



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO CO₂ - ROCHA -
FLUIDO NAS FORMAÇÕES FURNAS E PONTA GROSSA DA BACIA
DO PARANÁ**

LIA WEIGERT BRESSAN

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

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

Porto Alegre

Agosto, 2014



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO CO₂ - ROCHA -
FLUIDO NAS FORMAÇÕES FURNAS E PONTA GROSSA DA BACIA
DO PARANÁ**

LIA WEIGERT BRESSAN

QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias

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

Porto Alegre

Agosto, 2014

AGRADECIMENTOS

Ao professor João Marcelo Medina Ketzer pela orientação, incentivo e apoio durante toda a realização do trabalho.

Ao professor Rodrigo Iglesias pela co-orientação sempre muito atenciosa.

Aos professores da banca que aceitaram o convite e se colocaram a disposição para leitura do trabalho.

Aos profissionais do CEPAC que me auxiliaram na realização das análises, professora Caroline Thais Pozocco, professor Rogerio Lourega, Fernanda Roehe, Lennon Claas, Luiz Frederico Rodrigues, Gabriele Lauffer, Gesiane Sbrissa e em especial ao Anderson Maraschin que me auxiliou em toda a análise e interpretação dos dados da petrologia.

Aos amigos do CEPAC que de alguma forma ajudaram na realização do trabalho: Adolpho, Jeni, Marcelo, Marti, Natália, Tiago e Tati.

Aos amigos e incentivadores que estão sempre ao meu lado e não se cansam de me ajudar (por ordem alfabética para não dar problema): Clarissa, Claudia, Flávio, Mariana e Vanessa.

À minha família pelo apoio incondicional e decisivo.

Ao Gustavo pelo amor, carinho e paciência.

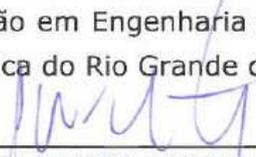


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

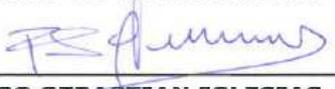
ESTUDO EXPERIMENTAL DA INTERAÇÃO CO₂ - ROCHA-FLUIDO NAS FORMAÇÕES FURNAS E PONTA GROSSA DA BACIA DO PARANÁ

CANDIDATA: LIA WEIGERT BRESSAN

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR 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.

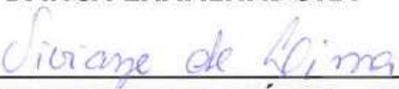


DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - ORIENTADOR



DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DRA. VIVIANE DE LIMA - DA ENGENHARIA QUÍMICA - UNIVERSIDADE FEEVALE



DR. ROBERTO HEEMANN - DO FFCH - 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

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivos Específicos	20
3. GEOLOGIA E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA	21
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
4.1. Técnicas experimentais para simulação das interações CO₂-rocha-fluido	28
4.1.1. Técnicas utilizadas para caracterização de amostras	28
4.1.2. Preparação de amostras de Rocha.....	29
4.1.3. Materiais dos Reatores.....	30
4.1.4. Tipos de experimentos	31
4.1.5. Condições Experimentais.....	35
4.2. Interações CO₂-rocha-fluido	36
4.3. Mecanismos de Aprisionamento	38
5. METODOLOGIA.....	41
5.1. Seleção da área de estudo e Coleta de amostras no campo.....	41
5.2. Definição das Condições Experimentais	45
5.3. Caracterização das amostras de rocha e solução	48
6. RESULTADOS	51
6.1. Caracterização Pré-experimentos.....	51
6.1.1 Amostra FF_10_01 – Formação Furnas	52
6.1.2. Amostra FF_10_05 – Formação Furnas	55
6.1.3. Amostra FF_10_08 – Formação Furnas	58
6.1.4. Amostra FP_10_27 - Formação Ponta Grossa.....	60
6.1.5. Amostra FF_10_28 – Formação Furnas	63
6.1.6. Amostra FF_10_30 – Formação Furnas	65
6.1.7 Solução Salina.....	67

6.2. Caracterização Pós-experimentos.....	69
6.2.1 Amostra FF_10_01 – Formação Furnas – Experimento nº06	70
6.2.2 Amostra FF_10_05 – Formação Furnas – Experimento nº04	72
6.2.3 Amostra FF_10_08 – Formação Furnas – Experimento nº05	73
6.2.4 Amostra FP_10_27 – Formação Ponta Grossa – Experimento nº03	74
6.2.5 Amostra FF_10_28 – Formação Furnas – Experimento nº02	76
6.2.6 Amostra FF_10_30 – Formação Furnas – Experimento nº07	77
6.2.7 Amostra FP_10_27 + FF_10_28 – Formação Ponta Grossa e Formação Furnas – Experimento nº01	79
7. DISCUSSÃO	83
8. CONCLUSÕES.....	90
9. BIBLIOGRAFIA.....	93

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Nível de CO₂ atmosférico desde 800 mil anos até os dias atuais. Modificado de Scripps Institution of Oceanography, EUA, 2013. 16
- Figura 1.2: Variações da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1950 demonstrando aumento no decorrer dos anos. (Em vermelho as emissões registradas em Mauna Loa – Hawái e, em preto, as emissões registradas no Polo Sul - Modificado de IPCC – Climate Change, 2013).17
- Figura 3.1: Carta cronoestratigráfica da Bacia do Paraná, com destaque (círculo) para as Formações Furnas e Ponta Grossa, alvo do presente estudo (extraído de Milani *et al.* 2007) 23
- Figura 3.2: Mapa de localização de afloramentos da Formação Ponta Grossa e a Formação Furnas no Estado do Paraná, locais dos quais foram coletadas amostras para a realização deste estudo. (Modificado de Bosseti *et al.*, 2009)..... 25
- Figura 3.3: Foto do afloramento representando o contato (linha pontilhada vermelha) da Formação Furnas e Ponta Grossa. 26
- Figura 3.4: Figura mostrando uma seção geológica da Bacia do Paraná, onde é possível observar no poço intitulado MA-1 (seta) a Formação Furnas e Formação Ponta Grossa, bem como a profundidade em que o reservatório se encontra. (Araújo *et al.*, 2000) 27
- Figura 4.1: Esboço esquemático de reator mostrando o experimento em batelada com uma entrada para CO₂. (Modificado de Fischer *et al.*, 2010)..... 32
- Figura 4.2: Autoclave simulando pequena quantidade de água e o vapor formado em contato com as amostras de rocha (Modificado de Lin *et al.*, 2008). 32
- Figura 4.3: Diagrama da reação de fluxo simples com reposição de CO₂ após cada amostragem (Modificado de Bateman *et al.*, 2005)..... 33
- Figura 4.4: Diagrama da reação de fluxo simples com reposição de CO₂ após cada amostragem (Modificado de Druckenmiller *et al.*, 2005). 34
- Figura 4.5: Esquema mostrando o sistema de fluxo de CO₂ e solução salina com tomógrafo acoplado (Modificado de Oh *et al.*, 2013)..... 34
- Figura 4.6: Esquema mostrando o sistema de fluxo de CO₂ e solução salina no qual realiza-se medidas de permeabilidade da rocha (Levine *et al.*, 2011). .. 35

- Figura 4.7: Esquema das reações que podem ocorrer quando o CO₂ entra em contato com a solução salina. A dissolução de CO₂ na água (1) é dependente da temperatura, pressão, e salinidade da solução salina; (2a) e (2b) representam a formação de ácido carbônico e a dissociação do ácido carbônico para formar bicarbonato(3). O íon bicarbonato pode então dissociar-se (4) para formar o íon carbonato. Os metais podem reagir com o íon carbonato e formar calcita (5a), magnesita (5b) e dolomita (5c). (Modificado de Druckenmiller et al., 2009).37
- Figura 4.8: Formas de aprisionamento e a dependência do tempo envolvido no processo. (a) tipos de aprisionamento e o tempo em anos para que o processo ocorra; a linha pontilhada indica o início da injeção de CO₂ e (b) segurança envolvida no processo e tempo de pós-injeção (Modificado de Bachu et al., 2007).....38
- Figura 5.1: Mapa de localização da área de afloramentos das Formações Furnas e Ponta Grossa com indicação dos pontos de coleta de amostras para este estudo, desenvolvido pelo CEPAC.....42
- Figura 5.2: Fotos mostrando (a) exemplo de afloramento da Formação Furnas e (b) detalhe dos arenitos coletados.....43
- Figura 5.3: Foto mostrando detalhe de afloramento da Formação Ponta Grossa do qual foram coletadas amostras para este estudo (ponto amostrado nº 14).43
- Figura 5.4: Esquema representativo dos reatores utilizado nos experimentos (Bressan, 2009).....48
- Figura 6.1: Diagrama composicional indicando a classificação dos arenitos analisados nesse estudo. A maioria das amostras estão no campo subarcósio (modif. de Folk, 1974).51
- Figura 6.2: Imagem mostrando a amostra FF_10_01 antes da experimentação.52
- Figura 6.3: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Aspecto geral do arenito arcósio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituído essencialmente de quartzo monocristalino (Qtzm) e policristalino (Qtzp), ortoclásio (Or), caulim vermicular (Cau) substituindo grão. Aumento de 5x.....53
- Figura 6.4: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe mostrando muscovita (Mt) expandida e substituída por caulim (setas). Aumento de 20x.53

- Figura 6.5: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe da caulnização de constituinte detrítico. Observar resquícius do constituinte original, provavelmente um feldspato potássico (seta). Aumento de 5x. 54
- Figura 6.6: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe mostrando a intensa argilização intragranular (Ai) e como cutículas (coatings) ao redor de grãos (setas). Aumento de 10x. 54
- Figura 6.7: Imagem no MEV com aumento de 2229X utilizando detector SE mostrando visão geral da amostra, mostrando caulim vermicular (seta vermelha). 55
- Figura 6.8: Imagem mostrando a amostra FP_10_05 antes da experimentação 55
- Figura 6.9: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-05. Aspecto geral do arenito subarcósio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituindo essencialmente por quartzo monocristalino (Qtz), ortoclásio (Or), cimentado por caulim vermicular intergranular e substituindo grãos detríticos (setas vermelhas). Aumento de 5x. 56
- Figura 6.10: Imagem no MEV com aumento de 510X utilizando detector SE mostrando intensa argilização intergranular (Ar)..... 57
- Figura 6.11: Imagem no MEV com aumento de 5000X utilizando detector SE mostrando a ocorrência de caulim vermicular..... 57
- Figura 6.12: Imagem mostrando a amostra FF_10_08 antes da experimentação. ... 58
- Figura 6.13: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-08. Aspecto geral do arenito arcósio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituindo essencialmente por quartzo monocristalino (Qtz), quartzo policristalino e ortoclásio (Or). Destaca-se a intensa argilização intergranular (setas vermelhas). Aumento de 5x..... 59
- Figura 6.14: Imagem de MEV da amostra FF_10_08 com aumento de 1225X utilizando detector SE mostrando esmectitas detríticas com padrão de palhetas (setas amarelas). 59
- Figura 6.15: Imagem mostrando a amostra FP_10_27 antes da experimentação. ... 60
- Figura 6.16: Fotomicrografia em luz polarizada representativa do argilito maciço composto predominantemente por argilominerais, quartzo e em menor proporção por muscovita. Aumento de 2,5x..... 60
- Figura 6.17: Fotomicrografia em luz natural destacando a ocorrência de matéria orgânica provavelmente convertida a betume. Aumento de 5x..... 61

- Figura 6.18: Imagem no MEV da amostra FP_10_27 com aumento de 522X utilizando detector SE visão geral da amostra com matriz argilosa61
- Figura 6.19: Imagem no MEV da amostra FP_10_27 com aumento de 1500X utilizando detector SE, zoom da Figura 6.18, visão geral da amostra com matriz argilosa, possivelmente illita e illita/esmectita (I/S).62
- Figura 6.20: Difractograma mostrando os picos dos principais constituintes minerais da amostra FP_10_27 antes do experimento. Observa-se grande quantidade de quartzo (em vermelho), muscovita (em azul) e caulinita (em verde).62
- Figura 6.21: Difractograma mostrando os picos da análise da fração argilosa da amostra (<2mm), observando-se os picos de caulinita (em vermelho) e de illita (em azul).63
- Figura 6.22: Imagem mostrando a amostra FF_10_28 antes da experimentação. ...63
- Figura 6.23: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-28. Aspecto geral do arenito subarcósio muito fino a fino, bem selecionado, parcialmente oxidado, composto essencialmente por quartzo monocristalino, ortoclásio microclínico e muscovita. Aumento de 2,5x.64
- Figura 6.24: Imagem no MEV da amostra FF_10_28 com aumento de 1200X utilizando detector SE, visão geral da amostra com caulim vermicular (setas vermelhas).65
- Figura 6.25: Imagem mostrando a amostra FF_10_30 antes da experimentação. ...65
- Figura 6.26: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-30. Aspecto geral do arenito subarcósio grosso a muito grosso, moderadamente selecionado, grãos predominantemente subarredondados, composto essencialmente por quartzo monocristalino (Qz). Aumento de 2,5x.66
- Figura 6.27: Imagem no MEV da amostra FF_10_30 com aumento de 1225X utilizando detector SE, visão geral da amostra onde se é possível observar grãos de quartzo (Qzt) e recobrimento de caulim (setas vermelhas).67
- Figura 6.28: Fotografia mostrando desagregação parcial da amostra quando em contato com a solução salina (seta vermelha).70
- Figura 6.29: Fotografia mostrando desagregação total da amostra FF_10_01 após experimento.70

- Figura 6.30: Imagem do MEV com detector SE e 2082x de aumento, mostrando visão geral da amostra com caulim vermicular no centro da imagem (seta vermelha). 71
- Figura 6.31: Imagem do MEV, zoom da imagem anterior com detector SE e 4164x de aumento, mostrando a forma de caulim vermicular..... 71
- Figura 6.32: Desagregação da amostra FF_10_05 quando em contato com a solução salina..... 72
- Figura 6.33: Imagem do MEV com detector SE e 4910x de aumento, mostrando a forma do caulim vermicular. 72
- Figura 6.34: Imagem do MEV com detector SE e 4052x de aumento, mostrando os pontos (círculos amarelos) onde foram realizadas análise com EDS para comprovação do tipo de carbonato formado, neste caso o de ferro..... 73
- Figura 6.35: Amostra após o experimento, sem apresentar desagregação. 74
- Figura 6.36: Imagem do MEV com detector SE e 1225x de aumento, mostrando visão geral da amostra. Observa-se a presença de argilominerais entre eles esmectita (seta amarela) e caulim vermicular indicada pela seta vermelha..... 74
- Figura 6.37: Desagregação da amostra FP_10_27 quando em contato com a solução salina, antes da experimentação. Em (a) visão lateral da amostra em processo de desagregação e (b) visão superior da amostra.75
- Figura 6.38: Imagem do MEV com detector SE e 4734x de aumento, mostrando visão geral da amostra. Presença de argilominerais..... 76
- Figura 6.39: Visão geral da amostra após o experimento (nº02) com amostra da Formação Furnas. 76
- Figura 6.40: Imagem do MEV com detector SE e 7422x de aumento mostrando em formação de pequenos cristais sobre argilominerais. 77
- Figura 6.41: Visão geral da amostra após o experimento (nº07) com amostra da Formação Furnas. 78
- Figura 6.42: Imagem do MEV com detector SE e 596x de aumento mostrando visão geral da amostra FP_10_30 e diversos cristais de carbonato de cálcio, evidenciados por círculos vermelhos. 78
- Figura 6.43: Imagem do MEV com detector SE e 5874x de aumento mostrando carbonato de cálcio no centro da imagem..... 79

- Figura 6.44: Fotos mostrando amostras da Formação Furnas e Ponta Grossa para representar o contato das duas formações em questão. (a) amostras antes do experimento e (b) amostra depois do experimento totalmente desagregada.80
- Figura 6.45: Imagem do MEV com detector SE e 2735x de aumento mostrando visão geral da amostra, com a presença de argilominerais (seta vermelha)...80
- Figura 6.46: Imagem do MEV com detector SE e 4734x de aumento, mostrando presença de caulim vermicular.....81
- Figura 6.47: Difratoograma resultante da análise no DRX. Observa-se que o quartzo é o mineral mais abundante e como constituintes menores aparecem a caulinita e a muscovita.82
- Figura 7.1: Relação entre o pH e as espécies formadas com a injeção de CO₂. Observa-se a formação de carbonatos é facilitada em ambientes mais básicos.88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Comparação entre os diferentes reservatórios geológicos e proporção das emissões de CO ₂ acumuladas até 2050 nos diferentes reservatórios geológicos (Modificada de Ketzer, 2006).	19
Tabela 5.1: Amostras coletadas nos diferentes pontos de amostragem.	44
Tabela 5.2: Amostras selecionadas para os experimentos, as condições experimentais e o tipo de reator utilizado.	46
Tabela 5.3: Composição química da água do mar sintética utilizada nos experimentos como fase aquosa.	47
Tabela 6.1: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_01, evidenciando a composição mineralógica detrítica essencialmente quartzo-feldspática.	52
Tabela 6.2: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_05, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.	56
Tabela 6.3: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_08, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.	58
Tabela 6.4: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_28, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.	64
Tabela 6.5: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_30, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.	66
Tabela 6.6: Cátions analisados em ICP-OES na solução salina sintética antes e após os experimentos.	68
Tabela 6.7: Valores de pH antes e após os experimentos, descritos em relação às amostras submetidas as reações.	69

RESUMO

BRESSAN, LIA WEIGERT. **Estudo experimental das interações CO₂ - rocha - fluido nas Formações Furnas e Ponta Grossa da Bacia do Paraná, Brasil.** Porto Alegre. 2014. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A dependência mundial no uso de combustíveis fósseis para geração de energia está causando um aumento na concentração de CO₂ na atmosfera e gerando mudanças no clima. Alternativas estão sendo desenvolvidas para estabilizar ou mesmo reduzir os níveis de CO₂ na atmosfera. Entre eles destaca-se o Armazenamento Geológico de Carbono, que consiste em armazenar permanentemente o CO₂ em reservatórios geológicos adequados e, assim, mitigar as emissões de CO₂. Neste sentido, o estudo das interações que ocorrem entre o CO₂ - rocha - fluido é essencial para a compreensão dos processos envolvidos durante a fase de armazenamento e para a segurança envolvida no processo. Este trabalho tem como objetivo estudar amostras de rocha selo (Formação Ponta Grossa) e rochas reservatório (Formação Furnas) da Bacia do Paraná simulando o processo de armazenamento geológico de carbono. A interação entre a água CO₂-rocha- fluido foi estudada através de experimentos em escala de laboratório, simulando as condições geológicas em reatores. Para a caracterização das rochas pré e pós experimentos foram realizadas análises em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difrátômetro de raios-X (DRX). Análise da solução salina antes e após os experimentos foram realizados por Espectroscopia de Emissão Ótica plasma indutivamente acoplado (ICP - OES) para identificar os íons presentes na solução. Os resultados destes estudos demonstraram que os reservatórios e selos testados possuem limitada interação com CO₂ resultando em baixo aprisionamento mineral evidenciado e alta integridade mineralógica.

Palavras-chave: Bacia do Paraná, armazenamento de carbono, interações, rocha, fluido.

ABSTRACT

BRESSAN, LIA WEIGERT. **Experimental Study of CO₂-rock-fluid interaction in Furnas and Ponta Grossa Formations of the Paraná Basin, southern Brazil.** Porto Alegre. 2014. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul.

The world's dependence on fossil fuels for power generation is causing an increase in the atmosphere CO₂ concentration and leading to global warming. Alternatives are being developed to stabilize or even to reduce the CO₂ levels in the atmosphere. Among them stands out the Carbon Geological Storage, which consists of storing permanently CO₂ in suitable geological reservoirs and thus mitigate climate change. In this sense, the study of CO₂ - rock - fluid interactions is essential for the understanding of the processes involved during the storage phase and safety of storage. This work aims to study caprocks and reservoir rocks from the Furnas and Ponta Grossa Formations of the Paraná Basin for carbon geological storage. The interaction between CO₂-rock-fluid was studied simulating the geological conditions in laboratory experiments with high pressure (150 bar) reactors. Rock characterization pre-and post-experiments analyzes in Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffractometer (XRD) were performed. Analysis of saline solution before and after the experiment was performed by Optical Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma (ICP - OES) to identify ions present in solution. The results of this work demonstrated that the tested reservoirs and caprocks have limited interactions with CO₂ resulting in limited mineral trapping mechanisms and high mineralogy integrity.

Key- Words: Paraná Basin, Carbon Storage, interactions, rock, fluid.

1. INTRODUÇÃO

As mudanças no clima podem ser percebidas diariamente através dos diversos desequilíbrios ambientais, e segundo IPCC (2013)

“o aquecimento do sistema climático é inequívoco, e desde a década de 1950, muitas das mudanças observadas são sem precedentes ao longo de décadas a milênios. A atmosfera e o oceano têm aquecido, a quantidade de neve e gelo tem diminuído, o nível do mar subiu, e as concentrações de gases de efeito estufa (CO_2 , CH_4 , N_2O , entre outros) aumentaram”.

O aumento dos níveis de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera e suas contribuições para a mudança climática global são, sem dúvida, uma das maiores preocupações da atualidade (Zekri *et al.*, 2009). A concentração de CO_2 atmosférico vem aumentando ao longo dos anos, e percebe-se que nos últimos 800 mil anos o valor da concentração de CO_2 na atmosfera não ultrapassou 300 ppm e hoje esse valor já chega a 400 ppm (Figura 1.1).

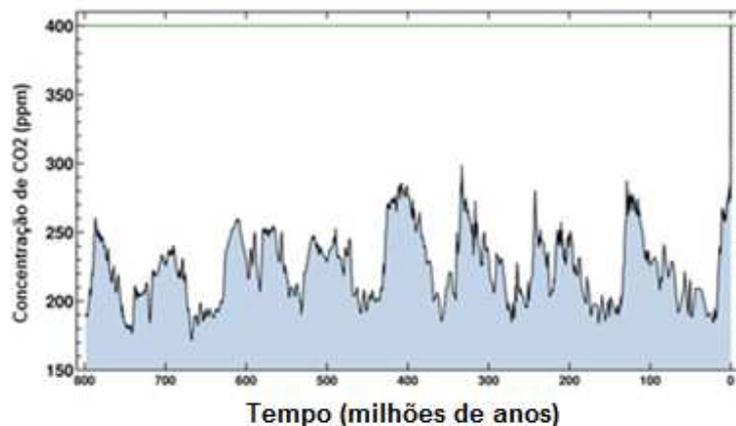


Figura 1.1: Nível de CO_2 atmosférico desde 800 mil anos até os dias atuais. Modificado de Scripps Institution of Oceanography, EUA, 2013.

A Figura 1.2 também mostra o aumento na concentração de CO₂ na atmosfera nos últimos 50 anos. Para Hartmann *et al.*, (2013) de 1980 a 2011, o aumento médio anual da concentração média de CO₂ (considerando 1º de Janeiro de um ano a 1º de Janeiro do ano seguinte) foi de 1,7 ppm.ano⁻¹, porém desde 2001, esse aumento chegou a 2,0 ppm.ano⁻¹.

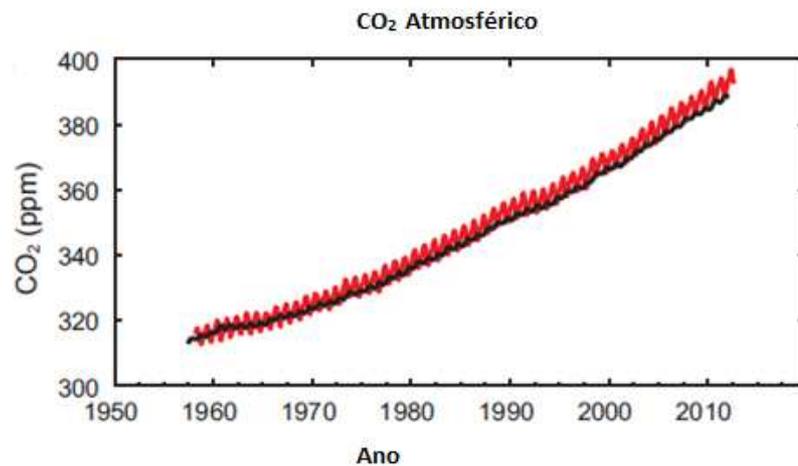


Figura 1.2: Variações da concentração de CO₂ na atmosfera desde 1950 demonstrando aumento no decorrer dos anos. (Em vermelho as emissões registradas em Mauna Loa – Hawaí e, em preto, as emissões registradas no Polo Sul - Modificado de IPCC – Climate Change, 2013).

O aumento dos níveis de CO₂ está associado especialmente ao aumento do uso de combustíveis fósseis na matriz energética mundial. Segundo Steeneveldt *et al.* (2006) a dependência mundial no uso de combustíveis fósseis para a satisfação de necessidades energéticas primárias está diretamente relacionado com o atual crescimento das concentrações de CO₂ na atmosfera, pois produz-se energia em demasia e com isso as concentrações de CO₂ na atmosfera continuam crescendo.

Algumas alternativas estão sendo desenvolvidas para que os níveis de CO₂ na atmosfera sejam estabilizados ou até mesmo reduzidos. Dentre elas destaca-se a captura e armazenamento geológico de carbono (CCS, do inglês, *Carbon Capture and Storage*), que, segundo Ketzner *et al.* (2011) é uma opção de mitigação tecnicamente viável e reconhecida, com potencial para ser aplicado em escala mundial e, portanto, ter um impacto mensurável sobre a redução das emissões crescentes de gases de

efeito estufa. O CCS tem como princípio a captura de CO₂ de fontes estacionárias, o transporte deste e o seu armazenamento permanente em reservatórios geológicos propícios.

