UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ENERGIA E AMBIENTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA - PPGE

MARIA ROGIERI PELISSARI

**AVALIAÇÃO DE RESERVATÓRIOS POTENCIAIS PARA
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ EMITIDO PELO
COMPLEXO TERMELÉTRICO JORGE LACERDA, SANTA
CATARINA**

**Evaluation of potential reservoirs for geological storage of CO₂ emitted
by the Jorge Lacerda Thermoelectric Complex, Santa Catarina**

SÃO PAULO

2021

MARIA ROGIERI PELISSARI

AVALIAÇÃO DE RESERVATÓRIOS POTENCIAIS PARA ARMAZENAMENTO
GEOLÓGICO DE CO₂ EMITIDO PELO COMPLEXO TERMELÉTRICO JORGE
LACERDA, SANTA CATARINA

Evaluation of potential reservoirs for geological storage of CO₂ emitted by the Jorge
Lacerda Thermoelectric Complex, Santa Catarina

Dissertação apresentada ao programa de
Pós- Graduação em Energia do Instituto de
Energia e Ambiente da Universidade de São
Paulo para a obtenção de título de Mestre em
Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Colombo Celso Gaeta
Tassinari

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Biblioteca do Instituto de Energia e Ambiente e na
Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo)

SÃO PAULO

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

FICHA CATALOGRÁFICA

Pelissari, Maria Rogieri.

Avaliação de reservatórios potenciais para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo complexo termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina. / Maria Rogieri Pelissari; orientador: Colombo Celso Gaeta Tassinari. – São Paulo, 2021.

163 f.: il; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Energia – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.

1. Dióxido de carbono - armazenagem. 2. Sustentabilidade. I. Título.

Elaborada por Maria Penha da Silva Oliveira CRB-8/6961

Nome: PELISSARI, Maria Rogieri

Título: Avaliação de reservatórios potenciais para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia, Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo (PPGE/IEE/USP) para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 09 de março de 2021

Banca Examinadora

Prof.^(a) Dr.^(a) André Oliveira Sawakuchi

Instituição: Instituto de Geociências - USP

Julgamento: Aprovada

Prof.^(a) Dr.^(a) Cristina Fernanda Alves Rodrigues

Instituição: Universidade Fernando Pessoa (Portugal)

Julgamento: Aprovada

Prof.^(a) Dr.^(a) Lucy Gomes Sant'Anna

Instituição: Instituto de Energia e Ambiente - USP

Julgamento: Aprovada

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo número 2019/07995-4, e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Colombo C. G. Tassinari pelo suporte e atenção ao longo de todo o processo. E também a todos os professores e funcionários do Instituto de Energia e Ambiente da USP, em especial ao Marcão e Leonardo pela ajuda durante as análises petrofísicas. Agradeço também ao Dr. Isaac J. Sayeg (IGc-USP) pelo auxílio nas seções de MEV durante o difícil período de quarentena de 2020.

Agradeço ao *Research Center for Gas Innovation* (RCGI), localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP (2014/50279-4) e Shell Brasil, e a importância estratégica do apoio dado pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através do incentivo regulatório de P&D.

Agradeço à empresa Carbonífera Catarinense e ao geólogo Roberto Heeman pela disponibilização de testemunhos de sondagem para amostragem e viabilização das análises desenvolvidas no presente estudo, bem como pela receptividade e auxílio durante o trabalho de campo. Este agradecimento é extensivo à Associação Beneficente da Indústria Carbonífera de Santa Catarina pelo apoio e informações prestadas.

Agradeço às amigas que conheci no IEE e às fundadoras do grupo de estudos BET (*Brazilian Energy Transition*), com as quais muito aprendi e sigo aprendendo. E também aos membros da AAPG – USP espalhados por diversos institutos, pela cofundação e desenvolvimento das atividades desse capítulo estudantil.

Agradeço também às amigas que seguem me acompanhando e tornando a vida mais feliz e mais leve. E agradeço a todas as mulheres inspiradoras que tenho ao meu redor e que são uma rede de apoio e motivação mútuos em diversos momentos.

Agradeço, por fim, à minha querida família pelo apoio incondicional, cuidado, paciência e amor. Mãe, Pai e Irmãozinho, a vocês, tudo. E um xêro no cuhíolo.

*Dedico este trabalho à minha mãe,
a mulher mais sábia, forte e inspiradora
da minha vida, e que tanto me incentiva*

RESUMO

PELISSARI, Maria Rogieri. **Avaliação de reservatórios potenciais para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina.** 2021. 163f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Energia e Ambiente, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Em um cenário global com metas de descarbonização e transição energética, tecnologias de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) têm ganhado cada vez mais destaque por serem uma alternativa para a redução de emissões. O presente estudo apresenta uma compilação e atualização do estado da arte e de dados disponíveis na literatura sobre CCS, bem como uma avaliação do potencial de unidades geológicas da Bacia Sedimentar do Paraná para o armazenamento de CO₂. A área de estudo foi definida a partir de um raio de 100 km no entorno do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC), o qual possui a maior capacidade instalada de geração termelétrica do Brasil e é abastecido a carvão mineral, sendo associado à emissão de grandes volumes de CO₂. Para a avaliação, foram utilizados dados compilados da literatura e resultados de análises petrofísicas e de microscopia eletrônica de varredura conduzidas em amostras de rochas. Também foram sumarizados aspectos regulatórios, ambientais e socioeconômicos que impactam diretamente em projetos de CCS. Dentre todas as unidades geológicas da bacia, foram selecionadas as Formações Irati, Ponta Grossa, Rio Bonito e Serra Geral para maior enfoque na avaliação, considerando a presença de folhelhos negros, arenitos, carvão e basalto, os quais são reconhecidos na literatura como potenciais reservatórios. Dentre as possibilidades analisadas, a Formação Rio Bonito mostrou-se a opção mais interessante e viável sob o ponto de vista geológico, com uma capacidade teórica máxima de armazenamento calculada de cerca de 48 Mton de CO₂ nas camadas de carvão, o suficiente para armazenar todo o volume de CO₂ gerado pelo complexo por um período aproximado de 48 anos, garantindo uma geração de energia mais limpa.

Palavras-chave: Armazenamento Geológico de CO₂; Bacia Sedimentar do Paraná; Complexo Termelétrico Jorge Lacerda; Descarbonização.

ABSTRACT

PELISSARI, Maria Rogieri. **Evaluation of potential reservoirs for geological storage of CO₂ emitted by the Jorge Lacerda Thermoelectric Complex, Santa Catarina.** 2021. 163 p. Master's Thesis (Masters of Science) – Institute of Energy and Environment, University of São Paulo, São Paulo, 2021.

In a global scenario with goals such as decarbonization and energy transition, Carbon Capture and Storage (CCS) technologies have gained more and more prominence as alternatives for reducing emissions. The present study presents a compilation and update of the state of the art and data available in the literature on CCS, as well as an assessment of the potential of geological units in the Paraná Sedimentary Basin for the storage of CO₂, within an area bounded by a radius of 100 km around the Jorge Lacerda Thermoelectric Complex (SC), which has the largest installed capacity for thermoelectric generation in Brazil and is fueled with coal, being associated with large CO₂ emissions. For the evaluation, it was used data compiled from the literature and results from petrophysical analyzes and scanning electron microscopy analysis conducted on rock samples. Regulatory, environmental and socio-economic aspects that directly impact CCS projects are also summarized. Among all the geological units in the basin, the Irati, Ponta Grossa, Rio Bonito and Serra Geral Formations were selected for greater focus on the assessment, considering the presence of black shales, sandstones, coal and basalt, which are recognized in the literature as potential reservoirs. From the possibilities analyzed, the Rio Bonito Formation proved to be the most interesting and viable option from the geological point of view, with a theoretical storage capacity of about 48 Mton of CO₂ in the coal layers, enough to store the entire volume of CO₂ generated by the complex for a period of approximately 48 years. Directions for future studies are also presented, for implementing CCS associated with the activities of the Jorge Lacerda Thermoelectric Complex.

Keywords: CO₂ Geological Storage; Paraná Sedimentary Basin; Jorge Lacerda Thermoelectric Complex; Decarbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo mundial de energia primária por fontes de energia e previsões das participações de cada fonte para 2050. Fonte: IEA (2019).	23
Figura 2. Emissões de CO ₂ por setor energético. Fonte: IEA (2019).	23
Figura 3. Reduções globais de CO ₂ por área tecnológica (esquerda) e reduções cumulativas em Gt CO ₂ até 2060 (direita). Fonte: IEA (2019).	24
Figura 4. Mapa de densidade de emissões antrópicas no Brasil. Fonte: Rockett et al. (2011).	25
Figura 5. Emissões brutas (toneladas de CO _{2eq}) relacionadas ao setor energético por município. Fonte: SEEG (2018).	26
Figura 6. Seção Geológica Esquemática da Bacia do Paraná. Fonte: Milani e Zalán (1998).	27
Figura 7. Área de estudo destacada no círculo em vermelho, definida a partir de um raio de 100 km do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, no ponto em vermelho. Adaptado de Quispe et al. (2012).	31
Figura 8. Caixa com testemunhos de sondagem com um metro de comprimento, fotografada durante amostragem em trabalho de campo.	32
Figura 9. Mapa com localização dos furos referentes aos testemunhos de sondagens amostrados.	32
Figura 10. Equipamento Multi-Sensor Core Logger do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos – LABEND, do Instituto de Energia e Ambiente da USP.	33
Figura 11. Exemplo de resultado obtido a partir do método de MSCL-S. Fonte: Geotek.	35
Figura 12. Fotografias das amostras coladas nos <i>stubs</i> (esquerda) e recobertas de carbono (direita) para análises em MEV.	40
Figura 13. Dados da evolução histórica da concentração atmosférica de CO ₂ , em partes por milhão. Fonte: NOAA (2019).	41

Figura 14. Evolução histórica das anomalias médias globais de temperaturas oceânicas e terrestres desde 1880 até a atualidade, revelando aumento de cerca de 1°C para o período. Fonte: NASA/GISS (2019).....	42
Figura 15. Evolução da aplicação de tecnologias e sua contribuição para atingir o patamar de zero emissões até 2070, considerando contribuições de captura, uso e armazenamento de carbono associada a geração de biocombustíveis. IEA (2020).....	44
Figura 16. Diagrama de sistema de separação pré-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).....	45
Figura 17. Diagrama simplificado de sistema de separação pós-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).....	46
Figura 18. Diagrama do processo de oxi-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).	46
Figura 19. Representação gráfica da variação da densidade do dióxido de carbono com a variação da profundidade, e os volumes relativos ocupados (representados pelos cubos azuis). Fonte: IPCC (2005).....	49
Figura 20. Representação gráfica do diagrama de fases do dióxido de carbono, com destaque para as condições do estado supercrítico. Fonte: Hittchon (1996).	50
Figura 21. Evolução dos mecanismos de trapeamento do CO ₂ injetado na rocha reservatório ao longo do tempo. Adaptado de Metz et al. (2005).	50
Figura 22. Relação e dependência temporal de mecanismos de trapeamento diversos atuantes em aquíferos salinos após a injeção de CO ₂ ao longo do tempo (em anos). Fonte: Bachu (2007).	52
Figura 23. Gráfico com dados de sorção de CO ₂ (em mmol/g) para diferentes tipos de argilominerais, sob diferentes pressões (Mpa), em condições seca e úmida. Fonte: Busch et al. (2008).....	56
Figura 24. Variação da sorção de CH ₄ e CO ₂ conforme variação do conteúdo orgânico para folhelhos, sob condições de 8-12 MPa e 45°C. Fonte: Weniger et al. (2010).	57
Figura 25. Ambientes geológicos diversos que podem atuar como reservatórios para armazenamento de carbono. Adaptado de Metz et al. (2005).	61

Figura 26. Esquema de um poço de injeção de CO ₂ , com destaque para as possíveis possibilidades de escape de fluidos e vazamentos: a) entre o tubo de revestimento e o anel de cimento; b) entre o plugue de cimento e o revestimento; c) através dos poros do cimento degradado; d) através do revestimento corroído; e) através de fraturas no cimento; f) entre o cimento e a rocha. Fontes: Gasda et al. (2005) e Duguid (2009).	62
Figura 27. Variação em tamanho e resolução de diferentes capacidades de armazenamento. A) Pirâmide de recursos técnico-econômicos. B) Escala de dados e avaliações. Fonte: Bachu et al. (2007).....	67
Figura 28. Esquema simplificado do processo de geração de energia elétrica através da combustão do carvão mineral em termelétricas. Fonte: ANEEL (2008).	72
Figura 29. Empreendimentos termelétricos a carvão mineral futuros e em operação – situação em novembro de 2008. Fonte: ANEEL (2008).	74
Figura 30. Distribuição das supersequências estratigráficas da Bacia do Paraná. Fonte: Cagliari et al. (2014).....	76
Figura 31. Diagrama estratigráfico da Bacia do Paraná. Fonte: Milani et al. (2007).....	77
Figura 32. Mapa de contorno estrutural do topo do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no estado de Santa Catarina. Fonte: Machado (2016).	79
Figura 33. Mapa de contorno estrutural do topo do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no estado do Rio Grande do Sul. Fonte: Machado (2016).	79
Figura 34. Diagrama estratigráfico das seis super sequências deposicionais da Bacia do Paraná definidas por Milani et al. (2007).	80
Figura 35. Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná. Fonte: Zalán et al. (1990).....	82
Figura 36. Mapa de sismicidade da Bacia do Paraná, região Sul-Sudeste do Brasil, com dados de 1900 a 2019 (125 eventos registrados). Fonte: Boletim Sísmico Brasileiro (2014) (modificado).	83
Figura 37. Unidades aflorantes na região de estudo. Modificado de Morgental & Kirchner (1983) e Jelinek (2002).....	84
Figura 38. Mapa geológico da região carbonífera de Santa Catarina e adjacências. Modificado de Wildner et al. (2014).	85

Figura 39. Associação entre fontes de CO ₂ e potenciais reservatórios de CO ₂ na Bacia do Paraná. Fonte: Caporale et al. (2007).	87
Figura 40. Seção geológica da Bacia do Paraná, com destaque para as unidades geológicas de interesse no presente estudo. Adaptado de Milani e Zalán (1998).	88
Figura 41. Mapa de isópacas das lavas da Formação Serra Geral, com contornos em intervalos de 200 m e destaque para a área de estudo. Modificado de Zalán et al. (1990).	89
Figura 42. Seção esquemática da compartimentação do derrame basáltico, identificando as três zonas morfológicas: superficial, central e basal. Fonte: Guidicini e Campos (1968).	90
Figura 43. Modelo com base na Formação Serra Geral (Cretáceo, Bacia do Paraná). B) Sistema permoporoso. Fonte: Reis (2014).	91
Figura 44. Mapa de modelo digital do terreno com interpretação estrutural. Fonte: Reis (2014).	92
Figura 45. Resultados petrofísicos para amostra de diabásio impregnado com óleo. Formação Serra Geral.....	92
Figura 46. Mapa de contorno da base da Formação Irati, com destaque para a área de estudo. Modificado de Soares (2007).	95
Figura 47. Mapa de profundidades do topo da Formação Irati e curva limite de profundidade mínima de 800 m para CCS. Destaque para a área de estudo em vermelho. Modificado de SanMartín-Cañas (2020).	96
Figura 48. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostra de folhelho negro da Formação Irati.	97
Figura 49. Imagens de MEV de amostra de folhelho da Formação Irati com enfoque na presença de microvazios entre as placas de argilominerais, poros interpartículas. Porosidade estimada em 4 % (A) e 20 % (B) conforme porcentagem de vazios em relação à área analisada. De Souza (2018).	100
Figura 50. Estratigrafia da Formação Rio Bonito para SC e RS. Coluna White. Adaptado de CPRM (1972).	103

Figura 51. Mapa de profundidades da Formação Rio Bonito, na Bacia do Paraná, com destaque para a área de estudo. Modificado de Bocardi et al. (2009).	104
Figura 52. A) Perfil estratigráfico simplificado da Formação Rio Bonito baseado em testemunho de sondagem de carbonífera do sudeste de Santa Catarina. B) Perfil simplificado da Camada Bonito. Fonte: Simão e Kalkreuth (2015).	105
Figura 53. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-04, arenito da Camada Barro Branco, com enfoque em ocorrência de caulinita (K) vermiforme, em aumento de 400 vezes. Na porção centro-inferior pode ser observado agregado de caulinita e esmectita (S), com um cristal de quartzo (Q) no canto inferior direito.	107
Figura 54. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-36, arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 200 vezes. Pode ser observada área de vasta ocorrência de caulinitas (K) placóides.....	107
Figura 55. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-36, arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes com detalhe para a ocorrência de caulinitas (K).	108
Figura 56. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 500 vezes com detalhe para a ocorrência de ilitas (I) na porção inferior e de caulinitas (K) na porção central superior. É possível observar também a porosidade entre as placas das argilas.	108
Figura 57. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 750 vezes, com destaque para ocorrência de esmectitas (S), com porosidade (P) evidente entre as placas, e no canto direito inferior, com placas hexagonais, a ocorrência de caulinita (K).	109
Figura 58. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 250 vezes. Cristal de quartzo (Q), à esquerda, envolto por “capa” de argilominerais. Na porção inferior direita, agrupamento de caulinitas (K). Na porção direita central, esmectitas e ilitas (S-I).	109
Figura 59. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes. Detalhe para ocorrência de esmectitas e ilitas (S-I), com porosidades (P) entre as placas.	110

Figura 60. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 250 vezes. Cristais de quartzo (Q) euhédricos no canto esquerdo inferior, caulinitas (K) placóides na porção central, e ilita (I) na porção direita inferior, recobrindo cristal de quartzo. Porosidades presentes entre os cristais de quartzo.	110
Figura 61. Detalhe da Figura 63. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 750 vezes. Destaque para a ocorrência de caulinita (K) na porção central e ilita-esmectita (I-S) na porção direita inferior, recobrindo cristal de quartzo (Q).	111
Figura 62. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes. Detalhe da ocorrência de esmectitas na matriz (S), com porosidades entre as placas. Possível observar também caulinitas (K) hexagonais na porção superior.	111
Figura 63. Imagem de MEV de elétrons e retroespalhados (A) e secundários (B) de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 150 vezes. Na porção central é possível observar ocorrência de cristais de calcita (C), mais claros na imagem da direita em contraste, devido ao maior número atômico do Ca. Também observáveis cristais de quartzo e argilominerais no entorno.	112
Figura 64. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Bonito, em aumento de 500 vezes. Ao centro é possível observar cristal de quartzo (Q) envolto por argilominerais.	112
Figura 65. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostras de carvão intercalado com lentes de siltito carbonoso escuro, da Camada Bonito da Formação Rio Bonito.	113
Figura 66. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostras de arenito maciço, com lentes muito finas de siltito escuro da Camada Barro Branco, Formação Rio Bonito.	113
Figura 67. Imagem MEV de elétrons retroespalhados (A) e secundários (B) de amostra de carvão (car) da Camada Bonito, com aumento de 50 vezes. É possível observar na porção direita fraturas e cavidades e na porção superior, em detalhe mais claro à direita, ocorrência de cristais de calcita (C) (maior número atômico do Ca).	114

Figura 68. Imagem MEV de elétrons retroespalhados (A) e secundários (B) de detalhe da fratura da amostra de carvão da Camada Bonito, com aumento de 200 vezes. É possível observar o preenchimento da fratura com cristais de calcita, quartzo, gipsita e argilominerais, além de espaços vazios.....	115
Figura 69. Imagem MEV de elétrons secundários de amostra de carvão da Camada Bonito, com aumento de 850 vezes. Agregado de pirita (P) e gipsita (mais claros) (G), com ocorrência de argilas e quartzo no entorno, na matriz de carvão. Espaços vazios em regiões mais escuras (porosidades).	115
Figura 70. Imagem MEV de elétrons secundários de amostra de carvão da Camada Barro Branco, com aumento de 2500 vezes. Possível observar alguns espaços vazios na superfície do carvão.....	116
Figura 71. Descrição dos litotipos por camada no furo CBM-SC-2013. Fonte: Lourenzi e Kalkreuth (2014).	117
Figura 72. Mapa de profundidades do topo da Formação Ponta Grossa. Fonte: Zalan et al. (1987).	122
Figura 73. Mapa de isópacas da Formação Ponta Grossa, com intervalos de contorno de 200 m, com destaque para área de estudo. Modificado de Zalán et al. (1990).	123
Figura 74. Mapa de isópacas da Formação Ponta Grossa e principais estruturas, com destaque para a área de estudo. Modificado de Ferreira et al. (2010).	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores padronizados da densidade da matriz (ρ_{ma}) para diferentes materiais.	36
Tabela 2. Velocidades acústicas (V_p) e tempos de trânsito (Δt) em algumas matrizes, utilizados como referência (Bassiouni, 1994; Schlumberger, 1998).....	37
Tabela 3. Relação das amostras analisadas com MEV.....	40
Tabela 4. Resumo das principais características de diferentes reservatórios geológicos potenciais para o armazenamento de CO_2	61
Tabela 5. Unidades de geração termelétrica a carvão no Brasil e respectivas capacidades instaladas. Fonte dos dados: EPE (2016).....	73
Tabela 6. Parâmetros utilizados para cálculo de capacidade teórica de armazenamento de CO_2 nas camadas de carvão da unidade, conforme Bachu et al. (2007).	121
Tabela 7. Resumo da compilação de características e favorabilidades das unidades geológicas estudadas para armazenamento de CO_2 . Em verde, favoráveis e em vermelho, desfavoráveis, conforme critérios apresentados.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BECCUS	<i>Bio-Energy Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
BSE	<i>Backscattering electron</i>
CBM	<i>Coalbed Methane</i>
CH ₄	Metano
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
CO ₂	Dióxido de Carbono
COT	Carbono Orgânico Total
CPRM	Companhia de Pesquisa em Recursos Minerais
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
eq.	Equivalente
Fm.	Formação
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNL	Gás Natural Liquefeito
Gt.	Giga Toneladas
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IEE	Instituto de Energia e Ambiente

IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LabEnd	Laboratório de Ensaios Não Destrutivos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
MPa	Mega Pascal
MSCL	<i>Multi-Sensor Core Logger</i>
Mt	Mega Toneladas
MWh	Mega-Watt hora
NETL	<i>National Energy Technology Laboratory</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
ppm	Partes por milhão
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
SAG	Sistema Aquífero Guarani
SC	Estado de Santa Catarina
SEEG	Sistema de Estimativa de Emissões de Gases de Efeito Estufa
RCGI	<i>Research Center for Gas Innovation</i>
RS	Estado do Rio Grande do Sul
ton	Tonelada

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO I: APRESENTAÇÃO	21
1.1. Estrutura capitular	21
1.2. Introdução e Justificativa	22
1.3. Objetivos	29
1.3.1. Objetivos Específicos	29
2. CAPÍTULO II: PLANO DE TRABALHO E METODOLOGIA	30
2.1. Análises de parâmetros petrofísicos com <i>Multi-Sensor Core Logger</i>	34
2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
3. CAPÍTULO III: CAPTURA E ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ (CCS)	41
3.1. Aspectos gerais sobre emissão de CO ₂	41
3.2. Tecnologias e processos de captura e transporte de CO ₂	44
3.3. Armazenamento Geológico de CO ₂	47
3.3.1. Reservatórios de óleo e gás depletados	51
3.3.2. Aquíferos salinos	51
3.3.3. Camadas de carvão	53
3.3.4. Folhelhos carbonosos	55
3.3.5. Basaltos	58
3.4. Fatores principais de reservatórios de CO ₂	61
3.5. Aspectos e riscos associados à injeção e armazenamento de CO ₂	62
3.6. Estimativa da capacidade teórica de armazenamento de CO ₂	66
3.6.1. Aquíferos salinos	67
3.6.2. Camadas de carvão	68
3.6.3. Reservatórios de óleo e gás	69
3.6.4. Folhelhos	69
3.6.5. Trapeamento mineral	70
4. CAPÍTULO IV: USINAS TERMELÉTRICAS A CARVÃO	71
4.1. Aspectos técnicos e históricos	71
4.2. Principais usinas termelétricas a carvão no Brasil	72
4.3. Caracterização do Complexo Jorge Lacerda	73

5. CAPÍTULO V: BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ	75
5.1. Aspectos gerais e Estratigrafia	75
5.2. Evolução Tectono-Sedimentar.....	79
5.3. Arcabouço Tectônico-Estrutural.....	82
6. CAPÍTULO VI: POTENCIAL PARA ARMAZENAMENTO DE CO₂	84
6.1. Caracterização geológica da região de estudo.....	84
6.2. Caracterização das formações com potencial para armazenar CO₂	86
6.2.1. Formação Serra Geral.....	89
6.2.2. Formação Irati	94
6.2.3. Formação Rio Bonito.....	102
6.2.4. Formação Ponta Grossa	121
7. CAPÍTULO VII: VIABILIDADE.....	126
7.1. Aspectos técnicos e classificação dos potenciais das unidades.....	126
7.2. Aspectos econômicos e regulatórios	130
8. CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	133
REFERÊNCIAS	135
APÊNDICE A. Resultados das análises de EDS.....	158

1. CAPÍTULO I: APRESENTAÇÃO

1.1. Estrutura capitular

A presente dissertação compõe-se de oito capítulos, sendo o primeiro capítulo introdutório, contendo a apresentação e motivação do tema de estudo, justificativas e objetivos. O segundo capítulo apresenta o plano de trabalho, com detalhamento das metodologias e técnicas analíticas utilizadas.

