

# 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Análise da injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em rochas carbonáticas

## AUTORES:

Deodório Barbosa de Souza<sup>1</sup>; Katia Botelho Torres Galindo; Analice França Lima Amorim; Leonardo José do Nascimento Guimarães; Luciana Mendes Pessoa de Melo.

## INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.*

## **Abstract**

Several alternatives are being proposed to reduce and stabilize emissions of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), the main gas responsible for global warming. Among these alternatives geological storage of CO<sub>2</sub> is a promising technology for the sequestration of this gas and have been made in the field with caution due to the need to assess the integrity of the rocks involved and the conditions of temperature and pressure to which they are subjected. This study consisted in evaluating, through laboratory experiments, the physical and chemical changes that occurred in carbonate rocks when subjected to the injection of CO<sub>2</sub>, temperature and under the pressure of CO<sub>2</sub> in supercritical conditions. The experiments were conducted in a high pressure reactor, evaluating changes post mortem occurring in the rock. The results from these experiments can be used as an aid in the analysis of environmental feasibility of storing CO<sub>2</sub> in geological reservoirs since the geochemical reactions CO<sub>2</sub>-carbonate rocks can change many properties of rock permeability and porosity as, and in turn, increase or decrease the effective capacity for CO<sub>2</sub> storage in geological formations.

## **1. Introdução**

O cenário mundial de produção de energia tem sofrido transformações devido às pressões exercidas pela necessidade de preservação das condições ambientais, uma vez que, as principais tecnologias utilizadas atualmente para a produção de energia tem como consequência a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Adicionalmente, com a instituição da Política Nacional sobre Mudanças do Clima (Lei Nº 12.817 / 2009), que consiste na redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa em relação as suas diferentes fontes, as empresas precisaram estabelecer objetivos e metas para a redução de emissões de GEE, sem restringir a expansão produtiva. Como um exemplo nacional tem-se a PETROBRAS, que em 2008 evitou a emissão de 680 mil toneladas de CO<sub>2</sub> e pretende-se evitar a emissão de 4,5 milhões de toneladas até o ano de 2013 através de utilização de tecnologias limpas e estratégias de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Com a descoberta das camadas do pré-sal, novas técnicas para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> estão sendo desenvolvidas, visto que a exploração e produção de petróleo nestes reservatórios proporcionará a emissão anual de milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, devido a ocorrência de concentração de 3 a 4 vezes a mais de CO<sub>2</sub> nos campos do pós-sal, em relação aos reservatórios explorados atualmente (PETROBRÁS, 2008).

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em um reservatório pode causar reações geoquímicas, tais como: precipitação, dissolução, cimentação entre outros fenômenos capazes de influenciar a permeabilidade e porosidade da rocha, aumentando ou diminuindo sua capacidade de reter CO<sub>2</sub>. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar as modificações físicas e químicas ocorridas no meio poroso das rochas carbonáticas, verificando as mudanças na porosidade e consequentemente na permeabilidade. Para isso, foram realizados ensaios de laboratório utilizando reatores de alta pressão, onde a rocha foi colocada em contato com o CO<sub>2</sub> em estado supercrítico. Os reatores utilizados neste trabalho foram desenhados e construídos na Universidade Federal de Pernambuco.

## **2. Metodologia**

### **2.1. Coleta, caracterização e preparação das amostras**

As amostras de rochas carbonáticas utilizadas nos ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> com um reator de alta pressão foram coletadas a partir de afloramentos geológicos na região de Pontas de Pedras, PE (Formação Gramame) e Tambaba, PB (Formação Paraíba), assim como de testemunhos de poços rasos perfurados e executados com sondagem rotativa e testemunhagem contínua para análises geotécnicas na região de Suape, PE.

A seleção e análise das amostras de rocha foram realizadas nos laboratórios de laminação de rochas e de Catodoluminescência do DGEO-UFPE. Primeiramente foram retirados corpos de prova das rochas coletadas (Figura 1), seguido do corte em pedaços formando cilindros de 4 cm de largura por 8 cm de altura visando a padronização das amostras a serem ensaiadas.