A captura de CO₂ tem como finalidade produzir um fluxo concentrado de CO₂ que pode ser imediatamente transportado para um local onde possa ser armazenado (IPCC, 2005). O processo de captura de CO₂ pode ser realizado através de três sistemas básicos: (1) Pós-combustão; (2) Pré-combustão e (3) Oxi-combustão (IEA, 2008). Existem diversas tecnologias aplicáveis para cada sistema de captura (Gwinner *et al.*, 2006), porém a escolha pela tecnologia a ser aplicada dependerá da característica da fonte emissora e da viabilidade econômica para tal.

Após a captura, o CO₂ deve ser transportado, quando necessário, até o reservatório geológico de destino, e este transporte pode ser realizado por meio de navio, caminhões ou dutos. O transporte por dutos, por exemplo, ocorre no Projeto de Monitoramento e Armazenamento de CO₂ IEAGHG Weyburn-Midale, que utiliza uma malha de dutos de 330 km para transporte do gás da fonte emissora em Dakota do Norte (EUA) até o ponto de armazenamento no Canadá (Hitchon, 2012).

Há três tipos principais de reservatórios geológicos para o armazenamento de CO₂: campos de petróleo, aquíferos salinos, e camadas de carvão (Ketzer *et al.*, 2011). Cada reservatório possui características próprias e destas características dependerá a correta escolha dos reservatórios.

Os aquíferos salinos são os reservatórios geológicos que apresentam maior capacidade de armazenamento, conforme a Tabela 1.1. Campos de petróleo e as camadas de carvão possuem benefícios econômicos uma vez que o armazenamento de CO₂ pode resultar na Recuperação Avançada de Petróleo (do inglês, *Enhanced Oil Recovery* - EOR) e na Recuperação de Metano em Camadas de Carvão (do inglês, *Enhanced Coal Bed Methane* – ECBM), respectivamente. Com o uso destas técnicas é possível recuperar quantidades adicionais significativas de óleo e gás podendo tornar esta atividade atrativa economicamente.

Tabela 1.1: Comparação entre os diferentes reservatórios geológicos e proporção das emissões de CO₂ acumuladas até 2050 nos diferentes reservatórios geológicos (Modificada de Ketzer, 2006).

Opções de armazenamento	Capacidade Total	
	Gt de CO₂	Parte das emissões acumuladas (%)
<i>Campos de petróleo</i>	920	45
<i>Aquíferos Salinos</i>	400 – 10.000	20-500
<i>Camadas de Carvão</i>	40	2

Cabe ressaltar que, segundo IPCC (2005), as formações geológicas mais adequadas para armazenamento de CO₂ são aquelas que possuem formações rochosas porosas (rochas reservatório) saturadas com água de formação cobertas por rochas de baixa porosidade, atuando como selos (rochas selo). Diversos estudos experimentais que simulam as condições do reservatório geológico estão sendo desenvolvidos. Estes estudos tem como finalidade a compreensão dos mecanismos que ocorrem em subsuperfície, tais como as formas de aprisionamento do CO₂ e as interações que ocorrem entre CO₂-rocha-fluido.

Neste contexto, este trabalho utilizará amostras de rocha reservatório e rocha selo da Bacia do Paraná para a simulação do processo de armazenamento geológico de carbono. A Bacia do Paraná tem se destacado como a bacia brasileira com grande potencial para o armazenamento geológico de carbono, pois possui ampla extensão na região sul e sudeste, onde está localizada a maior quantidade de fontes emissoras e possui maior capacidade estimada entre as bacias brasileiras (Ketzer *et al.*, 2007). Também possui vários estudos geológicos de caracterização da bacia e diversas possibilidades de amostragem (Silva *et al.*, 2006), no sentido em que possui diversos pontos aflorantes e de fácil acesso.

Como a Bacia do Paraná possui um grande número de trabalhos dedicados ao estudo das interações de rochas de diversas formações geológicas, como, por exemplo, a Formação Rio Bonito, optou-se pela escolha de duas importantes formações e que nunca haviam sido estudadas para esta finalidade. Dessa maneira este trabalho irá estudar as interações mineralógicas nas Formações Furnas e a Ponta Grossa, além de contribuir para o desenvolvimento da pesquisa em CCS no Brasil.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o de estudar as potenciais modificações mineralógicas que podem ocorrer nas rochas reservatório e selo das Formações Furnas e Ponta Grossa da Bacia do Paraná, devido ao armazenamento geológico de CO₂. Estas interações foram simuladas por meio de experimentos com interação CO₂-rocha-fluido. Este estudo irá contribuir para o entendimento do processo de armazenamento de CO₂ na Bacia do Paraná e, mais especificamente, das interações CO₂-rocha-fluido que possam ocorrer durante projetos de CCS.

2.1. Objetivos Específicos

- Avaliar a integridade mineralógica de rochas reservatório da Formação Furnas da Bacia do Paraná através da interação entre CO₂-rocha-fluido.
- Avaliar a integridade mineralógica de rochas selo da Formação Ponta Grossa da Bacia do Paraná através da interação entre CO₂-rocha-fluido.
- Entender os efeitos da interação reservatório – selo quando submetidos juntos à interação com CO₂.
- Determinar se nos ensaios realizados observam-se os mecanismos de aprisionamento do CO₂, tais como: dissolução e mineralização.
- Utilizar a metodologia experimental em batelada para desenvolvimento de estudos sobre armazenamento geológico de carbono.

3. GEOLOGIA E LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A Bacia intracratônica do Paraná abrange porções territoriais do Brasil (pertencendo aos estados brasileiros: Mato Grosso, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul), Paraguai, Argentina e Uruguai, totalizando uma área aproximada de 1,5 milhão de Km² (Milani *et al.* 2007) (Figura 3.1). O preenchimento sedimentar-magmático iniciou-se no Ordoviciano Superior cerca de 460 Milhões de anos (Ma) finalizando no Cretáceo Superior (cerca de 65 Ma), sendo subdivido em seis supersequências estratigráficas limitadas por discordâncias, denominadas: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru (Milani, 2005).

As unidades sedimentares alvo de interesse para CCS, estudadas neste Tese, ocorrem na Supersequência Paraná, constituída pelas formações Furnas e Ponta Grossa. Estas duas unidades formam um importante sistema petrolífero da bacia (Arthur & Soares, 2002) e são alvo para armazenamento geológico de CO₂ (Ketzer *et al.*, 2007). A Formação Furnas compreende arenitos quartzosos médio a grossos, depositados em ambiente fluvial a transicional (plataforma marinha rasa). A composição predominante é quartzo monocristalino e policristalino, micas e feldspatos quase exclusivamente potássicos. Os feldspatos mostram comumente dissolução e substituição, em sua maioria, por *caulim* (De Ros *et al.*, 1998) deixando as rochas com uma coloração branca (Bergamaschi *et al.*, 2005).

A Formação Ponta Grossa, sobreposta à Formação Furnas, é constituída de folhelhos, folhelhos sílticos, siltitos e arenitos, com marcas onduladas e frequentemente bioturbados, sendo assim associada a sua deposição a condições marinhas rasas (Schneider *et al.*, 1974). Posteriormente ocorreu uma sequência regressiva de complexos deltaicos arenosos progradantes, culminando com um pacote de folhelhos (Assine, 1999; Milani *et al.* 2006; Carelli & Borghi, 2011). De acordo com Carelli & Borghi (2011) os folhelhos da Formação Ponta Grossa possuem mineralogia composta

por: quartzo, micas (muscovita predomina sobre biotita), argilas (ilita, interestratificado ilita-montmorilonita, clorita e caulinita), matéria orgânica e minerais opacos.

Em termos de bens minerais potenciais e exploráveis, a Bacia do Paraná destaca-se como portadora de recursos minerais, como o carvão, petróleo e também o sistema Aquífero Guarani, um dos aquíferos com maior volume de água do mundo (Machado, 2005).

Quanto à ocorrência de hidrocarbonetos, a bacia possui dois sistemas petrolíferos comprovados, porém, comercialmente são exploráveis apenas os folhelhos oleígenos (betuminosos) permianos da Formação Irati e o reservatório de gás Barra Bonita, correspondente à Formação Campo Mourão (Grupo Itararé) (Campos *et al.* 1998; Milani & Araújo, 2003; Milani *et al.* 2006).

O primeiro sistema petrolífero é denominado Sistema Petrolífero Irati–Rio Bonito/Pirambóia e o segundo sistema petrolífero, denominado Sistema Petrolífero Ponta Grossa-Itararé/Rio Bonito tem como rochas geradoras os folhelhos negros marinhos devonianos ($407.6 \pm 2.6 - 372.2 \pm 1.6$ Ma) da Formação Ponta Grossa, os reservatórios são os arenitos neopermianos da Formação Rio Bonito, os arenitos fluviais a transicionais devonianos da Formação Furnas e os arenitos marinhos neocarbonífero–eopermianos das formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba (Grupo Itararé) com indícios de gás e condensado, selados pelos folhelhos devonianos da Formação Ponta Grossa, pelos folhelhos intraformacionais do Grupo Itararé e, finalmente, por rochas vulcânicas (basaltos e *sills* de diabásio). As trapas são as estruturas do embasamento reativadas durante o Permiano Superior-Triássico Inferior e secundariamente pela formação de dobras anticlinais do arco de ponta grossa.

O Arco de Ponta Grossa é uma megaestrutura tectônica de soerguimento crustal com eixo orientado a N-W e mergulho para o interior da Bacia do Paraná, condicionando a partir de então a sedimentação na Bacia do Paraná.

Embora em termos de idade o início do soerguimento do Arco de Ponta Grossa seja motivo de controvérsias (Devoniano ou Permiano), há consenso que o clímax do soerguimento tenha ocorrido durante o intervalo Jurássico Inferior-Cretáceo Superior (cerca de 201 a 66 Ma) relacionando a estrutura com a formação de afloramentos da Formação Furnas e Ponta Grossa.

Segundo Bosseti *et al.*, (2009), a sucessão devoniana aflorante na região centro-leste do Estado do Paraná – Brasil é composta pelas formações Furnas e Ponta Grossa, como ilustrado na Figura 3.2.

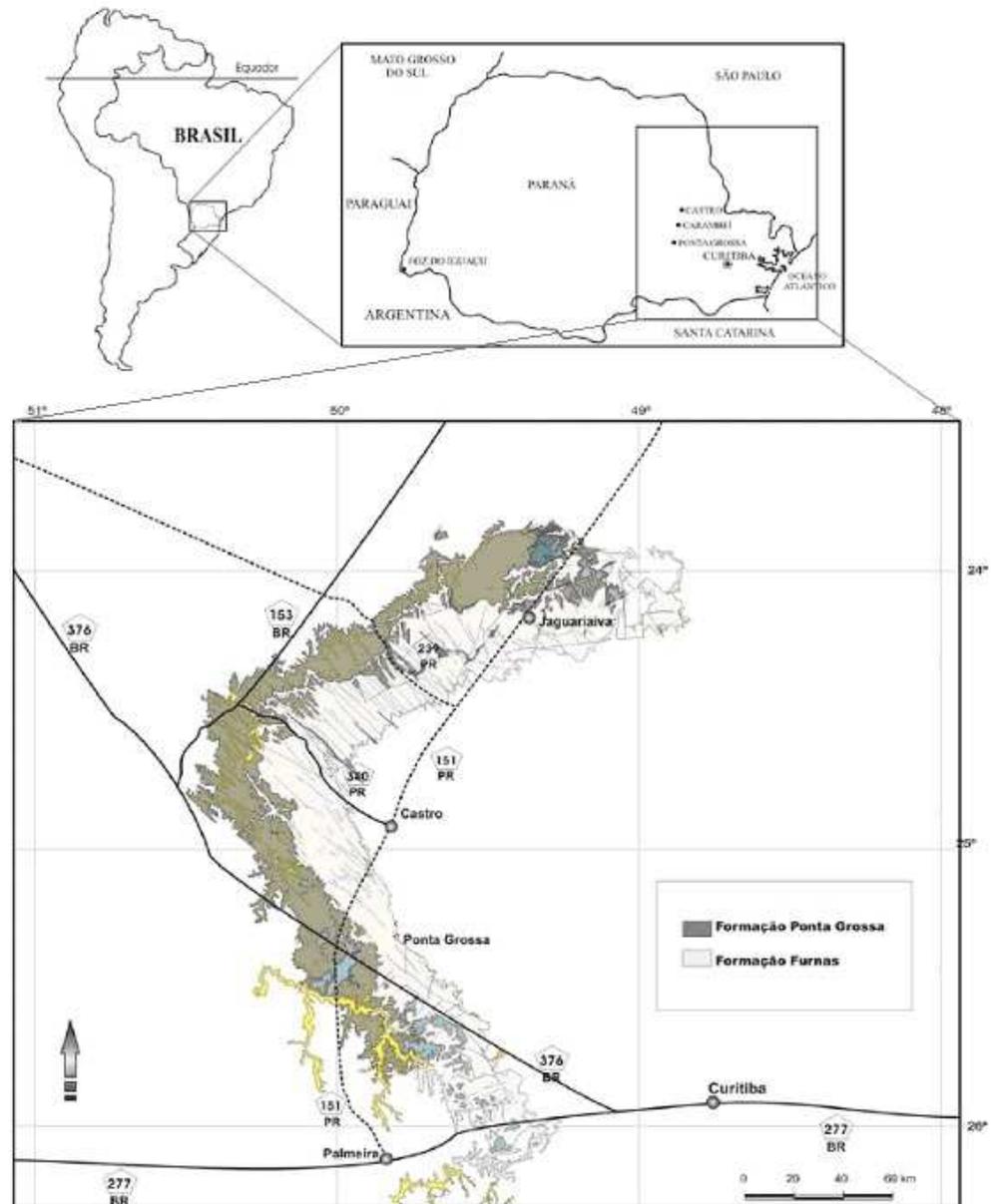


Figura 3.2: Mapa de localização de afloramentos da Formação Ponta Grossa e a Formação Furnas no Estado do Paraná, locais dos quais foram coletadas amostras para a realização deste estudo.

(Modificado de Bosseti *et al.*, 2009).

As Formações Furnas e Ponta Grossa foram observadas em um afloramento próximo à entrada da cidade de Tibagi, Paraná, Brasil (24°31,656" S e 050°23,958" W), na qual se observa o contato entre as Formações Furnas e Ponta Grossa, conforme figura 3.3.

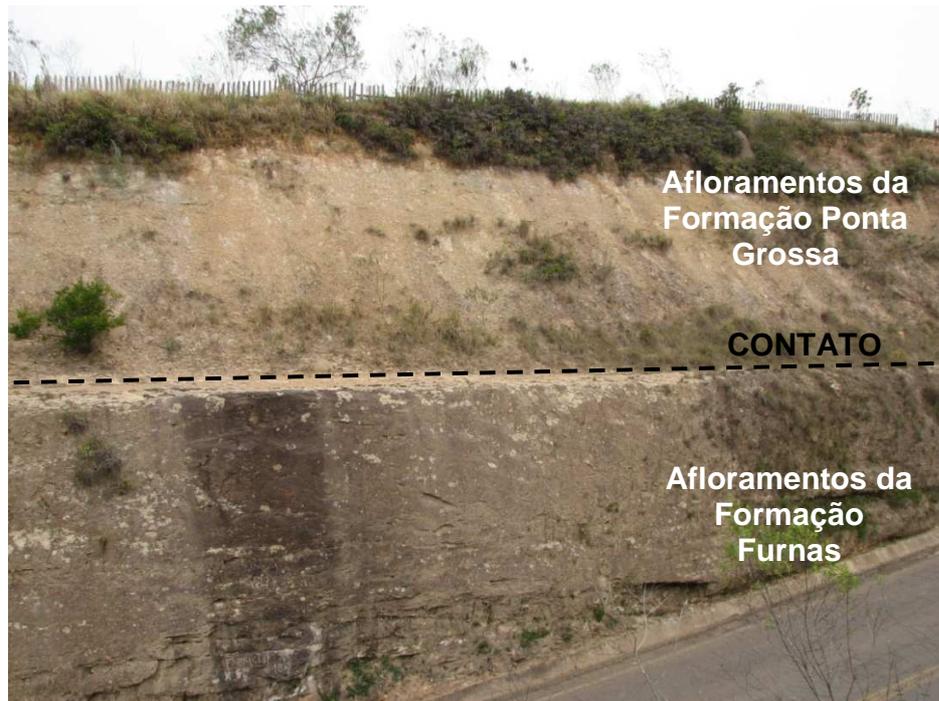


Figura 3.3: Foto do afloramento representando o contato (linha pontilhada vermelha) da Formação Furnas e Ponta Grossa.

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas de afloramentos da Bacia do Paraná, como será explicitado no item 5, porém, cabe ressaltar que optou-se pela coleta em afloramentos pela disponibilidade encontrada e também pela facilidade de geração e uso dos dados, uma vez que estas amostras não possuem vínculo com outras instituições. As amostras, portanto, representam um análogo às amostras que possivelmente seriam encontradas nos selo e reservatórios das Formações Furnas e Ponta Grossa em profundidade.

Na Figura 3.4 é possível observar uma seção geológica da Bacia do Paraná na qual observam-se poços em que as unidades estudadas aparecem no interior da bacia.

O poço intitulado MA-1 representa a Formação Furnas e Formação Ponta Grossa, estudadas neste trabalho a profundidades entre 1500 – 3000m, dentro da janela de profundidades esperada para o armazenamento geológico de CO₂.

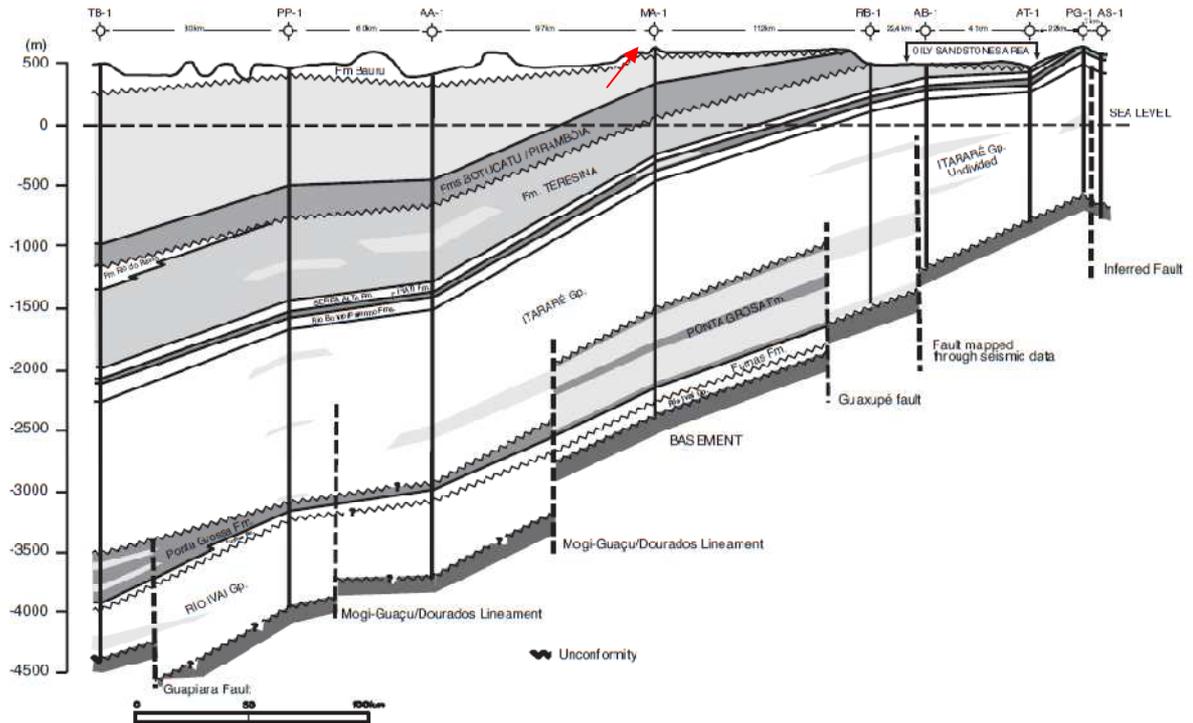


Figura 3.4: Figura mostrando uma seção geológica da Bacia do Paraná, onde é possível observar no poço intitulado MA-1 (seta) a Formação Furnas e Formação Ponta Grossa, bem como a profundidade em que o reservatório se encontra. (Araújo et al., 2000)

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos estudos experimentais que simulam condições de reservatórios geológicos estão sendo desenvolvidos para um melhor entendimento das interações geoquímicas entre rocha, água/água de formação e CO₂. Estes estudos são fundamentais para que os parâmetros experimentais sejam estabelecidos, como, por exemplo: duração dos experimentos, caracterização geológica das amostras a serem estudadas, caracterização da solução salina presente, pH da solução, entre outros. O objetivo principal destes estudos é entender e comprovar a possibilidade do armazenamento geológico de carbono através do aprisionamento mineral nas amostras alvo dos estudos. Para tanto é principalmente necessário compreender o contexto geológico da área de estudo para que as simulações possam estar o mais próximas possíveis das condições reais do reservatório. 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, água e rocha são específicas para cada reservatório e dificilmente podem ser generalizadas.

4.1. Técnicas experimentais para simulação das interações CO₂-rocha-fluido

4.1.1. Técnicas utilizadas para caracterização de amostras

As amostras utilizadas em experimentos podem ser provenientes do reservatório a ser estudado, coletadas no local (Busch *et al.*, 2008), mas também podem ser produzidas em laboratório (Rosenbauer *et al.*, 2005). O mesmo vale para a solução salina, mas tanto as amostras de rocha (ou a produção sintética das mesmas) bem como a solução salina devem ser caracterizadas antes e após os experimentos.

A caracterização das rochas é realizada através de microscopia óptica (Chopping & Kazsuba, 2012), identificando a composição mineralógica das amostras bem como a porosidade aproximada das amostras antes dos experimentos. Em alguns casos é possível realizar esta análise após os experimentos, porém poderá ser limitada pela quantidade da amostra reagida disponível e da forma em que ela se encontra. Análises utilizando a difratometria de raios-X (DRX) corroboram para a identificação de minerais de granulometria fina, com difícil identificação por microscopia ótica. Estas análises podem ser feitas antes e após os experimentos para visualizar novas fases formadas durante a reação. Outra técnica de caracterização que deve ser realizada pré- e pós-reação é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises executadas no MEV possibilitam a identificação da textura e hábito cristalino dos minerais presentes nas rochas e, quando associado a espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), consegue identificar qualitativamente a composição destes minerais (Rouchon *et al.*, 2009).

Para a caracterização da solução salina, a análise dos cátions da solução salina é comumente feita por espectroscopia de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP- OES). Esta técnica é bastante utilizada, pois permite quantificar diversos cátions a partir de uma única análise de uma amostra. Esta técnica multielementar ainda possui a vantagem de identificar pequenas concentrações de metais, na ordem de $\mu\text{g/L}$ (Chand & Prasad, 2013). Estas análises devem ser realizadas antes e após os experimentos, pois possíveis dissoluções da rocha podem alterar a composição inicial da solução. Ânions em solução podem ser analisados por Cromatografia iônica (CI), técnica muito difundida, pois apresenta boa confiabilidade e reprodutibilidade das amostras (Klein, 2010).

4.1.2. Preparação de amostras de Rocha

A forma como as amostras são preparadas é um fator importante para que resultados significativos sejam obtidos. Alguns estudos preferem triturar as amostras de rocha (Lima *et al.*, 2010; Mito *et al.*, 2008) ou usar fragmentos de testemunhos (Lu *et al.*, 2012) para aumentar a superfície de contato do CO_2 com os minerais da rocha. Os

minerais mais reativos quando moídos conseguem ser facilmente atacados pelo CO₂, o que faz com que reações sejam mais efetivas, porém não reproduz exatamente as condições de um reservatório. Outros estudos utilizam pequenos pedaços de amostras de rocha (Bressan, 2009; Fischer et al., 2010; Ketzer et al., 2009;) nos experimentos de laboratório. Assim, pretende-se manter as condições de reatividade da rocha frente o CO₂, ou seja, a forma com que o CO₂ reage com a rocha é a mais próxima daquela que ocorre no reservatório, quando comparadas as amostras trituradas, mesmo que em proporções menores. Muitos estudos, no entanto, preferem utilizar as amostras de rocha como pedaços de testemunhos (Busch et al., 2011; Liu et al., 2012; Zekri et al., 2009). Estes estudos testam condições em que as rochas ficam submetidas a um fluxo contínuo de CO₂ e fluido. Estas simulações são muito próximas às condições reais, pois, além de normalmente utilizarem amostras de testemunhos do próprio local a ser estudado, conseguem simular um ambiente com pressão, temperatura e fluxo de CO₂ associado diretamente as condições no reservatório (Alemu et al., 2011). Análises na porosidade da amostra durante processo de injeção de CO₂ são muito importantes para auxiliar na determinação da reatividade da amostra e compreensão dos processos associados ao armazenamento geológico.

Outro fator que deve ser levado em consideração é a proporção entre reagentes em um experimento. Alguns estudos utilizam uma pequena quantidade de amostra, como, por exemplo, 4,0 g de rochas para 400 mL de solução (Mito *et al.*, 2008) ou ainda 4,0 g de rochas para apenas 16 mL de solução (Hashida *et al.*, 2003). A escolha da quantidade de amostra necessária para cada experimento depende de alguns fatores como: (1) tipo de autoclave utilizada; (2) quantidade de amostra disponível e (3) proporção que se deseja estudar de CO₂-rocha-fluido. Esta escolha deve atender estes três fatores e deve ser realizada no início dos experimentos para que não ocorra nenhum imprevisto no decorrer dos mesmos.