O terceiro capítulo aborda tecnologias de captura, transporte e armazenamento de carbono, dando um panorama sobre aspectos gerais de emissão de CO₂ e apresentando os principais processos e formas envolvendo a captura do CO₂, as formas de transporte e as características essenciais para a definição de reservatórios geológicos de CO₂. Esse capítulo contém também os principais tipos de reservatórios atualmente utilizados ou com potencial para o armazenamento.

O quarto capítulo apresenta um panorama sobre a geração de termelétricidade a carvão no Brasil e um enfoque sobre aspectos do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.

O quinto capítulo traz uma revisão acerca da Bacia Sedimentar do Paraná, principais características, unidades geológicas, evolução tectonossedimentar, aspectos estruturais e definição das unidades identificadas como potenciais para armazenamento de CO₂, selecionadas para estudo no presente estudo.

O sexto capítulo apresenta uma análise técnica dos aspectos das quatro unidades geológicas definidas para estudo do potencial para armazenamento de CO₂, incluindo descrições e estudos realizados, compilação de dados da literatura e cálculos de estimativa de capacidade teórica de armazenamento de CO₂.

O sétimo capítulo traz as discussões sobre os conteúdos anteriores, com enfoque na capacidade potencial de armazenamento de CO₂ para as unidades e viabilidade técnica, econômica e ambiental para a implementação de uma unidade de CCS associada ao Complexo Termelétrico Jorge Lacerda.

O oitavo capítulo inclui as conclusões e discussões finais e comentários sobre possibilidades para estudos futuros.

1.2. Introdução e Justificativa

As emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera atingiram grande escala nos últimos duzentos anos, sendo causadas majoritariamente por ações antrópicas, principalmente relacionadas ao uso de combustíveis fósseis (Nordbotten *et al.*, 2011). Tais emissões e seus impactos ambientais relacionados têm sido amplamente discutidos no cenário mundial, sendo alvo de acordos diplomáticos globais, como o Acordo de Paris, assinado em 2016 e aprovado por 195 países participantes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima.

Em um cenário histórico de crescimento na geração e emissão de CO₂, em 2017 houve um recorde de emissões relacionadas à geração de energia na escala global, atingindo um valor da ordem de 32 giga toneladas (Gt.) de CO₂, de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA, 2017). Em 2018, a agência indicou um novo aumento de 1,7% nas emissões associadas ao setor energético, devido a um aumento na demanda, atingindo um total inédito de emissão de 33,1 Gt CO₂ (IEA, 2019).

Além disso, conforme relatório da IEA (2019), combustíveis fósseis compõem mais de 70% da matriz energética mundial, com previsões para manutenção dessa participação significativa até 2050 (Figura 1), o que confirma a dificuldade de reversão dessa participação em curto prazo e o grande desafio a ser enfrentado frente um cenário de busca por transição energética e descarbonização do setor. Ao mesmo tempo, tecnologias emergentes consideradas limpas têm tido uma participação crescente na geração energética primária total, como é o caso da geração solar e eólica, porém estas ainda apresentam pouca expressividade frente à geração total acumulada (IEA, 2020).

Ainda no contexto energético, como pode ser observado na Figura 2, o setor de geração de eletricidade é responsável por cerca de 40% das emissões de CO₂ (IEA, 2019), o que indica a importância do desenvolvimento de novas possibilidades para o setor. Dentre as fontes energéticas para geração de eletricidade, tem-se a combustão do carvão, a qual gera como resíduos gases tais como óxidos de carbono (CO₂ e CO), dióxido de enxofre (SO₂) e óxidos de nitrogênio (NO_x), que se não tratados e capturados, são emitidos para a atmosfera e incrementam o efeito estufa, intensificando o processo de aquecimento global.

Figura 1. Consumo mundial de energia primária por fontes de energia e previsões das participações de cada fonte para 2050. Fonte: IEA (2019).

Figura 2. Emissões de CO₂ por setor energético. Fonte: IEA (2019).

Ainda segundo a Agência Internacional de Energia, o aumento nas emissões em 2018 teria sido fortemente influenciado pela crescente contribuição de usinas termelétricas a carvão, as quais tiveram um aumento de 2,9 % em suas emissões, ou 280 MtCO₂ em comparação ao ano anterior, contribuindo com 30 % das emissões totais de CO₂ do setor energético em 2018 (IEA, 2019).

Em face disso, a IEA argumenta que, para haver um equilíbrio ambiental, há necessidade de aumento em pelo menos 1,1% na porcentagem anual de contribuição de fontes energéticas de baixa de emissão de carbono, sendo também de grande importância o aumento da eficiência energética e difusão de tecnologias de captura, uso e estocagem

de carbono (*Carbon Capture and Storage* - CCS, do inglês) na redução das emissões junto aos setores industrial e energético. Tecnologias de CCS seriam responsáveis pela redução das emissões em 14% até o ano de 2060, contribuindo com a redução cumulativa de mais de 100 GtCO₂ (IEA, 2019), conforme Figura 3. Quarton *et al.* (2020) apontam para o papel essencial dessa tecnologia frente à descarbonização do setor energético.

Figura 3. Reduções globais de CO₂ por área tecnológica (esquerda) e reduções cumulativas em Gt CO₂ até 2060 (direita). Fonte: IEA (2019).

No cenário do uso de carvão em usinas termelétricas, a tecnologia de carvão limpo envolve vários procedimentos para reduzir seu impacto ambiental no meio ambiente. Isso é feito usando novas tecnologias e processos físico-químicos que permitem realizar um tratamento no carvão de forma a diminuir as suas emissões de gases estufa. Outras tecnologias de carvão limpo são as tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS), consideradas as técnicas mais promissoras. Elas consistem na captura e separação do CO₂ de outros gases efluentes de fontes estacionárias, buscando altas purezas (> 90%); no transporte do gás da fonte emissora para o local de armazenamento, por gasodutos ou caminhões; na injeção e armazenamento em reservatórios geológicos e monitoramento ao longo de todo o processo e após sua finalização, de forma a evitar escapes e emissões indesejadas. Assim, essas técnicas permitem uma maior competitividade e aceitação social de usinas termelétricas a carvão em um cenário de transição energética mundial.

No Brasil, as maiores taxas de emissão de CO₂ são associadas ao desmatamento, o qual somado com o uso da terra contribuiu com cerca de 51% das emissões brutas nacionais em 2016, conforme SEEG (2018). Embora tenha sido observada uma queda

dessas taxas desde 2012, com a redução das áreas de desmatamento (Timperley, 2018), em 2019 houve mudança desse cenário, com o desmatamento voltando a crescer. Já as emissões antrópicas de CO₂ associadas à matriz energética brasileira foram da ordem de 416 Mt CO₂-eq em 2018 (MME, 2019), sendo 48,7 MtCO₂-eq associadas às emissões em usinas termelétricas e 12,3 Mt CO₂ a usinas termelétricas abastecidas a carvão mineral, representando 25% das emissões do setor termelétrico nacional (SEEG, 2019).

A maior parte dessas emissões é concentrada na região Sul-Sudeste do país, a qual concentra grande parte das atividades econômicas e industriais, como pode ser observado na Figura 4. De acordo com SEEG (2018), com dados levantados em 2015, os quatro estados que compõem a região Sudeste somam emissões de CO₂ estimadas em 410 MtCO₂ por ano, contabilizando fontes estacionárias, não estacionárias e agricultura, entre outros, sendo 10,2 Mt CO₂ apenas no setor energético, enquanto que a região Sul totaliza emissões da ordem de 7 Mt CO₂ nesse mesmo setor (SEEG, 2019), o que representa grande oportunidade e importância para instalação de plantas de CCS na região, visando à redução nas emissões de CO₂.

Figura 4. Mapa de densidade de emissões antrópicas no Brasil. Fonte: Rockett et al. (2011).

Conforme levantamento de emissões por município em SEEG (2018), o município de Capivari de Baixo (SC), o qual abriga a maior capacidade instalada de geração termelétrica do Brasil (o Complexo Termelétrico Jorge Lacerda), seria associado a cerca de 4 Mt CO_{2eq}, estando entre os cinco municípios mais emissores do Brasil no setor energético, conforme Figura 5.

Figura 5. Emissões brutas (toneladas de CO_{2eq}) relacionadas ao setor energético por município. Fonte: SEEG (2018).

Além de concentrar as maiores emissões nacionais, a região Sul-Sudeste também abriga parte da Bacia Sedimentar do Paraná. De acordo com o Atlas Brasileiro de CCS, em Ketzer et al. (2014), as emissões anuais na área de ocorrência da Bacia do Paraná seriam estimadas em 280 MtCO₂, com um potencial de armazenamento anual de 270 MtCO₂ nas rochas basálticas da bacia. Há também um grande potencial para implantação de CCS associado à geração de biocombustíveis, dada a significativa geração de bioetanol e biodiesel no Brasil (Pelissari et al., 2020a), o que compõe o chamado BECCS (Captura

e Armazenamento de Carbono associado à Bioenergia).

Conforme Milani *et al.* (1994, 2007), a Bacia Sedimentar do Paraná é preenchida por uma sequência de rochas de origem vulcano-sedimentar, de idades do Ordoviciano ao Cretáceo, com depocentro de cerca de sete quilômetros de espessura (Figura 6), ocupando uma área de mais de um milhão de quilômetros quadrados em território brasileiro. Uma vez que grandes centros urbanos se localizam na região Sul-Sudeste do Brasil, onde ocorre esta bacia, e a variedade de rochas na sequência estratigráfica é considerável, ela se apresenta como grande potencial para CCS.

Figura 6. Seção Geológica Esquemática da Bacia do Paraná. Fonte: Milani e Zalán (1998).

No entanto, trata-se de um tema complexo e ainda são muitas as discussões acerca de sua viabilidade, funcionamento e fatores técnicos, havendo diversos estudos sendo conduzidos ao redor do mundo que buscam compreender melhor suas variáveis e possibilitar sua implantação. A falta de dados geológicos é uma das principais questões, sendo necessária a realização de estudos detalhados acerca das unidades geológicas, tipos de rochas e estruturas presentes para se avaliar e estimar efetivamente a capacidade e potencial de estocagem de CO₂.

Além disso, atualmente há uma gama reduzida de estudos detalhados e análises sobre o potencial de uso da tecnologia de captura e armazenamento de CO₂ na Bacia do Paraná, sendo de grande contribuição e importância o preenchimento dessa lacuna de

conhecimento em relação ao problema, ao mesmo tempo em que possibilita auxiliar e orientar empresas e tomadores de decisão em seus projetos de implantação, pesquisa e desenvolvimento. Frente a isso, o problema a ser estudado na presente pesquisa pode ser compreendido a partir dos seguintes questionamentos, considerando-se a importância dada às tecnologias de armazenamento de CO₂:

1. Quais são os principais tipos de rochas potenciais e condições necessárias para o armazenamento geológico de CO₂?
2. Quais dessas rochas estão presentes na Bacia do Paraná em condições favoráveis para o armazenamento de CO₂?
3. Dentre elas, quais dessas ocorrem na região do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC) e poderiam ser utilizadas como reservatório geológico de CO₂?
4. Qual é o potencial geológico para a estocagem de CO₂ na região do Complexo, dentro de critérios técnicos e econômicos?

É possível aqui fazer uma associação entre os objetivos deste trabalho e os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) definidos pela Organização das Nações Unidas, dentro do contexto da Agenda 2030. Dentre os ODS existentes, pode-se aqui elencar especificamente o 7 (Energia Limpa e Acessível), o 12 (Consumo e Produção Responsáveis) e o 13 (Ação Contra a Mudança Global do Clima), os quais estariam diretamente relacionados ao presente estudo, uma vez que a redução das emissões de CO₂ a partir do complexo termelétrico trariam uma geração de energia considerada mais limpa, com maior responsabilidade na sua produção e agindo, assim, frente às mudanças climáticas, dada a correlação apresentada entre emissões de CO₂ e impactos climáticos globais. Sendo assim, este trabalho tem grande relevância para um desenvolvimento sustentável, estando alinhado com os ODS, o que enfatiza sua importância.

Essa dissertação de mestrado é parte integrante do Projeto 36 do Programa de Abatimento de CO₂, intitulado "*Carbon Geological Storage in Brazil: Perspectives for CCS in Unconventional Petroleum Reservoirs of Onshore Paraná Sedimentary Basin and in Turbidites from Offshore Sedimentary Basins in Southeast Brazil*", atualmente em desenvolvimento no Instituto de Energia e Ambiente da USP, vinculado ao *Research Center for Gas Innovation* (RCGI) da FAPESP/SHELL.

1.3. Objetivos

O presente trabalho busca caracterizar e compreender a potencialidade de armazenamento de CO₂ em unidades geológicas da Bacia do Paraná, nos arredores do Complexo Termelétrico de Jorge Lacerda, na região sudeste de Santa Catarina, de modo a se avaliar a viabilidade, do ponto de vista geológico, de se armazenar grandes volumes desse gás gerado na combustão do carvão nas usinas, adequando as plantas energéticas a uma realidade de busca pela baixa emissão de gases estufa. Os objetivos pretendidos pelo estudo são:

1. Realizar estudo de caso na região do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC) para avaliação do potencial de armazenamento geológico de CO₂;
2. Levantar as unidades geológicas da Bacia do Paraná, de ocorrência dentro de um raio considerado econômico para o transporte do gás a partir do Complexo Termelétrico;
3. Avaliar as características geológicas das rochas e unidades selecionadas e pontuar as vantagens e desvantagens no uso de cada uma para o armazenamento de CO₂ na região, com enfoque primário baseado na geologia.

1.3.1. Objetivos Específicos

O presente estudo tem, assim, como objetivo principal o levantamento das unidades geológicas da Bacia do Paraná, dentro dos arredores do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (SC), mais favoráveis para a estocagem de CO₂, a partir da avaliação das características geológicas das unidades estratigráficas da bacia, considerando rochas como folhelhos, arenitos, argilitos, basaltos e carvão, pontuando vantagens e desvantagens no uso de cada um, com enfoque primário baseado na geologia. Serão levados em conta também, em segundo plano, os aspectos e impactos socioeconômicos associados ao armazenamento de CO₂. Os objetivos específicos da pesquisa incluem:

1. Compilação do estado da arte acerca das tecnologias de CCS;
2. Compilação de informações acerca das unidades da Bacia do Paraná com potencial para armazenamento de CO₂ na área de estudo definida;
3. Coleta de amostras de rochas das unidades e realização de análises para caracterização petrográfica e petrofísica;
4. Determinação de aspectos favoráveis e desfavoráveis de cada unidade para CCS,

a partir da integração e interpretação dos dados compilados da literatura com os resultados obtidos nas análises conduzidas;

5. Avaliação e estimativa da capacidade teórica das unidades favoráveis para armazenamento de CO₂.

2. CAPÍTULO II: PLANO DE TRABALHO E METODOLOGIA

Para atingir os objetivos propostos, foi desenvolvida uma compilação bibliográfica acerca dos temas envolvidos, de forma a se ter melhor compreensão dos métodos de análises a serem utilizados e estudos já realizados, estabelecendo o atual estado da arte do conhecimento para, então, dar sequência às atividades previstas. Nesta etapa buscou-se compreender os principais parâmetros e variáveis determinantes do potencial para armazenamento geológico de CO₂.

Também foi incluído nessa primeira fase o levantamento de informações acerca das unidades geológicas da Bacia Sedimentar do Paraná, tanto para rochas sedimentares como ígneas, visando selecionar as unidades geológicas mais favoráveis para serem utilizadas como rochas armazenadoras de CO₂, assim como informações sobre estimativas de volumes de emissão de CO₂ no Complexo Termelétrico, de forma a se avaliar a capacidade de reservatório geológico necessária para a estocagem de gases.

A área de estudo foi definida a partir de um raio de 100 km centrado no Complexo Jorge Lacerda, de forma a considerar aspectos econômicos para viabilização de um projeto de armazenamento do CO₂ gerado a partir das atividades do complexo. Essa distância foi definida conforme NETL (2014), o qual concluiu ser a distância máxima para otimização e viabilização econômica do transporte do CO₂ em projetos de CCS, e foi também utilizada por Grant et al. (2018) para definição da área de estudo para potencial armazenamento de CO₂.

Uma vez que o Complexo Jorge Lacerda se localiza próximo ao litoral e o presente estudo possui um enfoque no armazenamento *onshore*, a área de estudo foi delimitada apenas para a área continental dentro do raio de 100 km, o que totaliza aproximadamente 15 mil km², se estendendo para o interior do estado de Santa Catarina e a porção Nordeste do estado do Rio Grande do Sul, conforme Figura 7. Apesar de não ser considerada neste

trabalho, a possibilidade de armazenar este CO₂ em áreas *offshore* na Bacia de Santos não pode ser descartada.

Figura 7. Área de estudo destacada no círculo em vermelho, definida a partir de um raio de 100 km do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, no ponto em vermelho. Adaptado de Quispe et al. (2012).

Para coleta de amostras de rochas para ensaios laboratoriais, foi realizado trabalho de campo na região do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, em novembro de 2019, financiado pelo programa PROEX/CAPES. O trabalho consistiu em visita e amostragem de testemunhos de sondagem na unidade da empresa Carbonífera Catarinense, no município de Tubarão (SC), a 65 km do complexo termelétrico.

Foram coletadas 37 amostras de rochas, a partir de testemunhos de sondagens cedidos pela empresa (Figura 8), extraídos de cinco furos localizados nos arredores do município de Lauro Muller (SC) conforme Figura 9. As amostras selecionadas envolveram folhelhos, siltitos, arenitos, carvão e basaltos das formações Irati, Rio Bonito e Serra Geral.

Figura 8. Caixa com testemunhos de sondagem com um metro de comprimento, fotografada durante amostragem em trabalho de campo.

Figura 9. Mapa com localização dos furos referentes aos testemunhos de sondagens amostrados.

As amostras coletadas seguiram para análises mineralógicas e texturais em microscopia eletrônica de varredura e multi-parâmetros petrofísicos, esta última no Laboratório de Ensaios Não Destrutivos – LABEND, do Instituto de Energia e Ambiente da USP (Figura 10). Foram conduzidas análises com equipamento padrão do tipo *Multi-Sensor Core Logger*, da Geotek, as quais consistem em medições não destrutivas dos

seguintes parâmetros petrofísicos: densidade gama, velocidade da onda P, susceptibilidade magnética, resistividade elétrica e gama natural total (K, U, Th), a partir dos quais foi possível se interpretar e obter características das rochas tais como porosidade, composição, mineralogia e variações litológicas ao longo do testemunho.

Figura 10. Equipamento Multi-Sensor Core Logger do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos – LABEND, do Instituto de Energia e Ambiente da USP.

Estudos petrofísicos similares ao presente, com auxílio do MSCL da Geotek, estão sendo realizados na Universidade da Tasmânia, conforme Vatandoost et al. (2008) e em outros laboratórios ao redor do mundo, de acordo com as especificações e características dos equipamentos e parâmetros medidos, conforme detalhado em Ross et al. (2013).

Foi realizada extensiva compilação bibliográfica no que se refere a descrições de amostras das unidades estudadas, tais como: descrições de seções delgadas, para análise da composição mineralógica e de porosidade; análises de difração de raios-X, para definição e diferenciação de argilominerais, relações texturais e porosidade; descrição com microscopia eletrônica de varredura, para compreensão da disposição espacial de argilominerais; e análise de teor de carbono orgânico total para amostras de folhelho. Essa compilação foi somada às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises petrofísicas, realizadas durante o período do mestrado.

Os resultados obtidos nas análises foram tratados, interpretados e discutidos, buscando-se avaliar as características essenciais na definição do potencial das rochas amostradas para a estocagem de CO₂, de forma a se estimar o potencial local das unidades geológicas por elas representadas. A partir disso, foram analisadas qualitativamente as viabilidades técnica e econômica para implantação de uma planta de CCS na região de estudo.

2.1. Análises de parâmetros petrofísicos com *Multi-Sensor Core Logger*

Análises com equipamento padrão do tipo *Multi-Sensor Core Logger* (MSCL-S) consistem em medições instantâneas e não destrutivas de parâmetros petrofísicos de testemunhos de sondagem tais como densidade gama, susceptibilidade magnética, resistividade elétrica, imageamento *linescan*, fluorescência de raios-X, a partir dos quais é possível se interpretar e obter características das rochas, tais como porosidade, composição, mineralogia e variações litológicas ao longo do testemunho.

Medições não destrutivas de propriedades petrofísicas de testemunhos de sondagem são técnicas que surgiram nos anos 70 e têm ganhado cada vez mais espaço, uma vez que fornecem informações de qualidade preservando as amostras coletadas (Evans 1965; Schultheiss e McPhail, 1989; Schultheiss e Weaver, 1992). O atual equipamento MSCL padrão da Geotek, utilizado no presente estudo, é um equipamento que permite análises e medições petrofísicas tanto de sedimentos inconsolidados quanto de testemunhos de sondagem de rochas (Vatandoost *et al.*, 2018). Nele, os testemunhos de sondagem previamente amostrados são empurrados continuamente, passando por uma série de sensores com resoluções espaciais de até 0,01mm. A aquisição de dados é constante e simultânea e os resultados são obtidos em perfis, conforme pode ser observado na Figura 11, obtida a partir de material disponível na plataforma virtual da Geotek.

A susceptibilidade magnética indica o grau de magnetismo de um material, em resposta a um campo magnético aplicado a ele. Essa resposta é associada à presença de minerais com propriedades magnéticas e, portanto, alterações ao longo do testemunho podem indicar variações composicionais estratigráficas.

A partir da medição de densidade gama ao longo dos testemunhos, é obtido o perfil de massa específica do material, sua densidade volumétrica (RHOB), a qual indica a densidade aparente e variações litológicas e de porosidade. Essa medição consiste na

aplicação na rocha de uma fonte radioativa emissora de raios gama, os quais são espalhados na formação, colidindo com elétrons nela presentes e, com isso, perdendo gradualmente sua energia (Efeito Compton). Parte dos raios espalhados chega ao sensor detector e é contada, sendo essa quantidade resultante proporcional à densidade da formação (Bassiouni, 1994; Schön, 2011).

Figura 11. Exemplo de resultado obtido a partir do método de MSCL-S. Fonte: Geotek.

É possível realizar o cálculo de estimativa da porosidade a partir da obtenção da densidade da rocha, conforme Equação 1. Nela são relacionadas a densidade total da formação (ρ_b), a densidade do fluido nos poros (ρ_f), a porosidade derivada da densidade (φ_d) e a densidade da matriz (ρ_{ma}), a qual pode ser simplificada a partir de valores padronizados para cada litotipo conforme Tabela 1.

Equação 1. Cálculo de estimativa da porosidade a partir da densidade obtida na perfilagem de densidade gama.

$$\varphi_d = \frac{\rho_{ma} - \rho_b}{\rho_{ma} - \rho_f}$$

Tabela 1. Valores padronizados da densidade da matriz (ρ_{ma}) para diferentes materiais.

Material	Densidade (g/cm³)
Areia quartzosa	2,65
Areia calcária, arcossiana ou argilosa	2,68
Calcita	2,71
Dolomita	2,87

Perfis sônicos ou acústicos medem o tempo de trânsito de um pulso acústico, como ondas P, entre dois pontos da formação, do transmissor ao receptor. A velocidade da onda depende de características tais como composição e microestrutura da matriz, densidade, tipo e distribuição de porosidades e fluidos. Algumas das principais aplicações desses perfis sônicos são na estimativa indireta da densidade, da porosidade intergranular (com a equação de Wyllie, conforme Equação 2), presença de fluidos e na identificação de zonas fraturadas (Schlumberger, 1998).