Assim, foi realizado o corte dos corpos de amostra para a execução de lâminas delgadas. Cada corpo de teste foi cortado formando meias-canais, para as quais se deu encaminhamentos diferentes: parte para a execução de lâminas delgadas com a rocha original, e outra para a execução do ensaio de injeção com reator de alta pressão. Após o ensaio de CO<sub>2</sub>, a rocha também foi encaminhada para a preparação de lâminas delgadas no corpo de teste, para comparação através de análise petrográfica com a rocha original.

A análise petrográfica foi realizada em microscópio de luz transmitida normal e com equipamento de catodoluminescência, que apresenta especial aplicação para estudo de rochas carbonáticas. De forma complementar foram também realizadas análise de amostras obtidas da quebra dos corpos de teste em lupa binocular, para observação de feições morfológicas dos componentes minerais.

Durante a análise petrográfica foi realizada uma estimativa visual da porosidade das rochas analisadas, da rocha original e da rocha que passou pelo ensaio de injeção. Após o ensaio de injeção, foram obtidas amostras de porções pulverizadas de ambos os corpos de teste, da rocha original e a rocha após o ensaio de injeção de CO<sub>2</sub>, para a execução de análise por Difratometria de Raios-X. Esta etapa teve por objetivo observar a variação mineralógica de forma mais efetiva.

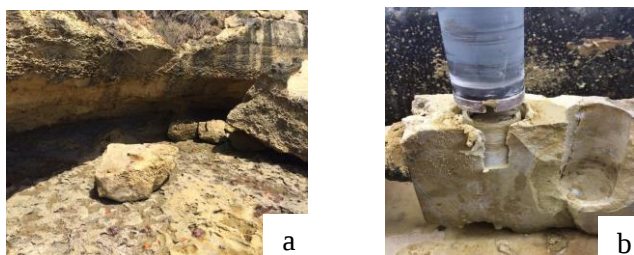


Figura 1. (a) Parte da formação Gramame onde a amostra foi coletada; (b) Extração do corpo de prova a ser ensaiado.



Figura 2. (a) aspecto dos corpos de teste, com aproximadamente 4 cm de diâmetro e 8 cm de altura, do testemunho coletado em Suape; (b) Foto de pedaço do testemunho da formação de Tambaba; (c) aspecto dos corpos de teste, com aproximadamente 4 cm de diâmetro e 8 cm de altura, do testemunho coletado em Tambaba.

As análises de difratometria foram executadas no Laboratório de Solos da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE). As amostras de rochas referentes aos corpos de prova original e após a injeção de CO<sub>2</sub> foram transformadas em pó utilizando um moinho de bolas. Depois, as amostras foram analisadas com um difratômetro de Raios-X. As intensidades referentes aos minerais presentes nos difratogramas foram normalizadas (em relação à intensidade total máxima) usando o software Match (Crystal Impact Software). Os dados foram tratados com a remoção dos sinais de ‘background’ e com a realização da suavização dos valores. Não foi possível identificar minerais com picos de intensidade menor do que 50, e estes foram reunidos em um grupo denominado de não-identificado. Os valores

destes minerais foram utilizados junto com os outros picos maiores, para calcular o peso relativo e as alterações percentuais nos outros minerais mais representativos.

## 2.2. Ensaio de injeção de CO<sub>2</sub> com reator de alta pressão

Os experimentos de injeção de CO<sub>2</sub> permitiram estudar o comportamento do sistema de interação rocha-fluido sob condições supercríticas de temperatura e pressão, avaliando as alterações ocorridas em rochas carbonáticas naturais devido ao fenômeno difusivo de transporte reativo. Para realização dos ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> foi necessário instrumentar, adaptar e montar uma célula de inox para suportar altas pressões e temperaturas (Figura 3). Desta forma, foi construído um reator de aço inoxidável AISI 304 com volume de 250 ml que permite o contato direto da rocha com fluidos gasosos como o CO<sub>2</sub> em altas pressões. Sendo também instalado um manômetro e sistema de controle automático de temperatura, permitindo assim o fluido estar no estado gasoso ou supercrítico (gás com densidade de um líquido), dependendo das condições pré-determinadas para o ensaio.

