

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



TÍTULO DO TRABALHO:

REAÇÃO POR DISSOLUÇÃO DE ROCHAS VULCÂNICAS DA PROVÍNCIA PARANÁ-ETENDEKA COM FLUIDO CARBONATADO

AUTORES:

KLEBSON DA CRUZ SILVA, LEONARDO FADEL CURY, LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JUNIOR

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ (UFPR)

REAÇÃO POR DISSOLUÇÃO DE ROCHAS VULCÂNICAS DA PROVÍNCIA PARANÁ-ETENDEKA COM FLUIDO CARBONATADO

Resumo

Com as recentes descobertas de grandes quantidades de dióxido de carbono no pré-sal e a expectativa do aumento das emissões esperadas nos próximos anos, surge a necessidade de dar um destino para o CO₂ de forma a não prejudicar o meio ambiente. Por isso, soluções para essa questão têm sido desenvolvidas nos últimos anos. Uma das alternativas mais promissoras para diminuir as emissões de CO₂ para a atmosfera é a captura e sequestro de carbono (CCS). Diversos estudos relacionados a essa tecnologia, em sua grande maioria, concentram-se na sua aplicação em formações sedimentares. Contudo, as rochas vulcânicas também demonstram alta eficiência em armazenar gases do efeito estufa, tanto em estudos experimentais em laboratório quanto em projetos pilotos, demonstrando mineralização de 95% do dióxido de carbono injetado, em apenas 2 anos. Porém, há poucos estudos que investigam a aplicabilidade de rochas vulcânicas máficas e intermediárias da província Paraná-Etendeka. Esta província é considerada uma forte candidata para o CCS, especialmente por esta ser uma das maiores províncias vulcânicas do mundo. Este trabalho visa investigar a reatividade de duas fácies geológicas, um basalto (NB-29) e um traquito (NB-20) quando expostos a água deionizada carregada de CO₂. Para isso, amostras moídas foram colocadas em um reator tubular de 20 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, para reação a fluxo contínuo por 6 horas em condições supercríticas do CO₂: 100 °C e 100 bar. Os fluidos utilizados foram água deionizada a vazão de 2 mL/min e CO₂ a uma vazão de 0,01 mL/min. A amostra NB-29 demonstrou grande dissolução de minerais causando, no fluido, uma concentração final de 90,50 e 28,90 mg/kg de magnésio de cálcio respectivamente. A amostra NB-20, amostra de rocha vulcânica intermediária, também demonstrou grande reatividade com o fluido, causando uma concentração no efluente de 96,25 e 10,94 mg/kg de cálcio e magnésio respectivamente. Além disso, diferentemente da amostra máfica, houve um aumento considerável na concentração de potássio no fluido final. Isso demonstra que além do plagioclásio, outros minerais alcalinos também foram dissolvidos durante a reação. Os resultados obtidos demonstram alta reatividade por dissolução de ambas as amostras, as quais são representativas das diferentes fácies geológicas encontradas na província vulcânica Paraná-Etendeka e possuem grande potencial para a captura e sequestro de carbono. As fácies utilizadas neste trabalho servem como análogos às sequências vulcânicas encontradas na bacia de Campos e de Santos.

Palavras-chave Rochas vulcânicas, Dióxido de carbono, Escoamento reativo, Dissolução.

Abstract

Due to the recent discoveries of large amounts of carbon dioxide in the pre-salt and expectations of increased emissions in the coming years, there arises a need to find a way to manage CO₂ without harming the environment. Therefore, solutions to this issue have been developed in recent years. One of the most promising alternatives to reduce CO₂ emissions is carbon capture and storage (CCS). Many studies related to this technology mostly focus on its application in sedimentary formations. However, volcanic rocks also demonstrate high efficiency in storing greenhouse gases, as shown in experimental laboratory studies and pilot projects, where 95% of injected carbon dioxide was mineralized within 2 years. Yet, there are few studies investigating the applicability of mafic and intermediate volcanic rocks from the Paraná-Etendeka province. This province is considered a strong candidate for CCS, especially since it is one of the largest volcanic provinces in the world. Therefore, this study aims to investigate the reactivity of two geological facies, basalt (NB-29) and trachyte (NB-20), when exposed to CO₂.