Equação 2. Cálculo de estimativa da porosidade sônica.

$$\varphi_s = \frac{\Delta_{t \text{ lido}} - \Delta_{t \text{ ma}}}{\Delta_{t \text{ f}} - \Delta_{t \text{ ma}}}$$

Estudos laboratoriais de Bassiouni (1994) e Schlumberger (1998) definiram velocidades acústicas e tempos de trânsito padrões para alguns tipos de rochas, conforme Tabela 2. Esses valores servem de referência de identificação litológica a partir do perfil sônico obtido. Sendo assim, com base nesses parâmetros definidos, a partir da Equação 2 (Wyllie *et al.*, 1956) é possível realizar o cálculo de estimativa da porosidade total da rocha, a partir dos tempos de trânsito obtidos nas análises MSCL. A porosidade sônica (φ_s) é relacionada ao tempo de trânsito lido no perfil ($\Delta_{t \text{ lido}}$), ao tempo de trânsito da rocha matriz ($\Delta_{t \text{ ma}}$) e ao tempo de trânsito no fluido ($\Delta_{t \text{ f}}$), o qual é geralmente 620 $\mu\text{s/m}$, ou 1.600 m/s para água, 1.200 m/s para óleo e 500 m/s para metano (Bassiouni, 1994; Schlumberger, 1998).

Tabela 2. Velocidades acústicas (V_p) e tempos de trânsito (Δt) em algumas matrizes, utilizados como referência (Bassiouni, 1994; Schlumberger, 1998).

Material	V_p (m/s)	Δt (μs/m)
Arenito	5486 – 5943	180 – 165
Calcário	6400 – 7010	154 – 141
Dolomita	7010	141
Anidrita	6096	162
Folhelho	1798 – 5181	519 – 551
Sal (Halita)	4572	216
Carvão betuminoso	2180 - 3050	320 - 620

Perfis de indução podem ser utilizados para a medição da resistividade elétrica a partir da condutividade de materiais. A sonda de indução é composta basicamente por um par de antenas, uma transmissora, que induz corrente elétrica, e uma receptora, que capta o campo magnético gerado, registrando a condutividade da formação (Bassiouni, 1994). A resistividade é a propriedade física de uma determinada substância de impedir a circulação de corrente elétrica, sendo inversa à condutividade, podendo então ser calculada a partir desta e medida em ohm.m.

Uma vez obtido o perfil de indução/resistividade, pode-se realizar correlação lateral de camadas em poços, identificação de litologias, de porosidade e de presença de fluidos nas formações, uma vez que a resistividade aumenta com a presença de hidrocarbonetos, por exemplo, e diminui na presença de fluidos salinos em rochas. Esse perfil é aplicado também na estimativa da saturação de água e na identificação de zonas de alta permeabilidade (Schlumberger, 1998; Nery, 2004).

Perfis de medição gama natural total (do inglês *gamma-ray*, GR) realizam a contagem da radiação eletromagnética natural emitida por núcleos atômicos de elementos instáveis durante seu decaimento espontâneo (radioisótopos), sendo o urânio (U), tório (Th) e potássio (K) os principais emissores de radiação gama natural. Sendo assim, em rochas sedimentares o perfil gama reflete o conteúdo de argilominerais e de K-feldspatos da rocha, uma vez que eles tendem a concentrar elementos radioativos. Portanto, arenitos quartzosos, por exemplo, têm um baixo nível radioativo, enquanto folhelhos e arenitos feldspáticos possuem um alto nível.

2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra. Por um sistema de bobinas condensadoras e de deflexão, o feixe pode ser afinado e guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular (Isaac Jamil Sayeg, comunicação verbal). O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente de elétrons com a superfície da amostra. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da USP.

A maioria dos microscópios eletrônicos de varredura usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 40 kV. O feixe incidente interagindo com a amostra produz elétrons secundários (provenientes dos átomos que compõem a amostra) e fótons que podem ser coletadas por detectores. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons penetram na amostra constituindo o volume de interação, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico médio da amostra, formando as imagens de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, catodo luminescência e espectros por energia dispersiva de raios-X (EDS) e por comprimento de onda de raios-X (WDS) (Goldstein et al., 1992).

A resolução espacial (relação de diâmetro máximo e profundidade de penetração do feixe de elétrons que influencia a detecção) depende da energia com que o feixe de elétrons (partícula-onda eletromagnética) atinge o detector. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor (Isaac Jamil Sayeg, comunicação verbal).

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. São elétrons ejetados e possuem baixa energia (<50 eV), formando imagens de relevo com alta resolução (3-5 nm). O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV (Szyrkowska, 2005).

Já os elétrons retroespalhados (“backscattering electron”- BSE) possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário, que são os elétrons incidentes que sofrem espalhamento elástico. Os elétrons retroespalhados de alta energia,

por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm dos elétrons incidentes (Goldstein et al., 1992).

O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra, abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico médio dos elementos presentes na amostra) (Goldstein et al., 1992).

Já as microanálises por dispersão de energia (EDS) consistem na detecção e comparação com um sistema já calibrado para se obter a medida de raios-X característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons, os quais variam de acordo com o número atômico médio dos elementos de composição, sendo possível identificar o elemento que está emitindo a radiação (Isaac Jamil Sayeg, comunicação verbal).

Análises com microscopia eletrônica de varredura são feitas a partir de seções fraturadas das rochas e permitem uma observação com grande aumento e resolução das imagens, o que não é possível em microscopia petrográfica comum. Assim, pode-se realizar uma descrição direta de características tais como textura, preenchimento dos poros e superfície dos minerais, mesmo os de menores dimensões, como argilominerais.

O processo de preparação das amostras para análises de MEV consistiu em seleção das amostras da Formação Rio Bonito, com foco em arenitos, siltitos e carvão, com posterior fragmentação e seleção em alíquotas conforme menor grau de alteração, integridade e representatividade (para amostras mais homogêneas). Foram selecionadas oito amostras para análises, conforme Tabela 3. Após a separação, os fragmentos selecionados foram limpos com acetona PA e deixados em estufa a 35 °C por um período de quatro dias. Essa etapa foi inteiramente realizada no Laboratório de Sedimentologia (LabSed) do Instituto de Geociências da USP.

Tabela 3. Relação das amostras analisadas com MEV.

Amostra	Litologia	Unidade
I	Carvão	Camada Bonito
II	Arenito	Camada Barro Branco
III	Arenito	Camada Barro Branco
IV	Arenito	Camada Barro Branco
V	Arenito	Camada Bonito
VI	Carvão	Camada Barro Branco
VII	Siltito	Camada Barro Branco
VII	Siltito e Carvão intercalados	Camada Bonito

Posteriormente, as amostras foram retiradas da estufa e colocadas sobre *stubs* metálicos (suportes metálicos) com aproximadamente dois centímetros e meio de diâmetro (também higienizados previamente com acetona PA e identificados individualmente), sendo colados e recobertos com cola de carbono (*CCC Carbon Adhesive*, da marca Leit-C), conforme Figura 12. Essa etapa é fundamental para garantir a fixação das amostras e aumentar sua condutibilidade elétrica para análises em MEV. Em seguida, as amostras foram recobertas com carbono em uma evaporadora de modelo K250, da marca Emitech Ltd.

Figura 12. Fotografias das amostras coladas nos *stubs* (esquerda) e recobertas de carbono (direita) para análises em MEV.

As análises de MEV das amostras selecionadas foram feitas em um microscópio modelo Leo440, da marca *LEO Electron Microscopy Ltd.*, com alto vácuo equipado também com um EDS, com detector de estado sólido Si (Li) e software Inca da marca *Oxford Instruments Lts* para verificação composicional dos minerais observados e com detectores de elétrons secundários e retroespalhados. Foram utilizados aumentos nominais de 50 a 3.000 vezes, com foco na disposição de minerais, ocorrência e diferenciação de argilominerais e suas composições químicas (EDS). As interpretações de resultados foram baseadas no atlas de petrologia de Welton (1984).

3. CAPÍTULO III: CAPTURA E ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ (CCS)

3.1. Aspectos gerais sobre emissão de CO₂

O aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera atingiu grande escala nos últimos duzentos anos, sendo causado majoritariamente por ações antrópicas, principalmente relacionadas ao uso de combustíveis fósseis (Nordbotten *et al.*, 2011). Concentrações atmosféricas de CO₂ antes da Revolução Industrial eram de aproximadamente 270 ppm, porém já foram registrados 415 ppm no ano de 2019, o que significa um aumento de cerca de 65%, conforme dados da NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, 2019), como pode ser visto na Figura 13.

Figura 13. Dados da evolução histórica da concentração atmosférica de CO₂, em partes por milhão. Fonte: NOAA (2019).

Essa evolução histórica das concentrações de gases estufa e seus impactos ambientais mundiais têm sido amplamente discutidos no cenário mundial, sendo, por exemplo, associados à também crescente evolução histórica das temperaturas globais, conforme Figura 14. Sendo assim, essas mudanças climáticas e emissões de gases estufa têm sido alvo de acordos diplomáticos globais, como o Acordo de Paris, assinado em 2016 e aprovado por 195 países participantes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, buscando-se estabelecer metas globais visando à mitigação dos impactos e redução nas emissões de gases de fontes antrópicas.

Figura 14. Evolução histórica das anomalias médias globais de temperaturas oceânicas e terrestres desde 1880 até a atualidade, revelando aumento de cerca de 1°C para o período. Fonte: NASA/GISS (2019).

Em um cenário histórico de crescimento na geração e emissão de CO₂ e grande participação de combustíveis fósseis nesse processo, em especial da combustão de carvão em usinas termelétricas, é importante que haja o desenvolvimento de tecnologias como CCS para a redução das emissões junto aos setores industrial e energético.

O contexto da captura e armazenamento de CO₂ pode ser resumido em um processo de destinação final para o gás produzido a partir da combustão de combustíveis fósseis para geração de energia elétrica, ou ainda, a uma técnica que visa à redução da concentração atmosférica de gases estufa emitidos a partir de atividades industriais (Bachu, 2000). Essa destinação é associada a ambientes sem contato com a atmosfera (Nordbotten *et al.*, 2011), de forma a se isolar o gás armazenado por um período mínimo de 10 mil anos.

De acordo com *Global Carbon Capture and Storage Institute (Global CCS Institute, 2013)*, em combinação com outras tecnologias de baixo carbono, a CCS teria capacidade mundial de estocagem geológica de carbono da ordem de 1.000-10.000 Gt CO₂, sendo fundamental para o abatimento de gases estufa, uma vez que emissões globais correntes do setor de energia são da ordem de 32 Gt CO₂/ano.

Conforme relatório da Agência Internacional de Energia de 2020 sobre captura, uso e armazenamento de carbono (IEA, 2020), a contribuição do CCUS será crescente ao longo do tempo, com a melhoria da tecnologia e redução dos custos, chegando a 10,4 Gt de CO₂ capturado a partir do setor energético até 2070. Esse crescimento será iniciado com o *retrofit* e adaptação de unidades termelétricas abastecidas a combustíveis fósseis e plantas industriais existentes, migrando gradualmente geração de bioenergia acoplada a CCS (BECCS) e tecnologias de *direct air capture (DAC)* para remoção de CO₂ e uso na fabricação de produtos sintéticos (IEA, 2020). O acoplamento à geração de bioenergia é benéfico no sentido de haver um sequestro natural de CO₂ durante o ciclo de vida e desenvolvimento da biomassa que será utilizada para geração de energia; assim, ao se capturar e armazenar o CO₂ gerado na sua combustão, atinge-se um total negativo de emissões dentro da cadeia.

Ainda conforme relatório da agência (IEA, 2020), a tecnologia de CCUS teria importância fundamental para atingir a meta de zero emissões globais até 2070, contribuindo com até 15 % da redução das emissões, juntamente com incremento de biocombustíveis (como bioetanol), *direct air capture* e outras formas de remoção de carbono, conforme esquematizado na Figura 15. O armazenamento geológico do CO₂ capturado seria uma das tecnologias de maior contribuição, sendo o destino final de 90 % do volume capturado até 2070, conforme cenário da agência (IEA, 2020).

Figura 15. Evolução da aplicação de tecnologias e sua contribuição para atingir o patamar de zero emissões até 2070, considerando contribuições de captura, uso e armazenamento de carbono associada a geração de biocombustíveis. IEA (2020).

3.2. Tecnologias e processos de captura e transporte de CO₂

O mecanismo de injeção de gás carbônico em armadilhas geológicas subterrâneas é utilizado desde 1970, porém suas finalidades sofreram modificações ao longo do tempo (Nordbotten *et al.*, 2011). Originariamente, o emprego dessa técnica era associado exclusivamente ao aumento na produção de petróleo a partir do incremento da pressão interna e da solubilidade do óleo nos reservatórios (Nordbotten *et al.*, 2011). A aplicação da injeção de gás no setor ambiental só vem a ser considerada uma alternativa a partir de 1980, quando passa a ocorrer uma ascensão dessa discussão em âmbito global e as legislações começam a se adequar ao tema.

A captura e transporte do CO₂ a partir de uma fonte estacionária, como indústrias, refinarias e termelétricas, envolve uma série de procedimentos e instalações de equipamentos, a partir de uma complexa logística de construção e operação. Fatores como concentração de CO₂ no efluente gasoso, sua pressão e tecnologias instaladas determinam

o valor associado ao processo de captura, a qual pode ser feita a partir de três tecnologias distintas: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão, buscando a captura do CO_2 para posterior separação, desidratação e concentração do gás (pureza $> 90\%$) para proceder com sua estocagem.

No processo de pré-combustão, o CO_2 é extraído do combustível gaseificado antes de sua queima, sendo gerados gases (*synthesis gas* - *syngas*) compostos por monóxido de carbono e hidrogênio (combustível), e que são então tratados em reatores de deslocamento, na presença de água, para transformação do CO em CO_2 e seu enriquecimento, conforme Figura 16 (Metz *et al.*, 2005).

Figura 16. Diagrama de sistema de separação pré-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).

Na pós-combustão, CO_2 é extraído dos gases de exaustão após a queima de combustíveis em operações industriais e energéticas, através de técnicas avançadas de adsorção, absorção, criogenia ou membranas de separação. Assim, o CO_2 é separado dos outros efluentes gasosos (como N_2 e água) que são, então, lançados para a atmosfera, conforme Figura 17 (Alves, 2008). Esse é o método mais usual e simples, porém possui os maiores gastos devido à alta demanda de energia envolvida (Chalmers e Gibbins, 2020).

Figura 17. Diagrama simplificado de sistema de separação pós-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).

Já a oxi-combustão consiste na queima do combustível em atmosfera enriquecida em oxigênio (>95 %), obtendo-se CO₂ de alta pureza como gás de exaustão juntamente com a água (Rao et al., 2002; IPCC, 2005). Assim, o CO₂ pode ser capturado e armazenado a partir da condensação da água e separação, conforme Figura 18.

Figura 18. Diagrama do processo de oxi-combustão. Adaptado de Feron e Hendriks (2005).

Depois de capturado, o CO₂ deve ser comprimido e transportado no estado supercrítico até a unidade de injeção para armazenamento geológico, a partir de gasodutos, trens, navios e caminhões-tanque, a depender das circunstâncias e volume em questão (IPCC, 2005). De acordo com o *Global CCS Institute* (2011), o transporte por tubulações é a prática mais segura e eficiente para as grandes quantidades de CO₂ implicadas no CCUS (Leung et al., 2014).

O composto pode ser transportado nos estados gasoso, líquido ou sólido, sendo mais eficiente conforme maior redução de seu volume. Assim, o gás deve ser

comprimido, ou ainda liquefeito para transportes por navios, como GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e GNL (Gás Natural Liquefeito), buscando maior viabilidade econômica. A solidificação, por sua vez, demanda grandes quantidades de energia, sendo de viabilidade inferior (Metz *et al.*, 2005).

Nesse sentido, é importante que se tenha um processo de captura e separação do CO₂, reduzindo o teor de impurezas a fim de se aumentar a eficiência do processo e reduzir danos aos equipamentos de transporte, como corrosão e impactos associados. Dessa forma, o CO₂ deve ser desidratado e retirado possíveis teores de H₂S para evitar essa corrosão (IEA, 2008).

Embora o transporte por dutos seja geralmente a opção mais econômica, os custos são influenciados diretamente pela distância envolvida e pelos volumes transportados, sendo o transporte naval geralmente mais barato para distâncias superiores a 1000 km (IPCC, 2005). Além disso, de acordo com IPCC (2005), distâncias maiores que 300 km da fonte emissora tornam-se economicamente inviáveis para empreendimentos de CCS.

3.3. Armazenamento Geológico de CO₂

Uma vez que o CO₂ possui densidades baixas e menores que a água, por exemplo, ao ser injetado em subsuperfície, há uma tendência para sua ascensão para a superfície, migrando por caminhos preferenciais, como camadas permeáveis e descontinuidades, e por ação da capilaridade, empuxo, difusão, dispersão, dentre outros processos, o que revela a necessidade de se ter uma boa avaliação do sistema envolvido e do reservatório geológico que irá armazenar o gás. Conforme Zhaofeng *et al.* (2011), a atual metodologia utilizada na avaliação da capacidade de estocagem de CO₂ em reservatórios geológicos requer uma abordagem multidisciplinar incluindo variados fatores, como geológicos, modelagens, geoquímica, geomecânica, mineralogia, estudos econômicos e de percepção pública, de forma a se compreender a aceitação social para possível implementação da técnica de CCS.

Godec *et al.* (2011) e Goodman *et al.* (2014) desenvolveram estudos para determinar o método de caracterização geológica para se avaliar a viabilidade econômica de estocagem de CO₂. Esses estudos incluem alguns aspectos tais como: ambiente deposicional, litoestratigrafia, profundidade de ocorrência e mínimo teor de carbono

orgânico (COT) de 2% (para folhelhos e carvão) para efetividade de aprisionamento do gás, uma vez que o CO₂ é adsorvido em conteúdos orgânicos (Bachu, 2007).

Formações geológicas profundas em regiões tectonicamente estáveis se apresentam como uma eficaz alternativa para esse armazenamento, porém alguns requisitos devem ser atendidos para tal. De acordo com Nordbotten (2011), o reservatório deve ser suficientemente poroso e permeável, para suportar grandes quantidades de CO₂, e ser recoberto por rochas de baixa permeabilidade, de modo a selar e impedir a migração desses gases. Uma vez que a porosidade geralmente é reduzida com o aumento da profundidade, em função da cimentação e compactação da rocha, a capacidade e eficiência do armazenamento podem ser comprometidas em grandes profundidades (IPCC, 2005).

Além disso, a temperatura dos reservatórios é também um fator importante, sendo mais favoráveis as “bacias frias”, com gradientes geotérmicos baixos (< 25° C/km), uma vez que o CO₂ injetado alcança o estado supercrítico mais facilmente e a menores profundidades sob temperaturas menores, reduzindo custos (Bachu, 2003).

Para que não haja escape de gases, é necessária a presença de rochas pouco permeáveis acima do reservatório a ser utilizado, sendo rochas siliciclásticas (argilosas), evaporitos (como gipsita) e rochas com alto teor de matéria orgânica as mais efetivas selantes (Olabodea *et al.*, 2013). Além de pouco permeável, a camada selante deve ainda ser extensa, espessa e dotada de plasticidade, para que mantenha sua condição de selante mesmo sob pressão, com resistência ao cisalhamento (Thomas, 2004).

Aspectos estruturais e presença de fraturas também devem ser considerados, uma vez que arranjos estruturais e descontinuidades podem desfavorecer o armazenamento e facilitar a migração e escape do CO₂ injetado. Assim, a eficiência da estocagem em longo prazo depende das rochas selantes e da interação do CO₂ com o reservatório (Binyam, 2011).

Além disso, a densidade do CO₂ também é algo essencial, sendo associada às condições de temperatura e pressão e devendo estar em seu estado supercrítico. De acordo com Gaus (2005), o gás atinge o estado supercrítico a partir de cerca de 800 m de profundidade, quando são atingidas condições de temperatura de cerca de 31 °C e de pressão de cerca de 75 atm. Altas temperaturas vão requerer maiores pressões e profundidades de injeção (entre 1.500 e 2.000 m) e menores temperaturas vão requerer

menores profundidades (800 a 1.000 m) (Bachu, 2004). É possível armazenar a profundidades menores que 800 m, porém o CO_2 se encontrará no estado gasoso, o que coloca em risco a segurança do armazenamento, já que possíveis vazamentos podem ocorrer (IPCC, 2007). Apenas para o caso de armazenamento em camadas de carvão é que se torna viável a operação do gás no estado gasoso, visto que o elevado potencial de adsorção de CO_2 em carvões garante a segurança do aprisionamento.

Uma das vantagens de se operar com o estado supercrítico do CO_2 comprimido no reservatório em profundidade é o aumento de sua densidade e a redução de seu volume relativo, facilitando sua difusão por entre os espaços porosos e permitindo um maior aproveitamento e eficácia do armazenamento de CO_2 (IPCC, 2005), como pode ser observado na Figura 19. Assim, a injeção de CO_2 deve geralmente ocorrer em reservatórios com profundidades maiores ou iguais a 800 m, de forma a se manter sua densidade entre 200 g/m^3 e 900 g/m^3 (Bachu, 2000; Li *et al.*, 2011), conforme Figura 20.

Figura 19. Representação gráfica da variação da densidade do dióxido de carbono com a variação da profundidade, e os volumes relativos ocupados (representados pelos cubos azuis). Fonte: IPCC (2005).

Figura 20. Representação gráfica do diagrama de fases do dióxido de carbono, com destaque para as condições do estado supercrítico. Fonte: Hittchon (1996).

O CO₂ injetado em reservatórios profundos é mantido trapeado ao longo do tempo a partir da combinação de mecanismos físicos e químicos, como o trapeamento estrutural, estratigráfico (Bachu, 2008), retenção nos espaços porosos, aprisionamento hidrodinâmico, sorção por materiais orgânicos e argilominerais (ligação do gás com uma superfície sólida por forças de Van der Waals), trapeamento por solubilidade e trapeamento mineral formando minerais carbonáticos (IPCC, 2005; Busch et al., 2008), sendo a última a forma mais eficiente de armazenamento, garantindo maior segurança (Sifuentes *et al.*, 2009), conforme Figura 21.

Figura 21. Evolução dos mecanismos de trapeamento do CO₂ injetado na rocha reservatório ao longo do tempo. Adaptado de Metz et al. (2005).

3.3.1. Reservatórios de óleo e gás depletados

No sistema energético do petróleo, a estocagem de carbono consiste na injeção de CO₂ na rocha-reservatório, representando um dos métodos de recuperação secundária do óleo. Essa recuperação especial também é conhecida como avançada ou melhorada e referida na língua inglesa como *enhanced oil recovery* (EOR). A partir dos cinquenta e cinco maiores projetos de CCS no mundo, o *Global CCS Institute* (2014) afirma que o mecanismo de EOR- CO₂ é responsável por 58% de todo o carbono geologicamente sequestrado.

Assim, esse tipo de reservatório é o mais comum dentre os projetos de CCS atualmente em operação, o que pode ser associado principalmente ao alto grau de conhecimento desses reservatórios e ao potencial econômico associado, visto que é possível o reaproveitamento da estrutura anteriormente usada para a exploração de hidrocarbonetos e readaptação ou *retrofit* para a injeção e armazenamento de CO₂.

Reservatórios de hidrocarbonetos depletados são interessantes também por apresentarem geralmente os requisitos básicos para o armazenamento de CO₂, visto que armazenaram por milhares de anos os hidrocarbonetos de forma efetiva. Assim, no geral, esses reservatórios são litologias sedimentares de origem siliciclástica ou carbonática, sendo frequentemente arenitos e carbonatos, com porosidades variando entre 5 a 35% em média e com permeabilidades favoráveis (maiores que 0,1 mD) para a mobilidade de fluidos presentes (Milani et al., 2000). Além disso, esses reservatórios costumam apresentar camadas selantes eficientes que impedem o escape de fluidos para níveis superiores.

3.3.2. Aquíferos salinos

Aquíferos salinos são reservatórios rochosos porosos e permeáveis que possuem poros preenchidos por fluidos salinos geralmente impróprios para consumo ou utilização humana (Bentham e Kirby, 2005). Alguns dos principais e mais importantes projetos de CCS em operação ao redor do mundo são feitos em reservatórios de aquíferos salinos, como Sleipner, na Noruega, e In Salah, na Argélia, demonstrando a viabilidade e factibilidade dessa possibilidade de armazenamento. De acordo com IPCC (2005), esse tipo de reservatório apresenta o maior potencial de estocagem de CO₂ mundial e Bachu

(2015) define eficiências no armazenamento de CO₂ entre 1 a 10% nesse tipo de reservatório.