Amostras de rochas naturais carbonáticas coletadas em campo, com peso de aproximadamente 80g, foram utilizadas para realização destes ensaios. Essa amostra foi cortada e colocada na célula juntamente com 100 mL de água destilada, pressurizados com CO<sub>2</sub> (99,9% de pureza) até a pressão de 8,5 MPa e 75°C. O tempo de duração dos experimentos foi de 20, 30 e 60 dias, objetivando acompanhar a frente de dissolução e/ou precipitação no meio poroso ao longo do tempo. As amostras antes e após os ensaios foram submetidas a ensaios de umidade e analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para observar possíveis modificações nas estruturas originais.

Vale ressaltar que ensaios com uma duração prolongada são importantes para constatar a deteriorização da rocha devido a injeção de CO<sub>2</sub>. Além disso, a partir dos resultados de ensaios com diferentes tempos de contato é possível avaliar as modificações no meio poroso e constatar a viabilidade do armazenamento de CO<sub>2</sub> neste tipo de rocha.



Figura 3. (a) Célula de aço inoxidável para altas pressões com sistema de controle de temperatura e medição de pressão; (b) Injeção de 100 ml de água destilada na célula para realização do ensaio; (c) Pressurização de CO<sub>2</sub> para realização do ensaio.

## 3. Resultados e Discussão

### 3.1. Análise petrográfica da rocha original antes do ensaio de injeção de CO<sub>2</sub>

Os resultados a seguir correspondem a rocha original coletada na região de Suape-PE que corresponde a um dolomito com um relativo conteúdo de minerais siliciclásticos, alguns cristais de quartzo e feldspatos potássicos conforme apresentado na Figura 4a. Também foi possível avaliar na análise petrográfica das lâminas delgadas uma distribuição variável da porosidade entre 8 a 20%. Essa porosidade do tipo vugular também foi observada a olho nu nos testemunhos, assim como os cristais de minerais siliciclásticos que compunham a estrutura da rocha (Figuras 4b). Apesar das análises de micrografias indicarem que a matriz da rocha foi composta por cristais de dolomita, a observação sob a CL mostra que os cristais de dolomita foram alterados, tendo sido em boa parte substituídos por cimento calcítico, o que é conhecido como de dolomitização, ou calcitização tardia da dolomita

(Figura 4c e 4d). Considerando ainda uma avaliação sob a CL verifica-se que os cristais de quartzo se mostram marrons e os cristais de feldspato potássico mostram a coloração azul claro (Figura 4d).

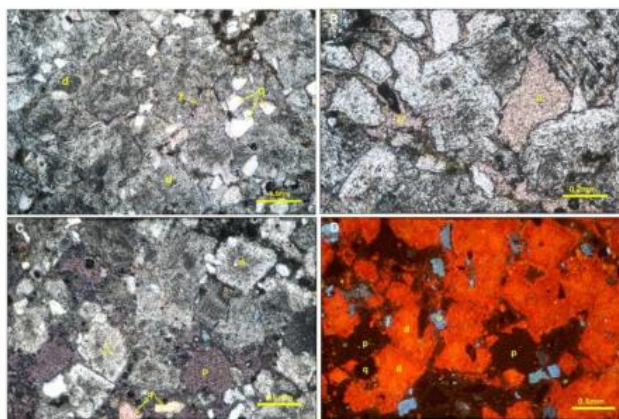


Figura 4. Micrografias obtidas com luz transmitida (LT) e com catodoluminescência (CL). a) composição da matriz da rocha; b) distribuição da porosidade; c) e d) mesma região observada com LT e com CL, mostrando a existência de porosidade intergranular e a calcitização dos cristais de dolomita (d = dolomita, q = quartzo, p = poros, f = feldspatos potássios).