4.1.3. Materiais dos Reatores

Para a realização destes estudos, deve-se salientar a importância dos materiais com que os reatores são construídos. Os reatores devem ser feitos com

materiais que suportem as condições às quais serão submetidos sem a degradação do material. O material comumente usado para construção de reatores é o aço inoxidável AISI 304 (Bressan, 2009; Ketzer *et al.*, 2009; Lu *et al.*, 2012) por ser um aço com maior teor de carbono e assim mais resistente à corrosão. Todavia, essa resistência não é permanente e necessita de um recobrimento ou um material inerte entre a solução e o aço, como por exemplo, um recipiente de teflon utilizado para conter as amostras (Bressan, 2009; Ketzer *et al.*, 2009). Entretanto, já estão sendo testados atualmente outros materiais que apresentam maior resistência sob condições extremas de salinidade, como, por exemplo, o Hastelloy (Liu *et al.*, 2012; Mito *et al.*, 2008), uma liga de níquel, cromo, molibdênio entre outros e até mesmo o titânio puro (Chopping & Kazsuba, 2012). Estas opções certamente apresentam maior custo quando comparadas ao aço inoxidável, porém inúmeras vantagens, e a principal delas, a integridade do reator e não contaminação do experimento por excesso de ferro e de outros derivados, por exemplo, que são produto da corrosão do aço.

Os reatores possuem diversos sistemas de controle, basicamente: (1) sistema de aquecimento; (2) sistema de controle de temperatura; (3) sistema de injeção; (4) sistema controlador de pressão; e (4) sistema de segurança. Esses sistemas variam de um modelo para outro e serão descritos com maior detalhe no item seguinte.

4.1.4. Tipos de experimentos

Os experimentos podem ser realizados de duas formas: em batelada (com sistemas fechados) e em fluxo contínuo (sistemas simples e com fluxo forçado). Nas reações em batelada com sistema fechado (Fischer *et al.*, 2010; Hashida *et al.*, 2003; Ketzer *et al.*, 2009; Lima, 2010; Lin *et al.*, 2008) colocam-se todos os componentes dentro do vaso de alta pressão numa só etapa, ou seja, a solução salina e a amostra de rocha; após a vedação do mesmo, injeta-se o CO₂ até a pressão desejada. A disposição dos reagentes dentro do reator pode variar conforme os objetivos do estudo, as amostras de rocha podem ficar totalmente submersas em água, (Figura 4.1) ou saturar a amostra com água antes da realização do experimento para que os poros das rochas fiquem impregnados (Zekri *et al.*, 2009).

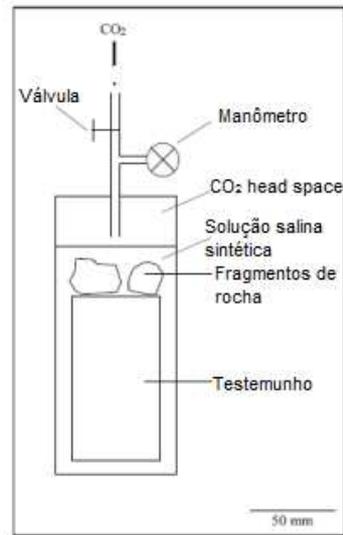


Figura 4.1: Esboço esquemático de reator mostrando o experimento em batelada com uma entrada para CO_2 . (Modificado de Fischer et al., 2010)

Ainda há metodologias que deixam as amostras acima do nível de água nos reatores para que, sob aquecimento, o vapor d'água junto com o CO_2 entrem em contato com as amostras, conforme Figura 4.2.

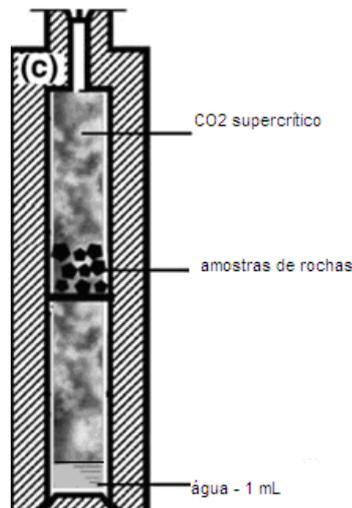


Figura 4.2: Autoclave simulando pequena quantidade de água e o vapor formado em contato com as amostras de rocha (Modificado de Lin et al., 2008).

As reações em fluxo contínuo simples permitem que ocorra reposição e retirada de fluido durante a reação (Devidal et al., 1997; Druckenmiller *et al.*, 2005; Mito et al.

2008). A diferença entre este sistema e o anterior é a possibilidade de amostrar quantidades de gás e/ou solução salina durante o experimento. Após a amostragem o equilíbrio entre as fases é mantido adicionando solução e/ou gás ao sistema (Bateman *et al.*, 2005). Há várias maneiras de montar o experimento: alguns estudos colocam as amostras no reator e separadamente prepara-se o fluido reativo contendo a solução e o CO₂ em equilíbrio, conforme a Figura 4.3.

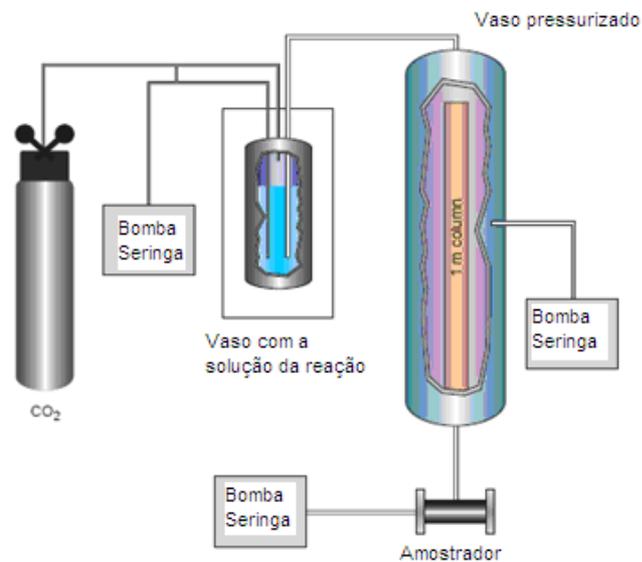


Figura 4.3: Diagrama da reação de fluxo simples com reposição de CO₂ após cada amostragem (Modificado de Bateman *et al.*, 2005).

Outro estudo, no entanto, coloca toda a solução salina diretamente no reator e após as amostragens adiciona-se o gás para reestabelecer o equilíbrio das fases, conforme observado na Figura 4.4.

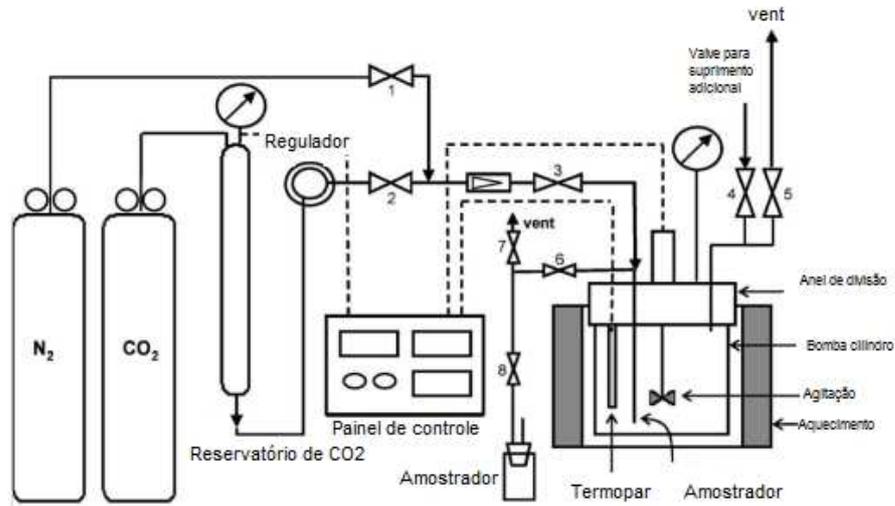


Figura 4.4: Diagrama da reação de fluxo simples com reposição de CO₂ após cada amostragem (Modificado de Druckenmiller *et al.*, 2005).

Os experimentos com sistemas de fluxo forçado estão sendo cada vez mais usados, os quais incluem os sistemas que utilizam amostras de rocha de testemunhos de perfurações de sondagem (plugues de rocha) (Alemu *et al.*, 2011; Busch *et al.*, 2011; Garcia-Rios *et al.*, 2013; Levine *et al.*, 2011; Oh *et al.*, 2013; Zekri *et al.*, 2009). Estes sistemas complexos podem simular situações bem realistas do comportamento do CO₂ em reservatórios, e quando acoplados a um tomógrafo de alta resolução, permitem a medida da porosidade e a identificação de alterações no espaço poroso da rocha durante o experimento (Figura 4.5).

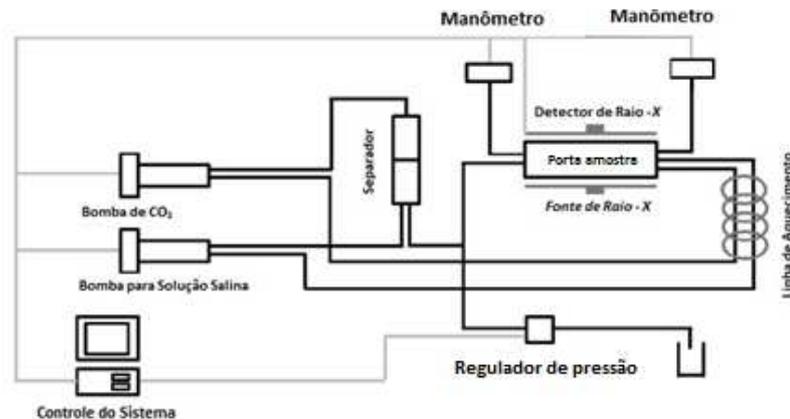


Figura 4.5: Esquema mostrando o sistema de fluxo de CO₂ e solução salina com tomógrafo acoplado (Modificado de Oh *et al.*, 2013).

Outros sistemas medem a permeabilidade das rochas presentes no porta amostra de testemunho através da diferença de pressão da fase aquosa injetada. Realizando medidas desta pressão antes e após a passagem pelo testemunho, é possível entender os processos migratórios dos fluidos pela rocha, conforme experimento realizado por Levine *et al.*, 2011 (Figura 4.6).

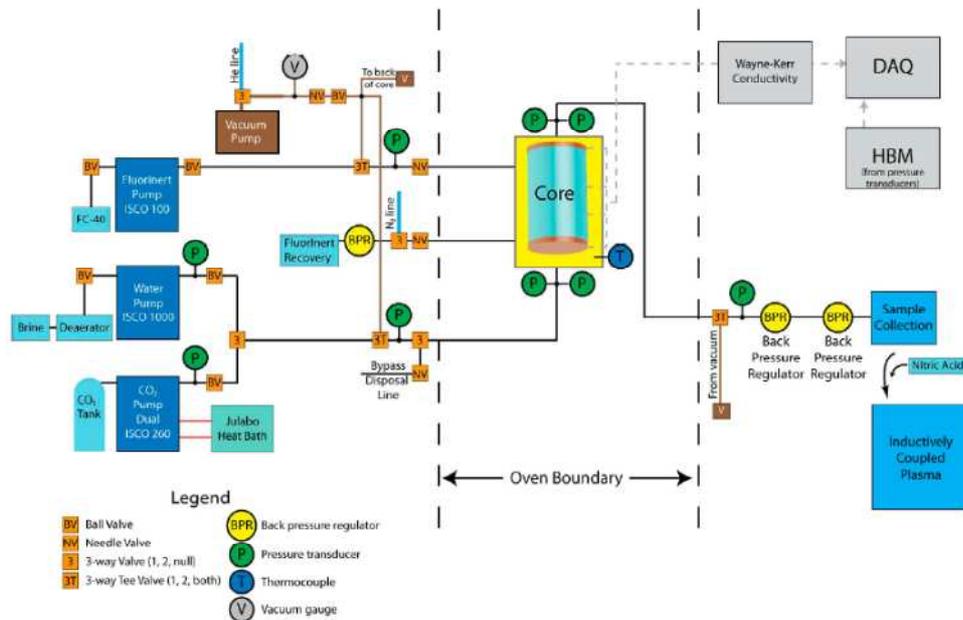


Figura 4.6: Esquema mostrando o sistema de fluxo de CO₂ e solução salina no qual realiza-se medidas de permeabilidade da rocha (Levine *et al.*, 2011).

4.1.5. Condições Experimentais

As condições de temperatura e pressão são muito importantes para que as simulações experimentais estejam de acordo com as características do reservatório a ser estudado e com os objetivos do experimento. Os experimentos podem simular condições reais de temperatura e pressão do reservatório (Lu *et al.*, 2012), para identificar as possíveis reações em subsolo, ou também podem ocorrer sob condições mais extremas (Liu *et al.*, 2012), ou seja, valores mais elevados de temperatura e pressão do que os encontrados no reservatório geológico, para acelerar a reatividade das interações em subsuperfície. Normalmente, quando utiliza-se condições mais extremas, o CO₂ está em estado supercrítico (aproximadamente 31 °C e 73,8 bar) neste

estado, o gás se comporta como um fluido de alta densidade e ocupa os poros das rochas de forma bastante eficiente, como se fosse um gás (Suekane *et al.*, 2008).

O tempo de reação é outro fator importante, pois algumas reações geoquímicas são muito lentas podendo levar milhares ou até milhões de anos. A simulação do tempo nos experimentos é um dos fatores mais críticos, pois a velocidade em que as reações ocorrem dependem de diversos fatores e conforme os objetivos dos estudos. Experimentos realizados sob alta temperatura e com as amostras de rocha moídas ou trituradas podem aumentar a reatividade e com isto diminuir o tempo de reação. Alguns estudos apresentam tempos de reação curtos, de 2 até 6 horas (Alemu *et al.*, 2011; Druckenmiller *et al.*, 2005; Levine *et al.*, 2012). Outros, no entanto, apresentam tempos de reação bastante longos, de 1000 até 10800 horas (Bateman *et al.*, 2005; Chopping & Kazsuba, 2012; Faye Liu *et al.*, 2012; Fischer *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2012;). Alguns ainda utilizam tempos de reação entre 70 e 200 horas (Yu *et al.*, 2012; Zekri *et al.*, 2009).

Quando são realizadas reações em batelada, a depressurização do reator deve ser um fator considerado. A depressurização pode ser rápida ou lenta. Quando feita rapidamente, a liberação do CO₂ pode durar de 2 a 10 minutos (Lima, 2010). Esta pode ser feita abrindo-se a válvula de escape liberando o CO₂ até que o manômetro marque a pressão zero. A depressurização lenta pode durar até 24 horas e pode ser feita abrindo a válvula de escape lentamente, fazendo o CO₂ borbulhar em soluções básicas, como hidróxido de sódio ou bário (Hasida *et al.*, 2005.), pois quando se libera o CO₂ que está no reator, ele entra em contato com a solução básica e precipita na forma de carbonatos, fazendo-se necessários somente quando o objetivo for o de quantificar esta quantidade de CO₂ liberado. Outra questão importante em relação à depressurização são as perdas de água por arraste quando o CO₂ é liberado, isto acaba concentrando a solução restante no reator e alterando as análises pós-experimentos (Bressan, 2009).

4.2. Interações CO₂-rocha-fluido

As interações que ocorrem no sistema rocha-fluido quando ocorre injeção de CO₂ são determinantes para o armazenamento geológico de carbono. Segundo

Druckenmiller *et al.*, (2009), quando o CO_2 reage com os cátions da fase aquosa, ele tende a seguir as reações visualizadas a seguir:

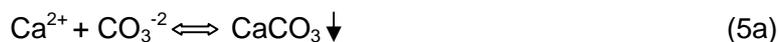


Figura 4.7: Esquema das reações que podem ocorrer quando o CO_2 entra em contato com a solução salina. A dissolução de CO_2 na água (1) é dependente da temperatura, pressão, e salinidade da solução salina; (2a) e (2b) representam a formação de ácido carbônico e a dissociação do ácido carbônico para formar bicarbonato(3). O íon bicarbonato pode então dissociar-se (4) para formar o íon carbonato. Os metais podem reagir com o íon carbonato e formar calcita (5a), magnesita (5b) e dolomita (5c).

(Modificado de Druckenmiller *et al.*, 2009).

Estas reações são muito importantes para a formação dos minerais carbonáticos. Para Karaka *et al.* (2014) o CO_2 injetado pode dissolver-se rapidamente na água de formação, mas para que os minerais sejam dissolvidos das rochas e precipitados novamente, dependem da disponibilidade reativa de cálcio, magnésio e de minerais portadores de ferro, sendo estes mecanismos bem mais lentos. A dissolução do CO_2 no meio aquoso gera ácido carbônico (H_2CO_3) e a dissolução do mesmo gera íons bicarbonato (HCO_3^-). O íon bicarbonato pode então dissociar-se em íon carbonato (CO_3^{2-}) e se houver metais disponíveis (provenientes da rocha ou da solução salina) esses íons podem formar carbonatos mais estáveis como a calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Conforme Druckenmiller *et al.*, (2009) em sistemas fechados, o dióxido de carbono (CO_2) dissolvido e o ácido carbônico são predominantes em baixos pH (meios ácidos, $\text{pH} \leq 4$), já os bicarbonatos são predominantes em pH neutros (≈ 6) e os

carbonatos são predominantes em elevados pH (meios básicos, $\text{pH} \approx 9$). Por conseguinte, um pH básico favorece a precipitação de minerais carbonáticos, devido à maior disponibilidade de íons carbonato. Por outro lado, a dissolução do carbonato aumenta à medida que a solução se torna cada vez mais ácida.

4.3. Mecanismos de Aprisionamento

Quando o CO_2 é injetado num reservatório geológico, ele pode ser aprisionado de várias maneiras. Conforme a Figura 4.8 (a) os mecanismos de aprisionamento podem ser: aprisionamento estrutural ou estratigráfico; aprisionamento hidrotérmico; aprisionamento residual, dissolução, mineralização e adsorção. Na Figura 4.8(b) observam-se os tipos de aprisionamento e o tempo em que cada processo ocorre, sendo o mais lento o aprisionamento mineral.

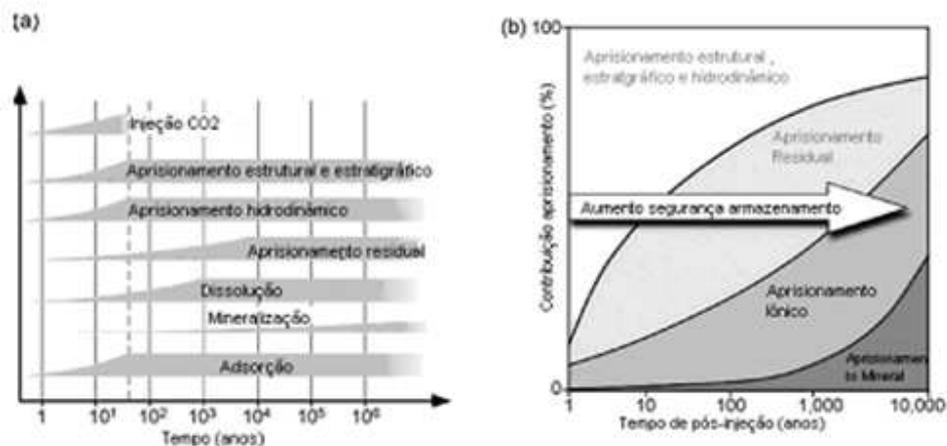


Figura 4.8: Formas de aprisionamento e a dependência do tempo envolvido no processo. (a) tipos de aprisionamento e o tempo em anos para que o processo ocorra; a linha pontilhada indica o início da injeção de CO_2 e (b) segurança envolvida no processo e tempo de pós-injeção (Modificado de Bachu et al., 2007)

No aprisionamento estrutural ou estratigráfico o CO_2 pode preencher as armadilhas estruturais ou estratigráficas e é um importante fator para assegurar que o CO_2 permaneça armazenado. Para Ketzer *et al.* (2011) este comportamento é

semelhante ao do petróleo e gás em um campo de petróleo e neste caso o CO₂ será acomodado no reservatório abaixo da rocha selo e, depois do equilíbrio, o mesmo é armazenado como uma pluma imiscível e imóvel.

O aprisionamento hidrotérmico e residual pode formar uma pluma imiscíveis que irá migrar devido à diferenças de densidade do CO₂ e água (Ketzer et al., 2011). Para Kaszuba et al., (2003) o aprisionamento hidrotérmico combina dissolução de CO₂ supercrítico com um longo tempo de viagem de CO₂ aquoso, na ordem dos milhares de milhões de anos. Ketzer et al. (2011) afirma que o deslocamento desta pluma vai deixar uma "cauda" CO₂ para trás, nos quais o armazenamento ocorre no espaço poroso como gás residual na saturação de gás irreduzível (ou seja, o mínimo de saturação do fluido a ser deslocado em meio de água).

A dissolução e a mineralização são mecanismos mais lentos e podem levar milhares de anos para serem finalizados (Bachu et al., 2007). Quando ocorre interação química do CO₂ com as rochas presente nos reservatórios, pode ocorrer o aprisionamento mineral (Bertier et al., 2006), que consiste em formar compostos sólidos como sais, tais como: calcita (CaCO₃), magnesita (MgCO₃), e siderita (FeCO₃) (Ketzer et al., 2011), fixando o carbono em uma forma sólida, sendo armazenado de forma praticamente definitiva. Esse tipo de aprisionamento é bem atrativo, pois promove uma maior segurança no processo e por longos períodos de tempo (Gunter et al., 1997).

Os mecanismos de adsorção ocorrem quando uma molécula de gás está ligada a uma superfície sólida por forças de Van der Waals, sendo o principal mecanismo para capturar CO₂ em camadas de carvão (Ketzer et al., 2011).

Diversos pesquisadores vêm estudando os mecanismos de aprisionamento com a finalidade de entender os processos envolvidos durante o armazenamento geológico de carbono. Como o aprisionamento mineral é uma das formas mais seguras e estáveis de armazenamento, este tipo de aprisionamento é bastante propendido em pesquisas. As interações entre CO₂, rocha e fluido podem variar bastante dependendo da composição das rochas e fluidos, entretanto alguns estudos relatam que a acidez causada pela dissociação do CO₂ na água de formação ou solução salina pode gerar a dissolução de alguns minerais das rochas liberando íons cálcio e magnésio, por exemplo. Como a recarga de íons livres na solução pode ocorrer a reprecipitação de

novas fases minerais estáveis, como a calcita (Assayag *et al.*, 2009; Ketzer *et al.*, 2009) e a Magnesita (Kaszuba *et al.*, 2003). Kharaka *et al.* (2014) complementam ainda que quando o CO₂ entra em contato com a água de formação diminuindo os valores de pH, a acidez do meio pode causar a dissolução de óxido/hidróxido de ferro liberando íons ferro para a solução. Porém, quando a quantidade dos minerais das rochas ricos em cálcio, magnésio, ferro e sódio são escassos torna-se mais difícil a constante reposição de íons para o meio, e dessa forma o aprisionamento mineral não é efetivo, mas sim o aprisionamento iônico (Lu *et al.*, 2012). Outro fator importante para a formação dos carbonatos é a sua interação com outros íons presentes no fluido. Em reservatório que possuem íons sulfato ou sulfeto livres, a carbonatação é realizada somente em segundo plano. Primeiramente o sulfato reage com os íons livres provenientes da dissolução da rocha e podem formar sulfato de cálcio (anidrita), por exemplo. Dessa maneira ocorre o aprisionamento mineral do sulfato e diminuindo sua atividade e levando ao aprisionamento mineral do carbono, através da carbonatação mineral (Chooping&Kaszuba, 2012).

5. METODOLOGIA

5.1. Seleção da área de estudo e Coleta de amostras no campo

As unidades geológicas escolhidas para o estudo, como mencionada e explicitada no Capítulo 3, pertencem ao sistema Furnas – Ponta Grossa da Bacia do Paraná. Este sistema petrolífero foi escolhido, pois ocorrem associadas uma rocha selo e uma rocha reservatório, que entre vários outros fatores, são importantes critérios para a seleção de áreas para o armazenamento geológico de carbono (Bachu, 2002). Para o sistema petrolífero Furnas-Ponta Grossa, alvo deste trabalho, diversos afloramentos ocorrem no Estado do Paraná principalmente ao longo de rodovias. Dessa maneira, foram coletadas amostras em afloramentos localizados próximos às cidades Tibagi, Piraí do Sul, Jaguaríáiva, e Telêmaco Borba (Figura 5.1 e Tabela 5.1)

Foram coletadas 32 amostras provenientes de 14 pontos de amostragem distintos, sendo que duas delas foram descartadas por não se tratar de amostras destas duas formações em questão. Do total destas amostras, 23 são provenientes da Formação Furnas e 9 da Formação Ponta Grossa. Para os testes experimentais foram selecionadas rochas reservatório com diferentes composições mineralógicas e diferenças na porosidade, coletadas nos pontos de amostragem 01, 03 e 04. Do ponto de amostragem 12 foram coletadas as amostras referente ao contato das rochas reservatório e selo, portanto deste último ponto foram selecionadas duas amostras para os experimentos, uma de rocha selo e outra de rocha reservatório.

