	3.51
Total	100.00



h) Espectro 3