Liu *et al.* (2010) indicam que porosidades ideais para o aprisionamento de CO₂ em aquíferos salinos se situam na faixa entre 20% e 30%, de forma a apresentar um espaço suficiente para o armazenamento do gás. Ramirez et al. (2009) indicam características tais como espessura da rocha selo (maior que 10 m), profundidade (maior que 800 m), porosidade (maior que 10%) e permeabilidade (maior que 2 mD) do reservatório para seleção de ambientes para a estocagem. Tais estimativas são realizadas considerando-se um gradiente geotérmico médio na crosta terrestre de cerca de 15° a 30 °C por quilômetro.

Uma vez que o CO₂ seja injetado em aquíferos salinos, e até mesmo durante a injeção, mecanismos de aprisionamento estruturais, estratigráficos, hidrodinâmicos, por dissolução e mineralização serão atuantes ao longo do tempo, sendo mais ou menos relevantes de acordo com a escala temporal, conforme apresentado por Bachu (2007), conforme Figura 22.

Figura 22. Relação e dependência temporal de mecanismos de trapeamento diversos atuantes em aquíferos salinos após a injeção de CO₂ ao longo do tempo (em anos). Fonte: Bachu (2007).

Sendo assim, Bachu et al. (2007) apontam para a dificuldade para se estimar a capacidade de armazenamento de formações salinas, devido a existência de múltiplos mecanismos de armazenamento, simultaneidade de atuação, inexistência de metodologia consistente para estimativa de capacidade e dados limitados de sísmica e poços. No geral,

a maioria das estimativas de capacidades de armazenamento de formações salinas profundas focam nos mecanismos de aprisionamento físico e/ou por dissolução (IPCC, 2005).

3.3.3. Camadas de carvão

O armazenamento de CO₂ em camadas de carvão, geralmente não mineráveis ou em estado de abandono por questões econômicas, é considerado não convencional e eficiente, tendendo a ocorrer em profundidades menores que outros reservatórios e tendo a adsorção como principal mecanismo de aprisionamento, dada a afinidade do CO₂ com a matéria orgânica, além da presença de argilominerais, que também têm afinidades para adsorção (IPCC, 2005).

A porosidade em carvões pode ser diferenciada em dois sistemas distintos: a estrutura microporosa e o sistema de fraturas (Rodrigues et al., 2015), os quais seriam conjuntamente responsáveis pelos processos de circulação e armazenamento de CO₂ nas camadas, via difusão e escoamento linear (Dinis et al., 2010).

Sendo assim, camadas de carvão poderiam armazenar volumes de CO₂ maiores que seus volumes de poros, dada sua microestrutura única e sua alta capacidade de adsorção (Rodrigues et al., 2015). De acordo com Dinis et al. (2010), processos de sorção em carvão poderiam representar até 95% do armazenamento total de CO₂. No entanto, essas capacidades de armazenamentos são complexas e dependentes do tamanho dos poros, composição dos macerais, grau de carbonificação e condições de temperatura e pressão (Rodrigues et al., 2015).

Dada a redução significativa da permeabilidade de carvões com a profundidade, e considerando que permeabilidades mínimas de carvão necessárias para injeção de CO₂ são da ordem de 1 mD (Zuber et al., 1996), profundidades máximas consideradas para o armazenamento são estimadas entre 1.300 a 1.500 m (IPCC, 2005). Conforme Ketzer et al. (2014), profundidades ideais para o armazenamento de CO₂ em camadas de carvão estariam situadas entre 300 a 900 m, dada suas grandes capacidades de sorção do gás no conteúdo orgânico. Nessas condições o CO₂ encontra-se geralmente no estado gasoso, sendo especialmente distinto em relação ao requisito de outros tipos de reservatórios nos quais o CO₂ deve ser armazenado no estado supercrítico.

Além disso, considerando a interação por sorção do CO₂ com o carvão, plasticidade, bem como possíveis reações de precipitação de minerais com a interação do CO₂ com fluidos e materiais constituintes do carvão (Reeves e Schoeling, 2001), há uma redução significativa das suas permeabilidades com a injeção, chegando a até duas ordens de magnitude (Shi e Durucan, 2005; Cui et al., 2007), limitando a profundidade máxima para o armazenamento de CO₂ em camadas de carvão a valores máximos entre 800 a 1.000 m (Bachu et al., 2007), ao contrário de outros tipos de reservatórios que têm esses valores como limites mínimos de profundidade.

Assim, em reservatórios em camadas de carvão, a sorção é o processo de aprisionamento do CO₂ mais importante, dada a propriedade de adsorção de CO₂ em argilominerais e em matéria orgânica. A capacidade de adsorção de gases em carvão é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura. Assim, em baixas profundidades o efeito da variação da pressão é dominante e a capacidade é crescente, porém em grandes profundidades a temperatura tem maior importância, gerando a redução da capacidade de adsorção (Bachu et al., 2007).

Rodrigues e Sousa (2002) definem que a capacidade de armazenamento de CO₂ em carvões é diretamente proporcional ao seu grau de maturação (com redução da microporosidade), quantidade de macerais do grupo da vitrinita e menor proporção de macerais do grupo da inertita. Essa diferenciação dentro de grupos de macerais se daria principalmente devido à maior área superficial da vitrinita, dada a porosidade orgânica (volume e diâmetro de poros).

Por fim, características como baixas permeabilidades de carvões podem representar dificuldades para a injeção de CO₂ para armazenamento nesse tipo de reservatório, porém se mostram ao mesmo tempo favoráveis para a permanência do gás aprisionado com segurança ao longo do tempo. Além disso, a propriedade de adsorção do CO₂ na matéria orgânica e argilominerais, preferencialmente em relação ao CH₄, o qual passa por dessorção, apresenta também um potencial para estimulação da exploração de CH₄ a ser liberado com a injeção de CO₂ no reservatório, apresentando um potencial econômico extra para o armazenamento de CO₂ nesses tipos de rochas que possuem reservas de gás natural associado, o chamado *Coalbed Methane* (CBM) (Godec et al., 2014).

3.3.4. Folhelhos carbonosos

Folhelhos carbonosos são rochas sedimentares detríticas finas compostas majoritariamente por argilominerais e eventualmente com teores significativos de conteúdo orgânico, COT maiores que 2%. Essas rochas se apresentam como uma possibilidade não convencional para o armazenamento de CO₂, com potencial associado principalmente à capacidade de adsorção de CO₂ em conteúdos orgânicos e em argilominerais, que garante uma eficácia e segurança do armazenamento. Além disso, assim como em camadas de carvão, também há uma preferência na adsorção de CO₂ em detrimento de CH₄ que estaria originalmente gerado e armazenado no folhelho, o que indica um potencial para exploração e produção de gás natural (*shale gas*) associada à injeção de CO₂ para armazenamento.

Para armazenamento em folhelhos, são estimadas capacidades de reserva de 5 a 10 kg CO₂/t de formação, a depender das características físicas da rocha (Khosrokhavar *et al.*, 2014). Tal potencial de estocagem em folhelhos pode ser associado à sua vasta distribuição, características geológicas e físico-químicas, além da prévia infraestrutura instalada, como em folhelhos que passaram pelo processo de produção conhecido como fraturamento hidráulico (Rodosta *et al.* 2013), com disponibilidade de oleodutos e gasodutos para uso, entre outros.

Folhelhos apresentam, no geral, porosidades dadas em micro e nano escala, geralmente com raios inferiores a 10 nm (Akkutlu e Fathi, 2012), e baixas permeabilidades (menores que 0,001mD). No que diz respeito aos argilominerais e sua importância no contexto de CCS, Bergaya *et al.* (2006) apresentam uma visão geral sobre sua classificação e propriedades físico-químicas, sendo montmorilonitas as argilas expansíveis do grupo das esmectitas, com baixa carga, camadas de 10Å compostas por estruturas TOT (duas folhas de tetraedros separadas por uma octaédrica).

Esse tipo de argilomineral seria o de maior capacidade de adsorção, conforme Busch *et al.* (2008), os quais analisaram a adsorção física de CO₂ em amostras de folhelhos e siltitos sob condições de pressão de 200 atm e temperaturas entre 45 e 50 °C. Os resultados obtidos para capacidade de adsorção dessas montmorilonitas variaram entre 1,3 e 1,7 mmol/g (Bachu *et al.*, 2008). Já para illita e caulinita, os valores de capacidade de sorção não ultrapassaram 0,4 mmolCO₂/g (Bachu *et al.*, 2008), conforme Figura 23.

Hou et al. (2017) definem que ilitas também apresentam relevância na adsorção de gases em folhelhos.

Figura 23. Gráfico com dados de sorção de CO₂ (em mmol/g) para diferentes tipos de argilominerais, sob diferentes pressões (Mpa), em condições seca e úmida. Fonte: Busch et al. (2008).

Busch et al. (2016) apresentam um estudo e atualização sobre sorção de CO₂ em argilominerais e sua expansão e implicações para CCS, incluindo uma revisão do que tem sido feito na área. Um dos principais fatores associados a essa capacidade de sorção de argilominerais é a variação da área superficial para diferentes tipos de argilominerais. Assim, montmorilonitas e ilitas possuem maiores áreas superficiais, enquanto caulinitas possuem menores, o que evidencia a relação entre área superficial específica, volume de microporos e a capacidade de sorção dos argilominerais, conforme Hou et al. (2017).

Já em relação ao conteúdo orgânico, o mesmo também exerceria papel fundamental na sorção de CO₂, o qual seria ainda mais significativo comparativamente à capacidade de argilominerais, uma vez que mecanismos tais como preenchimentos de poros e absorção também seriam atuantes na retenção do CO₂ (IPCC, 2005; Godec et al., 2014).

Weniger et al. (2010) realizaram testes de sorção de CO₂ sob pressões de 200 atm e temperaturas de 45 °C em amostras de carvão e folhelhos carbonosos das formações Irati, Ponta Grossa e Rio Bonito, obtendo resultados de capacidades de sorção de 0,14 a 0,81 mmol/g, diretamente proporcionais ao teor de matéria orgânica presente nas rochas,

sendo o intervalo de 0,25 a 0,81 mmol/g para carvão e folhelhos carbonosos e de 0,14 a 0,54 mmol/g para folhelhos geradores de hidrocarbonetos, conforme Figura 24. Os autores também constataram a contribuição da fração dos argilominerais na capacidade de adsorção da rocha, correspondendo por cerca de 0,18 mmol/g da sorção observada (Weniger et al., 2010). Novamente, pode ser observada uma preferência pela sorção do CO₂ em relação ao CH₄.

Figura 24. Variação da sorção de CH₄ e CO₂ conforme variação do conteúdo orgânico para folhelhos, sob condições de 8-12 MPa e 45°C. Fonte: Weniger et al. (2010).

Sendo assim, essas rochas seriam potenciais reservatórios para armazenamento de CO₂. No entanto, dadas as suas baixas permeabilidades, são necessários métodos não convencionais para aumento de permeabilidade, similares aos usados para a exploração de hidrocarbonetos associados, tais como o fraturamento hidráulico (*fracking*). Essa técnica poderia também ser necessária para o aumento da permeabilidade das rochas para a injeção e armazenamento de CO₂. O método consiste no bombeamento, sob pressão, de fluido de fraturamento (água, areia e compostos químicos) de forma a estimular o cisalhamento da rocha e criar fraturas que, preenchidas pela areia, se tornem caminhos preferenciais para a migração de gases e fluidos aprisionados (Gandossi, 2013), ou a ser aprisionado, no caso do CO₂.

Conforme Davies et al. (2012), fraturamentos induzidos pelo *fracking* podem chegar a distâncias verticais de até 600 metros, a depender do comportamento das rochas e suas propriedades geomecânicas. Sendo assim, caso essa técnica seja necessária para a

injeção de CO₂ no reservatório, deve-se considerar uma distância vertical mínima de 600 metros entre o reservatório utilizado e possíveis aquíferos existentes na sucessão, podendo ser considerado um requisito para segurança do armazenamento.

3.3.5. Basaltos

A mineralização do carbono é considerada a técnica de maior segurança para armazenamento geológico (Benson et al., 2005; Oelkers et al., 2008; Gislason e Oelkers, 2014; Snæbjörnsdóttir et al., 2017), garantindo seu aprisionamento por períodos de tempo de escala geológica (Gislason, 2014). Uma vez que rochas basálticas possuem no geral composição com cerca de 25% de óxidos de cálcio, magnésio e ferro (Schaefer et al., 2010), além de serem muito reativas em água, elas são consideradas uma das maiores possibilidades de reservatórios para mineralização de carbono (Gislason et al., 2010; Schaefer et al., 2010; Wolff-Boenisch et al., 2006; Rosenbauer et al., 2012; Gysi & Stefansson, 2012; Galeczka et al., 2014).

Assim, rochas basálticas têm recebido cada vez mais atenção no que diz respeito a seu potencial como alternativa de ambientes para estocagem de CO₂. São rochas vulcânicas escuras, ricas em sílica e cátions, como cálcio, ferro e magnésio, que uma vez combinados com CO₂ podem precipitar minerais carbonáticos, a depender das condições físico-químicas (NETL, 2008).

Essa formação de minerais carbonáticos ocorre da reação continuada dos íons bicarbonato com cálcio, magnésio e ferro dos minerais silicáticos tais como argilas, micas, cloritas e feldspatos presentes na matriz rochosa (Gunter *et al.*, 1997), sendo um processo lento que apenas produz efeitos relevantes na escala de centenas a milhares de anos (IPCC, 2005; Ghomian *et al.*, 2008).

No entanto, estudos recentes vêm apontando para a possibilidade de mineralização em períodos de tempo bem menores. Em estudo de Matter et al. (2016) no projeto piloto CarbFix na Islândia, a mineralização natural do CO₂ dissolvido injetado em basaltos em profundidades de ocorrência entre 400 e 800 metros foi obtida em um período de dois anos. Von Strandmann et al (2019) indicam que para esse mesmo projeto islandês, $165 \pm 8,3$ tCO₂ teriam sido precipitados na forma de calcita, representando uma eficiência geral de $72 \pm 5\%$ do processo de armazenamento de carbono, o que indica um grande potencial dessa alternativa.

A dissolução do CO₂ na água (Equação I), por sua vez, é dependente de condições físico-químicas tais como temperatura, pressão e salinidade do meio, sendo associada a mudanças, como redução do pH devido à formação de ácido carbônico (Equação II) como produto da reação (Gaus, 2010). Reações subsequentes passíveis de ocorrer são as de dissociação do ácido em íons (Equação III). Os ânions bicarbonatos podem também se dissociar (Equação IV), gerando íons que estarão também disponíveis para reagir com os minerais constituintes da matriz rochosa.

As condições de pH são determinantes na ocorrência dessas reações e das espécies carbônicas predominantes no meio. Em condições de pH 4, por exemplo, predomina a reação II, enquanto a um pH 6, predomina a reação III e a um pH 9, predomina a reação IV. Sendo assim, condições alcalinas condicionam e favorecem a carbonatação mineral a partir da conversão de CO₂ em carbonatos (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005). Portanto, a dissolução dos compostos carbonatos aumenta conforme redução do pH e aumento da acidez (Gerven *et al.*, 2004)

Equações I, II, III e IV.

Uma vez que o ajuste natural da alcalinidade ocorre em taxas extremamente lentas, é possível se utilizar soluções tampões ou aditivos químicos durante o processo de injeção de CO₂ no sentido de garantir uma continuidade do pH elevado, de forma a favorecer sua carbonatação e precipitação mineral (Dilmore *et al.*, 2007; Schütz, 2010), garantindo seu aprisionamento efetivo e acelerado (Liu e Maroto-Valer, 2010).

As equações V, VI e VII exemplificam a formação de minerais carbonáticos, a partir da interação de cátions disponíveis no meio com os ânions formados conforme a Equação IV (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005). Assim, possíveis íons metálicos presentes no meio podem reagir com o íon carbonato para formar carbonatos minerais, obtendo-se assim a calcita (CaCO₃), magnesita (MgCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂) e

siderita (FeCO_3) por exemplo (Metz et al., 2005; Roger et al., 2006; Oelkers et al., 2008; Gislason & Oelkers, 2014; Gislason et al., 2010; Oelkers et al., 2008; Gislason et al., 2014) (Equações V, VI e VII).

Equações V, VI e VII.

Conforme Oelkers *et al.* (2008), uma vez que a reação de carbonatação depende da disponibilidade de cátions di-valentes, rochas como basaltos e ultramáficas, as quais contêm grandes quantidades de metais bivalentes, se mostram como as melhores alternativas para estocagem de CO_2 a partir de trapeamento mineral. Esse trapeamento depende ainda da superfície de contato entre o mineral e a água contendo CO_2 dissolvido e da razão do fluxo de fluido que passa na interface (Gunter *et al.*, 2004).

Além disso, essa interação química dos componentes é característica exclusiva de basaltos, isolando efetiva e permanentemente o CO_2 da atmosfera, o que seria uma grande vantagem ao longo do tempo. Conforme Carneiro *et al.* (2013), a reação de carbonatação para estocagem de CO_2 em basalto mostra-se eficiente, sendo uma alternativa interessante para o uso do CCS.

No entanto, apesar de ser característico de basaltos, o processo de mineralização do CO_2 pode também ocorrer em arenitos e rochas sedimentares no geral, na presença de cimentos carbonáticos e ferruginosos, ou mesmo minerais com essa composição na matriz rochosa, como arenitos líticos, seguindo o mesmo princípio da mineralização em basaltos. Assim, a disponibilidade de íons, na presença de água, passa a interagir com o CO_2 , formando minerais carbonáticos e garantindo o aprisionamento efetivo do gás, não sendo um processo restrito a rochas máficas e ultramáficas.

3.4. Fatores principais de reservatórios de CO₂

A partir das características apresentadas, tem-se que os principais ambientes geológicos de estocagem de CO₂ são: formações salinas saturadas ou aquíferos salinos em grandes profundidades; reservatórios de petróleo e gás depletados e abandonados; camadas de carvão mineral não mineráveis (*Global CCS Institute, 2013*), e camadas de basaltos, conforme Figura 25. A Tabela 4 apresenta um resumo das principais características geológicas de potenciais reservatórios de CO₂.

Figura 25. Ambientes geológicos diversos que podem atuar como reservatórios para armazenamento de carbono. Adaptado de Metz et al. (2005).

Tabela 4. Resumo das principais características de diferentes reservatórios geológicos potenciais para o armazenamento de CO₂.

Tipo de reservatório	Profundidade (m)	Espessura (m)	Permoporosidade	Trapeamento principal	Fatores Críticos
Reservatórios óleo/gás	> 800	> 10	Porosidade >10 % Permeabilidade > 2mD	Estratigráfico/estrutural e camadas selantes	<i>Retrofit</i>
Aquíferos salinos	> 800	> 10		Camada Selante	Potabilidade
Camadas de carvão	> 300 e < 1.000	> 2	Microporosidade	Sorção em material orgânico	Baixa permeabilidade
Folhelho	> 800	> 10	Microfraturas	Sorção em argilominerais	> 600m de distância de aquíferos
Basaltos	> 400	-	Vesículas e fraturas	Mineralização e camada selante	Disponibilidade hídrica

3.5. Aspectos e riscos associados à injeção e armazenamento de CO₂

Uma vez injetado no subsolo para armazenamento geológico, o CO₂ poderá interagir com três níveis distintos, sendo eles: poços de injeção (poços em produção ou já abandonados); a rocha reservatório, que irá estocar o CO₂ ao longo do tempo; e a rocha ou formação geológica selante, a qual é associada a baixas permeabilidades, impedindo o fluxo e transporte do material (IPCC, 2005).

Nesse contexto, a primeira interação do gás injetado se dá com as estruturas e materiais que compõem o poço de injeção, sendo constituído por anéis de cimento e tubos de revestimento em aço, conforme Figura 26. Uma vez que o CO₂ é injetado sob elevadas pressões e em estado supercrítico, a correta construção do poço é essencial para que sejam evitados escapes e vazamentos. Assim, há dois aspectos essenciais para a segurança desse procedimento, resumidos na integridade do cimento e do aço ao longo do tempo (Dalla Vecchia, 2009).

Figura 26. Esquema de um poço de injeção de CO₂, com destaque para as possíveis possibilidades de escape de fluidos e vazamentos: a) entre o tubo de revestimento e o anel de cimento; b) entre o plugue de cimento e o revestimento; c) através dos poros do cimento degradado; d) através do revestimento corroído; e) através de fraturas no cimento; f) entre o cimento e a rocha. Fontes: Gasda et al. (2005) e Duguid (2009).

Tendo em vista os mecanismos e processos geológicos e físico-químicos envolvidos no armazenamento geológico de CO₂, deve-se realizar estudos determinados para se garantir a eficácia dos procedimentos e segurança da estocagem ao longo de toda a cadeia. Assim, faz-se necessária a análise detalhada do reservatório geológico escolhido, de forma a se definir todos os parâmetros importantes e se compreender fatores tais como extensão, porosidade, permeabilidade, composição mineralógica, composição geoquímica, molhabilidade, conteúdo de material orgânico e características estruturais do reservatório, de forma a se conhecer a reatividade do CO₂, a capacidade de armazenamento e seu comportamento quando injetado.

Uma vez que o CO₂ é injetado e aprisionado, há um aumento da pressão de poros na rocha, o que pode acarretar a mudança do estado de equilíbrio do sistema quanto a tensões, podendo chegar ao limite de estabilidade, causando rompimentos, fraturas induzidas e microssismos locais, o que poderia afetar a seguridade do reservatório, além de viabilizar escapes de gases pelas descontinuidades geradas.

Em relação a riscos associados ao mecanismo de armazenamento de carbono dentro de projetos de CCS, pode-se elencar o risco ambiental como um dos mais importantes, uma vez que o gás injetado fica sujeito a possíveis descontinuidades, fraturas ou caminhos de migração presentes no reservatório que possam servir como escape para o CO₂, o qual poderia então contaminar aquíferos ou migrar para a superfície terrestre ou outras unidades não previstas (Olabodea *et al.*, 2013). De acordo com estudos de Stenhouse (2009), taxas aceitáveis de vazamento têm sido expressas como uma percentagem do volume total injetado e tipicamente podem variar de 0,01% por ano (1% em mais de 100 anos) a 0,001% por ano (1% em mais de 1.000 anos).

Dessa forma, é essencial que ocorra a adequada escolha do local de armazenamento, devendo ser uma região geologicamente estável, buscando minimizar riscos de escapes de gases com movimentações tectônicas e sismos, e se faz necessário um monitoramento desses reservatórios e poços ao longo do tempo, buscando promover a segurança e garantia de que a distribuição do CO₂ seja conhecida espacial e temporalmente (Baines *et al.*, 2004).

Koornneef *et al.* (2009) realizaram estudo em relação a avaliação de impacto ambiental para projetos de captura e armazenamento de CO₂ na Holanda, compilando os principais aspectos avaliados e impactos associados, os quais podem ser resumidos em:

impactos no uso da terra; em possíveis sítios arqueológicos existentes; na biodiversidade; uso da água e de recursos naturais; impactos visuais na paisagem; emissões associadas à atividade operacional; geração e gerenciamento de resíduos; contaminação do solo e águas; contaminação de águas subterrâneas e aquíferos associada a vazamentos; consequências em nível de fauna e flora associada a outros fatores; e impactos socioeconômicos.

Os autores ainda apontam para a inexistência de regulação que preveja o monitoramento do reservatório à longo prazo após encerramento das operações e planos para casos de fluxos e vazamentos associados a movimentações do terreno e eventos sísmicos, sendo algo fundamental e devendo ser revisto. Além disso, definem que os maiores fluxos de escape de gases descritos na literatura indicam a ruptura de gasodutos como a causa mais frequente dessas emissões, seguida por defeitos e problemas na cabeça do poço de injeção de CO₂ (Koornneef et al., 2009).

Koornneef *et al.* (2009) discorrem também sobre a questão hídrica, estimando um aumento de 32% a 93% do consumo de água em uma usina a partir da instalação de uma planta de CCS. Essa questão também é abordada pela Agência Ambiental da Inglaterra (EA), levantando aspectos tais como a redução no volume de água de corpos hídricos superficiais a partir da retirada de água para as novas plantas de CCS.