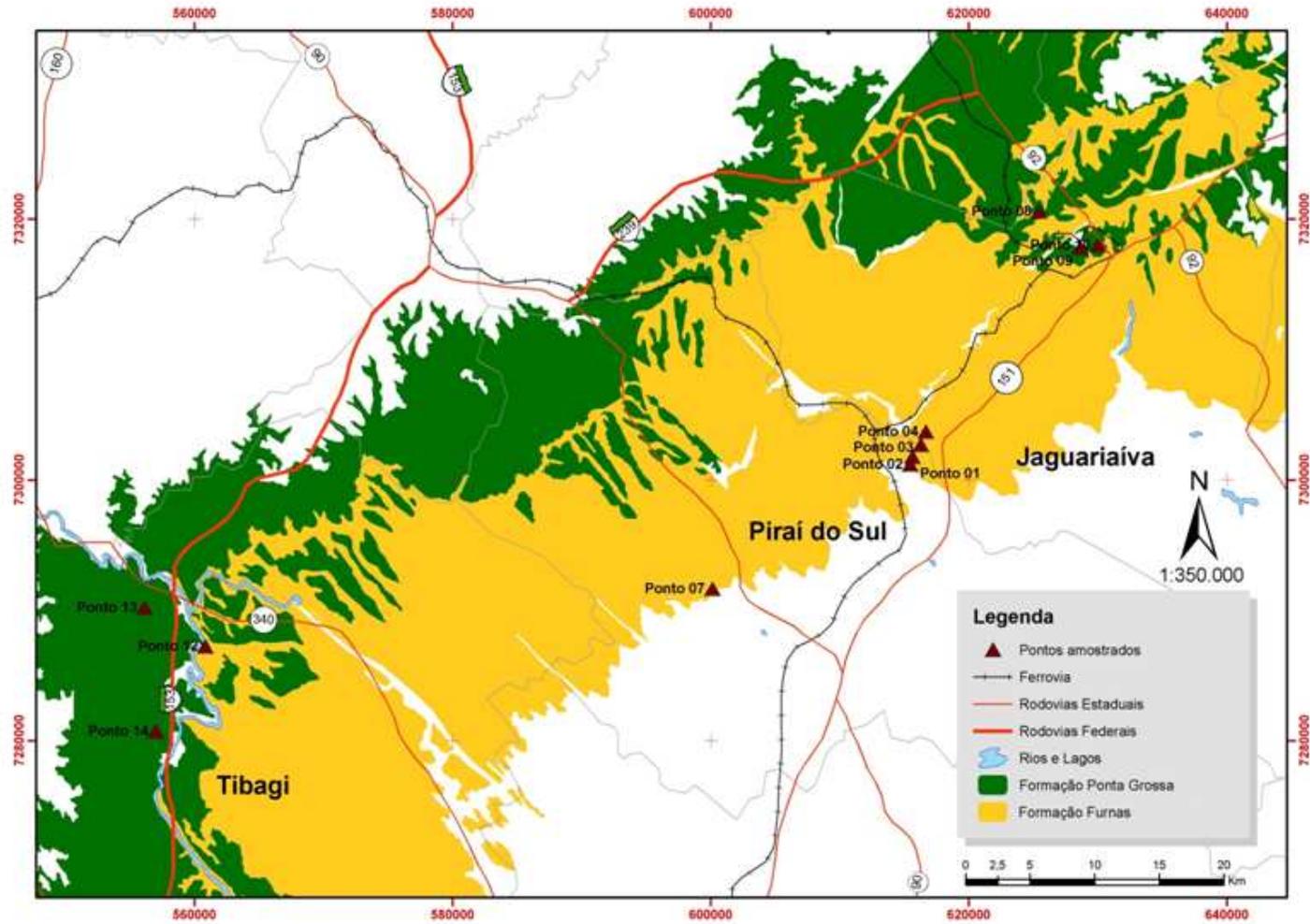


Figura 5.1: Mapa de localização da área de afloramentos das Formações Furnas e Ponta Grossa com indicação dos pontos de coleta de amostras para este estudo, desenvolvido pelo CEPAC.

Nas figuras a seguir pode-se visualizar imagens dos afloramentos da Formação Furnas (Figura 5.2) e Formação Ponta Grossa (Figura 5.3) visitados e onde foram coletadas amostras para este estudo.



Figura 5.2: Fotos mostrando (a) exemplo de afloramento da Formação Furnas e (b) detalhe dos arenitos coletados.



Figura 5.3: Foto mostrando detalhe de afloramento da Formação Ponta Grossa do qual foram coletadas amostras para este estudo (ponto amostrado nº 14).

Na Tabela 5.1, podem ser visualizadas todas as amostras coletadas e as que foram escolhidas para a experimentação. As amostras da Formação Furnas serão testadas como rocha reservatório e a amostra proveniente da Formação Ponta Grossa será investigada como rocha selo. A identificação das amostras representada por FF_10_01, por exemplo, indica FF: Formação Furnas; 10: ano 2010, ano de coletas das mesmas; e 01: o número da amostra, já as amostras representadas por FP_10_16, indica FP: Formação Ponta Grossa; 10: ano 2010, ano de coletas das mesmas; e 16: o número da amostra.

Tabela 5.1: Amostras coletadas nos diferentes pontos de amostragem.

Ponto de amostragem	Coordenadas Geográficas	Amostra coletada	Formação pertencente	Amostra selecionada
01	S 24°23,585" W 49°51,575"	FF_10_01	Fm. Furnas	FF_10_01
		FF_10_02	Fm. Furnas	
		FF_10_03	Fm. Furnas	
02	S 24°23,901" W 49°51,664"	FP_10_04	Fm. Furnas	-
03	S 24°23,083" W 49°51,178"	FF_10_05	Fm. Furnas	FF_10_05
		FF_10_06	Fm. Furnas	
		FF_10_07	Fm. Furnas	
04	S 24°22,523" W 49°50,970"	FF_10_08	Fm. Furnas	FF_10_08
07	S 24°29,139" W 050°00,710"	FF_10_11	Fm. Furnas	-
		FF_10_12	Fm. Furnas	
		FF_10_13	Fm. Furnas	
		FF_10_14	Fm. Furnas	
		FF_10_15	Fm. Furnas	
08	S 24°13,343" W 49°45,858"	FP_10_16	Fm. Ponta Grossa	-
09	S 24°14,822" W 49°43,967"	FP_10_17	Fm. Ponta Grossa	-
10	S 24°14,716" W 49°43,152"	FP_10_18	Fm. Ponta Grossa	-
		FP_10_19	Fm. Ponta Grossa	
11	S 24°46,023" W 50°09,123"	FF_10_20	Fm. Furnas	-
		FF_10_21	Fm. Furnas	
		FP_10_22	Fm. Furnas Fm. Furnas	
		FF_10_23	Fm. Furnas	
		FF_10_24	Fm. Furnas	
		FF_10_25	Fm. Furnas	
		FF_10_26		

Ponto de amostragem	Coordenadas Geográficas	Amostra coletada	Formação pertencente	Amostra selecionada
12	S 24°31,656" W 050°23,958"	FP_10_27	Fm. Ponta Grossa	
		FF_10_28	Fm. Furnas	FP_10_27
		FF_10_29	Fm. Furnas	FF_10_28
		FF_10_30	Fm. Furnas	FF_10_30
		FP_10_31	Fm. Ponta Grossa	
		FP_10_32	Fm. Ponta Grossa	
13	S 24°30,059" W 50°26,760"	FP_10_33	Fm. Ponta Grossa	-
14	S 24°35,188" W 50°26,214"	FP_10_34	Fm. Ponta Grossa	-

Entre as amostras selecionadas, uma amostra será testada como rocha selo (FP_10_27) e cinco amostras serão testadas como reservatório (FF_10_01; FF_10_05; FF_10_08; FF_10_28 e FF_10_30), duas amostras foram escolhidas para reagirem combinadas na mesma reação, sendo o contato da rocha reservatório e rocha selo (FP_10_27 e FF_10_28, respectivamente).

5.2. Definição das Condições Experimentais

Os ensaios experimentais foram realizados em reatores com dois materiais diferentes, o primeiro é de aço inoxidável AISI 304 e copo de teflon interno (100 mL) para conter as amostras e o segundo de Hastelloy com capacidade de 75mL. Todos os experimentos foram realizados em sistema de batelada fechado. Utilizaram-se nos experimentos cinco amostras de rocha reservatório e uma amostra de rocha selo. Todas as amostras foram submetidas a iguais condições experimentais, sob temperatura de 60°C e 150 bar, por 360 horas. O resumo dos experimentos realizados pode ser visualizado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Amostras selecionadas para os experimentos, as condições experimentais e o tipo de reator utilizado.

Experimento	Amostra	Quantidade (g)	Condições	Reator
01	FP_10_27	13,68	T:60°C	Aço inoxidável
	FF_10_28		P: 150 bar	AISI 304
02	FF_10_28	7,88	T:60°C P: 150 bar	Aço inoxidável AISI 304
03	FP_10_27	6,31	T:60°C P: 150 bar	Aço inoxidável AISI 304
04	FF_10_05	6,31	T:60°C P: 150 bar	Aço inoxidável AISI 304
05	FF_10_08	8,16	T:60°C P: 150 bar	Aço inoxidável AISI 304
06	FF_10_01	8,08	T:60°C P: 150 bar	Hastelloy
07	FF_10_30	7,21	T:60°C P: 150 bar	Hastelloy

As amostras foram colocadas para reagir em pedaços inteiros pesando de 6 a 8 g por entender-se que esta seria uma boa quantidade considerando aos fatores: 1) capacidade dos reatores, 2) proporção rocha/solução; 3) quantidade de amostra disponível; 4) superfície de contato para reação. As amostras referentes ao experimento 1 pesaram juntas 13,68g. Estas amostras representam o contato da rocha selo e rocha reservatório e, portanto, foram submetidas à reação unidas por um filme de teflon. A solução salina foi colocada de maneira que as amostras ficassem totalmente imersas, o que resultou em aproximadamente 30g de solução. A temperatura dos experimentos foi definida para ser próxima à do reservatório geológico, em torno de 60°C. A pressão utilizada (150 bar) simula um reservatório a 1500 m de profundidade de soterramento na bacia e foi também estabelecida para acelerar os processos reativos com CO₂ em fase supercrítica. Os reatores utilizados foram os de aço inoxidável e Hastelloy. Na Figura 5.4 é possível visualizar esquema representativo dos reatores utilizados. No reator de aço, utilizou-se um copo de teflon para conter as amostras e minimizar a corrosão do material do reator, já no outro tipo não foi necessário. Os dois sistemas possuem aquecimento realizado por mantas de

aquecimento e controle através de termopares. O controle da pressão foi realizado por manômetros nos dois casos.

A solução salina utilizada nos experimentos foi elaborada em laboratório, levando-se como referência a composição salina da água do mar (Drever, 1998), e pode ser visualizada na tabela abaixo (Tabela 5.3). A escolha da água do mar como água de formação para os experimentos foi devido a inexistência de dados reais da solução presente no específico reservatório estudado.

Tabela 5.3: Composição química da água do mar sintética utilizada nos experimentos como fase aquosa.

Elementos	Concentração (g/L)
Cl	19,35
SO ₄	2,71
Ca	0,411
Mg	1,29
K	0,399
Na	10,76
HCO ₃	0,142

A solução salina (1 litro de solução) foi preparada pesando-se os seguintes sais em balança analítica: NaCl (28g), KCl (0,78g), CaSO₄ (1,4g), MgSO₄ (2,16g), NaHCO₃ (0,2g), MgCl₂ (3,4g). Após a pesagem de todos os sais separadamente, colocou-se em balão volumétrico e adicionou-se água Milli-Q até completar 1L. Os componentes ficaram sob agitação por, aproximadamente, 30 minutos, até a diluição completa dos mesmos em água. O pH inicial da água era de 6,0.

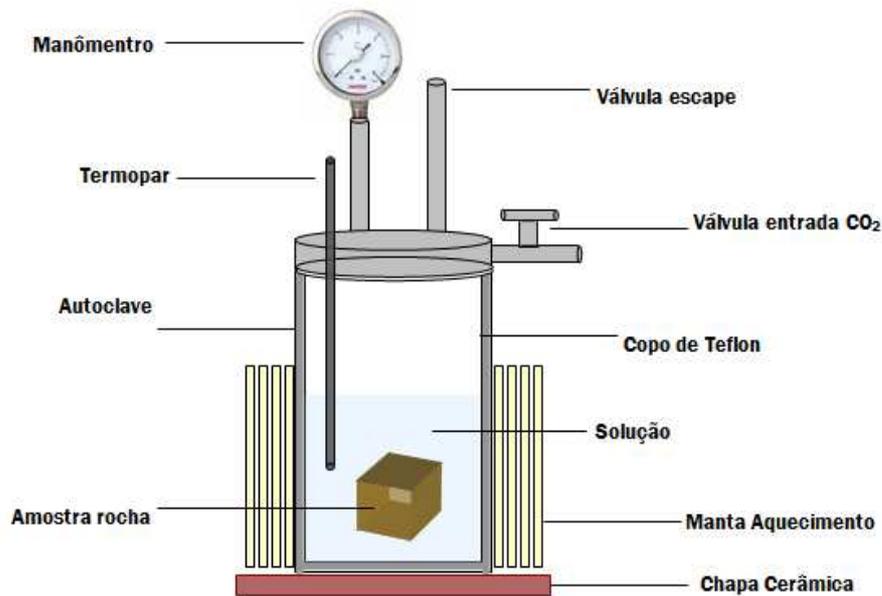


Figura 5.4: Esquema representativo dos reatores utilizado nos experimentos (Bressan, 2009).

5.3. Caracterização das amostras de rocha e solução

As amostras de rocha foram analisadas previamente e posteriormente às reações por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raios-X (DRX); e as amostras de solução salina foram analisadas em ICP-OES (cátions) e Cl (ânions). Todas as análises foram realizadas nos laboratórios da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), entre eles os laboratórios do Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC) e do IDEIA - Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento.

As análises para determinação da composição mineralógica e textural (granulometria, seleção e arredondamento) das amostras foram realizadas através da descrição de lâminas petrográficas em microscópio óptico convencional marca Zeiss, modelo Imager.A1m, utilizando-se luz natural (LN) e luz polarizada (nicóis cruzados), disponível no Laboratório de Petrologia do CEPAC. As laminas foram preparadas em superfície polida, impregnadas a vácuo com resina epóxi. No total, foram descritas 32 lâminas petrográficas, dessas lâminas, 23 correspondem à Formação Furnas e foram

analisadas pelo método de contagem Gazzi-Dickinson (Dickinson, 1970; Zuffa, 1980), o qual consiste na contagem de 300 pontos por lâmina (pontos são os minerais e poros presentes na lâmina). O objetivo desse método é o de estimar a composição mineralógica volumétrica da amostra de rocha, através de uma proporção estatística de cada constituinte presente na rocha amostrada (Gazzi, 1966a). Os pontos foram registrados diretamente no *software* PETROLEDGE[®] e, posteriormente, convertidos em planilha Excel. Assim, determinou-se a mineralogia primária (detrítica), a diagenética e a porosidade. Aliada à quantificação microscópica, a descrição das lâminas permitiu estabelecer a natureza e o arranjo do empacotamento (resultado do grau de compactação da rocha) e os tipos de contatos entre os grãos. As 09 lâminas correspondentes à Formação Ponta Grossas não foram quantificadas, pois corresponde a rochas com granulometria fina (silte e argila), o que dificulta a execução do método de contagem de pontos. Assim, foram apenas descritas por estimativa visual a composição mineralógica (detrítica e diagenética), as texturas e microestruturas observadas. A partir destas análises ocorreu a seleção de seis amostras mais significativas para os experimentos, tanto das rochas aqui testadas como reservatório e da escolhida para teste da rocha selo. As amostras de rocha reservatório representativas para os experimentos foram escolhidas principalmente pela porosidade intergranular e composição mineralógica.

Análise por DRX foi realizada na amostra de rocha selo antes e após os experimentos, pois como esse material é muito pouco poroso torna-se mais difícil a sua identificação no microscópio óptico, como mencionado anteriormente. Para a realização de análise total as amostras são maceradas em gral e peneiradas em peneira de malha 270 mesh. O material passante é colocado em uma lâmina de vidro com uma reentrância circular central, de maneira a preencher toda a abertura da lâmina e deixar a superfície da amostra o mais lisa possível. Já para a preparação de amostras para análise da fração argilosa pesa-se 10g da amostra em pó peneirada e adiciona-se 200ml de água destilada. Como ocorreu a floculação da amostra com água, adicionou-se o defloculante (solução de Pirofosfato de Sódio (2g/L)) e submeteu-se a amostra ao ultrassom de ponta por 3 minutos. Após a amostra foi centrifugada a 750 rpm por 7 minutos (Alves, 1987). O material que ficou sobrenadante passou-se para outro tubo de

ensaio e centrifugou-se por 30 minutos a 3000 RPM. O material precipitado dessa centrifugação foi esfregado em uma lâmina de vidro com o auxílio de outra lâmina e deixada para secar ao ar (Alves, 1987). O intuito de orientar a amostra através do esfregaço é ressaltar os picos de reflexão dos principais planos cristalográficos dos argilominerais.

A caracterização das rochas por MEV ocorreu em todas as amostras selecionadas (total de 6 amostras) antes e após os experimentos, no primeiro caso para comprovar a composição mineralógica inicial e entender o arcabouço e no segundo para visualizar as possíveis modificações durante as reações, como dissolução e/ou precipitação de novas fases minerais. As amostras foram preparadas para a análise separando-se um pequeno pedaço das mesmas, coladas a uma fita de carbono por uma cola também de carbono e metalizadas com ouro. O MEV apresenta uma profundidade de foco muito superior à dos microscópios ópticos comuns, permitindo observações com aumentos de milhões de vezes. Acoplado ao MEV foi utilizado o detector EDS, que fornece uma microanálise química das fases minerais presentes, mas de maneira apenas qualitativa.

As análises dos cátions da solução salina foram realizadas em ICP-OES de marca PERKIN ELMER®, modelo DV-7000DV. Para as análises as amostras foram diluídas 1000x em água destilada e utilizou-se câmara de nebulização concêntrica, com vazão de amostra de 1,5mL/min. Foram analisados os metais: cálcio, ferro, magnésio, sódio, potássio, manganês, estrôncio e alumínio.

A figura 5.5 mostra um resumo de todas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras antes e após os experimentos, para o melhor entendimento das mesmas.

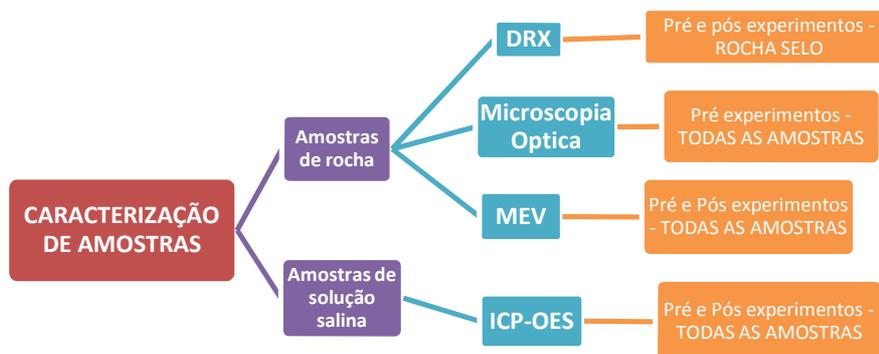


Figura 5.5: Fluxograma explicando todas as caracterizações realizadas nas amostras de rocha e solução salina, antes e após os experimentos.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterização Pré-experimentos

As amostras de arenito estudadas consistem predominantemente de subarcósios, conforme Figura 6.1. Podem-se visualizar no diagrama as letras Q, F e Lt em cada extremidade do triângulo que significa que a composição é predominantemente quartzosa (Q), feldspática (F) e Lítica (Lt). No caso dos arenitos estudados neste trabalho, a composição é predominantemente quartzosa e minoritariamente feldspática.

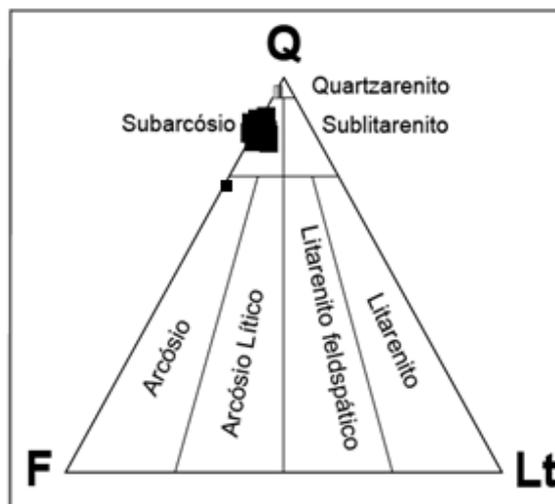


Figura 6.1: Diagrama composicional indicando a classificação dos arenitos analisados nesse estudo. A maioria das amostras estão no campo subarcósio (modif. de Folk, 1974).

Os resultados das caracterizações antes dos experimentos serão apresentados individualmente, amostra por amostra, para facilitar a compreensão dos mesmos.

6.1.1 Amostra FF_10_01 – Formação Furnas

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.2.



Figura 6.2: Imagem mostrando a amostra FF_10_01 antes da experimentação.

A quantificação petrográfica caracterizou a amostra como sendo arenito arcóseo, médio a grosso e com composição predominantemente quartzo-feldspática, com caulim vermicular diagenético substituindo grãos. A porosidade entre os grãos é de aproximadamente 3,6 %. Os detalhes da quantificação podem ser visualizados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_01, evidenciando a composição mineralógica detrítica essencialmente quartzo-feldspática.

Constituintes	%
Biotita	1,33
Microclínio detrítico	1,33
Muscovita	3,00
Ortoclásio detrítico	17,34
Quartzo monocristalino	40
Quartzo policristalino	16,00
Argila	3,33
Caulim	11,33
Poros intergranular	3,67

As imagens a seguir (6.3, 6.4, 6.5 e 6.6) mostram o aspecto geral da amostra através da microscopia ótica FF_10_01, bem como os minerais predominantes antes do experimento.

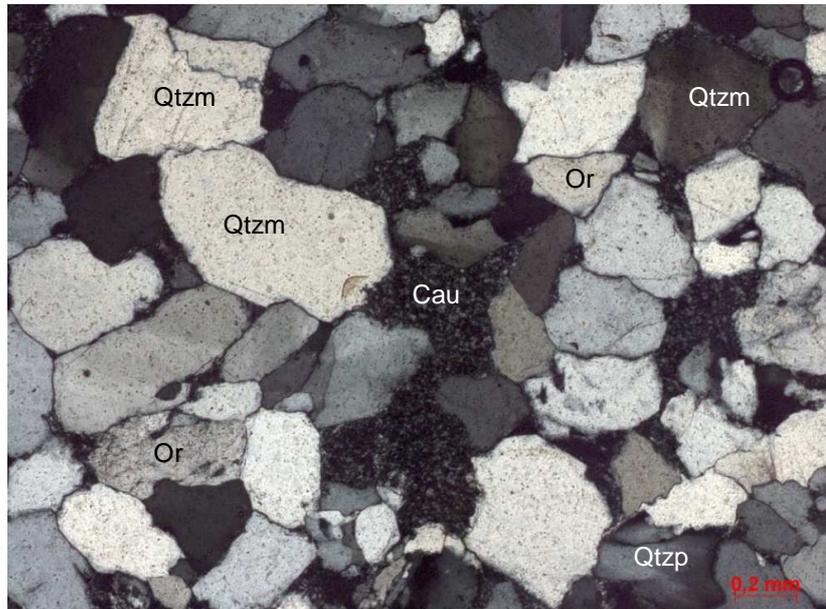


Figura 6.3: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Aspecto geral do arenito arcócio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituído essencialmente de quartzo monocristalino (Qtzm) e policristalino (Qtzp), ortoclásio (Or), caulim vermicular (Cau) substituindo grão. Aumento de 5x



Figura 6.4: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe mostrando muscovita (Mt) expandida e substituída por caulim (setas). Aumento de 20x.

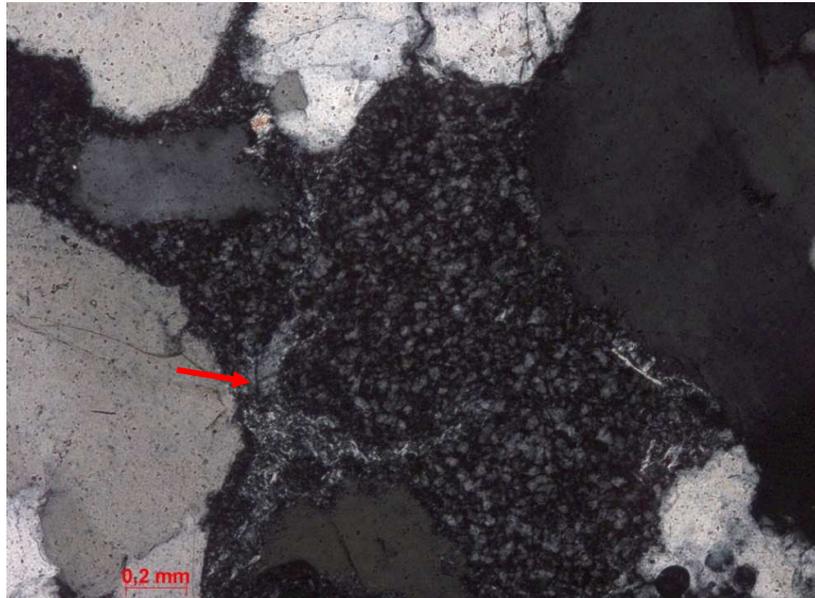


Figura 6.5: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe da caulinição de constituinte detrítico. Observar resquícios do constituinte original, provavelmente um feldspato potássico (seta). Aumento de 5x.

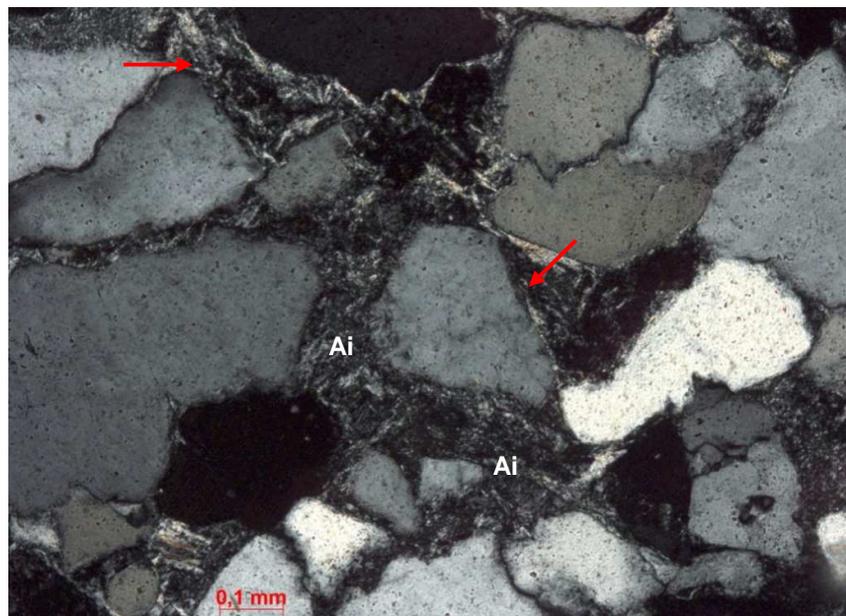


Figura 6.6: Fotomicrografia em luz polarizada da amostra FF-10-01. Detalhe mostrando a intensa argilização intragranular (Ai) e como cutículas (coatings) ao redor de grãos (setas). Aumento de 10x.