charged deionized water. For this purpose, ground samples were placed in a 20 cm long, 1 cm diameter tubular reactor and subjected to continuous flow reaction for 6 hours under supercritical CO₂ conditions: 100 °C and 100 bar. The fluids used were deionized water at a flow rate of 2 mL/min and CO₂ at a flow rate of 0.01 mL/min. The results of the analyses showed that sample NB-29 exhibited significant mineral dissolution, resulting in concentrations of up to 90.50 and 28.90 mg/kg of calcium and magnesium, respectively, in the outlet fluid. On the other hand, sample NB-20, an intermediate volcanic sample, also showed substantial reactivity with the fluid, leading to concentrations in the effluent of 96.25 and 10.94 mg/kg of calcium and magnesium, respectively. Additionally, unlike the mafic sample, there was a considerable increase in potassium concentration in the final fluid, indicating that besides plagioclase, other alkaline minerals were also dissolved during the reaction. The results demonstrate high reactivity through dissolution for both samples. Both samples represent different geological facies found in the Paraná-Etendeka volcanic province, show great potential for carbon capture and storage, and serve as analogues to volcanic sequences found in the Campos and Santos basins.

Keywords: Volcanic rocks, Carbon dioxide, Reactive flow, Dissolution.

Introdução

Devido aos efeitos climáticos causados pelo dióxido de carbono e a expectativa do aumento das emissões esperadas nos próximos anos, soluções para essa questão têm sido desenvolvidas nos últimos anos. Uma das alternativas mais promissoras para diminuir as emissões de CO₂ para a atmosfera é a captura e sequestro de carbono (CCS). Através dessa técnica será possível atingir o objetivo do acordo de Paris feito em 2015, que foi um acordo feito entre diversos países que visa limitar as emissões de gases do efeito estufa.

Diversos estudos no mundo visam desenvolver essa técnica, em sua grande maioria aplicando em formações sedimentares, porém rochas vulcânicas também demonstram alta eficiência em armazenar gases do efeito estufa. Por exemplo, o projeto piloto *CarbFix* na Islândia demonstrou mineralização de 95% do dióxido de carbono injetado, em apenas 2 anos (Matter *et al.*, 2016; McGrail *et al.*, 2017).

Ensaios em laboratórios demonstram que a mineralização começa a ocorrer em até 6 horas após o contato da rocha com o fluido carbonatado (Gerdemann *et al.*, 2007). A maioria dos estudos encontrados na literatura são feitos com basaltos, a rocha vulcânica mais abundante na terra. O basalto é uma rocha vulcânica máfica (Teor de SiO₂ <52%), porém rochas vulcânicas intermediárias (52% < Teor de SiO₂ < 65%) e félsicas (Teor de SiO₂ >65%) também são altamente reativas (Takaya *et al.*, 2015).

No mundo existem diversas províncias vulcânicas que seriam excelentes candidatos para a captura e sequestro de carbono, como a província Paraná-Etendeka que é uma das maiores províncias vulcânicas do mundo. Os derrames desta província vulcânica estão distribuídos no centro da América do Sul (Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina) além de uma porção menor distribuída no sudeste da África em regiões da Namíbia e Angola (Rossetti *et al.*, 2019). Devido a sua vasta disponibilidade de rochas vulcânicas e os abundantes recursos hídricos, a província é considerada como forte candidata para o sequestro e armazenamento de carbono (McGrail *et al.*, 2003).

A província vulcânica Paraná-Etendeka é uma grande província magmática associada com o *rifting* do continente Gondwana e a formação do oceano atlântico. A área é um excelente análogo para as rochas vulcânicas de idade similar que se encontram dentro bacias ricas em hidrocarbonetos da margem do atlântico sul (Rossetti *et al.*, 2019).

Sequências de lavas similares são alvos potenciais para sequestro e armazenamento de carbono e reservatórios de hidrocarbonetos e devem ser considerados alvos de exploração nas bacias de petróleo, a exemplo das sequências vulcânicas Cabiúnas e Camburiú da bacia de campos e de santos, respectivamente, que são estratigraficamente correlacionadas com as lavas da província Paraná-Etendeka (Peate *et al.*, 1992; Gladczenko *et al.*, 1997; Stica *et al.*, 2014).