Conforme a Agência Ambiental Europeia (EEA, do inglês), deve-se atentar ainda para a questão energética envolvida, sendo associado um aumento de cerca de 15% a 23% no consumo energético de plantas já existentes com a instalação de tecnologias CCS, o que impacta nas emissões indiretas de CO₂ relacionadas à geração e transporte desses energéticos.

Em relação a riscos à saúde humana, o principal se associa a possíveis vazamentos graduais ou abruptos de CO₂, tanto do reservatório através das rochas superiores e discontinuidades, chegando à superfície, por inadequação das rochas selantes, quanto de vazamentos que podem ocorrer no transporte do gás em superfície. O CO₂ em altas concentrações na atmosfera se revela tóxico e, dada sua maior densidade que o ar atmosférico, pode causar danos à saúde e até a morte de seres vivos. No entanto, estudos indicam que as taxas e probabilidades de vazamento são bem baixas (IPCC, 2005).

A incerteza associada ao armazenamento geológico, portanto, se baseia essencialmente na estabilidade dos reservatórios em longo prazo, sendo também existente

o risco a partir de instrumentos técnicos e equipamentos, como compressores e gasodutos. Processos geoquímicos, como dissolução de rochas carbonáticas a partir da percolação de fluidos ácidos; processos induzidos pela variação da pressão, como a expansão de fissuras nas rochas selantes devido à sobrepressão durante a injeção de CO₂; vazamentos a partir de poços preexistentes e a expansão da água de formação do reservatório, movimentada quando na injeção do gás, são possíveis fatores geológicos de risco que devem ser levados em conta quando no projeto de implantação de CCS.

A partir disso, podem-se levantar algumas medidas principais como potenciais formas de prevenção e mitigação de danos associados à instalação e operação de plantas de CCS, tais como: a elaboração de estudos ambientais detalhados antes da construção dos empreendimentos, avaliando todos os aspectos envolvidos no projeto e influenciando na escolha do local para implementação dessa tecnologia; conhecimento pleno das condições do local de armazenamento para fins comparativos após a injeção de CO₂; construção do poço e gasodutos baseada em princípios de segurança e durabilidade dos materiais utilizados, de forma a se garantir seu isolamento ao longo do tempo, evitando escapes de gases; realização de estudos geológicos detalhados, de forma a caracterizar bem a zona do reservatório subterrâneo, buscando grandes profundidades, sistemas geológicos eficientes e distanciamento de aquíferos e zonas de falhas; um bom plano de descomissionamento, prevendo o monitoramento pós-encerramento da operação ao longo de um período de tempo considerável, preferencialmente permanente, de modo a se verificar a segurança e as taxas de emissão superficial de gases a partir da área do reservatório; monitoramento das águas subterrâneas para verificação de mudanças na composição e possíveis indícios de contaminação, além de adoção de boas práticas ambientais básicas, buscando a preservação do meio ambiente local frente ao novo empreendimento (Koornneef *et al.*, 2011). O monitoramento pode ser feito por métodos diretos ou indiretos, como amostragens de gases e água subterrâneos, a métodos geofísicos e de sensoriamento remoto.

Chen *et al.* (2019), por sua vez, realizaram estudo de monitoramento de vegetação por sensoriamento remoto de modo a acompanhar áreas de projetos de CCS em andamento, avaliando possíveis impactos e buscando identificar possíveis escapes de gases. A ferramenta do sensoriamento remoto e imageamento aéreo, principalmente com sensores multiespectrais, pode ser interessante no sentido de proporcionar um monitoramento e acompanhamento contínuo ao longo do tempo com baixos custos.

Leung et al. (2014) apontam métodos sísmicos, gravimétricos, sensoriamento remoto e amostragens de água e ar atmosférico na região do reservatório como medidas para monitoramento em longo prazo.

3.6. Estimativa da capacidade teórica de armazenamento de CO₂

O cálculo de capacidade teórica para armazenamento geológico de CO₂ pode ser feito a partir de uma escala de bacia a uma escala de uma armadilha específica ou *site* para o aprisionamento, como tem sido apresentado em diversos projetos de avaliação de potencial geológico para estocagem de CO₂, não havendo ainda uma padronização para essa estimativa (IEA, 2013).

No entanto, pode-se elencar alguns parâmetros principais que são levados em conta na maioria dos projetos e cálculos para capacidade de armazenamento, sendo eles: o volume da formação reservatório a ser utilizada dentro da área definida; a unidade de armazenamento ou armadilha; a porosidade da formação; a densidade do CO₂ nas condições do reservatório; e um fator de eficiência de armazenamento (IEA, 2013).

É importante levar em consideração que diferentes mecanismos de trapeamento ocorrem simultaneamente e ao longo do tempo nos reservatórios, o que implica em um grau de complexidade muito elevado para a estimativa de capacidade de armazenamento de CO₂ nos reservatórios, dada a grande diversidade de parâmetros e incertezas existentes. Assim, os cálculos aqui apresentados são de natureza teórica e podem ser considerados como simplificações, a fim de se partir de um valor inicial para o potencial de armazenamento nos reservatórios estudados.

Além disso, deve-se considerar também que a evolução do nível de informação e acurácia na avaliação do potencial de armazenamento, das diferentes escalas de detalhe e da variação do grau de incerteza são fatores que impactam diretamente projetos e seus valores econômicos (Bradshaw et al., 2007; Bachu et al., 2007), conforme Figura 27. O presente estudo, por se tratar de um estudo de caso regional, em escala de bacia, possui ainda um elevado grau de incerteza, o qual seria reduzido conforme aumento da disponibilidade de informações e recursos para análise. Além disso, conforme Bachu et al. (2005), capacidades teóricas representam um limite máximo de estimativa de capacidade, sendo irreais no sentido de sempre haver fatores limitantes diversos, tais

como físicos, técnicos regulatórios e econômicos que impossibilitam o uso integral da capacidade teórica do reservatório.

Figura 27. Variação em tamanho e resolução de diferentes capacidades de armazenamento. A) Pirâmide de recursos técnico-econômicos. B) Escala de dados e avaliações. Fonte: Bachu et al. (2007).

3.6.1. Aquíferos salinos

O cálculo da capacidade de armazenamento em aquíferos salinos trapeados com armadilhas estruturais ou estratigráficas parte do pressuposto que o reservatório está inicialmente saturado em água e será ocupado pelo gás injetado. Assim, conforme Bachu et al. (2007), o volume teórico disponível para armazenamento de CO_2 ($V_{\text{CO}_2\text{t}}$) pode ser calculado a partir do volume geométrico do reservatório (V_{trap}), porosidade do reservatório (ϕ) e saturação em água (S_{wirr}), conforme Equação VIII. É importante ressaltar aqui que esse cálculo se revela simplificado, no sentido de considerar uma porosidade constante e desconsiderar outros processos atuantes na interação do CO_2 com o aquífero, como solubilidade, trapeamento hidrodinâmico e até mesmo mineralização, considerando um longo prazo de permanência.

Equação VIII.

$$V_{\text{CO}_2\text{t}} = V_{\text{trap}} \phi (1 - S_{\text{wirr}}) \approx A h \phi (1 - S_{\text{wirr}})$$

3.6.2. Camadas de carvão

O cálculo de estimativa de capacidade de armazenamento de CO₂ (A_{CO2}) em camadas de carvão depende da densidade do CO₂ nas condições do reservatório (ρ_{CO2r}), da razão de troca entre CO₂ e CH₄ (ER) e da quantidade de gás produzível do reservatório (PGIP), conforme Equação IX (Bachu et al., 2007; van Bergen et al., 2001; White et al., 2005). A densidade do CO₂ em condições padrão é estimada em 1,87 kg/m³. A quantidade de gás produzível (PGIP) depende do volume e densidade do carvão, teor de cinzas, conteúdo de CH₄ (Gc) e fator de recuperação (Equação X).

Equação IX.

$$A_{CO2} = \rho_{CO2r} \times ER \times PGIP$$

Equação X.

$$PGIP = Vc(1 - A_c - M_c) \times \rho_c \times Gc \times Cf \times Rf$$

Sendo:

Vc = volume de carvão (área x espessura de ocorrência da camada reservatório)

Ac = teor de cinzas (em % da massa total)

Mc = teor de umidade (em % da massa total)

Pc = densidade do carvão (1,4 t/m³)

Gc = conteúdo de gás no reservatório (conteúdo de CH₄)

Cf = fator de completação do reservatório

Rf = fator de recuperação

O fator de completação (Cf) representa uma estimativa da porcentagem da espessura total da camada de carvão que irá contribuir para o armazenamento/produção de gás, sendo dependente da existência e espessura de camadas intermediárias que separem as camadas de carvão a serem utilizadas. Como no presente estudo foram estudadas camadas de carvão sem ocorrência de camadas intermediárias, esse fator tende a 100%.

O fator de recuperação (R_f) se refere, para caso de CBM, à quantidade de gás que pode ser produzida, variável entre 20 e 60 % (van Bergen et al., 2001). Para aplicação para cálculo de potencial para armazenamento de CO_2 , esse fator seria equivalente ao fator de armazenamento R_s (Bachu et al., 2007), sobre o qual ainda não há consenso na literatura, dada a falta de vasta aplicação desse método de armazenamento em camadas de carvão. Sendo assim, no presente estudo foi considerado um valor intermediário e mais conservador, de 30 %.

3.6.3. Reservatórios de óleo e gás

Para o cálculo de estimativa de capacidade de armazenamento de CO_2 em reservatórios de óleo e gás é desconsiderada a existência de hidrocarbonetos em solução, a fins de simplificação, conforme Bachu et al. (2007). Assim, conforme Bachu et al. (2007), o cálculo simplificado da capacidade teórica (MCO_{2t}) é definido pelo fator de recuperação (R_f), densidade do gás no reservatório (ρ_{CO_2}), volume original de óleo e gás no reservatório (OOIP/OGIP), e fração de gás injetado (F_{IG}), de acordo com a pressão (P), temperatura (T) e fator de compressibilidade do gás (Z), conforme Equação XI (para reservatórios de gás) e Equação XII (para reservatórios de petróleo). B_f é o fator de volume da formação que traz o volume de óleo de condições padrão para condições *in situ*; V_{iw} e V_{pw} são os volumes de água injetada e produzida, respectivamente.

Equação XI.

$$\text{MCO}_{2t} = \rho_{\text{CO}_2} * R_f * (1 - F_{IG}) * \text{OGIP} [(P_s Z_i T_T) / (P_i Z_s T_s)]$$

Equação XII.

$$\text{MCO}_{2t} = \rho_{\text{CO}_2} * [(R_t * \text{OOIP}) / B_f - V_{iw} + V_{pw}]$$

3.6.4. Folhelhos

Para a estimativa de capacidade de armazenamento de CO_2 por adsorção em folhelhos, Tao e Clarens (2013) sugerem cálculo a partir das taxas de produção de metano da unidade, sendo dependente do volume de gás no reservatório (V_∞) da taxa de difusão

de gases na rocha (D_{Eco_2} , D_{Ech_2}) e dos volumes de adsorção de gases ($V_{\infty\text{CO}_2}$, $V_{\infty\text{CH}_4}$), conforme Equação XIII.

Equação XIII.

$$\frac{V_{t,\text{CO}_2} - V_{t-1,\text{CO}_2}}{V_{t,\text{CH}_4} - V_{t-1,\text{CH}_4}} = \frac{V_{\infty,\text{CO}_2} * \frac{6}{\pi^2} \left\{ \left(\sum_{n=1}^3 \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 D_{e,\text{CO}_2} t) \right) - \left(\sum_{n=1}^3 \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 D_{e,\text{CO}_2} (t-1)) \right) \right\}}{V_{\infty,\text{CH}_4} * \frac{6}{\pi^2} \left\{ \left(\sum_{n=1}^3 \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 D_{e,\text{CH}_4} t) \right) - \left(\sum_{n=1}^3 \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 D_{e,\text{CH}_4} (t-1)) \right) \right\}}$$

Sendo:

D_{Eco_2} , D_{Ech_2} = Coeficiente de difusão efetiva de CO_2 e CH_4

V_{∞} = Volume de gás

$V_{\infty\text{CO}_2}$, $V_{\infty\text{CH}_4}$ = Volume de adsorção de CO_2 e CH_4

3.6.5. Trapeamento mineral

Como descrito em tópicos anteriores, o trapeamento mineral é muito dependente da composição química da rocha reservatório e da água de formação, bem como das condições de temperatura e pressão, que afetam diretamente a reatividade do CO_2 . Há ainda uma direta relação com a superfície de contato dos minerais com a água de formação contendo CO_2 , além da taxa de fluxo do fluido pela superfície (Gunter et al., 2004). Dado o elevado grau de complexidade envolvido nos processos químicos e físicos e o nível de detalhe necessário para estimar a capacidade de armazenamento de CO_2 nesse tipo de reservatório, Bachu et al. (2007) indicam que essa estimativa apenas seria possível em escala local, a partir de simulações numéricas e experimentos laboratoriais, sem haver uma equação geral aplicável para esse tipo de reservatório.

4. CAPÍTULO IV: USINAS TERMELÉTRICAS A CARVÃO

4.1. Aspectos técnicos e históricos

O carvão mineral é um combustível fóssil sólido formado a partir da matéria orgânica de vegetais depositados e soterrados em bacias sedimentares e transformados ao longo do tempo. Essa classificação “carvão mineral” engloba diferentes subtipos, relacionados ao grau de evolução da matéria orgânica soterrada, compactada e desidratada, sendo associados também ao teor de carbono. Assim, o material orgânico sedimentado passa a receber diferentes nomes: turfa (< 60% de carbono), linhito (60% a 80%), hulha (80% a 90%) e antracito (> 90%), sendo que o poder calorífico aumenta conforme aumento dos teores (Branco, 2014).

O carvão mineral foi um dos primeiros combustíveis utilizados em larga escala pela humanidade, dada sua abundância distribuída globalmente e baixo custo de exploração, tendo sua expansão consolidada na Revolução Industrial (século XVIII), com o desenvolvimento de máquinas a vapor que mudaram drasticamente os modos de produção da sociedade. Posteriormente, foi empregado na geração de eletricidade e em processos industriais, tais como siderurgia, metalurgia e cerâmicas (ANEEL 2008).

Em 2018 o carvão mineral representou 27% do consumo de energia primária (BP, 2019) e 38% da geração de eletricidade mundial, mantendo sua posição como principal fonte geradora e contando com 1,1% de crescimento em relação ao ano anterior (EIA, 2019). No Brasil, a participação do carvão na matriz energética foi de 5,8% em 2018, com redução de 0,9% em relação ao ano anterior; já na matriz elétrica, respondeu por 3,2% da geração, representando 12,7% da geração termelétrica total (MME, 2019)

Usinas termelétricas são responsáveis pela geração de eletricidade a partir da queima de combustíveis, como carvão mineral, e aproveitamento do calor (energia térmica) liberado na caldeira para o aquecimento e circulação de fluidos em tubos, até sua passagem por turbinas, movimentando seus eixos que, associados a geradores, transformam a energia mecânica em energia elétrica, a qual é então convertida nas tensões apropriadas para transmissão e distribuição nas redes aos consumidores. O vapor residual que é transferido para a turbina é posteriormente condensado a partir de uma fonte fria, retornando para a caldeira para ser novamente aquecido, ciclicamente, num processo fechado (Oliveira, 2009), conforme esquema representado na Figura 28.

Figura 28. Esquema simplificado do processo de geração de energia elétrica através da combustão do carvão mineral em termelétricas. Fonte: ANEEL (2008).

Esse processo de combustão do carvão em usinas tem como consequência emissões de gases e particulados, os quais devem ser controlados conforme padrões ambientais estabelecidos. O aumento da eficiência de processos nas plantas energéticas é uma das formas de melhor custo-benefício para atuação no controle das emissões (WCI, 2007), podendo ser também utilizadas outras tecnologias para tal, como o tratamento de efluentes com precipitadores e filtros, lavadores de gases, dessulfurizadores e técnicas de captura de gases para armazenamento ou destinações diversas (WCI, 2007).

4.2. Principais usinas termelétricas a carvão no Brasil

Conforme dados da Agência Nacional de Energia Elétrica, no Brasil existem atualmente dez usinas termelétricas abastecidas a carvão mineral em operação (Tabela 5), totalizando 3,2 GW de potência instalada (ANEEL, 2015; EPE, 2016). Conforme a Figura 29, essas usinas são concentradas em maior parte na região Sul, produtora de carvão, além de usinas isoladas próximas a portos marítimos.

Essa produção se dá principalmente a partir de jazidas de carvão proveniente da Formação Rio Bonito da Bacia do Paraná. De acordo com Gomes et al. (2003), merecem destaque na produção as seguintes jazidas: Sul-Catarinense (SC), Santa Terezinha, Morungava–Chico Lomã, Charqueadas, Leão, Iruí, Capané e Candiota (RS) e Figueira–Sapopema (PR), além das jazidas do Baixo Jacuí (RS).

Tabela 5. Unidades de geração termelétrica a carvão no Brasil e respectivas capacidades instaladas. Fonte dos dados: EPE (2016).

Unidade	Capacidade Instalada (MW)
Usina Pampa Sul (RS)	345
Usina Termelétrica Presidente Médice / Candiota II (RS)	796
Candiota III (RS)	350
Usina de Charqueadas (RS)	72
Usina São Jerônimo (RS)	20
Usina de Figueira (PR)	20
Usina Porto do Itaqui (MA)	360
Usina Porto do Pecém I (CE)	720
Usina Porto do Pecém II (CE)	365
Complexo Jorge Lacerda (SC)	857

4.3. Caracterização do Complexo Jorge Lacerda

O Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda, sob concessão da empresa Engie Brasil Energia, é localizado no município de Capivari de Baixo, no sudeste do estado de Santa Catarina, e foi criado pelo Governo Federal na década de 1960 para utilização do carvão mineral produzido nos arredores da região e proporcionar uma reserva estratégica e segurança energética ao sistema elétrico. A região é localizada dentro da área de ocorrência da Bacia Sedimentar do Paraná.

O complexo é subdividido em três usinas, as quais totalizam sete grupos geradores que somam uma capacidade instalada de geração de 857 MW: Jorge Lacerda A, com duas unidades geradoras de 50 MW e duas de 66 MW cada; Jorge Lacerda B, com duas unidades de 131 MW cada; e Jorge Lacerda C, com uma unidade geradora de 363 MW. Essa capacidade instalada total do complexo é a maior do Brasil e da América do Sul dentro do setor (Quispe et al., 2012).

Figura 29. Empreendimentos termelétricos a carvão mineral futuros e em operação – situação em novembro de 2008. Fonte: ANEEL (2008).

Para alimentar essa geração, são consumidos 200.000 toneladas de carvão mineral por mês, totalizando um consumo anual de carvão mineral de cerca de dois milhões de toneladas (Quispe et al., 2012). Esse carvão é caracterizado por ser um carvão alto-volátil de baixo grau de carbonificação, com poder calorífico entre 3.000 kcal/kg e 6.000 kcal/kg e alto teor de cinzas (CGEE, 2008).

A produção dentro do complexo é associada a uma eficiência aproximada de 37%, correspondendo a cerca de 52% das emissões de CO₂ nacionais do setor termelétrico, com um fator de emissão médio de 1 tonCO₂ por MWh de energia produzida, totalizando aproximadamente 1.055 Gg C/ano (Licks, 2010) ou 10⁶ tonCO₂ por ano. Para SO₂, a emissão calculada foi de 104.483 toneladas em 2017 (Engie, 2017). Além disso, a planta produz cerca de 80.000 ton de cinzas por mês, sendo uma das maiores geradoras de cinzas do mundo (Silva et al., 2009).

Conforme notícias veiculadas nos meios de comunicação, desde 2017 há uma intenção da operadora Engie de vender ou encerrar as atividades do Complexo, sendo a forçante ambiental e de transição energética uma das principais motivações da empresa (Godoi, 2020). Sendo assim, um possível *retrofit* das usinas e adaptação para instalação de planta de CCS poderia ser uma alternativa interessante para continuidade das atividades do complexo.

5. CAPÍTULO V: BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ

5.1. Aspectos gerais e Estratigrafia

A Bacia do Paraná localiza-se no continente Sul-Americano, na porção centro-oriental da Plataforma Sul-Americana. A bacia ocupa uma área de mais de um milhão de quilômetros quadrados em território brasileiro, incluindo os estados de MT, MS, GO, MG, SP, PR, SC e RS, totalizando aproximadamente 1,4 milhão de quilômetros quadrados e abrangendo também partes do Uruguai, Paraguai e Argentina.

Conforme compilado em Milani *et al.* (1994, 2007), a Bacia do Paraná é preenchida por uma sequência Mesozoica a Paleozoica de rochas de origem vulcano-sedimentar, do Ordoviciano ao Cretáceo, com depocentro de cerca de sete quilômetros de espessura, com aproximadamente 5,5 quilômetros de diâmetro, com formato ovalado e eixo maior na direção N-S. A sequência deposicional compreende um conjunto descontínuo de super sequências, definidas por Milani *et al.* (1997), datando do Neo-Ordoviciano (cerca de 450 milhões de anos) ao Neo-Cretáceo (cerca de 65 milhões de anos): Super Sequência Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II e Gondwana III, conforme Figuras 30 e 31.

Figura 30. Distribuição das supersequências estratigráficas da Bacia do Paraná. Fonte: Cagliari et al. (2014).

Na região Sul-Sudeste do Brasil afloram rochas da bacia de formações Paleozoicas e Mesozoicas, incluindo rochas vulcânicas e sedimentares, além do embasamento Pré-Cambriano composto por complexos granito-gnáissicos. O espaço de acomodação para a Supersequência Rio Ivaí foi criado pela reativação de zonas de fraqueza do embasamento. Esta sequência inclui os arenitos basais da Formação Alto Garças, camadas de diamictitos da Formação Iapó e folhelhos fossilíferos e siltitos da Formação Vila Maria (Milani, 1997). Acima, separada por uma discordância erosiva, depositou-se a Supersequência Paraná, com sedimentos arenosos eodevonianos da Formação Furnas, passando gradualmente para sedimentos marinhos da Formação Ponta Grossa, que é composta por folhelhos, siltitos e arenitos de idade devoniana (Zalán et al., 1990, 1991).

Acima, separadas por discordância, ocorrem as formações constituintes do Grupo Itararé, que representam diferentes ambientes de um sistema deposicional flúvio-lacustre

e marinho que esteve sob influência de geleiras (Schneider *et al.*, 1974). Recobrindo as rochas do Grupo Itararé ocorrem as rochas das formações Rio Bonito (White, 2006) e Palermo, que constituem o Grupo Guatá, sendo basicamente arenitos, siltitos e pelitos permianos de diferentes sistemas deposicionais, com ocorrência de carvão na Formação Rio Bonito.

Figura 31. Diagrama estratigráfico da Bacia do Paraná. Fonte: Milani et al. (2007).

As rochas das formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro constituem o Grupo Passa Dois, recobrindo o Grupo Guatá. As rochas da Formação Irati representam a deposição em ambiente marinho de águas calmas, e consistem principalmente de folhelhos e calcários (Schneider *et al.*, 1974). Os folhelhos e siltitos da Formação Serra Alta representam depósitos de ambiente marinho, e a Formação Teresina compreende depósitos de siltitos e arenitos de ambiente marinho de águas rasas e agitadas (Schneider *et al.*, 1974). No topo do Grupo Passa Dois ocorre a Formação Rio do Rastro, composta por intercalações de arenitos e siltitos. A deposição desta formação é atribuída inicialmente a um ambiente marinho raso (supra a infra-maré) que transiciona para

depósitos de planície costeira passando, posteriormente, à implantação de uma sedimentação flúvio-deltaica (Schneider *et al.*, 1974).

Acima, estão os depósitos eólicos da Formação Botucatu e as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Milani *et al.*, 2007). A Formação Botucatu é composta predominantemente por arenitos de fácies eólicas depositados em ambiente desértico (Milani *et al.*, 2007). As rochas vulcânicas da Formação Serra Geral foram geradas em um evento magmático fissural Mesozoico e são compostas por uma espessa pilha de lavas basálticas e uma intrincada rede de diques e soleiras que cortam a inteira seção sedimentar da Bacia do Paraná (Milani *et al.*, 2007).

A bacia tem sido submetida historicamente a distintos eventos tectônicos, gerando seu soerguimento de até 1.000 m da porção sudeste, com rebaixamento de 200 m da porção noroeste (Wetland, 2014).