As análises no MEV mostraram predominância de grãos de quartzo e caulim vermicular, conforme a figura 6.7.

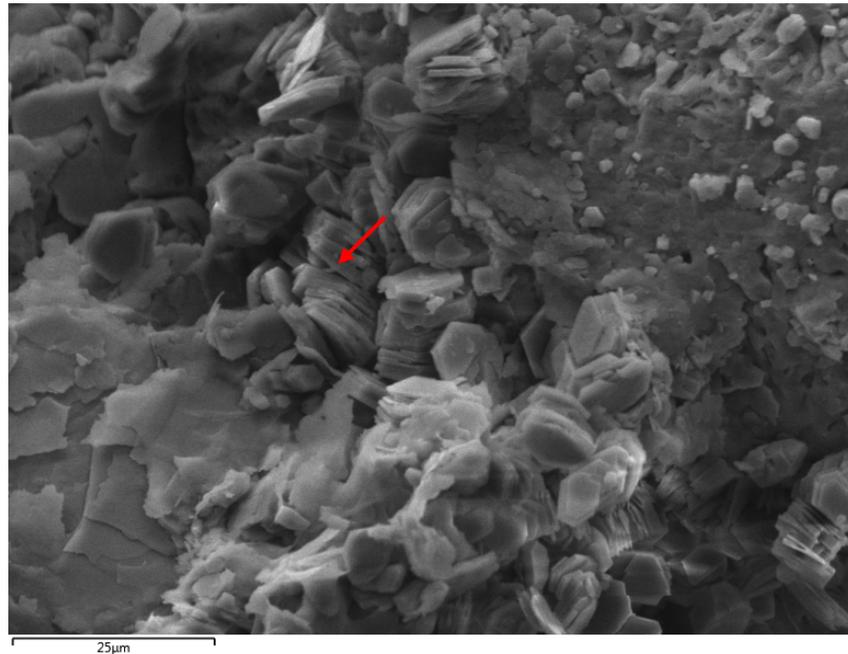


Figura 6.7: Imagem no MEV com aumento de 2229X utilizando detector SE mostrando visão geral da amostra, mostrando caulim vermicular (seta vermelha).

6.1.2. Amostra FF_10_05 – Formação Furnas

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.8.



Figura 6.8: Imagem mostrando a amostra FP_10_05 antes da experimentação

A quantificação petrográfica caracterizou a amostra como sendo arenito subarcósio médio a grosso com composição predominante quartzo-feldspática. Os detalhes da análise podem ser visualizados na tabela 6.2.

Tabela 6.2: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_05, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.

Constituintes	%
Fragmento de arenito	0,33
Microclínio detrítico	2,00
Muscovita	1,67
Ortoclásio detrítico	11,34
Pertita detrítica	1,33
Quartzo detrítico monocristalino	49,67
Quartzo detrítico policristalino	15,33
Caulim	15
Siderita	2,00
Poros intragranular	2,00

A imagem 6.9 mostra o aspecto geral da amostra FF_10_05, bem como os minerais predominantes. A porosidade é bastante reduzida, de aproximadamente 2 %.

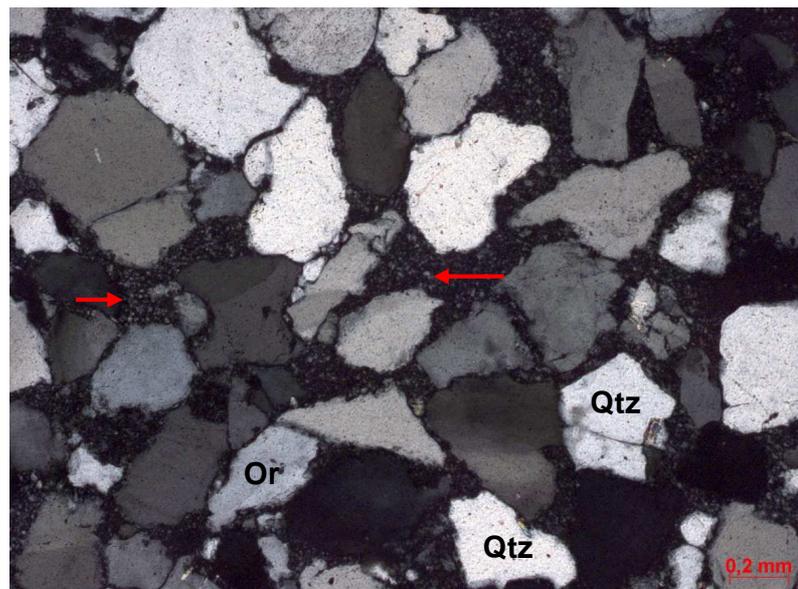


Figura 6.9: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-05. Aspecto geral do arenito subarcócio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituindo essencialmente por quartzo monocristalino (Qtz), ortoclásio (Or), cimentado por caulim vermicular intergranular e substituindo grãos detríticos (setas vermelhas). Aumento de 5x.

As análises no MEV mostram (Figura 6.10) um feldspato parcialmente dissolvido e abundante argilização intragranular dominantemente por caulim (Figura 6.11).

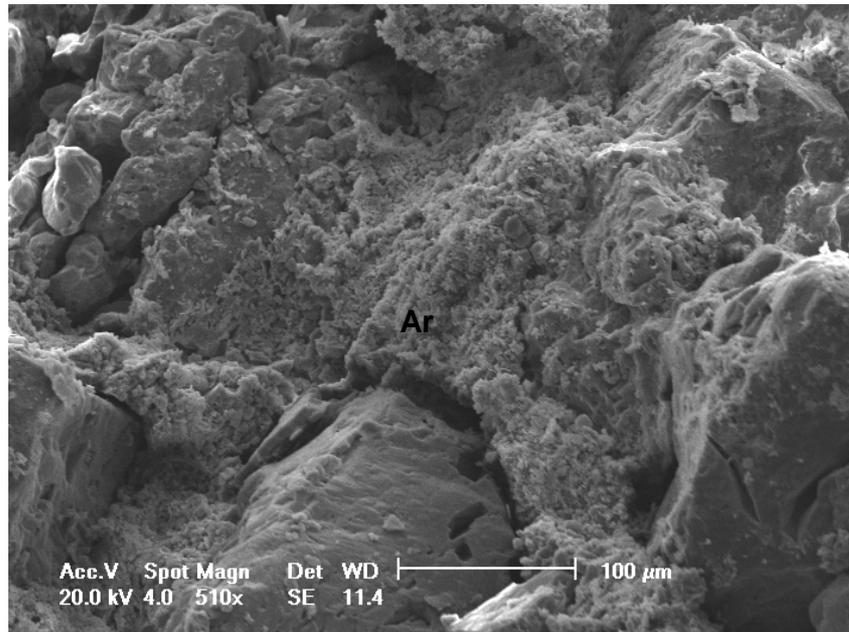


Figura 6.10: Imagem no MEV com aumento de 510X utilizando detector SE mostrando intensa argilização intergranular (Ar).

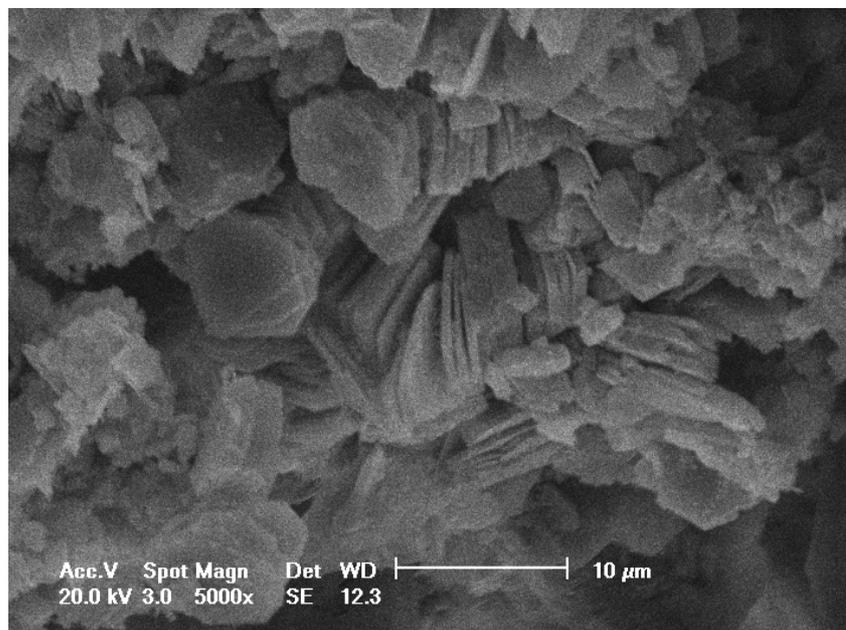


Figura 6.11: Imagem no MEV com aumento de 5000X utilizando detector SE mostrando a ocorrência de caulim vermicular.

6.1.3. Amostra FF_10_08 – Formação Furnas

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.12.



Figura 6.12: Imagem mostrando a amostra FF_10_08 antes da experimentação.

De acordo com a análise petrográfica trata-se de arenito arcóσιο médio a grosso com composição predominante quartzo- feldspática. Os detalhes da análise podem ser visualizados na tabela 6.3.

Tabela 6.3: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_08, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.

Constituintes	%
Microclínio detrítico	4,28
Muscovita	8,1
Ortoclásio detrítico	9,52
Quartzo detrítico monocristalino	51,43
Quartzo detrítico policristalino	11,90
Argila infiltrada	11,43

A imagem 6.13 mostra o aspecto geral da amostra FF_10_08. Dentre os componentes principais destaca-se quartzo monocristalino com aproximadamente 51% e ainda o fato desta amostra não possuir porosidade intergranular visível ao microscópio óptico. A análise no MEV mostra intensa argilização por esmectita, conforme Figura 6.14.

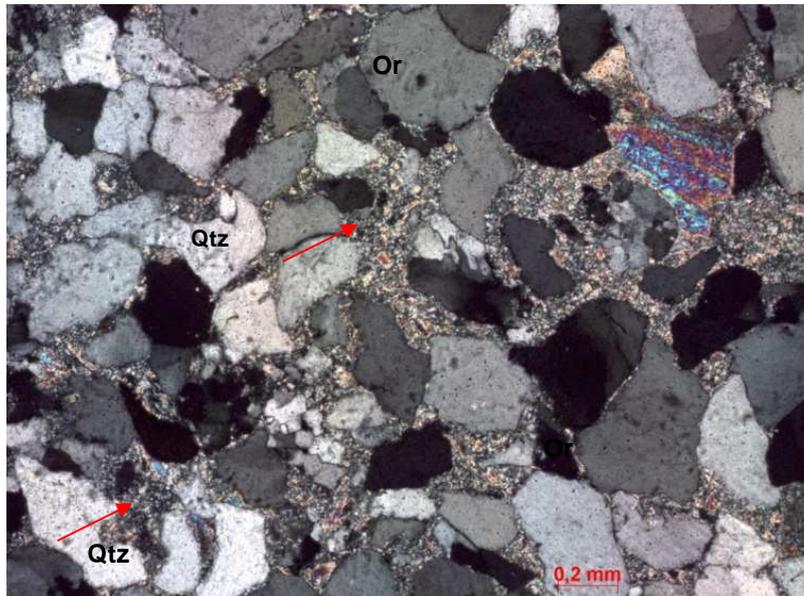


Figura 6.13: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-08. Aspecto geral do arenito arcósio médio a grosso, moderadamente selecionado, constituindo essencialmente por quartzo monocristalino (Qtz), quartzo policristalino e ortoclásio (Or). Destaca-se a intensa argilização intergranular (setas vermelhas).
Aumento de 5x.

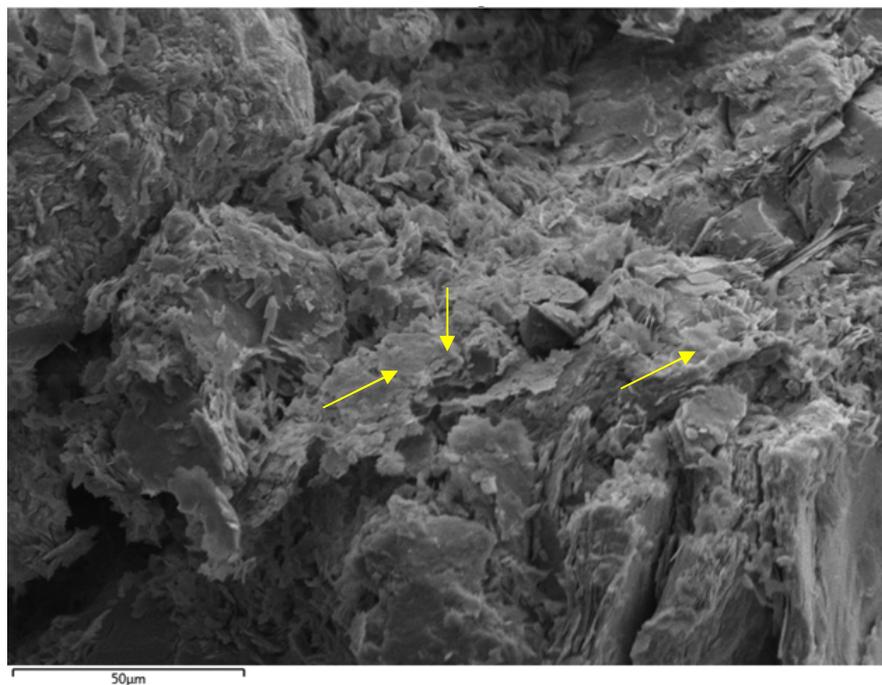


Figura 6.14: Imagem de MEV da amostra FF_10_08 com aumento de 1225X utilizando detector SE mostrando esmectitas detriticas com padrão de palhetas (setas amarelas).

6.1.4. Amostra FP_10_27 - Formação Ponta Grossa

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.15.



Figura 6.15: Imagem mostrando a amostra FP_10_27 antes da experimentação.

A amostra se trata de um argilito maciço, composto predominantemente por argilominerais, quartzo monocristalino e, em menor proporção, muscovita. Os argilitos apresentam-se parcialmente oxidados com abundante matéria orgânica, por tratarem-se de amostras de afloramentos, esse processo pode ser resultante do intemperismo (Figuras 6.16 e 6.17).



Figura 6.16: Fotomicrografia em luz polarizada representativa do argilito maciço composto predominantemente por argilominerais, quartzo e em menor proporção por muscovita. Aumento de 2,5x.



Figura 6.17: Fotomicrografia em luz natural destacando a ocorrência de matéria orgânica provavelmente convertida a betume. Aumento de 5x.

As análises no MEV da amostra FP_10_27 são pouco expressivas, pois se trata de amostra de rocha com grãos muito finos de difícil a visualização por esta técnica (Figuras 6.18 e 6.19).

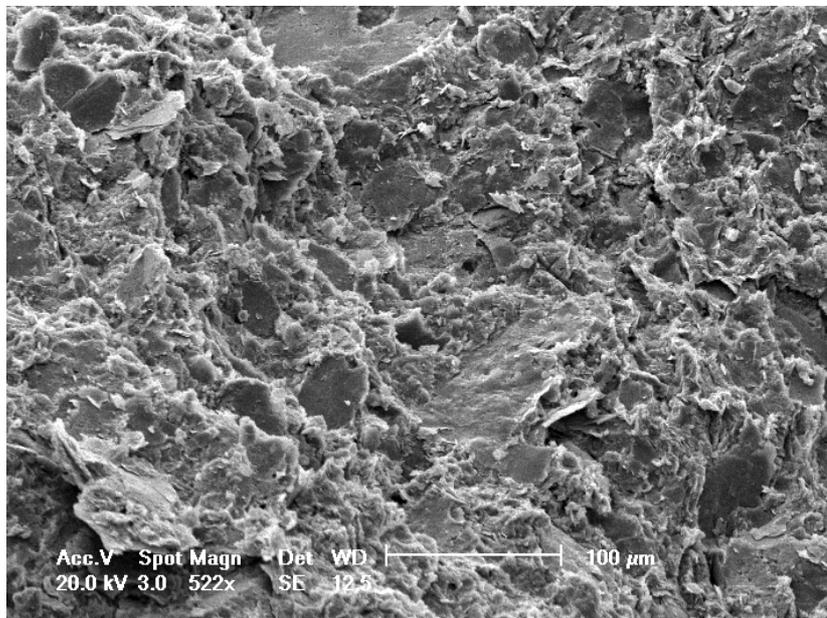


Figura 6.18: Imagem no MEV da amostra FP_10_27 com aumento de 522X utilizando detector SE visão geral da amostra com matriz argilosa

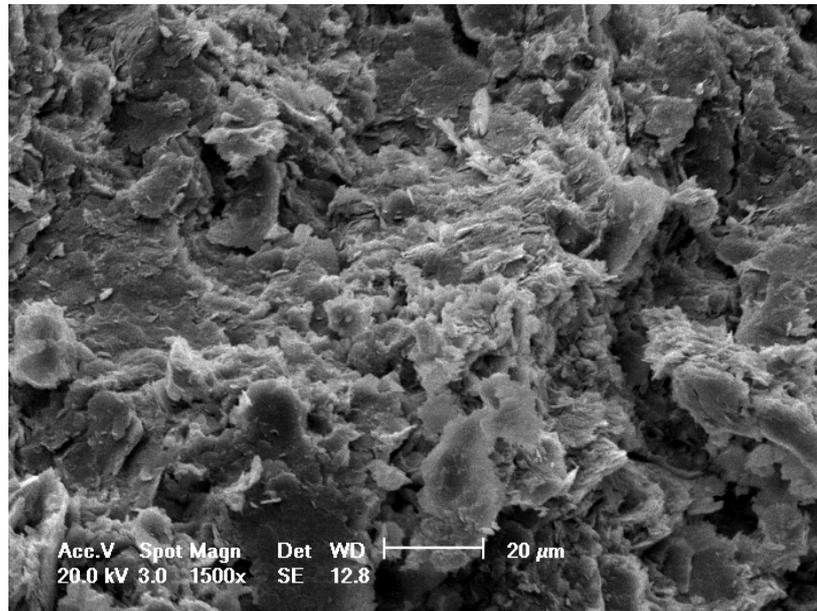


Figura 6.19: Imagem no MEV da amostra FP_10_27 com aumento de 1500X utilizando detector SE, zoom da Figura 6.18, visão geral da amostra com matriz argilosa, possivelmente illita e illita/esmectita (I/S).

Na análise em rocha total da amostra em DRX antes do experimento observa-se que a amostra é composta por quartzo, muscovita e caulinita (Figura 6.20).

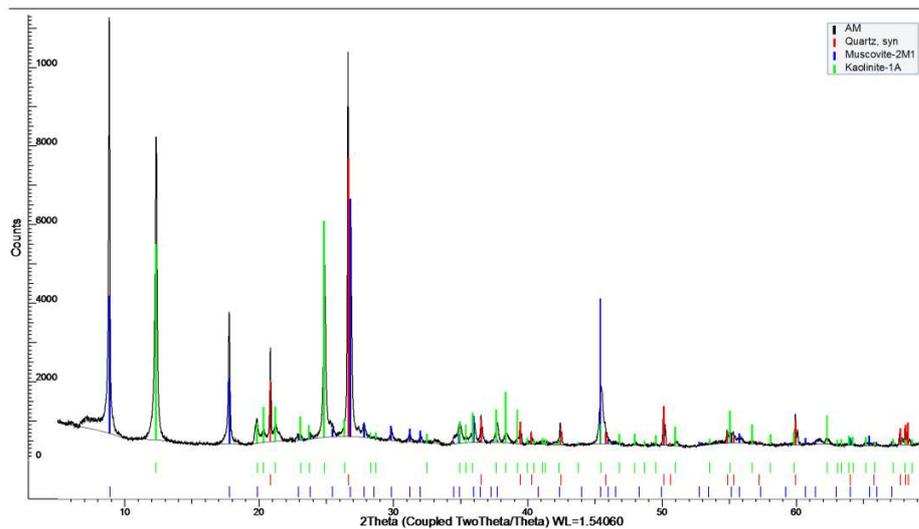


Figura 6.20: Difratoograma mostrando os picos dos principais constituintes minerais da amostra FP_10_27 antes do experimento. Observa-se grande quantidade de quartzo (em vermelho), muscovita (em azul) e caulinita (em verde).

Com a análise da fração argilosa (< 2 mm) da amostra observa-se que a mesma é composta por caulinita, ilita e/ou I/S (Figura 6.21).

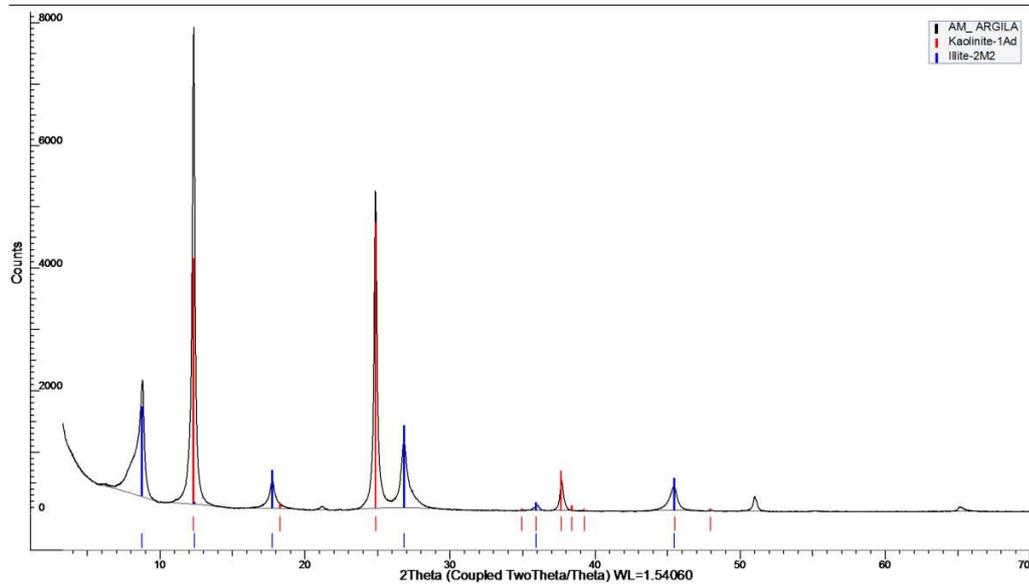


Figura 6.21: Difratoograma mostrando os picos da análise da fração argilosa da amostra (<2mm), observando-se os picos de caulinita (em vermelho) e de ilita (em azul).

6.1.5. Amostra FF_10_28 – Formação Furnas

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.22



Figura 6.22: Imagem mostrando a amostra FF_10_28 antes da experimentação.

De acordo com a análise petrográfica trata-se de arenito subarcócio muito fino a fino com composição predominante quartzosa. Os detalhes da análise podem ser visualizados na tabela 6.4 e na Figura 6.23.

Tabela 6.4: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_28, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.

Constituintes	%
Microclínio detrítico	1,33
Muscovita	17,00
Ortoclásio detrítico	6,67
Quartzo detrítico monocristalino	60,00
Quartzo detrítico policristalino	1,33
Argilomineral autigênico	6,67
Óxido/hidróxido de ferro	2,33
Poros intergranular	4,67

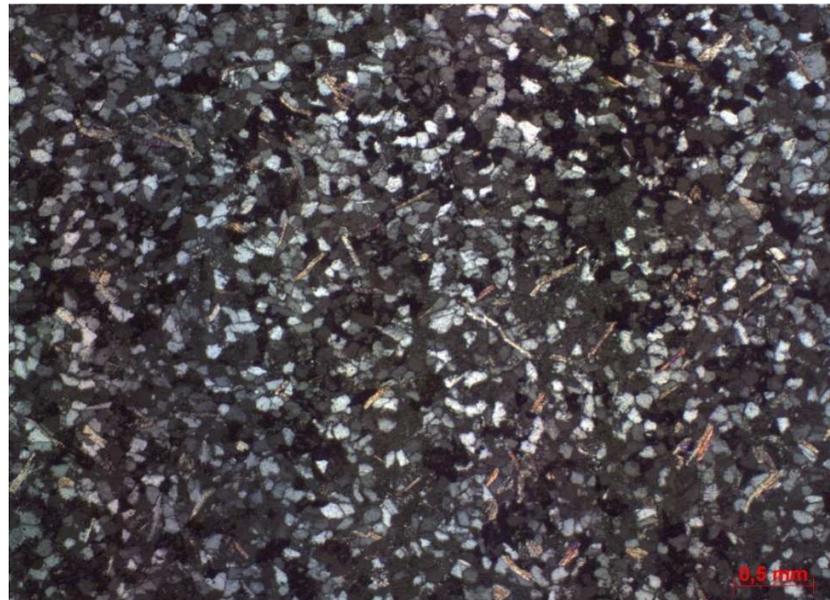


Figura 6.23: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-28. Aspecto geral do arenito subarcócio muito fino a fino, bem selecionado, parcialmente oxidado, composto essencialmente por quartzo monocristalino, ortoclásio microclínico e muscovita. Aumento de 2,5x.

A análise no MEV da amostra FF_10_28 pode ser visualizada na Figura 6.24 e apresenta predominantemente caulim em matriz de quartzo.