Contudo, devido à insuficiência de estudos com rochas e fluidos da região, pouco se sabe sobre como essas fácies geológicas encontradas reagem, quais os produtos dessas reações e as possíveis alterações nos fluidos presentes. Os poucos estudos existentes não abrangem a diversidade de rochas vulcânicas existentes na província Paraná-Etendeka e não simulam os fenômenos reativos em condições de reservatório com dióxido de carbono supercrítico.

Por isso o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de dois tipos de rochas vulcânicas da província Paraná-Etendeka, uma máfica e uma intermediária, quando em contato com soluções carbonatadas e obter informações sobre a reatividade dessas rochas e os produtos da reação.

Metodologia

As amostras NB-20 e NB-29 foram coletadas e cedidas pelo iLamir-UFPR e ambas provêm de afloramentos vulcânicos no vale do Piambo, no complexo vulcânico Bero localizado no deserto de Namibe, sudoeste da Angola. Esse complexo vulcânico está associado com lavas de alto teor de Ti, que também são encontradas na bacia do Paraná indicando uma correlação *pré-rift* do supercontinente Gondwana (Zhou *et al.*, 2020).

A amostra NB-29 trata-se de um basalto moderadamente alterado e é composta por uma matriz cristalina e vidro vulcânico devitrificado. A matriz cristalina é formada por plagioclásio, feldspato alcalino (sanidina), piroxênio (augita) e minerais opacos. Como minerais de alteração secundária ocorrem óxidos/hidróxidos de ferro, além de minerais opacos e cristais de feldspato.

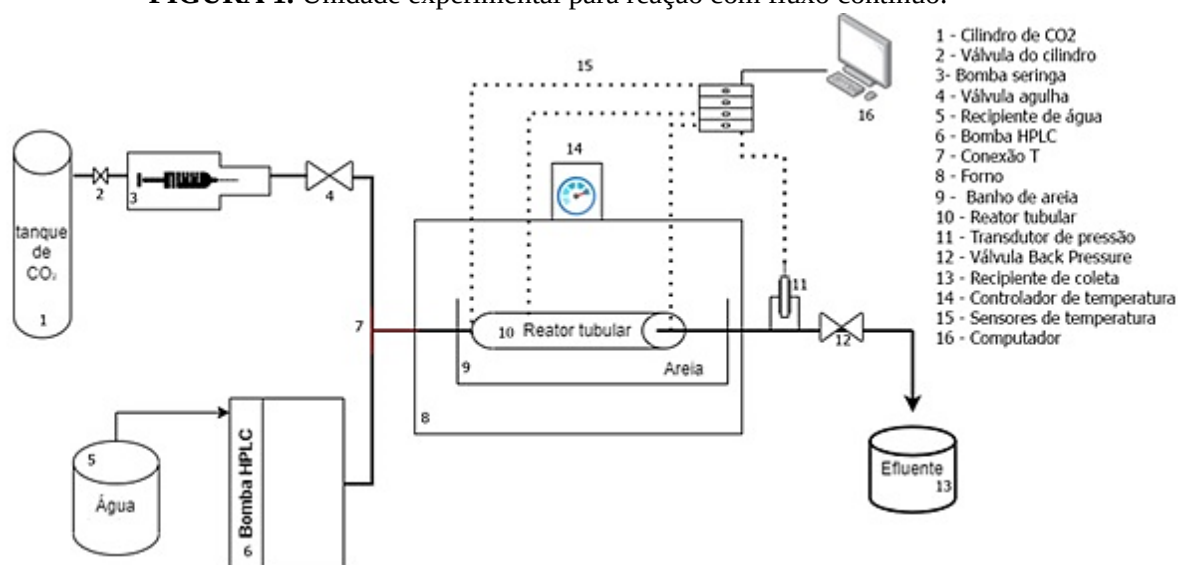
A amostra NB-20 trata-se de uma amostra de traquito incipientemente alterado. A rocha é composta por uma matriz cristalina muito fina, vidro vulcânico e fenocristais. A matriz cristalina é majoritariamente formada por feldspato alcalino (sanidina), plagioclásio, quartzo e minerais opacos. O vidro vulcânico está alterado para argilominerais e quartzo formando por vezes textura esferulíticas com formas diversas. Ocorrem microfraturas pervasivas submilimétricas preenchidas por calcita predominantemente e quartzo subordinadamente.