Além disso, ela abriga um dos mais importantes aquíferos do mundo, o Aquífero Guarani, cobrindo uma área de mais um milhão de quilômetros quadrados, com profundidades de 90 m a até 1.800 m e contendo um volume de cerca de 37 mil km³ de água em arenitos das formações Pirambóia e Botucatu (Machado, 2013; Wetland, 2014). Para o estado de Santa Catarina, foco do presente estudo, as profundidades do topo do aquífero variam entre 0m e 1.300m (Machado, 2016), conforme Figura 32. Já para o norte do estado do Rio Grande do Sul, o qual também está contido dentro da área de estudo aqui definida, as profundidades do topo variam entre 0 e 600m (Machado, 2016), conforme Figura 33.

São descritos dois sistemas petrolíferos principais na bacia, sendo eles: Ponta Grossa-Itararé, com folhelhos negros devonianos da Formação Ponta Grossa caracterizados como rochas fonte tipo II, com COT médio entre 1,5 a 2,5 %; e arenitos glaciais carboníferos do Grupo Itararé como reservatórios, principalmente de gás natural; também há acumulações de gases na Formação Rio Bonito, associadas à mesma fonte (Milani e Zalán, 1999). O sistema petrolífero Irati-Pirambóia-Rio Bonito tem folhelhos negros da Formação Irati como rochas geradoras, com COT de até 24 % e espessuras médias de 80 m, com reservatórios nos arenitos das formações Pirambóia e Rio Bonito (Milani, 1999).

Figura 32. Mapa de contorno estrutural do topo do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no estado de Santa Catarina. Fonte: Machado (2016).

Figura 33. Mapa de contorno estrutural do topo do Sistema Aquífero Guarani (SAG) no estado do Rio Grande do Sul. Fonte: Machado (2016).

5.2. Evolução Tectono-Sedimentar

A Bacia do Paraná é uma vasta bacia intracratônica sul-americana, do tipo sinéclise, desenvolvida completamente sobre crosta continental e preenchida por rochas sedimentares e vulcânicas, cujas idades variam entre o Ordoviciano e o Cretáceo (Zalán

et al. 1987; Milani et al. 2007). Sua evolução engloba um conjunto de sucessões de processos envolvendo distensão continental, subsidência térmica e ajustes isostáticos (Milani, 1997 e 2004), conforme Figura 34.

Figura 34. Diagrama estratigráfico das seis super sequências deposicionais da Bacia do Paraná definidas por Milani et al. (2007).

As reativações fanerozoicas das estruturas herdadas do embasamento pré-cambriano da Plataforma Sul Americana contribuíram significativamente na evolução tectônica da Bacia do Paraná (Zalán et al., 1987), controlando seus depocentros, a sedimentação e o magmatismo da bacia (Brito Neves et al., 1984; Milani e Thomaz Filho, 2000).

O embasamento pré-cambriano da bacia é composto por terrenos granito-gnáissicos (Zalán et al., 1987), justapostos por cinturões de dobras e falhas (Cordani et al., 2009), formados ao final da Orogenia Brasiliana (890-490 Ma; Almeida e Hasui, 1984). As reativações transtensionais se iniciaram no Ordoviciano formando pequenas bacias do tipo *strike-slip*, servindo de depocentro para deposição da Supersequência Rio Ivaí. (Milani et al., 1995, 1997). Durante o Siluriano haveria um período de atenuação das

tensões, associado a baixas taxas de subsidência e erosão nas sequências sedimentares da bacia (Milani e Ramos, 1998).

No Devoniano, Carbonífero e Permiano (Supersequências Paraná e Gondwana I) há uma subsidência flexural da litosfera, formando inicialmente uma bacia do tipo *sag* (Milani et al., 2007). A Supersequência Paraná materializa um ciclo transgressivo-regressivo completo de oscilação do nível do Panthalassa, iniciando com sedimentos arenosos continentais a transicionais eodevonianos (Formação Furnas) gradando para sedimentos marinhos silto-argilosos acima (Formação Ponta Grossa).

A Supersequência Gondwana I sucede o ápice das condições glaciais na bacia, com o retorno da sedimentação a partir do degelo e um intenso afluxo sedimentar. O pacote diretamente ligado à fase de degelo transgressiva, com 1.500 metros de espessura máxima, é conhecido como Grupo Itararé, constituído predominantemente por diamictitos intercalados a arenitos (Milani e Ramos, 1998), além do Grupo Guatá, formado por rochas de ambiente deltaico, marinho e litorâneo da Formação Rio Bonito e marinho da Formação Palermo, a qual registra as condições de inundação máxima da bacia para a supersequência (Milani, 1997).

Acima, uma seção regressiva com até 400 metros de espessura (Grupo Passa Dois, constituído pelas Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto) foi acomodada por um novo ciclo de subsidência do embasamento, culminando nos depósitos eólicos eotriássicos (Formação Pirambóia), conforme Milani (1997).

Do Triássico ao Jurássico tardio há um soerguimento central, continentalização da bacia e formação do Arco de Ponta Grossa a partir de um intenso fluxo de calor na região central da bacia (Strugale et al., 2007), sendo seguido pela formação de grandes desertos arenosos (Formação Botucatu, Gondwana III) e amplo evento de vulcanismo basáltico intracontinental do início do Cretáceo (Formação Serra Geral), o qual representa uma das maiores LIPs (*Large Igneous Province*) do mundo (Zalán et al., 1987; Milani, 2004; Milani et al., 2007). Esse evento magmático é interpretado como fruto de ação de superplumas em série (Almeida et al., 2012).

Durante o estágio de abertura do Oceano Atlântico Sul (134-114Ma), o estiramento da crosta continental (Zalán e Oliveira, 2005; Evain et al., 2015) gera uma grande variação lateral de espessuras da crosta, favorecendo a formação de células de convecção, promovendo delaminação de parte do manto litosférico, gerando anomalias termais e

ascensão astenosférica (Bernardes, 2015), a qual é associada à geração do magmatismo alcalino e elevação regional no final do Cretáceo (Zalán e Oliveira, 2005).

5.3. Arcabouço Tectônico-Estrutural

O arcabouço estrutural da Bacia do Paraná evoluiu de um rifte Neo-Ordoviciano para uma bacia intracratônica (Zalán et al., 1990), alongada na direção geral N–S, com depocentro na porção centro-oeste. Os arcos regionais de Ponta Grossa e Rio Grande e lineamentos NW–SE e NE–SW são suas características estruturais mais proeminentes, correspondentes a fraturas proterozoicas reativadas (Figura 35).

Figura 35. Arcabouço estrutural da Bacia do Paraná. Fonte: Zalán et al. (1990).

As fraturas alinhadas na direção NW–SE foram os dutos preferenciais para os eventos extrusivos e intrusivos e estão preenchidos por diques de diabásio.

Secundariamente ocorrem lineamentos de direção E-W (Zalán et al., 1990). Direções E-W do Neógeno são interpretadas como um sistema de falhas neotectônicas strike-slip, com componentes transpressivos e transtrativos associados ao estágio de abertura do Oceano Atlântico (Riccomini, 2008 ; Hasui, 2010 ; Pereira et al., 2012).

Em relação ao aspecto sísmico, a Bacia do Paraná se localiza em uma região que apresenta um baixo grau de sismicidade, tendo sido registrados 125 eventos nos últimos 120 anos, todos com grau de magnitude menor que quatro na escala Richter (Boletim Sísmico Brasileiro, 2014) (Figura 36). Esse fator se mostra favorável para projetos de CCS na bacia, uma vez que uma baixa sismicidade e maior estabilidade oferecem maior segurança para o armazenamento geológico de CO₂.

Figura 36. Mapa de sismicidade da Bacia do Paraná, região Sul-Sudeste do Brasil, com dados de 1900 a 2019 (125 eventos registrados). Fonte: Boletim Sísmico Brasileiro (2014) (modificado).

6. CAPÍTULO VI: POTENCIAL PARA ARMAZENAMENTO DE CO₂

6.1. Caracterização geológica da região de estudo

Na região carbonífera de Santa Catarina, onde se localiza o Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, afloram rochas vulcânicas e sedimentares, além do embasamento pré-cambriano composto por complexos granito-gnáissicos (Figura 37). É possível observar com mais detalhe na Figura 38 as principais formações geológicas que afloram na região.

Figura 37. Unidades aflorantes na região de estudo. Modificado de Morgental & Kirchner (1983) e Jelinek (2002).

O embasamento da bacia encontra-se coberto pelas formações constituintes do Grupo Itararé (Schneider *et al.*, 1974), seguidas pelas rochas das formações Rio Bonito e Palermo (Grupo Guatá). A primeira é associada a um ambiente deposicional inicial flúvio-deltaico, evoluindo para um sistema marinho transgressivo (Santos *et al.*, 1984), dividida em três membros, sendo a porção basal constituída essencialmente de arenitos finos esbranquiçados, localmente grossos, siltitos argilosos, folhelhos carbonosos, carvão e conglomerados, do Membro Triunfo. A porção média, Membro Paraguaçu, é constituída por siltitos e folhelhos cinzas, com níveis de carbonato argilosos. O membro superior,

Siderópolis, constitui-se de camadas delgadas de arenitos finos, cinza escuros, intercalados com folhelhos e argilitos, com leitos de carvão localmente (Ketzer *et al.*, 2003). A espessura média da Formação Rio Bonito é de 100 m, sendo as espessuras máximas verificadas em cerca de 270 m, na região de Barra Nova/SC (cerca de 160 km da região de estudo), com distribuição horizontal contínua do Rio Grande do Sul até o nordeste de São Paulo.

Figura 38. Mapa geológico da região carbonífera de Santa Catarina e adjacências. Modificado de Wildner *et al.* (2014).

Já a Formação Palermo indica ambiente deposicional inicialmente marinho transgressivo, gradando para ambiente plataformaraso (Milani e Zalán, 1999). É constituída de siltitos e argilitos cinzas, de distribuição homogênea, com espessura média de 90 m nos estados de Santa Catarina e Paraná, atingindo o máximo de 281 m no Rio Grande do Sul.

O contato inferior do Grupo Guatá é concordante com rochas do Grupo Itararé, e o contato superior é concordante com as rochas do Grupo Passa Dois, a dizer Formação Irati e, sequencialmente, Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro (Schneider, 1974; Santos *et al.*, 1984). A Formação Irati, pacote inferior do grupo, é subdividida nos membros Taquaral e Assistência. O primeiro, basal, é composto por uma sequência espessa de folhelhos escuros, e o segundo, superior, é constituído por alternância de folhelhos negros pirobetuminosos e calcários dolomíticos, com eventual silicificação. A espessura máxima da formação em subsuperfície é de 71 m, no Rio Grande do Sul. Seus contatos superior e inferior são concordantes (Schneider, 1974; Santos *et al.*, 1984). Acima do Grupo Passa Dois estão os depósitos eólicos da Formação Botucatu e as rochas vulcânicas da Formação Serra Geral (Milani *et al.*, 2007).

6.2. Caracterização das formações com potencial para armazenar CO₂

Uma vez que grandes centros urbanos se localizam na região Sul-Sudeste do Brasil, onde ocorre a Bacia do Paraná, e a variedade de rochas na sequência estratigráfica é considerável, essa bacia se apresenta como grande potencial para aplicação da técnica do CCS. Ketzer *et al.* (2014) indicam que a Bacia do Paraná é uma das mais prospectivas para CCS no Brasil, juntamente com as bacias de Campos, Santos, Recôncavo e Potiguar, considerando-se aspectos tais como presença de campos de hidrocarbonetos e depósitos de carvão, infraestrutura e fontes estacionárias emissoras de CO₂. Além disso, conforme estudos de Meister (1973), a bacia apresenta baixos gradientes geotérmicos (< 26 °C/km) podendo ser considerada uma bacia fria e estável, o que se mostra favorável para o armazenamento de CO₂, além de se localizar em uma área tectonicamente estável.

De acordo com Ketzer *et al.* (2007), a Bacia do Paraná teria capacidade de estocar 462.000 Mt CO₂ em aquíferos salinos e 200 Mt em camadas de carvão. Lima *et al.* (2010) consideraram que essa bacia sedimentar apresenta formações geológicas favoráveis à injeção de CO₂, citando as Formações Rio Bonito e Irati, porém nenhuma atividade de

estocagem de CO₂ foi iniciada. Lima (2011) define um potencial teórico de armazenamento de 662 GtCO₂ na Bacia do Paraná.

Estudos de Caporale *et al.* (2007) e Rockett *et al.* (2011) também indicam áreas com alto potencial para estocagem geológica de CO₂ na bacia, dando grande enfoque nas ocorrências de carvão em profundidades maiores que 800 m, conforme Figura 39. Diakakis (2019) estima capacidade potencial efetiva de armazenamento de 140 MtonCO₂ e prática de cerca de 110 GtonCO₂ na bacia, indicando a Formação Rio Bonito como a de maior favorabilidade considerando aspectos técnico-financeiros.

Figura 39. Associação entre fontes de CO₂ e potenciais reservatórios de CO₂ na Bacia do Paraná. Fonte: Caporale et al. (2007).

De acordo com estudos de Weniger *et al.* (2010), sobre sorção de CH₄ e CO₂ em camadas de folhelho e carvão na Bacia do Paraná, há uma correlação entre a capacidade de adsorção de rochas e seu conteúdo de carbono orgânico total (COT), sendo ainda mais significativa para CO₂. Assim, em camadas de carvão e folhelhos, o comportamento do CO₂ estocado é singular, sendo retido por adsorção tanto pela matéria orgânica como pelos argilominerais. Mais especificamente em carvão, o CO₂ é preferencialmente adsorvido em relação ao CH₄ (NETL, 2010). Neste caso os folhelhos das Formações Irati e Ponta Grossa, e as camadas de carvão da Formação Rio Bonito apresentam bom potencial para armazenamento geológico de CO₂.

A partir das características compiladas para as unidades geológicas que ocorrem na região Sul-Sudeste, com base nas rochas potenciais para estocagem de CO₂, neste trabalho foram selecionadas para estudo a ocorrência de folhelhos com altos teores de matéria orgânica, basaltos e carvão para a análise de potencial para aplicação das tecnologias de CCS na Bacia do Paraná.

Assim, podem-se elencar inicialmente as ocorrências de folhelhos negros das Formações Ponta Grossa e Irati, de carvão em arenitos da Formação Rio Bonito, do Grupo Guatá e de basaltos da Formação Serra Geral, como as principais unidades potenciais para constituírem reservatórios geológicos de CO₂ (Figura 40).

6.2.1. Formação Serra Geral

Os basaltos cretáceos da Formação Serra Geral (White, 1906) possuem filiação toleítica (Melfi *et al.*, 1988), com espessuras que chegam a até 1.700m (Milani *et al.*, 2007), sendo em média de 700 m (Rossetti, 2017) (Figura 41), e constituem uma das principais rochas potenciais para a estocagem de CO₂.

Figura 41. Mapa de isópacas das lavas da Formação Serra Geral, com contornos em intervalos de 200 m e destaque para a área de estudo. Modificado de Zalán *et al.* (1990).

As rochas do derrame vulcânico se encontram em contato interdigitado com os arenitos eólicos subjacentes da Formação Botucatu. É comum, nas porções mais basais da sequência vulcânica, a presença de *intertraps* deste arenito em meio aos derrames de lava, cuja origem parece estar relacionada a um intervalo de quiescência do vulcanismo (Reis *et al.*, 2014). Em meio aos sucessivos derrames, é descrita a ocorrência de brechas

vulcânicas compostas por fragmentos basálticos cimentados por matriz sedimentar arenosa, carbonática ou basáltica, além de sedimentos interpostos, constituídos de areia fina, silte e argila (Guidicini e Campos, 1968).

De acordo com Guidicini e Campos (1968), os derrames basálticos da formação teriam uma compartimentação morfológica típica (basal, central e superficial), além de um elevado grau de fraturamento, o que poderia ser interessante para a contribuição na permoporosidade da unidade, conforme Figura 42. A porção basal teria maior presença de material vítreo e vesículas, frequentemente preenchidas por minerais secundários, migrando para o topo para uma textura microcristalina. A porção central teria maior espessura, chegando a até 65 % da espessura total da formação, com média de 40 metros, variados graus de cristalinidade e texturas de afírica a porfirítica (Guidicini e Campos, 1968). A porção superior do derrame corresponde a zona de desgaseificação, com espessuras médias de 5 a 10 metros e abundância de vesículas e amígdalas preenchidas por zeólitas, quartzo, calcedônia e calcita (Gomes, 1996).

Figura 42. Seção esquemática da compartimentação do derrame basáltico, identificando as três zonas morfológicas: superficial, central e basal. Fonte: Guidicini e Campos (1968).

A presença de uma intensa rede de fraturas e microfraturas, associadas também às zonas vesiculares (porosidade vesicular) e dissoluções, constituiria o sistema permoporoso. Nas áreas de intercalação com arenitos, principalmente, esse sistema seria

um caminho preferencial para a migração de fluidos, juntamente com os arenitos, constituindo uma permoporosidade combinada das duas unidades. As microfraturas permitem a circulação de fluidos que auxiliam na dissolução do material de preenchimento das vesículas (porosidade vesicular), aumentando a conexão de poros e fraturas e incrementando a permeabilidade, o que posteriormente facilita a percolação de fluidos (Reis, 2014). Detalhes dos diferentes tipos de porosidade podem ser observados na Figura 43. Assim, esse alto grau de fraturamento poderia ser favorável para a migração do CO₂ dentro do reservatório basáltico.

Figura 43. Modelo com base na Formação Serra Geral (Cretáceo, Bacia do Paraná). B) Sistema permoporoso. Fonte: Reis (2014).

Na região de estudo, próxima a Criciúma (SC), predominam duas famílias principais de lineamentos: nordeste-sudoeste e noroeste-sudeste, com ocorrência mais esporádica de lineamentos leste-oeste (Reis et al., 2014), como pode ser observado na Figura 44. Esse sistema de lineamentos é frequente e com alto grau de interconexão entre as estruturas. De fato, essas interconexões garantem uma permoporosidade, uma vez que

foram observadas ocorrências de hidrocarbonetos impregnando as fraturas e amígdalas dos diabásios e basaltos amostrados na área de estudo. Nas análises petrofísicas (Figura 45) foi possível observar alterações de resistividade, raios gama e velocidade de ondas-P nessas zonas, como resposta dessa presença.

Figura 44. Mapa de modelo digital do terreno com interpretação estrutural. Fonte: Reis (2014).

Figura 45. Resultados petrofísicos para amostra de diabásio impregnado com petróleo. Formação Serra Geral.

Rochas basálticas têm cada vez mais sido consideradas como bons reservatórios para sequestro de CO₂, dada sua reatividade com o gás e subsequente mineralização. Assim como já descrito, elementos químicos presentes nos minerais dessas rochas, principalmente Ca e Mg, reagem quimicamente com CO₂ e água, causando precipitação de minerais carbonáticos, o que garante seu trapeamento geoquímico (Takaya, 2013).

Curti (2011) descreveu a presença dos seguintes minerais no material de preenchimento de fraturas de basaltos da Formação Serra Geral: zeólitas, quartzo, calcita, illita, esmectita e albita, os quais seriam associados à percolação de fluidos hidrotermais. Essa presença reafirma a reatividade dessas rochas e o potencial para mineralização. Carneiro *et al.* (2013) indicam um possível potencial de estocagem de cerca de 270 MtCO₂/ano nessa unidade, indicando como um aspecto favorável a sua grande proximidade das áreas fontes emissoras de CO₂. No entanto, o autor reforça que o armazenamento de CO₂ em larga escala em rochas vulcânicas ainda está em fase de demonstração. Ketzer *et al.* (2014) também comentam sobre um potencial existente na Formação Serra Geral para CCS, porém afirmam a necessidade de mais estudos para demonstrar esse potencial em basaltos.

Diakakis (2019) estima um potencial de armazenamento de 0,95 MtonCO₂/km² em aquíferos salinos da Formação Serra Geral, considerando condições de temperatura de 40 °C, com pressões de 100 atm e profundidades de cerca de 1.000 m. Nesse estudo, os cálculos foram realizados a partir da definição de zonas de rochas basálticas, com espessuras de 10 m e 10⁶ m² de extensão, conforme metodologia proposta por Takaya (2013).

Conforme Machado (2013), a formação abriga a Unidade Hidroestratigráfica Serra Geral, a qual corresponde a cerca de 50% da área do Estado de Santa Catarina, com litologias com descontinuidades que se comportam como aquífero fraturado livre e atuam como confinante das Unidades Hidroestratigráficas Piramboia e Botucatu, correspondentes ao Sistema Aquífero Guarani, diretamente em contato. As porosidades médias do aquífero seriam de aproximadamente 15 % (Takaya, 2013).

As águas do Sistema Aquífero Serra Geral são classificadas como cálcicas ou mistas, enriquecidas em Ca²⁺ e Mg²⁺, com concentrações médias de 14,8 mg/L de cálcio, devidas ao arcabouço químico-mineralógico das rochas do aquífero, ricas em plagioclásios e minerais ferromagnesianos, com pH variável entre 5,5 e 6,3 (Machado e

Freitas, 2005; Lisboa, 1996; Reginato et al., 2013). Essas características das águas mostram-se favoráveis à mineralização de carbonatos com a injeção de CO₂, dada a disponibilidade de cátions de cálcio para a carbonatação e aprisionamento.

No entanto, uma vez que o aquífero serve para abastecimento de áreas urbanas na região, este fator deve ser levado em consideração para evitar contaminação das águas durante o processo de injeção de CO₂. Para a região sudeste de Santa Catarina as profundidades do topo do Aquífero Guarani variam entre 0 m e 1.300 m e para o norte do estado do Rio Grande do Sul as profundidades do topo variam entre 100 m e 600 m (Machado, 2016) (Figuras 32 e 33).

Assim, uma vez que a Formação Serra Geral é aflorante na área de estudo definida, chegando a profundidades médias de até 1.300m, com intenso grau de fraturamento e interação com os arenitos da Formação Botucatu (Reis et al, 2014) que se mostram caminhos preferenciais para uma possível migração de CO₂, além da ausência de camadas selantes superiores, a formação passa a ser desconsiderada como potencial reservatório de CO₂ na área de estudo, devido aos riscos associados à migração e escape dos gases injetados para a superfície, considerando seu alto grau de fraturamento, bem como risco de contaminação do aquífero.

Dessa forma, o presente estudo não considerou a Formação Serra Geral como uma opção com potencial teórico para o armazenamento de CO₂ dentro da área de estudo, porém reconheceu seu potencial geológico para ser reservatório de CO₂ em áreas adjacentes na bacia, onde essa unidade tenha ocorrência em maiores profundidades, desde que os requisitos levantados sejam satisfeitos.

6.2.2. Formação Irati

A Formação Irati é subdividida nos membros Taquaral e Assistência (Hachiro, 1996). O membro Taquaral, inferior, é composto por folhelhos acinzentados, com nódulos de sílex localizados e lentes delgadas de carbonatos intercaladas, depositados em ambiente marinho raso epicontinental, com espessuras de 10 a 20 metros em média (Schneider et al, 1974; Hachiro, 1996; Milani et al., 2007).

Conforme dados coletados durante etapa de trabalho de campo, pela amostragem de testemunhos de sondagem, foi observada profundidade do topo da formação variando a partir de 10 a 60 metros, com espessuras de até 200 metros, com a

base da formação chegando a até 265 metros de profundidade. É importante ressaltar que, dada a grande variabilidade de profundidades do topo da Formação Irati nos testemunhos amostrados e considerando que esses testemunhos de sondagem foram obtidos com foco na prospectividade das camadas de carvão da Formação Rio Bonito, situada estratigraficamente abaixo, há uma tendência à exploração das áreas onde essas camadas ocorrem mais rasas, o que não indica que as profundidades do topo da Formação Irati não sejam maiores (Figura 46). Na área de estudo, a Formação Irati ocorre desde a superfície até 1.000 m de profundidade, (Figura 47), com profundidades médias de 500 m, conforme Soares (2007).

Figura 46. Mapa de contorno da base da Formação Irati, com destaque para a área de estudo. Modificado de Soares (2007).

Figura 47. Mapa de profundidades do topo da Formação Irati e curva limite de profundidade mínima de 800 m para CCS. Destaque para a área de estudo em vermelho. Modificado de SanMartín-Cañas (2020).

Os folhelhos da Formação Irati amostrados neste trabalho são carbonosos, com estrutura plano-paralela com lentes finas, de cerca de 0,1 cm, de siltito claro entre as camadas escuras, localmente com níveis margosos e estratificações cruzadas acanaladas. Além disso, foram observadas ocorrências de lentes de diabásio com espessuras de 3 cm a 20 m, localmente amigdaloidais e preenchidos com óleo, intercaladas nas camadas de folhelhos, principalmente na parte superior da Formação Irati. Os folhelhos e siltitos da formação próximos ao contato das rochas vulcânicas apresentam aspecto “cozido”, mais maciço, devido ao contato térmico da intrusão.