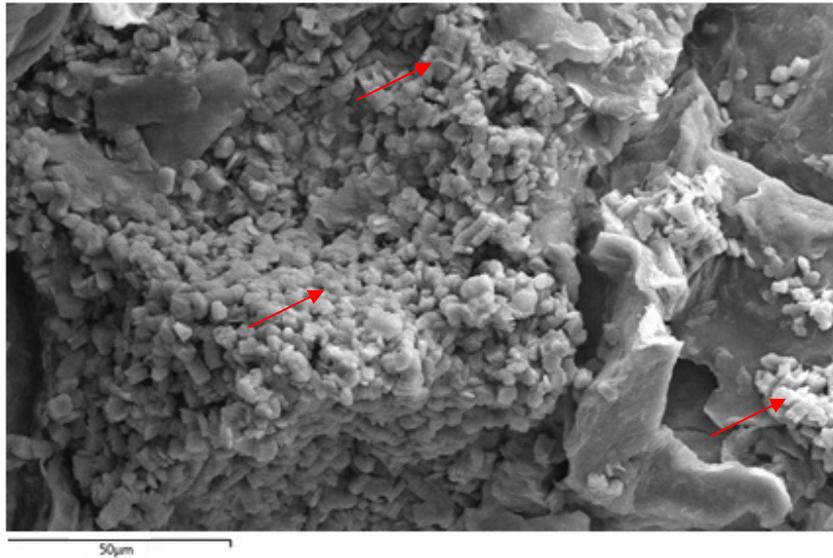


Figura 6.24: Imagem no MEV da amostra FF_10_28 com aumento de 1200X utilizando detector SE, visão geral da amostra com caulim vermicular (setas vermelhas).

6.1.6. Amostra FF_10_30 – Formação Furnas

O aspecto geral da amostra antes dos experimentos pode ser visualizado na Figura 6.25.



Figura 6.25: Imagem mostrando a amostra FF_10_30 antes da experimentação.

De acordo com a análise petrográfica trata-se de arenito subarcócio grosso a muito grosso, com composição predominante quartzo-feldspática. Os detalhes da análise podem ser visualizados na tabela 6.5 e na Figura 6.26.

Tabela 6.5: Resultados da análise petrográfica da amostra FF_10_30, evidenciando a presença predominante de quartzo monocristalino.

Constituintes	%
Biotita	0,41
Fragmento de rocha	0,83
Microclínio detrítico	1,24
Muscovita	0,83
Ortoclásio detrítico	7,05
Quartzo detrítico monocristalino	55,18
Quartzo detrítico policristalino	17,84
Caulim	10,37
Feldspato diagenético	1,24
Poros intergranular	4,98

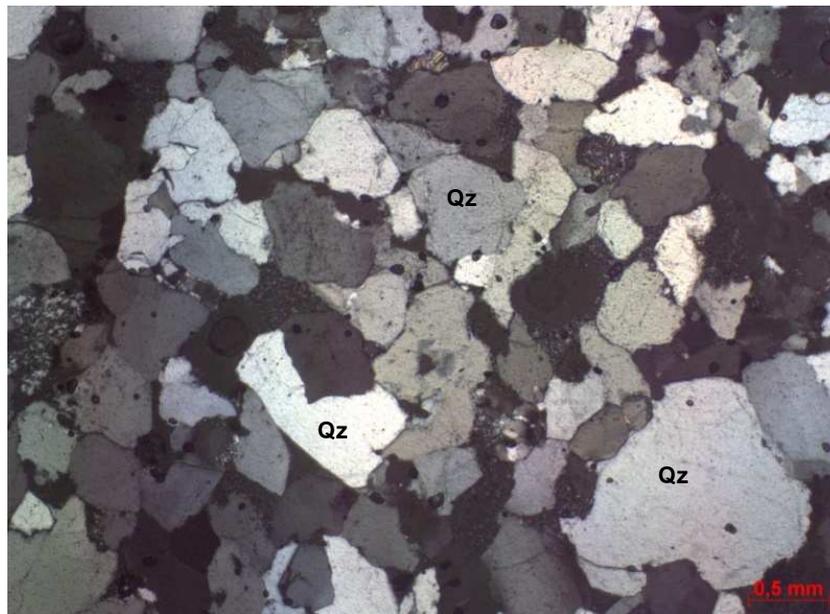


Figura 6.26: Micrografia em luz polarizada da amostra FF-10-30. Aspecto geral do arenito subarcócio grosso a muito grosso, moderadamente selecionado, grãos predominantemente subarredondados, composto essencialmente por quartzo monocristalino (Qz). Aumento de 2,5x.

A análise no MEV da amostra FF_10_30 pode ser visualizada na Figura 6.27 apresenta predominantemente caulim sob grão de quartzo.

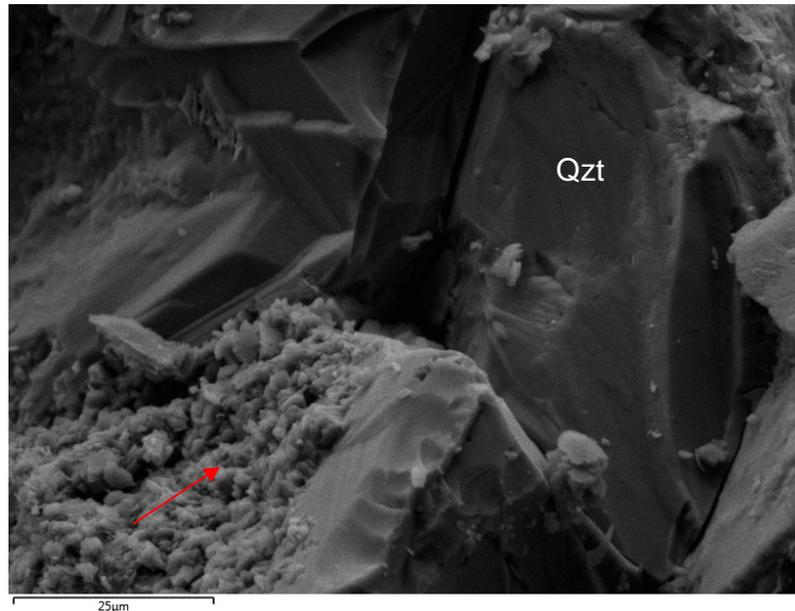


Figura 6.27: Imagem no MEV da amostra FF_10_30 com aumento de 1225X utilizando detector SE, visão geral da amostra onde se é possível observar grãos de quartzo (Qzt) e recobrimento de caulim (setas vermelhas).

6.1.7 Solução Salina

A análise dos cátions presentes na solução salina antes e após os experimentos podem ser visualizadas na Tabela 6.6. Todos os experimentos foram realizados com a mesma solução salina. Os ânions não foram analisados, devido a problemas apresentados no cromatógrafo iônico, portanto, os dados não serão apresentados, para consulta da quantidade estimada de ânions em solução pode-se consultar a preparação da solução sintética na metodologia (item 5.2).

Tabela 6.6: Cátions analisados em ICP-OES na solução salina sintética antes e após os experimentos

Elementos	Concentração (ppm)							
	Inicial	FF_10_01	FF_10_05	FF_10_08	FP_10_27	FF_10_28	FF_10_30	FP_10_27+ FF_10_28
Na	6533	3623	3154	3736	3843	3602	5252.5	3126
K	213	180	148	190	154	173	254	96
Mg	244	260	225	300	231	263	330	204
Ca	398	28	11	267	62	50	59	51
Fe	---	---	---	---	---	2.8	---	---
Al	---	---	---	---	42	6.7	---	26,62

Observa-se, em relação à amostra FF_10_01 que a solução salina antes do experimento apresenta uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio. Não foram observadas concentrações de ferro e alumínio. Em relação ao experimento realizado com a amostra FF_10_05, observa-se, em relação à solução salina antes do experimento, uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio. Não foram observadas concentrações de ferro e alumínio. No experimento com a amostra FF_10_08, observa-se, uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio e cálcio. Percebeu-se um aumento na concentração de magnésio. Não foram observadas concentrações de ferro e alumínio. No experimento com a amostra FP_10_27, observa-se, em relação à solução salina antes do experimento, uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio. Percebeu-se um aumento na concentração de alumínio. Não foram observadas concentrações de ferro. No experimento com a amostra FF_10_28, observa-se, em relação à solução salina antes do experimento, uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio e cálcio. Percebeu-se um aumento na concentração de magnésio, alumínio e ferro. No experimento com a amostra FF_10_30, observa-se, em relação à solução salina antes do experimento, uma diminuição nas concentrações de sódio e cálcio. Percebeu-se um aumento na concentração de potássio e magnésio. Não foram observadas concentrações de ferro e alumínio. No experimento com as amostras FP_10_27 e FF_10_28 unidas por um filme de teflon, observa-se, em relação à solução salina antes do experimento, uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio,

magnésio e cálcio. Percebeu-se um aumento na concentração alumínio. Não foram observadas concentrações de ferro.

Os valores do pH da solução antes e após os experimentos podem ser visualizados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Valores de pH antes e após os experimentos, descritos em relação às amostras submetidas as reações.

	pH inicial	pH final
FF_10_01	6,75	5,98
FF_10_05	6,6	5,85
FF_10_08	6,62	5,42
FP_10_27	6,6	6,45
FF_10_28	6,71	5,5
FF_10_30	6,75	5,63
FP_10_27 + FF_10_28	6,8	4,75

De uma maneira geral os valores de pH diminuíram após todos os experimentos, com pequenas variações nos valores e no experimento com a amostra de selo e reservatório unidas, observou-se uma maior variação nos valores de pH. Vale ressaltar que os valores representam medidas após a despressurização dos reatores e não durante os experimentos.

6.2. Caracterização Pós-experimentos

Nesta seção serão apresentados os resultados da caracterização das amostras após os experimentos, bem como os resultados relativos às experimentações. Estes resultados serão apresentados individualmente amostra por amostra para facilitar a compreensão dos mesmos. O experimento número 1 será apresentado no item 6.2.7 por corresponder ao experimento com as amostras FP_10_27 e FF_10_28, contato entre as rochas reservatório e rocha selo.

6.2.1 Amostra FF_10_01 – Formação Furnas – Experimento nº06

A amostra inserida no reator para experimento apresentou uma desagregação parcial quando colocadas somente na solução salina, como evidenciado na figura 6.28.

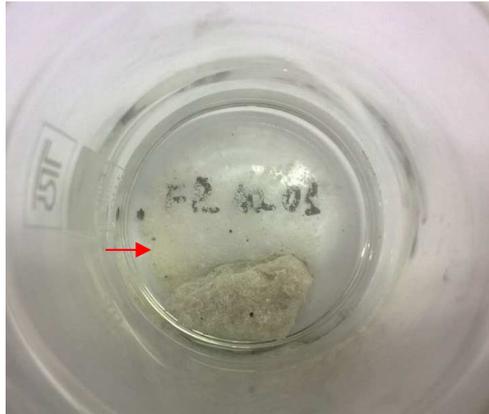


Figura 6.28: Fotografia mostrando desagregação parcial da amostra quando em contato com a solução salina (seta vermelha).

Após os experimentos esta amostra apresentou total desagregação, e após a filtração a amostra estava na forma de pó, conforme Figura 6.29.



Figura 6.29: Fotografia mostrando desagregação total da amostra FF_10_01 após experimento.

Nas análises no MEV observou-se predominância de caulim, conforme Figuras 6.30 e 6.31.

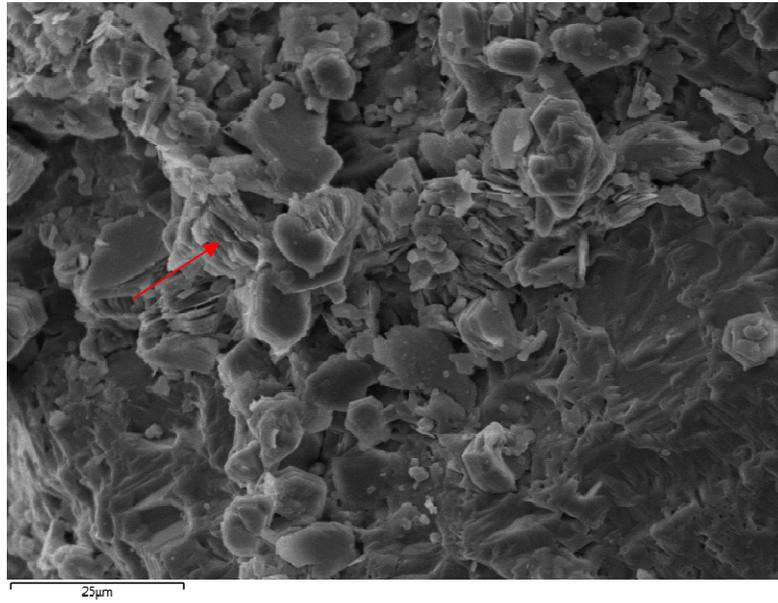


Figura 6.30: Imagem do MEV com detector SE e 2082x de aumento, mostrando visão geral da amostra com caulim vermicular no centro da imagem (seta vermelha).

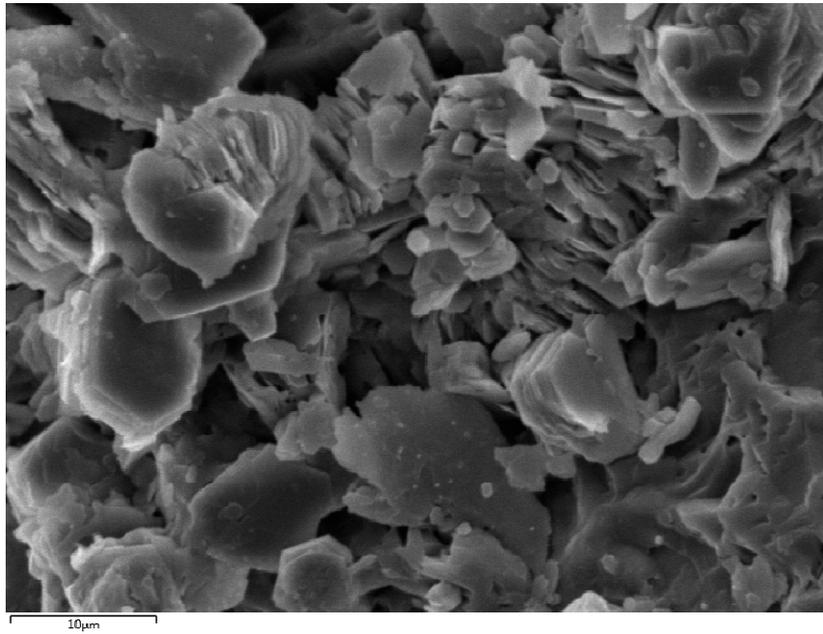


Figura 6.31: Imagem do MEV, zoom da imagem anterior com detector SE e 4164x de aumento, mostrando a forma de caulim vermicular.

6.2.2 Amostra FF_10_05 – Formação Furnas – Experimento nº04

A amostra apresentou desagregação bastante elevada quando colocada em solução salina para a experimentação, conforme Figura 6.32. Após o experimento esta amostra estava totalmente desagregada na forma de pó, como ocorrido com a amostra anterior.

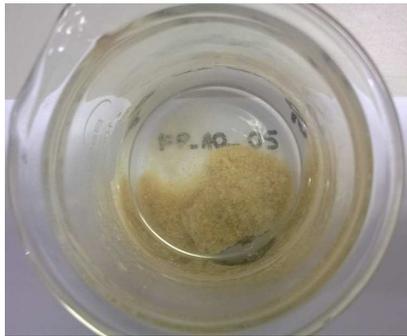


Figura 6.32: Desagregação da amostra FF_10_05 quando em contato com a solução salina

As análises no MEV mostraram predominância de caulim vermicular, como mostra a Figura 6.33.

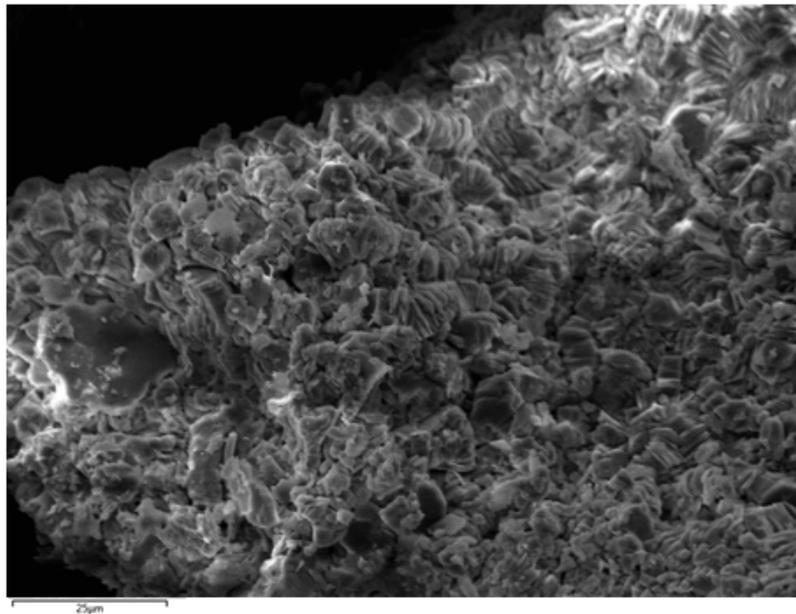


Figura 6.33: Imagem do MEV com detector SE e 4910x de aumento, mostrando a forma do caulim vermicular.

Também foi observada a presença de carbonato de ferro, como mostra a Figura 6.34. A imagem mostra a visão geral do filtrado da amostra e os pontos onde foram realizados EDS que mostrou a presença de carbono, oxigênio e ferro.

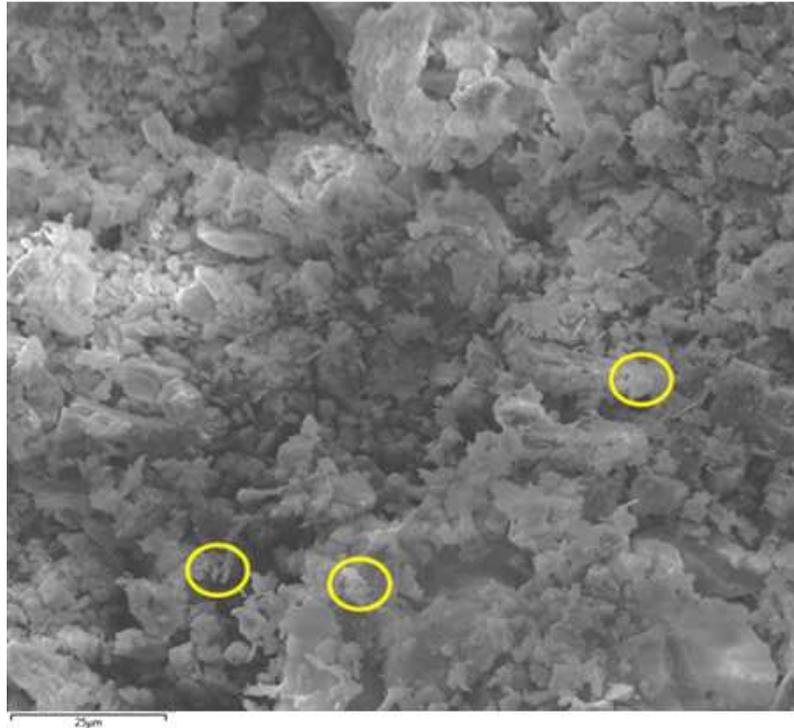


Figura 6.34: Imagem do MEV com detector SE e 4052x de aumento, mostrando os pontos (círculos amarelos) onde foram realizadas análise com EDS para comprovação do tipo de carbonato formado, neste caso o de ferro.

6.2.3 Amostra FF_10_08 – Formação Furnas – Experimento nº05

Esta amostra apresentou pequena desagregação quando colocada em solução salina e após o experimento ela ainda apresentava boa parte da rocha pouco desagregada como mostra a Figura 6.35.



Figura 6.35: Amostra após o experimento, sem apresentar desagregação.

Nas análises do MEV observou-se a predominância de argilominerais como observado na Figura 6.36.

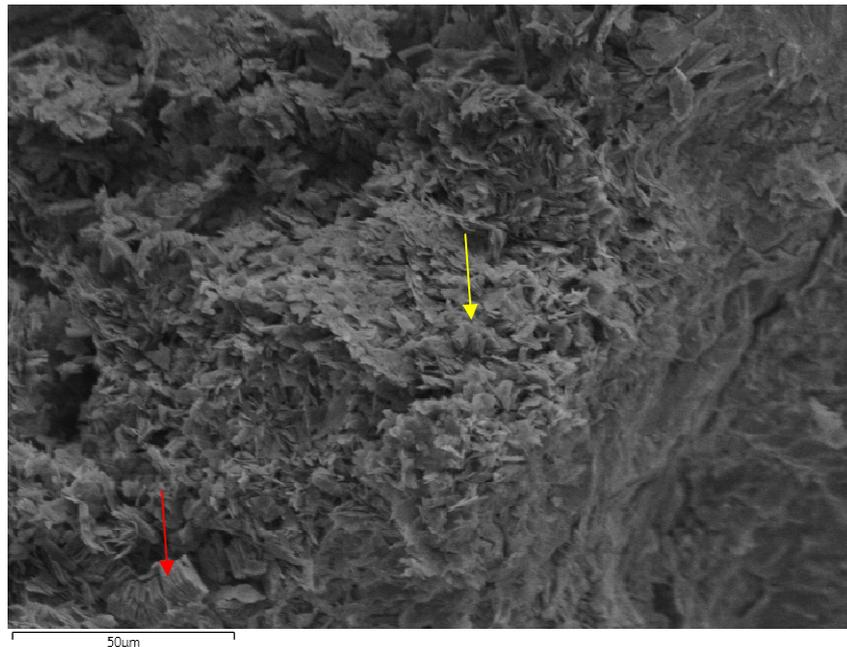


Figura 6.36: Imagem do MEV com detector SE e 1225x de aumento, mostrando visão geral da amostra. Observa-se a presença de argilominerais entre eles esmectita (seta amarela) e caulim vermicular indicada pela seta vermelha.

6.2.4 Amostra FP_10_27 – Formação Ponta Grossa – Experimento nº03

A amostra de rocha selo da Formação Ponta Grossa apresentou a maior desagregação observada quando comparada com todas as amostras da Formação

Furnas. Esta amostra apresentou alto grau de desagregação antes da experimentação iniciar, como pode ser observado nas Figuras 6.37 (a) e (b)

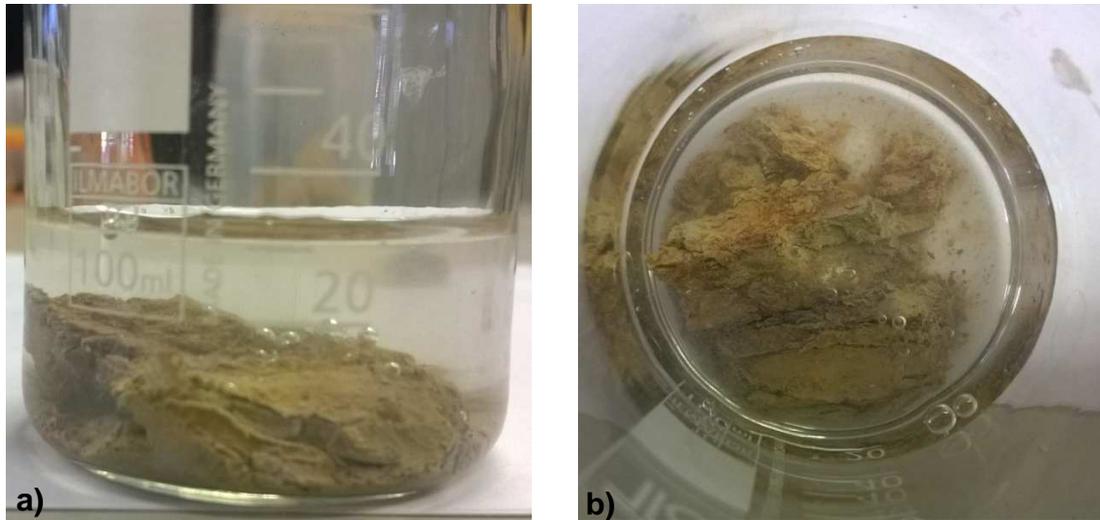


Figura 6.37: Desagregação da amostra FP_10_27 quando em contato com a solução salina, antes da experimentação. Em (a) visão lateral da amostra em processo de desagregação e (b) visão superior da amostra.

Após o experimento esta amostra foi filtrada e o pó resultante foi analisado somente no MEV, pois não continha-se a quantidade necessária de amostra (em g) para fazer a caracterização da fração argilosa no DRX.

As Figuras 6.38 mostram a caracterização realizada no MEV e percebe-se a presença de argilominerais.

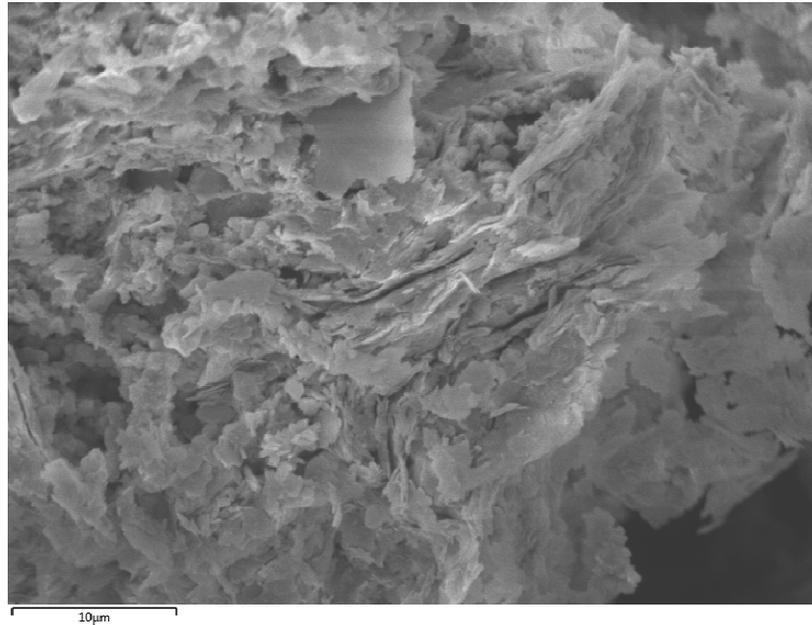


Figura 6.38: Imagem do MEV com detector SE e 4734x de aumento, mostrando visão geral da amostra. Presença de argilominerais.