Os ensaios no reator tubular promovem reações entre as rochas e os fluidos carregados com CO₂ em estado supercrítico aplicando 100 °C e 100 bar, pois essa seria a condição ideal para a injeção em formações de rochas vulcânicas (Raza *et al.* 2022).

Os ensaios foram realizados por 6 horas, tempo suficiente para haver reação e até precipitação de minerais carbonáticos em condições supercríticas de dióxido de carbono (Gerdemann *et al.* 2007).

Foi utilizado um sistema que é composto por uma bomba HPLC, uma bomba seringa, um forno, uma coluna HPLC na qual ocorre o contato entre a rocha e o fluido, um transdutor de pressão, sensores de temperatura e válvulas de controle de fluxo (Figura 1).

FIGURA 1. Unidade experimental para reação com fluxo contínuo.



Inicialmente o forno é ligado e configurado a 100 °C e quando este atinge a temperatura preenche-se todo o sistema com água deionizada. A bomba HPLC bombeia o líquido em temperatura ambiente a uma vazão de 2 mL/min que é mantida constante ao longo do ensaio. A pressão do sistema é regulada por um ajuste na pressão hidráulica com uma válvula *backpressure* até atingir 100 bar. A pressão é monitorada com a ajuda de um transdutor e a temperatura com sensores, todos esses acoplados a um sistema que envia as informações para o computador as quais são lidas em um computador.

Em seguida a bomba seringa é carregada. O seu compartimento interno é preenchido com CO₂ proveniente do tanque de gás. Quando a bomba atinge sua capacidade máxima de carregamento, as válvulas de abertura e fechamento do tanque são fechadas, e então o volume do compartimento é reduzido até o dióxido de carbono nele contido atingir a pressão de 100 bar.

Logo, abre-se a válvula agulha da bomba seringa para que esta promova a injeção do CO₂ a 0,1 mL/min no reator. A bomba seringa opera a vazão constante e ajusta a sua pressão com a do sistema para conseguir manter a vazão determinada, ou seja, a bomba seringa opera na mesma pressão de 100 bar que o resto do sistema.

O CO₂ mistura-se à água deionizada em uma conexão T. O fluido carbonatado então segue para o reator, o qual está dentro do forno. Na entrada do reator há um trocador de calor do tipo serpentina, que faz com que o fluido carregado com CO₂ atinja a temperatura de 100 °C antes de entrar em contato com a amostra.

A solução é escoada ao longo da coluna, que está preenchida com a amostra de rocha vulcânica moída a uma granulometria entre 0,5 e 1 mm. O fluido escoado é coletado na saída e segue para análises posteriores.

O reator tubular trata-se de uma coluna de HPLC de aço inox que mede 20 cm de comprimento com um diâmetro interno de 1 cm.

Para análises posteriores, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) na amostra rochosa e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para o fluido. Para análise de DRX foi utilizado o equipamento Difrátômetro Panalytical, modelo EMPERYAN, com ânodo de Cu (Cu K α 1 = 1,5406 Å) e gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA respectivamente.

A análise de ICP-OES foi feita com a finalidade de verificar a variação da concentração de íons após o escoamento reativo. A concentração dos íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} estão diretamente relacionados a dissolução ou precipitação de minerais durante os ensaios. As análises foram feitas no equipamento Varian modelo Agilent 720-ES.

Resultados e Discussão

A análise de DRX da amostra NB-29 antes do ensaio identificou que os minerais majoritários são a andesina, a albita (ambos minerais da classe dos plagioclásios), a augita, que é um piroxênio e a sanidina, da classe dos feldspatos. A augita, e o plagioclásios contém cálcio e magnésio, que são compostos necessários para formação dos minerais carbonáticos.

Após o ensaio a 100 °C e 100 bar, a análise de difração de raios-X mostrou a existência de Montmorilonita, um argilomineral. Isso pode demonstrar que argilominerais são formados a partir da reação de basaltos alterados da província Paraná-Etendeka. Aradóttir *et al.* (2011) discutem que a formação de argilominerais promove uma competição com outros minerais, por cátions lixiviados. Kato *et al.* (2003) dizem que a formação de argilominerais pode levar à queda na permeabilidade durante o escoamento reativo.