Nas análises petrofísicas conduzidas nas rochas da Formação Irati foi possível observar variações de todos os parâmetros analisados nas zonas mais escuras dos folhelhos, associadas à maior presença de conteúdo orgânico (Figura 48). Essas zonas

seriam as mais indicadas para o armazenamento de CO₂, uma vez que seriam mais propícias à sua adsorção e eficiência do aprisionamento.

Figura 48. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostra de folhelho negro da Formação Irati.

O membro Assistência, superior, apresenta folhelhos negros betuminosos intercalados com carbonatos, calcilutitos dolomitizados (Hachiro, 1996), depositados em ambiente marinho mais profundo. Sendo assim, e considerando as espessuras médias, o membro Assistência seria um potencial reservatório para CO₂, já que contam como selantes o próprio folhelho reservatório e os folhelhos cinzas do membro Taquaral, situados imediatamente acima. Na região de estudo, o membro Assistência teria espessuras aproximadas entre 30 e 40 m, conforme Hachiro (1996).

Assim, a Formação Irati é constituída por folhelhos escuros e negros ricos em matéria orgânica, siltitos, calcários e dolomitos permianos (Hachiro, 1996; Milani et al., 2007). Suas espessuras variam ao longo da bacia a até 70 m, sendo em média de 40 m, com profundidades de até 3.500 m e ocorrência em uma área de aproximadamente 700.000 km² (Milani et al., 2007).

Os folhelhos negros da Formação Assistência são descritos como argilosos e sericíticos, impregnados por material orgânico, com matriz constituída por mica fina e argilominerais, com cerca de 15 % de grãos de quartzo e feldspatos, na fração silte, com ocorrência de pirita e carbonato autigênicos, a segunda ocorrendo como preenchimento de fraturas e cimento (Hachiro, 1996).

Já os calcilutitos dolomitizados possuem espessuras decimétricas a centimétricas, sendo geralmente corpos tabulares intercalados em folhelhos, com composições cálcico-dolomíticas, constituídos por matriz de lama carbonática criptocristalina (Hachiro, 1996). Nessas camadas, os teores de carbonatos chegam a cerca de 60-70 %, com predominância de dolomita (Holanda et al., 2018).

Essas rochas possuem teores de carbono orgânico de 1 a 13% , com picos de até 24%, e matéria orgânica do tipo I-II, com grande potencial para geração de petróleo (Zalán et al., 1990; Araújo et al., 2000; Milani et al., 2007; Euzébio et al., 2016). Estudos de Collaris (2015) em amostras de folhelhos negros em furos de sondagem na região nordeste do RS revelam valores de COT variando entre 1 e 2% em média.

Os folhelhos não teriam alcançado maturidade térmica, tendo a geração de hidrocarbonetos sido influenciada pelo calor de intrusões dos derrames basálticos na bacia (Milani e Zalán, 1999). Assim, essas rochas seriam imaturas para a geração de hidrocarbonetos no geral, exceto em locais que tivessem sido influenciados termicamente pelas rochas ígneas intrusivas da Formação Serra Geral (Santos Neto, 1993; Holanda et al., 2018). Essa maturação seria, portanto, diretamente associada à profundidade das rochas e à espessura dos derrames basálticos acima, com temperaturas que poderiam ter alcançado a janela de geração de hidrocarbonetos líquidos (Teixeira et al., 2020). A geração de hidrocarbonetos seria sucedida pela migração dos mesmos para rochas reservatórios das Formações Pirambóia e Rio Bonito (Araújo et al., 2000; Santos et al., 2009; Loutifi et al., 2010).

Alternativamente Mateus et al. (2014) sugeriram a possibilidade do principal período de maturação de matéria orgânica dos folhelhos da Formação Irati e geração de hidrocarbonetos líquidos ter ocorrido no Permo-Triássico. Esta geração teria sido estimulada pela existência de um gradiente geotérmico elevado que teria também sustentado as diversas manifestações de atividade hidrotermal observadas nos afloramentos da região centro-leste de São Paulo (e.g. geiseritos e presença de bandas de *chert* e concreções silicicosas preferencialmente ao longo dos planos de contato entre os níveis de calcários e de folhelhos). O regime térmico mais elevado teria proporcionado condições adequadas à sustentação de mecanismos de convecção, promovendo a circulação de fluidos intersticiais na bacia o que estimularia, por exemplo, a maturação da matéria orgânica presente nos folhelhos (Mateus et al., 2014).

Os folhelhos negros são compostos por cerca de 30-40% de quartzo, 15% de plagioclásio e cerca de 30-70% de argilominerais, com predominância de illita, os quais geralmente se encontram ao redor de cristais ou em agregados, além de grande conteúdo de material orgânico preenchendo poros e espaços intergranulares e ocorrência de carbonatos, principalmente calcita e dolomita (Holanda et al., 2018). Abreu (2004) também conclui a predominância de illita entre os argilominerais, chegando a até 45% do conteúdo.

Costa (2015), estudando folhelhos negros aflorantes em região próxima à área de estudo, no leste do estado de Santa Catarina, descreveu constituintes detríticos em MEV/EDS, identificando feldspato potássico e fragmentos de matéria. O feldspato potássico ocorre como grãos que variam entre 30 a 40 μm aproximadamente, tendo forma subédrica, planos de clivagem e, às vezes, apresenta alteração nas bordas para argilominerais. A matéria orgânica consiste em fragmentos que variam entre 30 a 100 μm , com formas irregulares e por vezes alongadas concordante a laminação da rocha (Costa, 2015).

Em relação aos constituintes diagenéticos, Costa (2015) descreve illita/esmectita ocorrendo como cristais agregados, com hábito característico na forma de flocos, estando associada aos grãos de feldspato, especialmente nas clivagens e bordas, e aos cristais de pirita. A clorita consiste em cristais com hábito na forma de rosetas, bem formados e que ocorrem junto aos cristais de illita/esmectita. O quartzo autigênico compreende cristais irregulares, porém aproximadamente esféricos e com diâmetro inferior a 1 μm . Por vezes observa-se a ocorrência de agregados esféricos de pirita framboidal, com aproximadamente 15 μm de diâmetro. Os cristais euédricos também ocorrem na forma cúbica, com arestas de aproximadamente 8 μm .

Em relação às porosidades, Holanda et al. (2018) observaram diferentes tipos nos folhelhos Assistência, descrevendo microfraturas e poros. De acordo com os autores, poros intrapartículas seriam predominantes nas porções orgânicas, com formatos arredondados e elipsoidais, enquanto poros interpartículas ocorreriam ao redor dos grãos do arcabouço, com formatos irregulares e poliedrais (Holanda et al., 2018).

De Souza (2018) também descreve a presença de microporos e de porosidades interpartículas, as quais se somariam ao volume total de microporos das rochas da Formação Irati. A autora ainda estimou uma porcentagem da área ocupada pelos poros

em relação à área total das rochas estudadas, obtendo valores de porosidades próximos a 4% (Figura 49A) e 20% (Figura 49B). De acordo com Bertassoli et al. (2016), o diâmetro médio dos poros dos folhelhos negros é de $3,17 \pm 0,17$ nm, com área superficial específica de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume médio de poros totais de $1,6 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$, o que indica um bom potencial para armazenamento de gases.

A partir dos resultados das análises petrofísicas realizadas, particularmente de velocidade de ondas P, a partir de *Multi-Sensor Core Logger*, com base nas equações de Wyllie et al. (1956) foi realizado cálculo de estimativa de porosidade para o folhelho negro analisado, obtendo-se um valor de porosidade sônica média de 9 %. Uma vez que o método de cálculo é aplicado principalmente para arenitos, concluiu-se que o valor obtido pode estar enviesado e não foi considerado para a estimativa do potencial para armazenamento de CO_2 da formação.

Figura 49. Imagens de MEV de amostra de folhelho da Formação Irati com enfoque na presença de microvazios entre as placas de argilominerais, poros interpartículas. Porosidade estimada em 4 % (A) e 20 % (B) conforme porcentagem de vazios em relação à área analisada. De Souza (2018).

Conforme Weniger et al. (2010), as razões volumétricas de capacidade de sorção entre $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$, para os folhelhos da Formação Irati variam entre 1,5 : 1 e 4,5 : 1, com capacidades máximas de sorção de CO_2 de 3,2 a $12,2 \text{ m}^3/\text{t}$. De acordo com os autores, as variações da capacidade de sorção são relacionadas principalmente à variação da composição mineralógica. Dessa forma, a injeção de CO_2 na rocha para armazenamento, induziria à sorção do CO_2 e dessorção do CH_4 , causando a sua liberação para possível

exploração e produção de gás natural, o que poderia ser considerado um motivador econômico para um projeto de CCS usando a Formação Irati como reservatório e estimulando a produção de *shale gas*.

Abreu (2004) indica um potencial importante da formação como rocha selante, podendo servir de selante interno para um potencial armazenamento de CO₂, dado seu elevado conteúdo de argilominerais que garantem baixas permeabilidades.

Dessa forma, a partir das informações levantadas é possível concluir que a Formação Irati apresenta grande potencial para armazenamento de CO₂, a depender das suas profundidades de ocorrência ao longo da Bacia do Paraná, considerando profundidades mínimas de 800 m como requisito de segurança (IPCC, 2005) e distâncias verticais de 600 m de aquíferos, caso seja necessário o uso de tecnologias de aumento de permeabilidade para armazenamento de CO₂ ou produção de CH₄, conforme Davies et al. (2012).

Na área de estudo, a Formação Irati ocorre desde a superfície até 1.000 m de profundidade, (Figura 48), com profundidades médias de 500 m. Essa profundidade se encontra abaixo da profundidade mínima de 800 m considerada como requisito para eficiência e segurança de reservatórios geológicos de CO₂ (Bachu, 2000; IPCC, 2005). San Martín-Cañas (2020) também indica que na área de estudo a unidade encontra-se em profundidades menores que as profundidades mínimas para prospectividade de CCS, conforme mapa da Figura 48. Assim, considerando as baixas profundidades de ocorrência da unidade na área de estudo, sem ocorrência expressiva em profundidades maiores que 800 metros, a viabilidade geológica não atende os requisitos mínimos para projetos de armazenamento de CO₂.

Dessa forma, a Formação Irati possui um grande potencial para armazenamento de CO₂, porém a região de maior interesse definida para prospecção foi a região noroeste da bacia, onde a unidade alcança profundidades maiores que 800 m e atende aos requisitos mínimos para reservatório geológico de CO₂ com maior segurança (San Martín-Cañas, 2020).

Sendo assim, a Formação Irati foi desconsiderada como uma alternativa para armazenamento geológico do CO₂ emitido pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda dentro de um raio de 100 km de distância do empreendimento, considerando uma escala regional para análise.

6.2.3. Formação Rio Bonito

A Formação Rio Bonito abriga depósitos de carvão em sua porção basal, composta também por sucessões permianas cíclicas de arenitos e conglomerados, folhelhos, argilitos e siltitos carbonosos, tendo como principais estruturas, estratificações paralelas e cruzadas (Schneider *et al.*, 1974). Suas profundidades variam ao longo da bacia, chegando a até 4.000 m, com espessura média da ordem de 100 m (Vilela & Cardoso, 2018).

A formação foi inicialmente subdividida em seis parassequências por Holz (1998), e posteriormente dividida em três membros, sendo eles: Triunfo, com arenitos de ambiente deposicional flúvio-costeiro, e pequenas ocorrências de carvão; Paraguaçu, com argilitos e arenitos finos de ambiente marinho; e membro Siderópolis, com arenitos flúvio-costeiros e maiores ocorrências de carvão (Kalkreuth *et al.*, 2010, Schneider *et al.*, 1974). Assim, as camadas de carvão foram formadas durante ciclos transgressivos e regressivos (Kalkreuth *et al.*, 2010). Um esquema da sucessão das camadas na formação pode ser observado conforme Coluna White, na Figura 50 (CPRM, 1972).

As principais camadas de carvão no estado de Santa Catarina, e mais especificamente na região de estudo, incluem as camadas Bonito, Rio Bonito, Ponte Alta, Irapuá, Barro Branco e Treviso, associadas ao membro Siderópolis da Formação Rio Bonito, relacionado a ambiente deposicional flúvio-deltaico (CPRM, 1972; Holz *et al.*, 2010). Essas camadas são intercaladas com folhelhos e argilitos, sendo definidas como carvões impuros, devido a altos conteúdos minerais presentes (Holz *et al.*, 2010). Conforme Holz *et al.* (2000), as camadas de carvão teriam até 2,5 m de espessura média, com continuidades de 40 km.

As amostras de carvão coletadas neste trabalho são referentes às camadas Bonito e Barro Branco. Nos testemunhos de sondagem amostrados, essas camadas tinham espessuras de até 1m, intercaladas com camadas centimétricas de siltitos, totalizando até sete metros do pacote total. Os siltitos são claros, laminados, com bioturbações, associados a camada Barro Branco. Já os arenitos são divididos em duas camadas, sendo uma de arenitos claros, finos, finamente laminados, com laminações cruzadas acanaladas de pequeno porte com *sets* truncados, intercaladas, sem bioturbação, referentes à Camada Bonito; e as amostras da Camada Barro Branco, com arenitos grossos, claros, friáveis, com lentes escuras de siltito.

Figura 50. Estratigrafia da Formação Rio Bonito para SC e RS. Coluna White. Adaptado de CPRM (1972).

As profundidades de ocorrência do topo da formação na região amostrada variam entre 0 m (aflorantes na superfície) e 400 m, conforme testemunhos amostrados na etapa de trabalho de campo. O local de amostragem localiza-se a uma distância de cerca de 65 km do Complexo Jorge Lacerda, o que se mostra favorável quanto à viabilidade econômica para transporte do CO₂ capturado para armazenamento, conforme limite máximo de otimização de 100 km definido em NETL (2014).

Essas profundidades observadas para a formação concordam com as encontradas por Lourenzi e Kalkreuth (2014), que descrevem profundidades de ocorrência do topo da Formação Rio Bonito entre 140 m e 350 m, com ocorrência das camadas de carvão nos testemunhos estudados na região com espessuras contínuas de até 5 m, ocorrendo a partir

dos 165 m de profundidade. Bocardi et al. (2009) realizaram estudo de profundidades da formação, definindo variação entre 0 m e 1.200 m aproximadamente para a área de estudo, conforme Figura 51. Uma vez que os testemunhos de sondagem analisados foram perfurados com foco na prospecção das camadas de carvão (pela empresa Carbonífera Catarinense), não foram identificadas as profundidades da base da formação durante a amostragem. A significativa variação das profundidades dos topos observadas, considerando a proximidade dos poços, sugere uma frequência de falhas com rejeitos significativos na área de estudo.

Figura 51. Mapa de profundidades da Formação Rio Bonito, na Bacia do Paraná, com destaque para a área de estudo. Modificado de Bocardi et al. (2009).

Kalkreuth et al. (2020) descreveram profundidades entre 380 m a 430 m para a formação a partir de análise de um testemunho de sondagem coletado na região nordeste do Rio Grande do Sul, com espessuras totais de cerca de 50 m da formação e com espessuras acumuladas de camadas de carvão totalizando aproximadamente 10 metros (Figura 52). Costa et al. (2014), descrevem profundidades de ocorrência da Formação Rio Bonito entre 240 e 330m, com camadas de carvão totalizando cerca de 8m de

espessura cumulativa no nordeste do RS, dentro da área de estudo do presente projeto. Kalkreut et al. (2020) também encontraram profundidades de ocorrência das camadas de carvão variando entre 200 e 650 m, conforme outros furos de sondagem na região, o que revela uma variabilidade que poderia ser associada à presença de falhas geológicas.

Figura 52. A) Perfil estratigráfico simplificado da Formação Rio Bonito baseado em testemunho de sondagem de carbonífera do sudeste de Santa Catarina. B) Perfil simplificado da Camada Bonito. Fonte: Simão e Kalkreuth (2015).

A Formação Palermo, estratigráfica e imediatamente acima da Formação Rio Bonito, com ocorrência de siltitos e argilitos, é potencialmente uma boa camada selante para a Formação Rio Bonito, além dos selos internos da própria formação, principalmente carvão e siltitos. Estudos de Lima (2010) avaliaram a reatividade química de rochas da Bacia do Paraná com potencial para reservatório e selo no armazenamento geológico de

CO₂, com enfoque na Formação Rio Bonito para reservatório e Formações Palermo e Irati para selantes. Os resultados obtidos indicam dois caminhos reacionais preferenciais para o CO₂ injetado nas formações, sendo eles: o ataque aos silicatos minerais e carbonatos, precipitando argilominerais como caulinita e illita, confirmando o potencial positivo para selos.

França (1984) conduziu análises petrográficas nos arenitos da Formação Rio Bonito, descrevendo bom grau de seleção, quartzosas e com cimentação por calcita e anidrita poiquilotópicas, com cristais que englobam vários grãos constituintes da rocha. As porosidades médias nos arenitos são estimadas em 20% a 25%, com diâmetros de até 0,5 mm (França, 1984; Queiroz, 2002; Milani et al., 2007), permeabilidades médias de 1.000 a 1.500 mD (Queiroz, 2002), chegando a 5.300 mD (França, 1984); já nas camadas de carvão, varia entre 1,6% e 4,3%, com permeabilidade média de 600 nano-Darcy (nD) (Santarosa, 2013). Este autor também afirma que a injeção de CO₂ poderia causar a redução desses valores nas camadas de carvão.

A partir das análises por microscopia eletrônica de varredura efetuadas neste trabalho em amostras dos arenitos das camadas Barro Branco e Bonito, foram identificadas composições mineralógicas constituídas principalmente de quartzo e feldspato potássico no arcabouço, com matriz composta principalmente por caulinitas placóides (Figuras 54 e 55), por vezes vermiformes (Figura 53), agregados de esmectitas e illitas (Figuras 57, 59, 60 e 62), além de acessórios como pirita, barita, apatita, titanita, zircão e óxidos ferrosos.

Os argilominerais frequentemente envolvem os cristais da matriz, formando uma forma de capa mineral (Figura 58, 61 e 64). Foi observada também a ocorrência local de cristais de calcita e gipsita (Figura 63). Foram observadas porosidades entre cristais do arcabouço (intergranulares) e entre as placas dos argilominerais, principalmente esmectitas e illitas (Figuras 57, 58 e 59). Localmente, foram também observados espaços vazios por retirada de grãos (Figura 61). As análises de EDS para as imagens apresentadas, utilizadas para auxílio na identificação dos minerais a partir de suas composições, seguem anexadas na seção de Apêndice A.

Figura 53. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-04, arenito da Camada Barro Branco, com enfoque em ocorrência de caulinita (K) vermiforme, em aumento de 400 vezes. Na porção centro-inferior pode ser observado agregado de caulinita e esmectita (S), com um cristal de quartzo (Q) no canto inferior direito.

Figura 54. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-36, arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 200 vezes. Pode ser observada área de vasta ocorrência de caulinitas (K) placóides.

Figura 55. Imagem de MEV de elétrons secundários da Amostra MP-36, arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes com detalhe para a ocorrência de caulinitas (K).

Figura 56. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 500 vezes com detalhe para a ocorrência de ilitas (I) na porção inferior e de caulinitas (K) na porção central superior. É possível observar também a porosidade entre as placas das argilas.

Figura 57. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 750 vezes, com destaque para ocorrência de esmectitas (S), com porosidade (P) evidente entre as placas, e no canto direito inferior, com placas hexagonais, a ocorrência de caulinita (K).

Figura 58. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 250 vezes. Cristal de quartzo (Q), à esquerda, envolto por “capa” de argilominerais. Na porção inferior direita, agrupamento de caulinitas (K). Na porção direita central, esmectitas e ilitas (S-I).

Figura 59. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes. Detalhe para ocorrência de esmectitas e ílitas (S-I), com porosidades (P) entre as placas.

Figura 60. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 250 vezes. Cristais de quartzo (Q) euhédricos no canto esquerdo inferior, caulinitas (K) placóides na porção central, e illita (I) na porção direita inferior, recobrimdo cristal de quartzo. Porosidades presentes entre os cristais de quartzo.

Figura 61. Detalhe da Figura 63. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 750 vezes. Destaque para a ocorrência de caulinita (K) na porção central e illita-esmectita (I-S) na porção direita inferior, recobrindo cristal de quartzo (Q).

Figura 62. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 1000 vezes. Detalhe da ocorrência de esmectitas na matriz (S), com porosidades entre as placas. Possível observar também caulinitas (K) hexagonais na porção superior.

Figura 63. Imagem de MEV de elétrons e retroespalhados (A) e secundários (B) de arenito da Camada Barro Branco, em aumento de 150 vezes. Na porção central é possível observar ocorrência de cristais de calcita (C), mais claros na imagem da direita em contraste, devido ao maior número atômico do Ca.

Também observáveis cristais de quartzo e argilominerais no entorno.

Figura 64. Imagem de MEV de elétrons secundários de amostra de arenito da Camada Bonito, em aumento de 500 vezes. Ao centro é possível observar cristal de quartzo (Q) envolto por argilominerais.

A partir dos resultados das análises petrofísicas realizadas (Figuras 65 e 66), particularmente de velocidade de ondas P, a partir de *Multi-Sensor Core Logger*, com base nas equações de Wyllie et al. (1956) foi realizado cálculo de estimativa de porosidade para arenitos da formação, obtendo-se um valor de porosidade sônica média de 33 %. Uma vez que o valor obtido difere significativamente dos dados de porosidade compilados da literatura e sabendo que o método de cálculo de porosidade sônica é

aplicado principalmente para rochas *in situ*, sendo que as análises foram feitas com amostras de testemunhos de sondagem, que podem ter sido afetadas por elementos externos com descaracterização de suas propriedades originais, concluiu-se que o valor obtido pode estar enviesado e não foi considerado para a estimativa do potencial para armazenamento de CO₂ da formação no presente estudo.

Figura 65. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostras de carvão intercalado com lentes de siltito carbonoso escuro, da Camada Bonito da Formação Rio Bonito.

Figura 66. Gráficos com resultados das análises petrofísicas conduzidas em amostras de arenito maciço, com lentes muito finas de siltito escuro da Camada Barro Branco, Formação Rio Bonito.

Lima et al. (2011) estimaram temperaturas médias de 80 °C nos aquíferos salinos da formação. No aquífero Bonito, as salinidades variam de escalas de poucos mg/L a 10.000 mg/L, o que caracteriza as águas como impróprias para consumo ou uso em atividades de irrigação (Gilboa, 1977), fatores esses favoráveis para o armazenamento de CO₂ na unidade.

Conforme análises geoquímicas apresentadas por Kalkreuth et al. (2006), os carvões da Formação Rio Bonito são ricos em conteúdos minerais (49 %), com predomínio de SiO_2 e Al_2O_3 . De acordo com Kalkreuth et al. (2020), teores de Si variam entre 13 e 51 %, Al entre 9 % e 30 %, Fe entre 7 % e 40 % e Ca entre 2 % e 37 %.

Em relação aos minerais presentes, nos estudos por difração de raios-X e MEV, efetuados por Kalkreuth et al. (2006) determinaram que quartzo é o mineral de maior abundância, associado a feldspatos, caulinita, hematita e carbonatos (calcita, siderita e ankerita). Simão e Kalkreuth (2015) definiram quartzo, caulinita e pirita como os minerais mais abundantes, com ocorrência frequente de lentes de pirita. Dentre os argilominerais, Teixeira (1999) concluiu a predominância de caulinita no membro Siderópolis e a predominância de illita e esmectita no Membro Paraguaçu, sendo a esmectita um argilomineral mais favorável para a retenção de CO_2 .

O conteúdo mineral definido varia entre 44 e 58 %, no total, sendo que argilominerais representam 38 a 50% (Simão e Kalkreuth, 2015). Nas descrições realizadas das amostras de carvão, Kalkreuth et al. (2020) incluem a ocorrência de fraturas preenchidas por carbonatos, e lentes de pirita, sendo a calcita o carbonato mais abundante.

Conforme análises de MEV conduzidas em amostras de carvão das camadas Bonito e Barro Branco neste trabalho, foram observadas fraturas e descontinuidades que poderiam servir como espaços para armazenamento e mobilidade de gases (Figuras 67 a 70). As fraturas são frequentemente preenchidas com calcita, quartzo, argilominerais e gipsita. Foi descrita também ocorrência de agregados de pirita.