6.2.5 Amostra FF_10_28 – Formação Furnas – Experimento nº02

A amostra não apresentou desagregação quando colocada em contato com a solução salina e, após o experimento a amostra permanecia ainda com o aspecto inicial, conforme Figura 6.39, sem apresentar desagregação da amostra.



Figura 6.39: Visão geral da amostra após o experimento (nº02) com amostra da Formação Furnas.

A análise no MEV mostra a presença de pequenos cristais sobre argilominerais. Com o auxílio do EDS identificou-se estes como carbonato de ferro, como evidenciado na Figura 6.40.

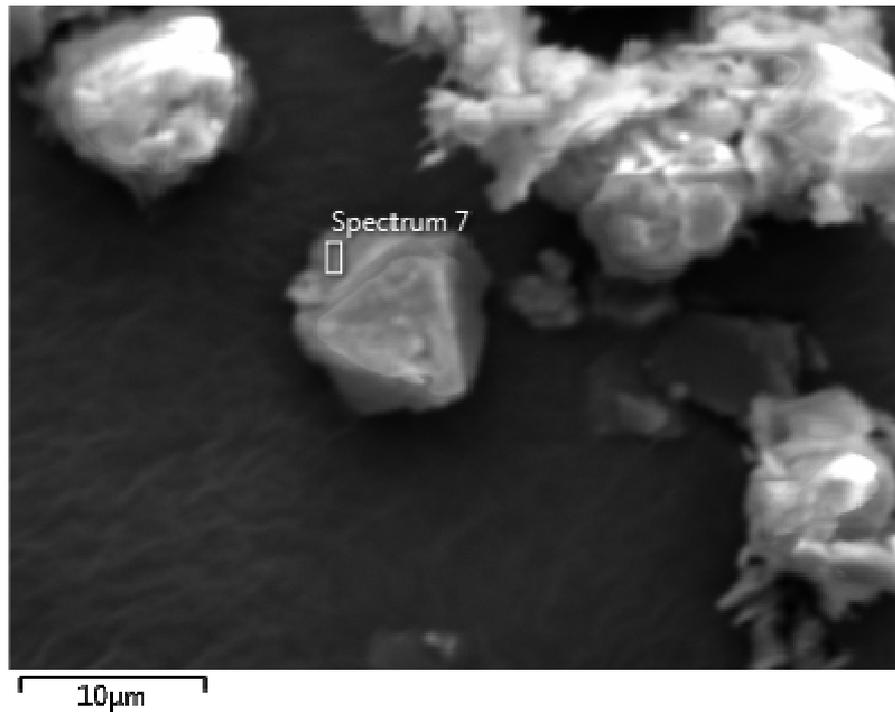


Figura 6.40: Imagem do MEV com detector SE e 7422x de aumento mostrando em formação de pequenos cristais sobre argilominerais.

6.2.6 Amostra FF_10_30 – Formação Furnas – Experimento nº07

A amostra não apresentou desagregação quando em contato com a solução salina e após o experimento estava com o mesmo aspecto inicial, conforme Figura 6.41.



Figura 6.41: Visão geral da amostra após o experimento (nº07) com amostra da Formação Furnas.

Com a análise no MEV foi possível observar pequenos cristais de carbonato de cálcio, conforme a Figura 6.42, ocorrendo sobre camada de quartzo.

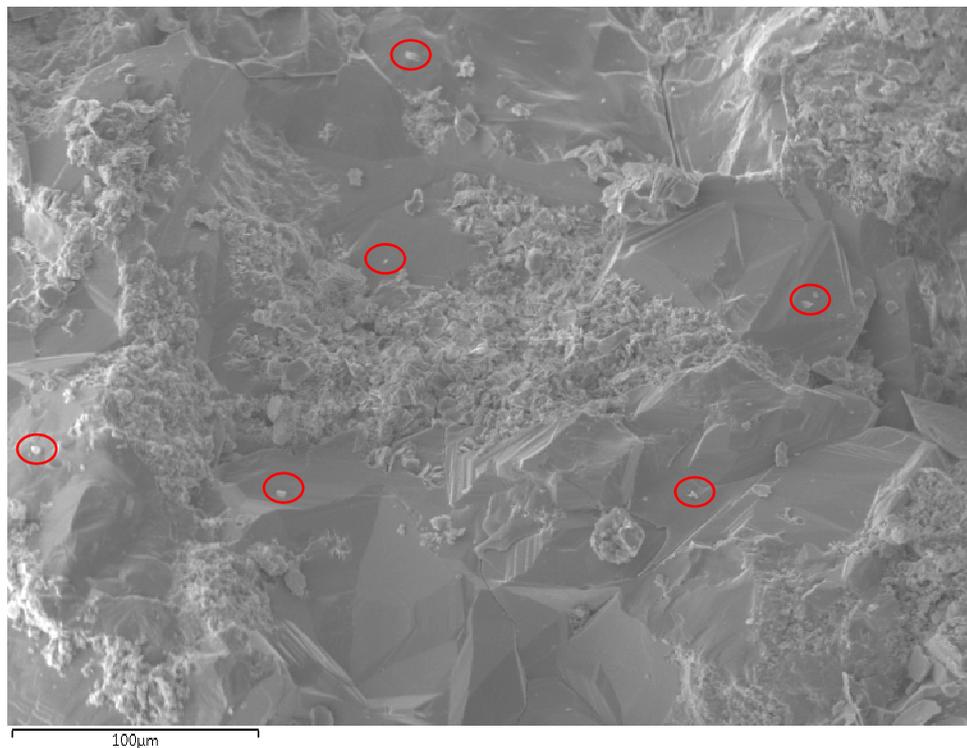


Figura 6.42: Imagem do MEV com detector SE e 596x de aumento mostrando visão geral da amostra FP_10_30 e diversos cristais de carbonato de cálcio, evidenciados por círculos vermelhos.

A imagem correspondente a Figura 6.43 representa um *zoom* da imagem anterior e visualização do carbonato de cálcio.

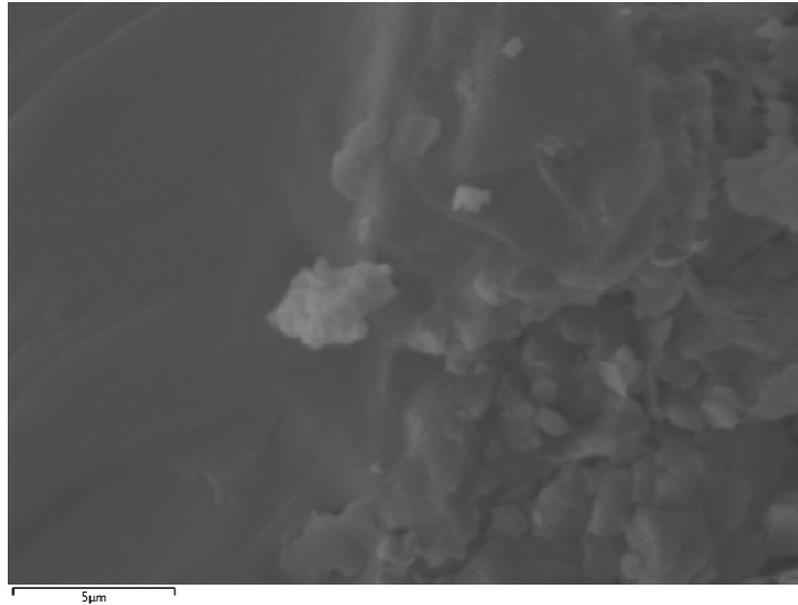


Figura 6.43: Imagem do MEV com detector SE e 5874x de aumento mostrando carbonato de cálcio no centro da imagem.

6.2.7 Amostra FP_10_27 + FF_10_28 – Formação Ponta Grossa e Formação Furnas – Experimento nº01

Este item diz respeito aos resultados encontrados no experimento em que se utilizaram uma amostra da Formação Furnas juntamente com uma amostra da Formação Ponta Grossa. Na Figura 6.44 (a) é possível observar as amostras envoltas em um filme de teflon antes do experimento e em (b) observa-se as amostra após o experimento. As amostras demonstraram desagregação total neste último caso.

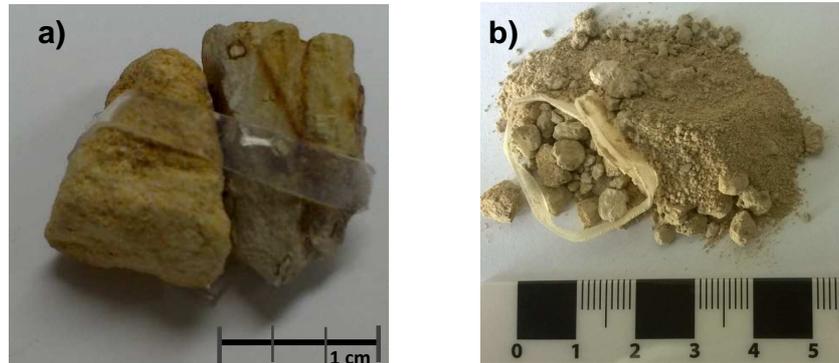


Figura 6.44: Fotos mostrando amostras da Formação Furnas e Ponta Grossa para representar o contato das duas formações em questão. (a) amostras antes do experimento e (b) amostra depois do experimento totalmente desagregada.

Uma vez que este experimento representava o contato de uma rocha reservatório e uma rocha selo e ocorreu desagregação total das rochas durante o experimento. Cabe ressaltar que a composição das duas rochas estava bastante misturada ao realizar-se a análise no MEV. O observado destas duas amostras está representado nas figuras abaixo (Figuras 6.45 e 6.46).

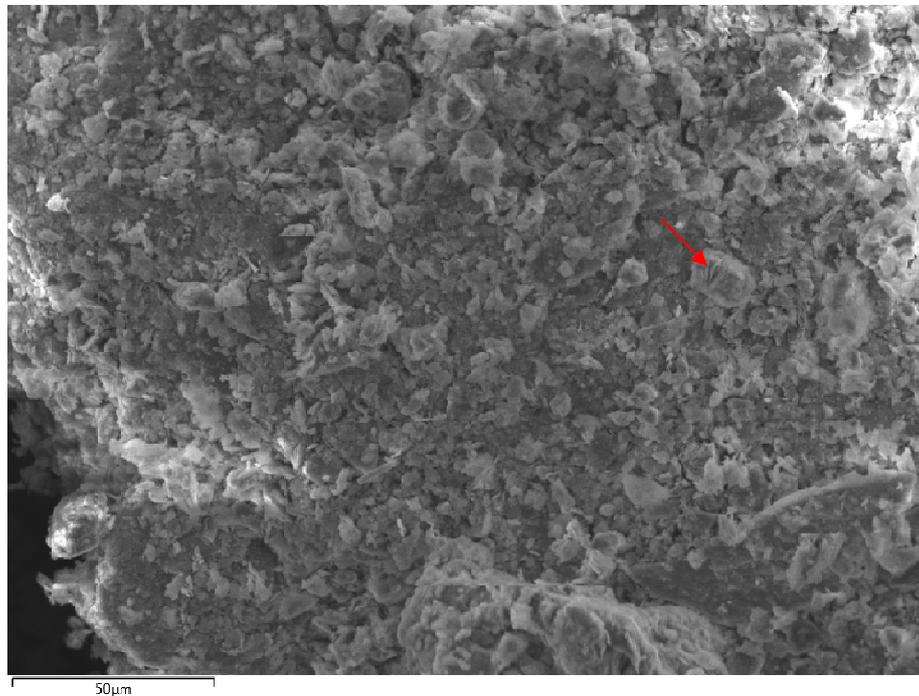


Figura 6.45: Imagem do MEV com detector SE e 2735x de aumento mostrando visão geral da amostra, com a presença de argilominerais (seta vermelha).

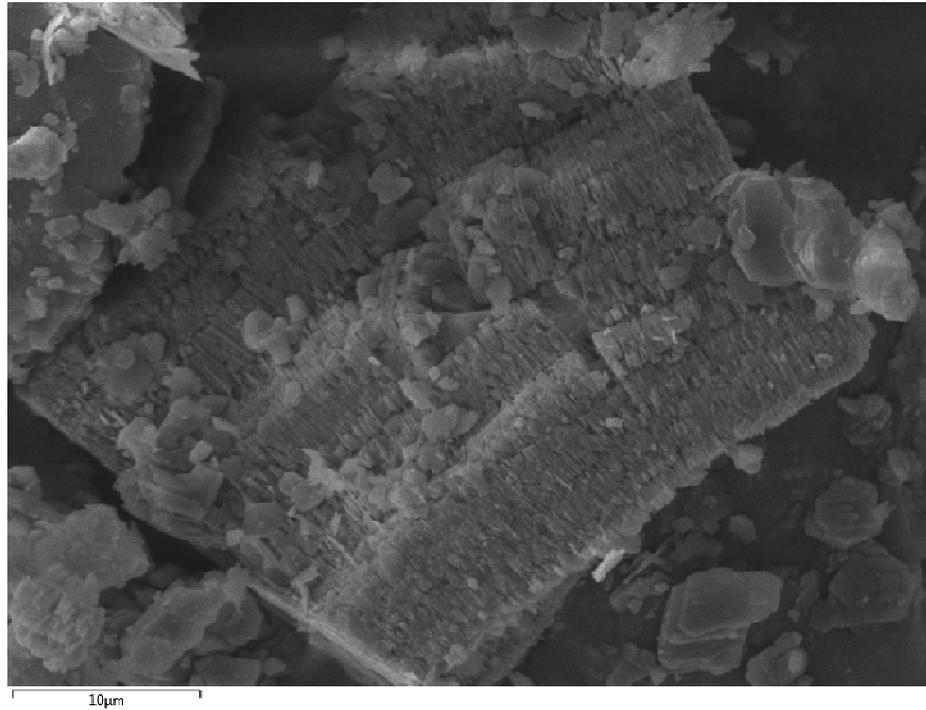


Figura 6.46: Imagem do MEV com detector SE e 4734x de aumento, mostrando presença de caulim vermicular.

Também foi realizada análise em DRX, inicialmente proposto para análise somente da rocha selo presente neste experimento, porém uma vez que as duas amostras apresentaram alta desagregação durante o mesmo, a análise realizada foi uma mistura das duas rochas, evidenciando uma maior quantidade de quartzo (Figura 6.47).

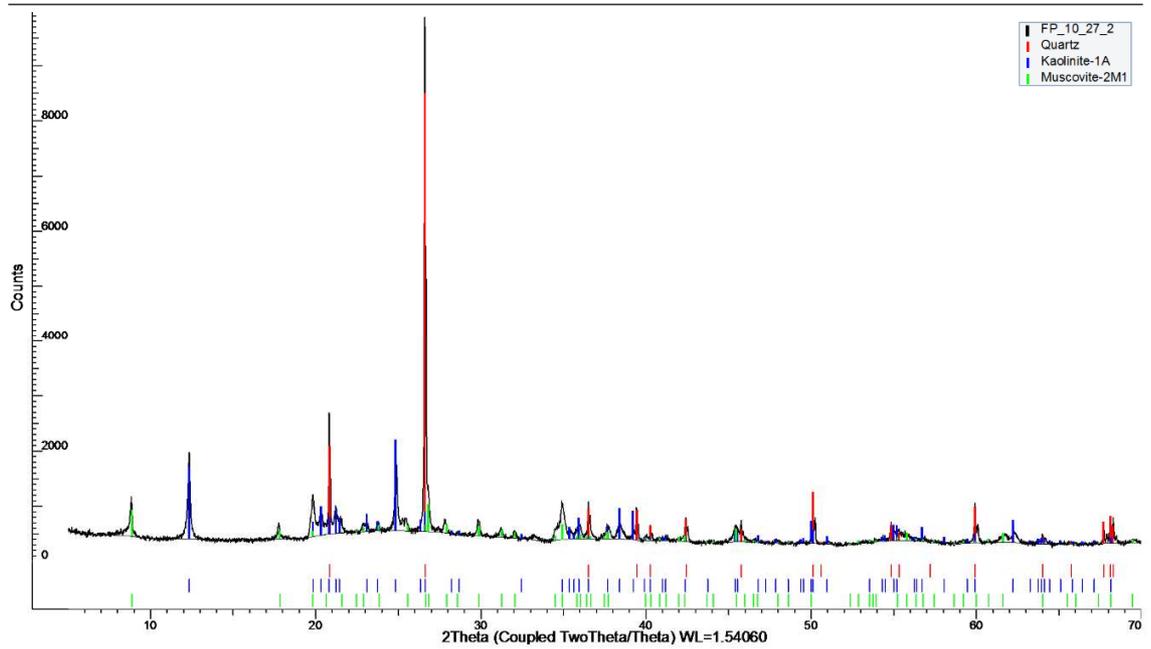


Figura 6.47: Difratoograma resultante da análise no DRX. Observa-se que o quartzo é o mineral mais abundante e como constituintes menores aparecem a caulinita e a muscovita.

7. DISCUSSÃO

A discussão será dividida de acordo com os resultados de cada caso estudado e após serão realizadas as considerações gerais do trabalho.

A amostra FF_10_01 apresentou desagregação quando em contato com a solução salina e após a reação com o CO₂ não foi observada nenhuma modificação na mineralogia rocha ou possíveis novas precipitações minerais. A análise da solução salina final apresentou uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio. A diminuição da concentração dos íons sódio foi o comportamento padrão em todas as amostras estudadas neste trabalho, dessa forma será tratado em separado ao final das discussões de cada caso. A diminuição das concentrações de magnésio e cálcio podem estar relacionadas à precipitação de novas fases minerais, como o carbonato de cálcio e magnésio (Pokrovsky *et al.*, 2005), por exemplo, no entanto não foi possível observar tais estruturas no MEV, uma vez que esta análise é realizada com um pequeno pedaço da amostra, tornando mais difícil e imprecisa a identificação destes minerais. A diminuição da concentração de potássio (Bateman *et al.*, 2005; Mito *et al.*, 2008) pode estar relacionada à precipitação de cloreto de potássio através da reação com o cloro proveniente da solução salina, entretanto estes minerais não foram identificados no MEV e devido aos problemas com o cromatógrafo iônico não foi possível realizar a análise da composição final dos íons cloreto, uma vez que este poderia corroborar para a suposta precipitação de cloreto de potássio.

A amostra FF_10_05, referente ao experimento nº 04 apresentou formação de carbonato de ferro após o experimento. A análise petrográfica inicial desta rocha indica a presença de 2,00% de siderita (carbonato de ferro) antes do experimento, no entanto pela análise no MEV antes da experimentação esse mineral não foi observado. Portanto, não é possível afirmar que este mineral foi formado durante o experimento. A análise dos íons da solução resultante mostrou uma diminuição dos íons sódio,

potássio, magnésio e cálcio. E não foram observadas mudanças na concentração de íons ferro na solução resultante. A diminuição da concentração dos íons cálcio e magnésio pode estar relacionada à carbonatação mineral através da precipitação de novas fases minerais estáveis, porém com o uso do MEV não foi possível observar a presença destes minerais na amostra resultante. A diminuição dos íons potássio é relatada por diversos autores (Mito *et al.*, 2008; Kaszuba *et al.*, 2003) e também pode estar relacionada com a precipitação de cloreto de potássio, como mencionada no caso do experimento anterior. Kaszuba *et al.* (2005) e Gunter *et al.* (1997) discutem ainda que esse comportamento pode estar relacionado ao crescimento de minerais argilosos (como esmectita) em biotita, entretanto com experimentos em condições mais extremas. Bateman *et al.* (2005) também considera que uma diminuição considerável nas concentração de potássio pode estar relacionada com a precipitação de albita, entretanto seria necessário experimentos com longos tempos de duração.

A amostra FF_10_08 não demonstrou desagregação quando colocada em solução salina, tampouco esta amostra apresentou alguma modificação em relação à sua estrutura mineralógica quando analisada no MEV. Esta amostra parece ser bastante estável frente ao CO₂, pois quando analisada a solução salina resultante pouca modificação se percebe. Observa-se um leve aumento na concentração de íons magnésio e diminuição de íons sódio e cálcio. O primeiro evento pode estar relacionado com uma possível dissolução de argilominerais contendo magnésio (Johnson *et al.*, 1998), embora não se tenha observado mudanças nas concentrações de alumínio, composto também presente nos argilominerais. O alumínio parece ser mais estável mineralogicamente (Credoz *et al.*, 2009) e mais difícil de ser detectado, pois as concentrações são normalmente muito baixas e próximas ao limite de detecção dos equipamentos (Bateman *et al.*, 2005). O segundo evento, em relação ao aumento dos íons cálcio, poderia estar relacionado à carbonatação mineral, porém, como mencionado anteriormente, não foi observada nenhuma modificação no MEV.

A amostra FP_10_27 apresentou maior grau de desagregação observada e quando analisada no MEV não demonstrou nenhuma modificação expressiva quanto à formação de novas estruturas minerais. Na análise da solução salina houve uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio; e um aumento na

concentração de alumínio. O aumento das concentrações de alumínio pode ser referente à dissolução de argilominerais (Bateman *et al.*, 2005). A dissolução de argilominerais forneceria uma gama de íons para a solução, entretanto a concentração de outros íons também presente nos argilominerais (como: potássio e magnésio) diminuiu ao invés de aumentar, dessa maneira propõe-se que os demais íons tenham sido reprecipitados durante o experimento, embora não tenham sido observadas mudanças nas análises em MEV. Dessa forma, entende-se que mesmo que tenha havido dissolução de argilominerais e esta possa ter liberado íons potássio, alumínio e magnésio para a solução, estes íons (potássio e magnésio), secundariamente, possam ter reagido com outros anions (como cloreto e carbonato) pra formarem sais mais estáveis. A diminuição da concentração de cálcio pode ser explicada pela carbonatação mineral do composto, embora não tenham sido observadas mudanças nas análises do MEV.

A amostra FF_10_28 não apresentou desagregação e foi observada formação de carbonato de ferro na amostra analisada no MEV após o experimento. Este mineral que não foi observado antes do experimento. A análise da solução salina mostrou diminuição dos valores de sódio, potássio e cálcio e um aumento nas concentrações de magnésio, alumínio e ferro. O aumento das concentrações de magnésio e alumínio pode ser resultado de uma dissolução de alguns minerais da rocha, como os argilominerais (Assayag *et al.*, 2009; Giammar *et al.*, 2005; Pokrovsky *et al.*, 2005). O aumento da concentração de ferro pode ser explicado pela dissolução do óxido/hidróxido de ferro presente na sua composição original (Lu *et al.*, 2012) e essa dissolução deve ter corroborado para o aumento da concentração de ferro na solução, uma vez que em nenhum experimento observou-se ferro em solução como subproduto da corrosão do reator de aço inoxidável. É provável que tenha ocorrido dissolução dos minerais citados da rocha e parte desse ferro foi reprecipitado na forma de carbonato de ferro e parte tenha ficado ainda dissolvido em solução, sendo um indício de duas formas de aprisionamento, o mineral e o iônico (Lu *et al.*, 2012). A diminuição da concentração de cálcio deveria estar relacionada à carbonatação mineral, porém novamente não foram observadas tais estruturas na superfície da amostra durante a análise no MEV. A diminuição da concentração do potássio novamente pode ser

explicada por uma possível precipitação de sais de potássio durante o experimento, porém não foram observadas nenhuma evidência destes compostos no MEV.

A amostra FF_10_30 apresentou carbonato de cálcio quando analisadas as amostras pós-experimentos em MEV. A análise da solução salina mostrou diminuição nas concentrações de sódio e cálcio e aumento nas concentrações de magnésio e potássio. O aumento nas concentrações de magnésio e potássio pode ser explicado pela dissolução dos minerais da rocha, como os ortoclásios e muscovitas e embora não tenha sido observado aumento na concentração de alumínio (por ser um mais estável e difícil de ser identificado, conforme explicitado anteriormente), essa dissolução pode sugerir o armazenamento iônico (Lu *et al.*, 2012). A diminuição da concentração de cálcio pode ser explicada pela formação de carbonato de cálcio observada através das análises no MEV. Vale ressaltar em relação à formação de carbonato de cálcio que há uma forte relação entre o pH preferencial e a formação de calcita. Para Pokrovsky *et al.* (2005) não é possível prever uma taxa para formação de calcita em $\text{pH} \leq 9$. Os autores desenvolveram um estudo para prever o comportamento de carbonatos com meios ácidos ($3 < \text{pH} < 4$), porém, para o carbonato de cálcio não foi possível prever um comportamento, sendo necessário prévio conhecimento na hidrodinâmica do fluido. Ainda com relação à formação de calcita, deve-se citar o potencial inibidor do sulfato (Mucci *et al.*, 1989). É possível que o sulfato presente na solução salina tenha reagido primariamente para formação de sulfatos, embora, no MEV, não tenha sido observado a formação dos mesmos, este pode ser um fator para a não observação evidente de carbonatos nas amostras. O sulfato ainda pode representar uma diminuição de aproximadamente 40% na taxa de dissolução de minerais que contenham cálcio (Sjöber, 1978; Glendhill *et al.*, 2006).

No experimento com as amostras representativas das Formações Furnas e Ponta Grossa agrupadas por um filme de teflon com o intuito de testar a interação destas rochas foi possível observar um comportamento mais semelhante ao observado com a rocha da Formação Ponta Grossa, FP_10_27, uma vez que durante este experimento as duas rochas demonstraram desagregação quase completa. A análise do MEV mostrou uma mistura das duas rochas, tornando bastante difícil a interpretação dos resultados. A análise em DRX também mostrou uma mistura das rochas, com a

presença de quartzo, caulinita e moscovita. Pela análise da solução salina percebe-se que houve uma diminuição nas concentrações de sódio, potássio, magnésio e cálcio; e um aumento na concentração de alumínio. O aumento da concentração de alumínio representa a dissolução de argilominerais presente na rocha, coerente com o que ocorreu com a amostra FP_10_27 quando experimentada sozinha, entretanto não foi possível observar aumento de nenhum outro metal presente nas rochas. Esse comportamento pode sugerir que na medida em que os minerais foram sendo dissolvidos houve reprecipitação consecutiva de alguns minerais que demonstraram diminuição das concentrações. A diminuição da concentração de cálcio, magnésio e potássio sugere uma precipitação de novas fases minerais, como discutido anteriormente, entretanto novamente não foi possível observar a formação destes minerais no MEV.