### 3.2. Análise petrográfica da rocha após o ensaio de injeção de CO<sub>2</sub>

Para a amostra ensaiada após 10 dias da injeção de CO<sub>2</sub>, não foram observadas modificações significativas na estrutura da rocha, assim como não foram observadas variações na porosidade em relação à rocha original, conforme apresentado na Figura 5. Além disso, também foi possível observar cristais de tamanho similar na matriz sólida do meio poroso, indicando algum grau de substituição da dolomita.

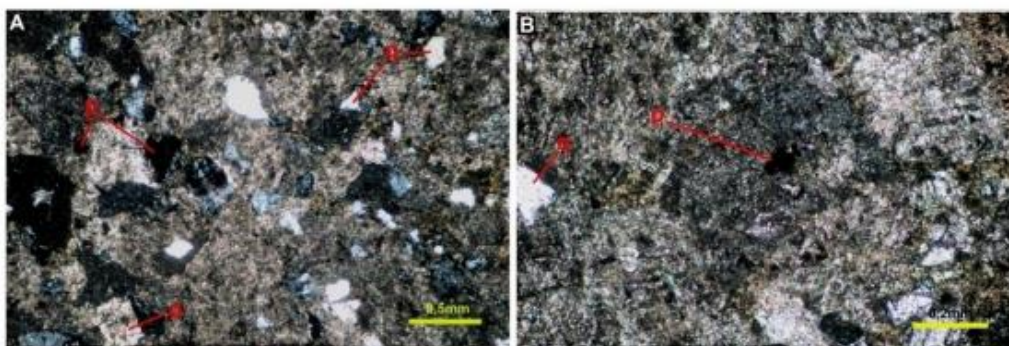


Figura 5. Diferentes cenários de micrografias obtidas com LT após de 10 dias de contato rocha-CO<sub>2</sub>, onde A e B mostram a presença de cristais de dolomita e quartzo, além de pequenos poros. (d = dolomita, q = quartzo, p = poros).

Nos ensaios com o tempo de contato rocha-CO<sub>2</sub> de 20 dias foi possível visualizar através das lâminas um aumento estimado da porosidade em mais de 10% em relação à rocha original (Figura 6a). Ressalta-se que as análises visuais utilizadas para a determinação da porosidade e de alguns minerais podem variar localmente na amostra, sendo esses dados utilizados com maior cautela e não pode ser considerado de forma absoluta. Também foi observado, através da análise de CL, a formação de cimento de calcita (de cor amarela) preenchendo alguns poros da rocha (Figura 6b), podendo ser devido ao processo de dissolução seguido de uma reprecipitação provocado pela injeção de CO<sub>2</sub>.

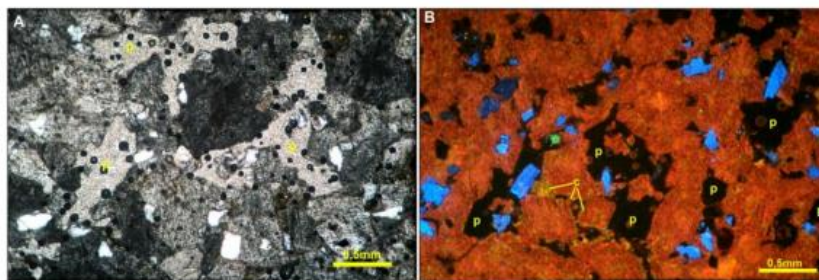


Figura 6. Micrografias obtidas com LT e CL após 20 dias de contato rocha-CO<sub>2</sub>. a) e b) aumento da porosidade intergranular entre os cristais de dolomita; b) crescimento de um cimento calcítico, pouco ferroso, em alguns espaços deixados pela dissolução ao redor de cristais de dolomita (p= poros, c= cimento calcítico).