A análise de DRX da amostra NB-20, antes do ensaio demonstrou que os principais minerais que compõe a amostra são ortoclásio, anortita, quartzo e vermiculita. Esses minerais são comuns em rochas ígneas e tem maior teor de álcalis e sílica que rochas máficas. Além disso a amostra contém plagioclásio e esse mineral pode ser dissolvido, liberar cálcio e eventualmente precipitar como mineral carbonático. Takaya *et al.* (2015) dizem que apesar de rochas intermediárias e félsicas serem menos reativas que as máficas, ainda assim são mais reativas que as rochas sedimentares, que são rochas amplamente exploradas para a captura e sequestro de carbono.

Os resultados da análise de concentração íons por ICP-OES estão dispostos na Tabela 1.

TABELA 1. Análise de concentração de íons por ICP-OES para os fluidos antes e após o escoamento reativo.

	Ca^{2+} (mg/kg)	Fe^{2+} (mg/kg)	Mg^{2+} (mg/kg)	Na^{+} (mg/kg)	K^{+} (mg/kg)
Água (antes do ensaio)	0,17	-	-	-	0,11
Ensaio com NB-29					
Após 30 min	28,95	0,21	88,25	3,28	3,44
Após 6 horas	28,70	1,01	90,50	3,26	2,92
Ensaio com NB-20					
Após 30 min	96,25	-	10,94	1,77	7,70
Após 6 horas	87,15	-	1,12	0,30	0,80

FONTE: Elaboração do próprio autor

A tabela 1 revela que a amostra NB-29 demonstrou grande dissolução de minerais causando uma concentração de até 90,50 e 28,90 mg/kg de magnésio e de cálcio respectivamente. Além disso

houve menor alteração na concentração de potássio e sódio. A alta concentração de magnésio e cálcio indica que o mineral dissolvido principalmente foi a augita, já que este é rico em ambos os elementos.

Por outro lado, a amostra NB-20 apesar de ser uma amostra vulcânica intermediária, também demonstrou reatividade com o fluido escoado, causando uma concentração de até 96,25 e 10,94 mg/kg de cálcio e magnésio respectivamente. Além disso, diferentemente da amostra máfica, houve um aumento considerável na concentração de potássio, o que indica que houve dissolução principalmente do plagioclásio, mineral rico em potássio e cálcio. A análise de DRX posterior ao ensaio não demonstrou alteração na composição mineral da amostra.

Esses ensaios representam os fenômenos de dissolução que ocorreriam em um cenário real a partir da interação das amostras e fluidos carregados com CO₂ nas primeiras horas de escoamento reativo. É importante levar em consideração as alterações provocadas no fluido durante o escoamento reativo, especialmente em projetos de injeção de CO₂ em aquíferos contidos em formações de rochas vulcânicas. Além disso, o tempo de escoamento reativo não demonstrou ser suficiente para verificar a alteração na concentração dos cátions a partir da precipitação de minerais carbonáticos, porém a composição do fluido após o escoamento demonstra o potencial para tal fenômeno.

Conclusões

Os ensaios realizados com as amostras de rocha vulcânica da província Paraná-Etendeka indicam que estas possuem mineralogia apropriada para reagir com fluidos ricos em CO₂. As amostras demonstraram grande potencial de reação, causando alterações no fluido em apenas 6 horas de reação. A amostra de basalto demonstrou grande dissolução de minerais como a augita. Já a amostra NB-20, amostra de rocha vulcânica intermediária, também causou grandes alterações na composição química do fluido elevando as concentrações de cálcio e potássio, que são elementos que compõem o plagioclásio. Tanto amostras máficas quanto intermediárias demonstram potencial para sequestro de CO₂.

Os estudos com essas amostras ajudam a entender os fenômenos reativos entre essas rochas e fluidos carbonatados, tanto para projetos de sequestro de CO₂ em plataformas continentais quanto em formações vulcânicas ultramarinas, inclusive servindo de análogos para sequências vulcânicas Cabiúnas, da bacia de campos, e Camburiú na bacia de Santos. Porém estudos posteriores ainda são necessários para entender os fenômenos que envolve a precipitação de carbonatos a partir do dióxido de carbono e dessas rochas, em condições de reservatório.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi realizada parcialmente em associação com o projeto de P&D concluído registrado como ANP nº 20257-2, “Diagênese nas sequências carbonáticas do Pré-Sal e seu impacto na exploração e produção de reservatórios de hidrocarbonetos.” (UFPR/Shell Brasil/ANP), patrocinado pela Shell Brasil Petróleo Ltda. Além disso os autores agradecem à Agência CAPES – DS pelo financiamento deste trabalho, bem como o apoio do instituto iLamir, dos laboratórios CFDeq, LES, e Lacaut por fornecerem material, espaço, equipamentos e suporte para as análises dos experimentos.