Algumas considerações gerais podem ser feitas em relação aos experimentos como a concentração de sódio em todas as amostras de solução salina resultante foi consideravelmente mais baixa quando relacionada com a concentração inicial da solução. Este fato pode estar relacionado com precipitação de minerais cloretos de sódio (NaCl), porém em nenhum caso foram observados cristais de cloreto de sódio ou de outro mineral de sódio nas análises no MEV. Outro fator que poderia corroborar com a possível precipitação de cloreto de sódio seria a análise dos ânions da solução resultante, uma vez que se houvesse precipitação a concentração dos cloretos também deveria ter sido diminuída, porém as análises dos ânions não puderam ser realizadas por problemas relacionados ao cromatógrafo iônico. A precipitação de NaCl é um resultado esperado em reações com soluções com alta salinidade (Oh *et al.*, 2013; Kaszuba *et al.*, 2003; Fischer *et al.*, 2013; Kharaka *et al.*, 2006), no entanto estudos mostram que este mineral pode ser bastante instável e lavagens com água (Druckenmiller *et al.*, 2005) ou o próprio armazenamento em locais úmidos podem dissolver os cristais formados, o que impediria a visualização dos mesmos no MEV.

O comportamento do pH foi também semelhante em todos os experimentos. Pode-se dizer que o pH apresentou pequena variação após o experimento, mas de uma maneira geral os valores de pH foram mais baixos do que no início do experimento. A variação do pH é um fator determinante para formação de carbonatos

(Chopping&Kaszuba, 2012). Como é possível observar na Figura 7.1 os pHs preferenciais para formação de íons carbonato são bastante alcalinos. Para Druckenmiller *et al.* (2005) em uma temperatura de 150°C e pH inicial de 9, o pH da solução salina aumenta, após a queda inicial devido à formação de ácido carbônico, para um valor de pH que promove a precipitação de carbonatos (maiores do que 10).

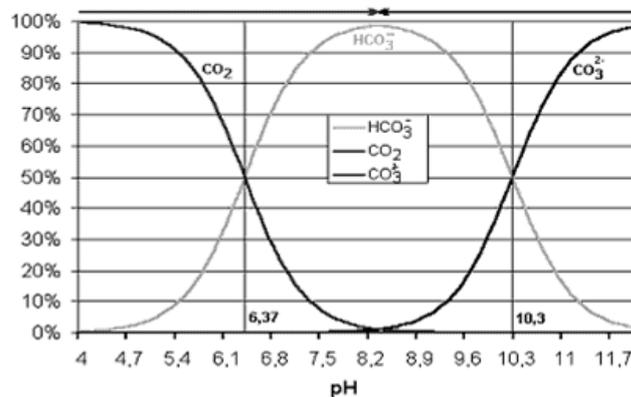


Figura 7.1: Relação entre o pH e as espécies formadas com a injeção de CO_2 . Observa-se a formação de carbonatos é facilitada em ambientes mais básicos.

As possíveis reações químicas induzidas pela injeção de CO_2 no sistema estão descritos no item 4.2, porém como a metodologia não permite medições de pH durante o experimento, não se sabe em que pH o experimento estava antes da despressurização, prejudicando a avaliação final. Mesmo que a despressurização tenha sido lenta, parte do CO_2 que estava dissolvido pode ter sido liberado e desta maneira o valor do pH ficaria próximo do valor inicial. Desta forma, acredita-se que o pH dentro do reator, na pressão e temperatura determinadas na metodologia fosse mais ácido (com a dissolução do CO_2 em água) do que de fato comprovado ao final dos experimentos (Bressan, 2009). Um estudo cinético mais apurado, com medições de pH durante a reação seria importante para verificar as modificações que ocorrem no decorrer do experimento.

Os resultados dos experimentos mostraram ainda que os dois tipos de reatores utilizados nos experimentos demonstraram ser estáveis para as condições testadas. Os reatores de aço inoxidável não apresentaram quaisquer danos em relação à corrosão do material, pois através das análises das soluções resultantes só foi observada

alguma concentração de íons ferro nos experimentos em que as rochas possuíam minerais com este metal. Nas demais não foi observada alteração na quantidade de ferro. Fato este que comprova que a metodologia utilizada para os reatores de aço inoxidável com uso de copo de teflon foi efetiva para as condições aqui trabalhadas

Outro fator determinante para a compreensão dos estudos das interações que ocorreram nas formações estudadas é a questão das modificações mineralógicas que ocorreram nos processos diagenéticos da Bacia. Dois fatores podem ter contribuído para a elevada estabilidade mineralógica destas rochas. Durante a diagênese inicial houve a dissolução dos feldspatos, uma vez que a composição original das rochas era também feldspática e não principalmente quartzosa, segundo De Ros (1998). No entanto com a dissolução dos feldspatos a composição dos arenitos da Formação Furnas foi se tornando preferencialmente composta por quartzo, o que torna estas rochas com mineralogia mais estável. O segundo fator está relacionado quando comparamos amostras de afloramentos com amostras de poços em profundidade e esse processo diagenético se torna ainda mais acentuado. A passagem de um fluxo meteórico resultou na caulinição das rochas (De Ros, 1998) tornando estas amostras com mineralogia ainda mais estável. Este comportamento só é evidenciado nas amostras da borda da bacia (afloramentos), pois diferentemente do que ocorreu no centro da bacia, a mineralogia constitui-se de minerais como a siderita (De Ros, 1998), que seriam mais instáveis e, por este motivo, mais reativos frente o CO_2 . Nesta porção da bacia não houve caulinição tão acentuada, e por este motivo acredita-se que uma vez que o CO_2 fosse injetado em poços em profundidade o comportamento poderia resultar em um maior grau de aprisionamento do que o observado no estudo do análogo.

8. CONCLUSÕES

Após a realização dos experimentos com as cinco amostras da Formação Furnas e uma amostra da Formação Ponta Grossa as conclusões acerca dos resultados encontrados estão abaixo relacionadas.

1. Os tipos de reatores utilizados para os experimentos mostraram-se compatíveis com as condições testadas e não apresentaram nenhum dano relacionado com a corrosão dos materiais envolvidos.
2. O pH é um fator muito importante para o entendimento das interações rocha-fluido. As flutuações nos valores de pH, com a injeção de CO₂, que são observadas na literatura, não foram observadas nos experimentos, pois há um impedimento metodológico para as medições durante os experimentos. Um estudo cinético mais apurado, com medições de pH durante os experimentos seria essencial para verificar as modificações que ocorrem no decorrer do mesmo
3. Um baixo valor de pH inicial pode ter corroborado com a baixa taxa de aprisionamento mineral identificado nas amostras da Formação Furnas.
4. As condições experimentais aliadas a mineralogia muito estável dos reservatórios da Formação Furnas estudados diminuíram o potencial para o aprisionamento mineral.
5. O tempo de reação estipulado pode ter sido um fator para a visualização não evidente do aprisionamento mineral. Como a mineralogia dos reservatórios da Formação Furnas é bastante estável, talvez tempos de reação mais longos possam reproduzir melhores resultados em termos de aprisionamento mineral.

6. A diminuição da concentração dos íons sódio e potássio pode estar relacionada com a precipitação de sais de cloro, porém estes compostos não ficaram evidentes.
7. Houve pouca interação das rochas com o CO_2 , dessa maneira o aprisionamento mineral não foi o mecanismo mais efetivo, e sim, o aprisionamento iônico.
8. As técnicas de caracterização das amostras utilizadas não foram suficientes para a total observação dos fenômenos, dessa maneira entende-se que para amostras com mineralogia estável e baixo potencial para aprisionamento mineral outras técnicas de caracterização deveriam ser empregadas, como o uso do Microscópio Eletrônico de Transmissão.
9. Pode ter ocorrido a inibição da formação de carbonatos pela presença de íons sulfato presente na solução salina, uma vez que estes compostos competem pelos cátions disponíveis em solução.
10. A desagregação das amostras quando em contato com a solução salina podem ser o produto da intensa caulinição das rochas, evidenciadas durante a caracterização das mesmas.
11. Fatores diagenéticos interferiram para que a composição original da rocha presente nos afloramentos dos reservatórios da Formação Furnas tornasse-as com mineralogia bastante estável e por este motivo poucas interações com o CO_2 foram observadas. Este comportamento não é esperado no caso de injeção de CO_2 em reservatórios desta formação em profundidade, pois apresentam mineralogia mais reativa frente ao CO_2 .
12. A amostra testada como rocha selo da Formação Ponta Grossa mostrou-se bastante estável frente ao CO_2 , uma vez que não foi observada nenhuma alteração mineralógica nas amostras após o experimento.
13. Os resultados encontrados com o uso da metodologia para simular o contato entre as Formações Furnas e Ponta Grossa se assemelhou aos resultados encontrados quando estas rochas foram experimentadas sozinhas, isto pode estar relacionada à mineralogia extremamente estável das amostras.

14. A realização do trabalho contribuiu para o entendimento das interações CO₂-rocha-fluido das Formações Furnas e Ponta Grossa da Bacia do Paraná e também para a avaliação do potencial das formações em questão para o Armazenamento Geológico de Carbono.

9. BIBLIOGRAFIA

- ALEMU, B. L.; AKER, E.; SOLDAL, M.; JOHNSEN, O.; AAGAARD, P. Influence of CO₂ on rock physics properties in typical reservoir rock: A CO₂ flooding experiment of brine saturated sandstone in a CT-scanner. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4379-4386, 2011.
- ALVES, D.B. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no centro de pesquisas da Petrobrás. **Boletim de Geociências da Petrobrás** 1 (2): 157-175, 1987.
- ARTUR, P. C; SOARES, P. C. Paleoestruturas e Petróleo na Bacia do Paraná, Brasil. v. 32, n. 4, p. 433-448, 2002.
- ASSINE, M. L. Fácies, Icnofósseis, Paleocorrentes e Sistemas Depositionais da Formação Furnas no Flanco Sudeste da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, 29(3): 357-370, 1999.
- BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 1, p. 87-102, jan. 2002.
- BACHU, S, B. D.; BRADSHAW, J.; BURRUSS, R.; HOLLOWAY, S.; CHRISTENSEN, N. P.; MATHIASSEN, O. M. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 1, 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, Vol 60, 2005.
- BERGAMASCHI, S; PEREIRA, E; RODRIGUES, M.; MORENO, C.; MELENDEZ, A.; GONZALEZ, F. Interacción entre depósitos aluviales y costeros en la Formación Furnas . Devónico de la cuenca del Paraná , Brasil. n. 1, p. 99-102, 1996.
- 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.
- BRESSAN, L. W. Geoquímica e Integridade Mineralógica de Reservatórios do Campo de Buracica para Armazenamento Geológico de CO₂. **Dissertação de mestrado**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.
- BOSETTI, E. P.; GODOY, L. C.; HORODYSKI, R. S.; ZABINI, C. Interpretação paleoambiental na sequência basal da formação Ponta Grossa (devoniano) do município de Ponta Grossa , Paraná , Brasil. *Terr@Plural*, Ponta Grossa, v.3, n.1, p. 137-156, 2009.
- BUSCH, A.; ALLES, S., GENSTERBLUM, Y.; PRINZ, D.; DEWHURST, D.; RAVEN, M.D; STANJEK, H.; KROOSS, B.M. Carbon dioxide storage potential of shales. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 2 - 297 – 308, 2008.
- BUSCH, A.; MÜLLER, N. Determining CO₂/brine relative permeability and capillary threshold pressures for reservoir rocks and caprocks: Recommendations for

development of standard laboratory protocols. **Energy Procedia**, v. 4, p. 6053-6060, jan. 2011.

CAMPOS, L., MILANI, E.J., TOLEDO, M., QUEIROZ, R., CATTO, A., SELKE, S. Barra Bonita: a primeira acumulação comercial de hidrocarboneto da Bacia do Paraná. **Rio Oil & Gas Conference**, Rio de Janeiro, 1998.

CANTUCCI, B.; MONTEGROSSI, G.; VASSELLI, O.; TASSI, F.; QUATTROCCHI, F.; PERKINS, E.H. Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1-2, p. 181-197, jul. 2009.

CARELLI, T. G.; BORGHI, L. Caracterização de Microfácies Sedimentares em Folhelhos da Formação Ponta Grossa (Devoniano) na Borda Leste da Bacia do Paraná no **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, v. 34, p. 84-104, 2011.

CHAND, V.; PRASAD, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p. 53-61, jul. 2013.

CHOPPING, C.; KASZUBA, J. P. Supercritical carbon dioxide–brine–rock reactions in the Madison Limestone of Southwest Wyoming: An experimental investigation of a sulfur-rich natural carbon dioxide reservoir. **Chemical Geology**, v. 322-323, p. 223-236, set. 2012.

CREDOZ, A.; BILDSTEIN, O.; JULLIEN, M. Experimental and modeling study of geochemical reactivity between clayey caprocks and CO₂ in geological storage conditions. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3445-3452, 2009.

- DE ROS, L. F. Heterogeneous generation and evolution of diagenetic quartzarenites in the Silurian-Devonian Fumas Formation of the Parana Basin, southern Brazil. v. 116, p. 99-128, 1998.
- DEVIDAL, J.L.; SCHOTT, J.; DANDURAND, J.L. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Vol. 61, No. 24, pp. 5165-5186, 1997.
- DREVER, J. I. The Geochemistry of Natural Waters. Englewood Cliffs, NJ ET - 2nd: Prentice-Hall, 1998.
- 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, out. 2005.
- DUARTE, L. C., HARTMANN, L.A., MEDEIROS, J.T.N., JUNCHEM, P. Origem epigenética dos geodos de ametista e ágata do Grupo Serra Geral. In: **Metalogenia e Exploração Mineral no Grupo Serra Geral**, pg. 21-40, 2014.
- DICKSON, W.R., Interpreting detrital modes of greywackes and arkoses. **Journal of Sedimentary Petrology**. Vol 40, N°2, pp. 695-707, 1970.
- FISCHER, S.; LIEBSCHER, A.; WANDREY, M. CO₂ –brine–rock interaction — First results of long-term exposure experiments at in situ P–T conditions of the Ketzin CO₂ reservoir. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 70, p. 155-164, ago. 2010.
- FISCHER, S.; LIEBSCHER, A. Mineral Solubilities in CO₂ -Saturated NaCl Brine Systems. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 7, p. 260-263, jan. 2013.
- FOLK, R.L. 1974. Petrology of Sedimentary Rocks. Hemphill, Austin, Texas. 432p.

- GARCÍA-RIOS, M.; LUQUOT, L.; SOLER, J.M.; CAMA, J. Laboratory-Scale Interaction between CO₂-Rich Brine and Reservoir Rocks (Limestone and Sandstone). **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 7, p. 109-112, jan. 2013.
- GAZZI, P., Le arenaire del flysch sopra Cretaceo dell Appenino modenese, correlazioni con il flysch de Monghidoro. **Mineral et Petrologica Acta**. Vol 12, pp. 69-97, 1966b.
- GIAMMAR, D. E.; BRUANT, R. G.; PETERS, C. A. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. **Chemical Geology**, v. 217, n. 3-4, p. 257-276, 2005.
- GLEDHILL, D. K; MORSE, J. W. Calcite dissolution kinetics in Na–Ca–Mg–Cl brines. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 70 5802–5813, 2006.
- GOMES, A.J.P., CRUZ, P.R., BORGES, L.P. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Eds.). CPRM, Brasília. pg. 577-628, 2003.
- 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** 59, 121-140, 1997.
- GWINNER, B.; RAIZARD, D.; LAPICQUE, F.; FAVRE, E.; CADOURAS, R.; BOUCOT, P.; CARRETTE, P. CO₂ Capture in Flue Gas: Semiempirical approach to select a potential physical solvent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 14, p. 5044-5049, jul. 2006.
- HANSEN, J. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Climate Change: The Scientific Basis, 2005.

HARTMANN, D.L.; TANK, A.M.G.; RUSTICUCCI, M.; ALEXANDER, L.V.; BRÖNNIMANN, S.; CHARABI, Y.; DENTENER, F.J.; DLUGOKENCKY, E.J.; EASTERLING, D.R.; KAPLAN, A.; SODEN, B.J.; THORNE, P.W.; WILD M.; ZHAI, P.M. Observations: Atmosphere and Surface. In: **Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

HARTMANN, L.A., PINTO, V.M. A mineralização de cobre nativo, ouro e prata de Realeza, Paraná, Brasil. In: **Metalogenia e Exploração Mineral no Grupo Serra Geral**, pg. 75-88, 2014.

HASHIDA, T.; LIU, L.; SUTO, Y.; BIGNALL, G.; YAMASAKI, N. CO₂ injection to granite and sandstone in experimental rock/hot water systems. **Energy Conversion and Management**, 44, 1399-1410, 2003.

HITCHON, B. Best Practices for Validating CO₂ Geological Storage: Observations and guidance from the IEAGHG Weyburn-Midale CO₂ storage project, 355 p. 2012.

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

IEA. CO₂ capture and storage: a key abatement option. IEA, Paris, 2008.

IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 p., 2013.

- JOHNSON, J. W.; KNAUSS, K. G.; GLASSLEY, W. E.; DELOACH, L. D.; TOMPSON, A. F. B. Reactive transport modeling of plug-flow reactor experiments: quartz and tuff dissolution at 240°C. , v. 209, p. 81-111, 1998.
- KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 °C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. **Applied Geochemistry**, v. 18, n. 7, p. 1065-1080, 2003.
- KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. **Chemical Geology**, v. 217, n. 3-4, p. 277-293, 2005.
- KHARAKA, Y. K.; COLE, D. R.; THORDSEN, J. J.; KAKOUROS, E.; NANCE, H. S. Gas–water–rock interactions in sedimentary basins: CO₂ sequestration in the Frio Formation, Texas, USA. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 89, n. 1-3, p. 183-186, 2006.
- KHARAKA, Y. K.; COLE, D.R.; HOVORKA, S.D.; GUNTER, W.D.; KNAUSS, K.G.; FREIFELD, B.M. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO₂ injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. **The Geological Society of America, Inc.**, v. 34, n. 7, p. 577, 2014.
- 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**, 2006. Ed. UFPR, Ecoplan.
- KETZER, J.M., CAPORALE, G.; ROCHA, C.H; ROCKETT, G. Carbmap Brazil: CO₂ Sources and Geological Sinks for Carbon Dioxide Storage in: **Carbon Sequestration Leadership Forum**, Paris, Proceedings, 2007.

KETZER, J.M., IGLESIAS, R; EINLOFT, S.; DULLIUS, J.; LIGABUE, R.; LIMA, V de. Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: xperimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applied Geochemistry*, 2009.

KETZER, J M,; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. **Handbook of Climate Change Mitigation**. New York, NY: Springer USA, 2011.

KLEIN, A. C. Cromatografia Iônica como método analítico alternativo para a análise quantitativa de analitos. **Monografia de conclusão de curso**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, p. 1-46, 2010.

LEVINE, J. S. ; MATTER, J.M. ; GOLDBERG, D.S. ; LACKNER, K.S. ; SUPP, M.G. ; RAMAKRISHNAN, T.S. Two phase brine- CO₂ flow experiments in synthetic and natural media. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4347-4353, 2011.

LIMA, V. D. Armazenamento Geológico de CO₂ em Aquíferos Salinos: Reatividade Química em Selos e rocha Reservatório da Bacia do Paraná. **Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais**, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LIMA, V. D.; EINLOFT, S.; KETZER, J.M.; JULLIEN, M.; BILDSTEIN, O.; PETRONIN, J.C. CO₂ geological storage in saline aquifers: Paraná Basin caprock and reservoir chemical reactivity. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5377-5384, 2011.

LIN, H.; FUJI, T.; TAKISAWA, R.; TAKAHASHI, T.; HASHIDA, T. Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. **Journal Materials Science**, 43, 2307-2315, 2008.

- LIU, F.; LU, P.; GRIFFITH, C.; HEDGES, S.W.; SOONG, Y.; HELLEVANG, H.; ZHU, C. CO₂-brine-caprock interaction: Reactivity experiments on Eau Claire shale and a review of relevant literature. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 7, p.153-167, 2012.
- LU, J.; KHARAKA, Y. K.; THORDSEN, J. J.; HORITA, J.; KARAMALIBIS, A.; GRIFFITH, C.; HALAKA, J.A.; AMBATS, G.; COLE, D.R.; PHELPS, T.J.; MANNING, M.A.; COOK, P.J.; HOVORKA, S.D. CO₂-rock-brine interactions in Lower Tuscaloosa Formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, U.S.A. **Chemical Geology**, v. 291, p. 269-277, 2012.
- MACHADO, J.L.F. Compartimentação espacial e arcabouço hidroestratigráfico do Sistema Aquífero Guarani no Rio Grande do Sul, 2005.
- MAGALHÃES, A.O.B.F., HACKSPACHER, P.C., SAAD, A.R. Exumação tectônica e reativação de paleolineamentos no Arco de Ponta Grossa: termocronologia por traços de fissão em apatitas. **Revista Brasileira de Geociências**, 40(2): 184-195, 2010.
- MILANI, E.J., ARAÚJO, L.M. Recursos Minerais Energéticos: Petróleo. Capítulo X. In: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M. e Gonçalves, J.H. (Eds.), **Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil**. CPRM, Brasília. 541-576, 2003.
- MILANI, E.J.. Bacia do Paraná. **Fundação Paleontológica Phoenix** n°83, Sergipe, 2005.
- MILANI, E.J.; FRANÇA, A. B.; MEDEIROS, R.A. Roteiros Geológicos Rochas geradoras e rochas-reservatório da Bacia do a Bacia do Paraná arcabouço regional e evolução. p. 135-162, 2007.

- MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B.. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15(2):265-287, 2007.
- MITO, S.; XUE, Z.; OHSUMI, T. Case study of geochemical reactions at Nagaoka CO₂ injection site, Japan. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 2, 309-318, 2008.
- MUCCI, A., CANUEL, R., ZHONG, S. The solubility of calcite and aragonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25 °C. **Chemical Geology**, 74, 309–320, 1989.
- OSÓRIO, R.G. Carvão no Mundo, Porto Alegre, RS. **CRM. CORAG/CRM Publicações** 127p. 2012.
- PEREIRA, E., CARNEIRO, C.R., BERGAMASCHI, S.; ALMEIDA, F.F.M. Evolução das sinéclises paleozóicas: Províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná. In: Hasui, Y., Carneiro, C.R., Almeida, F.F.M. & Bartorelli, A. (Eds.) **Geologia do Brasil**, Editora Beca, São Paulo. pgs 392-421, 2012.
- PORTIER, S.; ROCHELLE, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl- type waters from 0 to 300°C and from 1 to 300 bar Application to the Utsira Formation at Sleipner. **Chemical Geology**, 217, 187-199, 2005.
- POKROVSKY, O. S. T; GOLUBEV, S.V; SCHOTT, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 8C and 0 to 50 atm pCO₂. **Chemical Geology** 217, 239– 255, 2005.
- RAPOSO, M.I.B. Episódios intrusivos no Arco de Ponta Grossa, determinados através de um estudo paleomagnético. *Revista Brasileira de Geociências*, 25(1): 3-19, 1995.

- ROSENBAUER, R.J.; KOKSALAN, T.; PALANDRI, J.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.
- ROUCHON, V.; ORBERGER, B.; HOFMANN, A.; PINTI, D. L. Diagenetic Fe-carbonates in Paleoproterozoic felsic sedimentary rocks (Hooggenoeg Formation, Barberton greenstone belt, South Africa): Implications for CO₂ sequestration and the chemical budget of seawater. **Precambrian Research**, v. 172, n. 3-4, p. 255-278, 2009.
- SJÖBERG, E.L. Kinetics and mechanism of calcite dissolutions in aqueous solutions at low temperature. **Stockholm Contr. Geology**. 32,1–96, 1978.
- STEENEVELDT, R.; BERGER, B.; TORP, T. A. CO₂ Capture and Storage. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. 9, p. 739-763, set. 2006.
- 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.
- SILVA, D. R. A.; MIZUSAKI A. M.; ANJOS, S. M. C.; CONCEIÇÃO, V.R. O Método Radiométrico Rb-Sr Aplicado em Rochas Sedimentares o Exemplo da Bacia do Paraná , Brasil. v. 33, n. 1, p. 83-100, 2006.
- SUEKANE, T.; NOBUSO, T.; HIRAI, S.; KIYOTA, M. Geological storage of carbon dioxide by residual gas and solubility trapping. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 2, 58-64, 2008.
- OH, J.; KIM, K.-Y.; HAN, W. S.; KIM, T.; KIM, J.-C.; PARK, E. Experimental and numerical study on supercritical CO₂/brine transport in a fractured rock: Implications

of mass transfer, capillary pressure and storage capacity. **Advances in Water Resources**, v. 62, p. 442-453, 2013.

YU, Z.; LIU, L.; YANG, S.; LI, S.; YANG, Y. An experimental study of CO₂–brine–rock interaction at in situ pressure–temperature reservoir conditions. **Chemical Geology**, v. 326-327, p. 88-101, 2012.

ZEKRI, A. Y.; SHEDID, S. A.; ALMEHAIDEB, R. A. Investigation of supercritical carbon dioxide, asphaltenic crude oil, and formation brine interactions in carbonate formations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 69, n. 1-2, p. 63-70, nov. 2009.

ZUFFA, G.G., Hybrid Arenites: their composition and classification. **Journal of Sedimentary Petrology**. Vol 50, N^o1, pp. 21-29, 1980.

WIGAND, M; CAREY, J.W; SCHÜTT, H; SPANGENBERG, E; ERZINGER, J. Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. Article in press. **Applied Geochemistry**, 2008.