Foram avaliados difratogramas obtidos com as análises mineralógicas das rochas antes e após os ensaios de injeção de CO<sub>2</sub>, e foi possível identificar um pico dominante referente a um provável composto de minerais de carbonato formado por dolomita e ankerita. Outros picos importantes correspondendo aos minerais de quartzo e minerais dos grupos dos filossilicatos, como por exemplo plagioclásios e feldspatos, também foram observados. Alguns dos minerais identificados nas análises mineralógicas também foram constatados na visualização das lâminas, como a dolomita e feldspatos potássios, possivelmente por apresentar uma maior predominância. No entanto, a presença da ankerita só foi verificada na avaliação mineralógica. Na avaliação dos difratogramas referentes às duas amostras que sofreram a injeção do CO<sub>2</sub>, verificou-se uma diminuição do pico correspondente ao composto dolomita e ankerita, possivelmente devido à dissolução dos minerais carbonáticos ser afetada preferencialmente pelo processo da injeção de CO<sub>2</sub>. Como refletido nos difratogramas, a Figura 7 mostra uma diminuição na porcentagem em peso relativo de minerais carbonáticos (dolomita/ankerita) em ambos os intervalos de tempo analisados e um correspondente aumento na proporção de minerais incluídos no grupo ‘não identificados’, referente aos feldspatos e plagioclásio, além de minerais traço. Também foi verificado um aumento na quantidade de oxihidróxidos após a injeção do CO<sub>2</sub>, podendo ser devido à presença da ankerita, cuja composição química é CaO (28,01%), MgO (10,07%), FeO (17,95%) e CO<sub>2</sub> (43,97%) ou Ca(Fe, Mg, Mn)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ROBERTS et al., 1990).

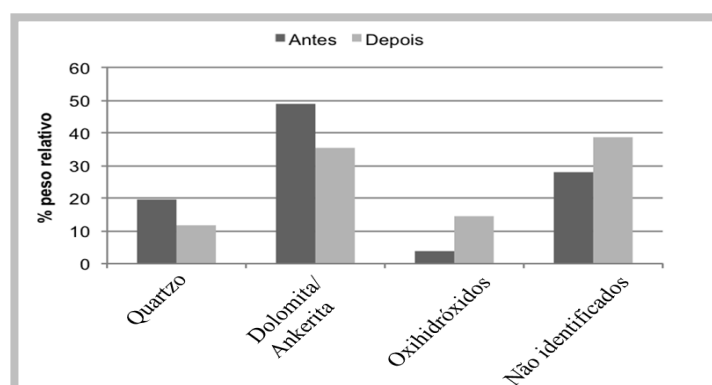
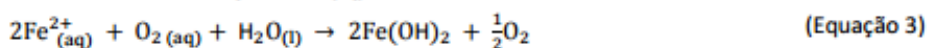
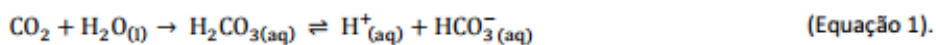


Figura 7. Gráfico com a distribuição comparativa em peso relativo dos principais minerais presentes nas duas amostras analisadas. Com base nos picos dos difratogramas analisados foi possível observar a redução do composto dolomita/ankerita e o aumento dos oxi-hidróxidos.

Assim, a injeção de CO<sub>2</sub> em água sob pressão alterou o equilíbrio dos íons de carbonato da solução, tornando-a levemente ácida. Da forma como o experimento foi executado, concentrações e tempo de reação, não foi possível alterar o conteúdo de minerais silicáticos, o que exigiria uma redução muito maior no pH, e um tempo de reação também mais longo.

Abaixo estão as equações simplificadas descrevendo o percurso do processo que pode ter ocorrido:

A equação 1 descreve a acidificação da água através da injeção de CO<sub>2</sub>. Esta acidificação pode ter sido reforçada devido às altas pressões utilizadas. A equação 2 descreve a dissolução do óxido de Fe (FeO) associado ao conteúdo de ankerita, que produz íons dissolvidos de Fe<sup>2+</sup>. A equação 3 ilustra o retorno para um pH mais neutro (básico) e a reoxidação do Fe<sup>2+</sup> para formar oxihidróxido de ferro Fe(OH)<sub>2</sub>.