Referências Bibliográficas

ARADÓTTIR, E.S., SIGURDARDOTTIR, H., SIGFÚSSON, B., GUNNLAUGSSON, E. CarbFix: A CCS pilot project imitating and accelerating natural CO₂ sequestration. **Greenhouse Gases: Sci. Technol.** v. 1 (2), p. 105–118, 2011.

GERDEMANN, S.J., O'CONNOR, W.K., DAHLIN, D.C., PENNER, L.R., RUSH, H. Ex-situ aqueous mineral carbonation. **Environ. Sci. Technol.** v. 41 (7), p. 2587–2593, 2007.

GLADCZENKO, T.P., HINZ, K., ELDHOLM, O., MEYER, H., NEBEN, S., SKOGSEID, J.. South Atlantic volcanic margins. **J. Geol. Soc. Lond.** v. 154, p. 465–470, 1997.

KATO, A., SAKAGUCHI, A., YOSHIDA, S., MOCHIZUKI, H., KANEDA, Y. Permeability measurements and precipitation sealing of basalt in an ancient exhumed subductionzone fault. **Earthq. Res.** v. 78, p. 83–89, 2003.

MATTER, J.M., STUTE, M., SNÆBJORNSDOTTIR, S.O., OELKERS, E.H., GISLASON, S.R., ARADOTTIR, E. S., SIGFUSSON, B., GUNNARSSON, I., SIGURDARDOTTIR, H., GUNNLAUGSSON, E. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. **Science**, v. 352 (6291), p. 1312–1314, 2016.

MCGRAIL, B.P., HO, A.M., REIDEL, S.P., SCHAEF, H.T. Use and Features of Basalt Formations for Geologic Sequestration, **Greenhouse Gas Control Technologies-6th International Conference**. Elsevier, p. 1637–1640, 2003.

MCGRAIL, B.P., SCHAEF, H.T., SPANE, F.A., CLIFF, J.B., QAFOKU, O., HORNER, J.A., THOMPSON, C.J., OWEN, A.T., SULLIVAN, C.E. Field validation of supercritical CO₂ reactivity with basalts. **Environ. Sci. Technol.** Lett. v. 4 (1), p. 6–10, 2017.

PEATE, D.W., HAWKESWORTH, C.J., MANTOVANI, M.S.M. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. **Bull. Volcanol.** v. 55, p. 119–139, 1992.

RAZA, A.; GLATZ, G.; GHOLAMI R.; MAHMOUD, M.; ALAFNAN, S. Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges. **Earth-Science Reviews** v. 229 p. 104036, 2022.

ROSSETTI, L.; HEALY, D.; HOLE, M. J.; MILLETT, J. M.; LIMA, E. F.; JERRAM, D. A.; ROSSETTI, M. M. Evaluating petrophysical properties of volcano-sedimentary sequences: A case study in the Paraná-Etendeka Large Igneous Province, **Marine and Petroleum Geology**, v. 102, p. 638-656, 2019,.

STICA, J.M., ZALÁN, P.V., FERRARI, A.L. The evolution of rifting on the volcanic margin of the Pelotas Basin and the contextualization of the Paraná–Etendeka LIP in the separation of Gondwana in the South Atlantic. **Mar. Petrol. Geol.** v. 50, p. 1–21, 2014.

TAKAYA, Y., NAKAMURA, K., KATO, Y. Dissolution of altered tuffaceous rocks under conditions relevant for CO₂ storage. **Applied Geochemistry**. v. 58, p. 78–87, 2015.

ZHOU, H., KAJ HOERNLE, GELDMACHER, J., HAUFF, F., HOMRIGHAUSEN, S., DIETER GARBE-SCHÖNBERG, & JUNG, S. Geochemistry of Etendeka magmatism: Spatial heterogeneity in the Tristan-Gough plume head. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 535, p. 116123–116123, 2020.