#### **4. Conclusões**

Foram realizados ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> em rochas carbonáticas utilizando reatores de alta pressão, onde o CO<sub>2</sub> foi pressurizado até a pressão de 8,5 MPa a uma temperatura constante de 75°C. O tempo de duração dos ensaios foi de 20, 30 e 60 dias, objetivando acompanhar a frente de dissolução e/ou precipitação no meio poroso ao longo do tempo. As amostras antes e após os ensaios foram submetidas a ensaios de umidade e analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para observar possíveis modificações nas estruturas originais.

A amostra ensaiada após 10 dias da injeção de CO<sub>2</sub>, não se observou modificações significativas na estrutura da rocha, assim como não foram observadas variações na porosidade em relação à rocha original. Além disso, também foi possível observar cristais de tamanho similar na matriz sólida do meio poroso, indicando algum grau de substituição da dolomita.

Já a amostra com o tempo de contato rocha-CO<sub>2</sub> de 20 dias foi possível visualizar através das lâminas um aumento estimado da porosidade em mais de 10% em relação à rocha original. Também se observou, através da análise de CL, a formação de cimento de calcita preenchendo alguns poros da rocha, podendo ser devido ao processo de dissolução seguido de uma reprecipitação provocado pela injeção de CO<sub>2</sub>.

Nas análises mineralógicas das rochas antes e após os ensaios de injeção de CO<sub>2</sub> foi possível identificar um pico dominante referente a um provável composto de minerais de carbonato formado por dolomita e ankerita. Outros picos importantes correspondendo aos minerais de quartzo e minerais dos grupos dos filossilicatos, como por exemplo plagioclásios e feldspatos, também foram observados. Na avaliação dos difratogramas referentes às duas amostras que sofreram a injeção do CO<sub>2</sub>, verificou-se uma diminuição do pico correspondente ao composto dolomita e ankerita, possivelmente devido à dissolução dos minerais carbonáticos ser afetada preferencialmente pelo processo da injeção de CO<sub>2</sub>. Também foi verificado um aumento na quantidade de oxihidróxidos após a injeção do CO<sub>2</sub>.

Portanto, verificou-se que a injeção de CO<sub>2</sub> causou a dissolução parcial de minerais de carbonato através da acidificação da água contida nos poros em ambos os intervalos de tempo analisados.

Para verificar maiores alterações físicas e mineralógicas na estrutura da rocha submetida à injeção de CO<sub>2</sub>, são necessários ensaios com um tempo maior de contato rocha-fluido, preferencialmente acima de 30 dias. Ensaios com uma duração prolongada são importantes para constatar a deteriorização da rocha devido à injeção de CO<sub>2</sub>. Além disto, a partir dos resultados de ensaios com diferentes tempos de contato é possível avaliar as modificações no meio poroso e constatar a viabilidade do armazenamento de CO<sub>2</sub> neste tipo de rocha.

## **5. Agradecimentos**

Os autores agradecem o suporte financeiro fornecido pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE).

## **6. Referências Bibliográficas**

BARBOSA, J. A., PEREIRA, P. J. F., LIMA FILHO, M. Dente de um picnodontiforme (Actinopterygii, Neopterygii) da Formação Estiva, Cenomaniano-Turoniano da Bacia de Pernambuco, NE do Brasil. GAEA, v. 4, n. 2, p. 43-48. 2008.

BRASIL. Lei nº 12.187. Institui a Política Nacional de Mudanças Climáticas. Diário Oficial da União, Brasília, p. 109, 29/12/2009.

BODIPAT, K; DIRAJ D.; FRYE, E.; HUA, L.; MCCABE, T. Carbon Capture and Storage. Integrative Design of Energy & Mineral Engineering Systems. College of Earth and Mineral Sciences at Penn State, p. 39-48. 2010.

IPCC. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442. 2005.

PETROBRÁS (2008). Balanço Social e Ambiental 2008. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/minisite/ambiental/linkdownloads/downloads/pdf/BSA2008.pdf>> Acesso em 26/01/2012.

ROBERTS, W.L., T.J. CAMPBELL, G.E. RAPP. Encyclopedia of Minerals. 2nd Edition. Van Nostrand Reinhold, New York. p. 979. 1990.