Figura 67. Imagem MEV de elétrons retroespalhados (A) e secundários (B) de amostra de carvão (car) da Camada Bonito, com aumento de 50 vezes. É possível observar na porção direita fraturas e cavidades e na porção superior, em detalhe mais claro à direita, ocorrência de cristais de calcita (C).

Figura 68. Imagem MEV de elétrons retroespalhados (A) e secundários (B) de detalhe da fratura da amostra de carvão da Camada Bonito, com aumento de 200 vezes. É possível observar o preenchimento da fratura com cristais de calcita, quartzo, gipsita e argilominerais, além de espaços vazios.

Figura 69. Imagem MEV de elétrons secundários de amostra de carvão da Camada Bonito, com aumento de 850 vezes. Agregado de pirita (P) e gipsita (mais claros) (G), com ocorrência de argilas e quartzo no entorno, na matriz de carvão. Espaços vazios em regiões mais escuras (porosidades).

Figura 70. Imagem MEV de elétrons secundários de amostra de carvão da Camada Barro Branco, com aumento de 2500 vezes. Possível observar alguns espaços vazios na superfície do carvão.

A classificação do carvão é variável espacialmente, sendo no geral betuminoso volátil e tendo maior maturação térmica em locais próximos a intrusões de diabásio e basalto da Formação Serra Geral, chegando a antracitos (Kalkreuth et al., 2008, 2010). Almeida (2019), em estudo de carvões das camadas Bonito e Barro Branco da Formação Rio Bonito, classificou as amostras de carvão analisadas conforme a norma ISO 111760:2005, definindo como: Grau de carbonificação – Carvão betuminoso C; Composição Petrográfica – Vitritina variável (entre alta a baixa); Categoria – Cinzas altas a moderadamente altas.

Lourenzi e Kalkreuth (2014) apresentam descrição de furo de sondagem CBM-SC-2013 (UTM 646061/6844225) realizado a 20 km da área de estudo do presente projeto, no município de Treviso (Figura 71). Esse furo teve profundidade total de 249 m, com a Formação Rio Bonito ocorrendo a partir da profundidade 141 m e o estudo relacionado buscou caracterizar as camadas de carvão do Membro Siderópolis da Formação Rio Bonito, concluindo conteúdo de carbono variando de 4,1 a 65,8%, e o de enxofre, de 0,2 a 12,4%, geralmente ocorrendo sob a forma de sulfeto de ferro (pirita) junto ao carvão; os autores também concluíram a predominância de caulinita dentre os argilominerais presentes nas amostras estudadas.

Figura 71. Descrição dos litotipos por camada no furo CBM-SC-2013. Fonte: Lourenzi e Kalkreuth (2014).

Ainda segundo Lourenzi e Kalkreuth (2014), o litotipo dominante nas camadas seria o carvão do tipo betuminoso médio volátil, com frequentes lâminas de pirita e algumas fraturas preenchidas por carbonato. As camadas Barro Branco e Irapuá apresentam o *rank* necessário para a geração de gás metano, com alto conteúdo de vitrinita e baixo teor de matéria mineral, o que se revela interessante quanto ao potencial para a produção de gás natural a partir de camadas de carvão, conhecido como CBM (*coalbed methane*).

Costa et al. (2014) definem que os carvões teriam atingido uma maturidade dentro do estágio inicial da janela de geração de óleo, a partir da dados de refletância de vitrinita e Tmax (pirólise), com geração significativa de gás associado (sem geração de óleo devido ao baixo potencial de hidrogênio no conteúdo orgânico).

Kalkreuth et al. (2020) encontraram volumes de gás associado a camadas de carvão e folhelhos carbonosos variando entre 0 e 0,74 cm³/g de material, sendo esse gás natural composto por aproximadamente 99% CH₄ e até 0,9 % de CO₂. Além disso, conforme esses autores as camadas não estariam saturadas em gás, contendo 10 % de suas capacidades de armazenamento de gás por sorção.

Em estudos de carvões da formação Rio Bonito, são encontrados altos teores de inertita, maiores que 50% dos macerais, além de elevados conteúdos orgânicos (Araújo

et al., 1995; Kalkreuth et al., 2006; Kalkreuth et al., 2008). Almeida (2019) descreve composições macerais separadamente para as camadas Bonito e Barro Branco. Para a Camada Barro Branco, as composições macerais determinadas foram de vitrinita variando entre 46 % e 73 %, inertita entre 6 % e 24 %, liptinita entre 9 % e 13 %, matéria mineral entre 13 % e 25 % e pirita entre 2 % e 9 %. Já para a Camada Bonito foram obtidas composições macerais de vitrinita entre 33 % e 41 %, de inertita de 22 % a 28 % e liptinita entre 17 % e 26 % (Almeida, 2019). Costa et al. (2014) descrevem valores médios entre 49% a 61% para vitrinita e 27% a 54% para inertita, com predomínio de vitrinita nas camadas de carvão da formação.

O efeito da composição maceral na capacidade de sorção é atribuído às diferentes microporosidades de cada tipo, sendo a vitrinita predominantemente microporosa, com boa capacidade de adsorção associada a grandes áreas superficiais, enquanto inertitas são macroporosas e com menores capacidades dadas as menores áreas superficiais (Kalkreuth et al., 2020). Valores de adsorção para metano obtidos para as amostras de carvão no estudo de Kalkreuth et al. (2020) variaram entre 2,5 e 6,5 cm³/g de carvão.

Soares et al. (2007) definem um potencial de capacidade de adsorção para amostras de carvão da Formação Rio Bonito nas faixas de 0,09 a 0,19 mmol CO₂/g, sendo essa adsorção dada de forma rápida. De acordo com estudos de Weniger *et al.* (2010) de capacidade de sorção de CO₂ / CH₄ em amostras de carvão da formação, para uma pressão média de 62 atm no reservatório, têm-se valores entre 6.66–16.63 m³/t para o CO₂, com razões volumétricas de adsorção CO₂ : CH₄ de 2:1 a 7:1, indicando também um potencial para produção melhorada de metano com a injeção de CO₂ no carvão, a CO₂-ECBM (CO₂ *enhanced-coalbed methane*).

Em estudo de Kalkreuth et al. (2013), realizado a partir de amostras de testemunho de sondagem, obtido nos arredores de Porto Alegre (RS), foram determinadas espessuras médias de 30 m dos arenitos da Formação Rio Bonito, incluindo lentes de siltitos e carvão, com arenitos representando cerca de 80 % nessas camadas. Os autores também observaram um alto grau de fraturamento da unidade, com falhas com rejeitos de até 600 metros, o que explicaria os diferentes graus de maturação do carvão e o que poderia também representar caminhos preferenciais para migração de gases para a superfície, sendo um aspecto negativo para o armazenamento de CO₂ (Kalkreuth et al., 2013).

Almeida (2019) desenvolveu análises em amostras de carvão das camadas Bonito

e Barro Branco, a fim de determinar o potencial para CCS. Para as amostras da Camada Bonito, os teores de cinzas variaram de 45 % a 55 %, de voláteis de 17 % a 22 %, e de umidade em cerca de 1 %. Para análises elementares, enxofre variou de 3,6 % a 10 %, carbono de 38 % a 43 %, com COT entre 38 % e 50 %, matéria mineral entre 9 % e 27 % e pirita entre 1 % e 4 %. Concordantemente com Almeida (2019), Simão e Kalkreuth (2015) também definiram elevados teores de cinzas (> 50 % peso) especificamente para a camada Bonito, classificando o carvão como rocha carbonácea.

Já para a camada Barro Branco, Almeida (2019) determinou valores para teores de cinzas entre 22 % a 43 %, voláteis entre 21 % e 30 % e umidade de 0,7 % a 1,5 %. Teores de enxofre foram estimados entre 4 % e 12 % e de carbono entre 48 % e 63 %, com COT entre 30 % e 62 %.

Além disso, Almeida (2019) também realizou análises de sorção de gás, pelo método volumétrico de Langmuir, considerando pressão de 28 atm obtendo capacidades de armazenamento para CO₂ para a Camada Bonito entre 4,95 e 5,94 m³/t e para a Camada Barro Branco entre 5,09 e 7,79 m³/t, concluindo que essas camadas de carvão apresentariam favorabilidade para o armazenamento de CO₂.

Ketzer et al. (2009) avaliaram a qualidade dos arenitos reservatórios da Formação Rio Bonito, sugerindo um armazenamento permanente do CO₂ a partir da reação com as rochas, mineralizando e formando carbonatos nas condições subterrâneas encontradas. Os autores (Ketzer et al., 2009) descreveram, a partir de análises de reação de CO₂ com amostras de arenitos da formação, a ocorrência de dissolução de feldspatos e carbonatos e precipitação de fases tais como caulinita, opala, gipsita e calcita a partir da solução, reações essas que seriam associadas principalmente às variações de pH.

No entanto, Ketzer et al. (2009) observaram uma pequena contribuição da precipitação de calcita, sendo em maior parte proveniente da reprecipitação de carbonatos previamente presentes e dissolvidos com a injeção de CO₂ em solução. Assim, os autores concluem que a precipitação de carbonatos nos arenitos da formação seria mais eficiente se houvesse maior disponibilidade de cátions em solução, ou no aquífero em si, tais como Ca²⁺ e Fe²⁺. Ketzer et al. (2014) afirmam que os arenitos da Formação Rio Bonito seriam um dos melhores reservatórios do Brasil para armazenamento de CO₂.

Conforme Diakakis (2019), a Formação Rio Bonito seria a de maior favorabilidade para armazenamento de CO₂ na Bacia do Paraná, incluindo na análise aspectos

geológicos, técnicos e econômicos, e considerando um armazenamento na formação em reservatórios do tipo aquífero salino. Ainda segundo o autor, cerca de 6.800 km² de área de ocorrência da Formação Rio Bonito seriam estimados para ser viáveis ao armazenamento de cerca de 8 GtCO₂ até 2050, com uma estimativa de potencial de armazenamento de 1 a 4,9 MtonCO₂/km² nos arenitos da formação, a depender das espessuras das camadas e profundidades (Diakakis, 2019). Pelissari et al. (2020b) também definem a Formação Rio Bonito como a unidade de maior favorabilidade teórica para armazenamento geológico de CO₂, com enfoque em área de estudo similar à da presente pesquisa, pontuando questões como o potencial de adsorção de CO₂ por camadas de carvão e a estratigrafia e profundidade favoráveis da unidade.

De acordo com Holz (2010) e Diakakis (2019), com estudo do potencial de CCS nos campos carboníferos de Santa Teresinha e Charqueada, no Rio Grande do Sul, haveria um potencial para armazenamento de 3,2 e 4,2 ktonCO₂/km², respectivamente. Já de acordo com Kalkreuth et al. (2013), apenas na área do campo de Santa Teresinha, cerca de 800 km², seria possível armazenar 15 GtonCO₂ se realizada a injeção de CO₂ com recuperação de CH₄ das camadas de carvão (CBM), o que totalizaria cerca de $5,5 \times 10^9$ m³ CH₄ (Kalkreuth, et al., 2013).

Com base nos dados apresentados para a Formação Rio Bonito, nos limites estabelecidos como viáveis para o armazenamento geológico de CO₂ do Complexo Jorge Lacerda, apenas as camadas de carvão teriam potencial, dadas as baixas profundidades médias de ocorrência da unidade e, por assim ser, foram realizados os cálculos de capacidade teórica de estocagem de CO₂.

Para esse cálculo do potencial foi utilizada metodologia proposta por Bachu et al. (2007), aplicado em blocos de área de 10 x 10 km, considerando espessuras acumuladas médias de sete metros para as camadas de carvão, para simplificação. Uma vez que o polígono de estudo possui uma área de aproximadamente 15 mil km², seria correspondente a 150 blocos. Os valores utilizados para o cálculo podem ser observados conforme Tabela 6. A partir dos cálculos de potencial, obteve-se uma capacidade teórica de cerca de 170 mil m³ de CO₂ por bloco, equivalente a 0,3 Mton CO₂. Considerando a área total de estudo, tem-se um valor de capacidade teórica total de armazenamento de 26 Gm³ de CO₂, equivalentes a 48 Mton de CO₂.

Tabela 6. Parâmetros utilizados para cálculo de capacidade teórica de armazenamento de CO₂ nas camadas de carvão da unidade, conforme Bachu et al. (2007).

Parâmetro	Valor	Fonte
Densidade do CO ₂	1,87kg/m ³	
Razão CO ₂ : CH ₄	4 : 1	Weniger et al. (2010)
Área	10 km x 10 km	
Espessura acumulada média da camada	7m	
Teor de cinzas (em % da massa total)	40%	Almeida (2019)
Mc = teor de umidade (em % da massa total)	1%	Almeida (2019)
Pc = densidade do carvão	1,4 t/m ³	
Teor médio de gás no reservatório	1cm ³ /g	Kalkreuth et al. (2013)
Fator de completção do reservatório	100%	
Fator de recuperação	30%	
Capacidade teórica calculada	1,73E+08 m ³ 3,24E+05 ton	

6.2.4. Formação Ponta Grossa

A Formação Ponta Grossa é uma unidade predominantemente pelítica com intercalações esporádicas de lentes arenosas, composta principalmente por arenitos, argilitos e folhelhos negros Devonianos, associados a ambiente deposicional marinho raso, com teores de carbono orgânico total na faixa de 0,7 a 2,5%, com picos de 4%, de matéria orgânica do tipo II, sendo que os folhelhos negros representam as rochas geradoras do sistema petrolífero Ponta Grossa-Itararé (Schneider et al., 1974; Zalán et al., 1990; Milani e Zalán, 1999; Weniger et al., 2010).

Sua ocorrência atinge espessuras de até 600 m ao longo da bacia, com média de 100 m (Neto, 1995), e profundidades variando a até 4.500 metros (Zalán et al., 1990; Candido, 2007). No entanto, a formação não possui ocorrência expressiva dentro da área de estudo aqui definida como economicamente viável (Figuras 72, 73 e 74).

Figura 72. Mapa de profundidades do topo da Formação Ponta Grossa. Fonte: Zalan et al. (1987).

Figura 73. Mapa de isópacas da Formação Ponta Grossa, com intervalos de contorno de 200 m, com destaque para área de estudo. Modificado de Zalán et al. (1990).

A unidade é subdividida em três membros: Jaguariaíva, Tibagi e São Domingos (Milani et al., 2007). O Membro Jaguariaíva, inferior, é contínuo por grande parte da bacia, com espessura média de 100m (máximo de 170 m), constituído por folhelhos cinza escuro homogêneos, ricos em matéria orgânica e com intercalações esparsas de arenitos muito finos e siltitos (Candido, 2007). As rochas desse membro representam a superfície de inundação máxima do Eodevoniano, consideradas potenciais geradoras de hidrocarbonetos gasosos no domínio central da Bacia do Paraná (Milani et al., 2007).

O Membro Tibagi sobrepõe concordantemente o Membro Jaguariaíva e é caracterizado pela presença de arenitos finos a muito finos, lenticulares e fossilíferos, intercalados com folhelhos (Assine et al., 1998), um contexto regressivo de progradação de sistemas deltaicos (Milani et al., 2007). De acordo com Candido (2007), esses arenitos do membro Tibagi poderiam ser considerados potenciais reservatórios convencionais de hidrocarbonetos, em profundidades entre 1.000m e 4.500 m, o que lhes confere também potencial para o armazenamento de CO₂.

Figura 74. Mapa de isópacas da Formação Ponta Grossa e principais estruturas, com destaque para a área de estudo. Modificado de Ferreira et al. (2010).

Já o Membro São Domingos, superior, é constituído por folhelhos fossilíferos negros (Assine et al., 1998), com intercalações decimétricas de arenito fino com estratificação cruzada de pequeno porte e marcas onduladas com grande continuidade lateral (Candido, 2007).

De acordo com Carelli e Borghi (2011) os folhelhos da Formação Ponta Grossa possuem mineralogia composta por quartzo (34%), micas (19 %, com predomínio de muscovita sobre biotita), argilas (28%, principalmente illita, illita-montmorilonita, clorita e caulinita), matéria orgânica (12%) e minerais opacos (1%). Abreu (2004) indica um predomínio da caulinita, podendo chegar a até 80% do conteúdo argiloso.

Texturalmente há predominância de sedimentos na fração silte, com caráter siltico-argiloso (Carelli & Borghi, 2011). De acordo com Bertassoli et al. (2016), o diâmetro

médio dos poros dos folhelhos negros é de $3,34 \pm 0,09$ nm, com área superficial específica de $23 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume médio de poros totais de $4,4 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. Abreu (2004) estudou características das porosidades dos folhelhos da formação a partir de análises de hélio, chegando a porosidades médias de 10% e tamanhos médios dos poros de $0,04 \text{ }\mu\text{m}$. O emplacamento de argilominerais e micas nos folhelhos da Formação Ponta Grossa gera a presença de porosidades intergranulares importantes (Abreu, 2004).

Ketzer et al. (2007) apontam a unidade como potencial reservatório de CO_2 , assim como Weniger et al. (2010), definindo as razões volumétricas de capacidade de sorção entre $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$, para os folhelhos da Formação Ponta Grossa, variando entre 1,5 : 1 e 4,5 : 1, com capacidades máximas de sorção de CO_2 de 3,2 a $12,2 \text{ m}^3/\text{t}$. De acordo com os autores, as variações da capacidade de sorção são relacionadas principalmente à variação da composição mineralógica.

Sendo assim, dada a preferência pela sorção de CO_2 , com consequente dessorção de CH_4 , a injeção de CO_2 em camadas da Formação Ponta Grossa poderia ser acompanhada pela produção de gás natural, aumentando a atratividade econômica de um armazenamento geológico na formação. Além disso, Abreu (2004) indica que a formação apresenta grande potencial e capacidade para ser unidade selante, o que reforça um grau de segurança para armazenamento de CO_2 , uma vez que a unidade poderia atuar como selante interna concomitante a um reservatório.

No entanto, assim como na Formação Irati, considerando as baixas permeabilidades de folhelhos, a injeção de CO_2 teria que ser associada a métodos de aumento de permeabilidade, tais como o fraturamento hidráulico, aumentando a complexidade associada e tendo que seguir requisitos de segurança adicionais, tais como a distância vertical mínima de 600 m de aquíferos subjacentes para evitar que a propagação de fraturas alcance corpos de água subterrâneos e induza sua contaminação com o gás injetado (Davies et al., 2012).

Além disso, considerando que o Aquífero Furnas está em contato direto com a Formação Ponta Grossa, estando imediatamente superior na sequência, isso poderia ser considerado um fator de alerta em relação ao armazenamento de CO_2 e riscos de contaminação do aquífero.

Dessa forma, conclui-se que, apesar do potencial geológico da unidade para o armazenamento de CO_2 , a Formação Ponta Grossa não possui ocorrência e espessuras

significativas dentro da área de estudo aqui definida, conforme mapas de isópacas e profundidades da formação de Zalán et al. (1990) e Ferreira et al. (2020), apresentados nas Figuras 72, 73 e 74, levando à sua desconsideração como alternativa viável no presente trabalho.

7. CAPÍTULO VII: VIABILIDADE

7.1. Aspectos técnicos e classificação dos potenciais das unidades

Com base nos dados e características apresentados, é possível realizar uma análise e classificação das unidades de maior e menor interesse para armazenamento geológico de CO₂ na área de estudo definida.

Para a Formação Ponta Grossa, embora seja uma formação com potencial para armazenamento geológico de CO₂, conforme Ketzer et al. (2007) e Weniger et al. (2010), uma vez que na área de estudo a formação não tem ocorrência expressiva, conforme Zalán et al. (1990) e Ferreira et al. (2010), a formação não foi considerada como uma opção para reservatório no presente estudo, não lhe sendo atribuído um potencial teórico. No entanto, conforme características geológicas compiladas, essa unidade poderia ser interessante para outras áreas adjacentes dentro da Bacia Sedimentar do Paraná, caso suas profundidades e espessuras sejam compatíveis com os requisitos básicos de segurança para armazenamento geológico de CO₂ apresentados.

A Formação Serra Geral, por sua vez, possui um potencial teórico para armazenamento de CO₂ já descrito na literatura, sendo uma de suas maiores atratividades a possibilidade de mineralização do CO₂ injetado a partir da reação com minerais ferro-magnesianos das rochas, garantindo seu aprisionamento permanente. No entanto, uma vez que a unidade possui uma ocorrência com baixas profundidades dentro da área de estudo, além de possuir um elevado grau de fraturamento e ausência de camadas selantes efetivas (Sander, 2011), ela não foi considerada como uma potencial candidata a reservatório para armazenamento dos gases na região.

Além disso, para o caso de armazenamento de CO₂ em basaltos, é necessária a injeção de CO₂ associado a grandes volumes de água, para incentivar a mineralização, como foi inicialmente realizado no projeto Carbfix na Islândia, com uma proporção de

aproximadamente 27 toneladas de água para a injeção de 1 ton de CO₂, sob pressão *in-situ* de 25 atm e temperatura a 25°C (Matter e Kelemen, 2009; Sigfusson et al., 2015). Isso se torna um aspecto significativo considerando-se que a Formação Serra Geral abriga importantes aquíferos para abastecimento da população e a destinação de grandes volumes de água para projetos de CCS poderia impactar nesse suprimento hídrico.

A Formação Irati, embora apresente características favoráveis para o armazenamento geológico de CO₂, conforme apresentado, possui alguns aspectos limitantes para a região de estudo, tais como baixas profundidades, em média 500 m (Soares, 2007), as quais não se enquadram nos requisitos de profundidades mínimas de 800 metros para o armazenamento seguro de CO₂.

Além disso, dadas as baixas permeabilidades de folhelhos, há necessidade de uso de técnicas não convencionais para aumento de permeabilidade, como o *fracking*, o qual, no presente, é proibido no estado de Santa Catarina (Santa Catarina, 2019). Sendo assim, a unidade é considerada um potencial alvo prospectivo para o armazenamento de CO₂, porém considerando outras fontes estacionárias ou outras áreas de estudo dentro da Bacia do Paraná, fora do estado de Santa Catarina. Ainda, seria necessário um desenvolvimento de políticas de incentivo ao uso da tecnologia de CCS e de um aparato legal para garantir sua implantação e monitoramento de forma segura e eficaz.

É importante ressaltar que o presente estudo estabeleceu um enfoque para o potencial de folhelhos da formação, mas não deve ser descartado o potencial para armazenamento nas camadas de carbonatos existentes, a depender das variações de espessuras e das condições das camadas, ou ainda de *intertraps* formados por camadas basálticas em soleiras, conforme pré-requisitos para armazenamento geológico.

Outro ponto de atenção é o fato que, conforme Davies et al. (2012), descontinuidades geradas a partir do fraturamento hidráulico podem chegar a distâncias verticais de até 600 metros, devendo essa ser considerada como requisito de distância mínima entre reservatórios de CO₂ e aquíferos, de forma a garantir a segurança do armazenamento e evitar a contaminação de águas subterrâneas durante e após a injeção de fluidos e pressurização do reservatório.

Nesse sentido, sabendo-se que para o estado de Santa Catarina as profundidades do topo do Aquífero Guarani variam entre 100m e 1.500m e para o norte do estado do Rio Grande do Sul as profundidades do topo variam entre 100 e 600m (Machado, 2016),

essas profundidades devem ser consideradas para a definição de unidades de armazenamento de CO₂, caso seja necessário o uso de técnicas de fraturamento hidráulico, respeitando a distância vertical mínima de 600 metros, de forma a se garantir uma segurança e efetividade do reservatório.

Por fim, a unidade estratigráfica de maior interesse e de maior potencial para armazenamento de CO₂ dentro da área de estudo definida é a Formação Rio Bonito, com possibilidade de uso de camadas de carvão como reservatórios. Uma vez que a formação satisfaz todos os requisitos mínimos, como ocorrência em profundidades médias de 300 m, condizente com o requisito para reservatórios em camadas de carvão dadas suas grandes capacidades de sorção (Ketzer et al., 2014), presença de argilominerais e conteúdo orgânico para adsorção de CO₂, presença de unidade selante superior (Formação Irati) e espessuras médias de carvão de 2,5m, essa foi a unidade considerada com maior potencial teórico para armazenamento de CO₂ na área de estudo. Ainda, o local de amostragem está a uma distância menor que 100 km do Complexo Jorge Lacerda, o que se revela favorável para o armazenamento, dentro dos limites ótimos para viabilização do transporte do CO₂ definidos em NETL (2014).

É importante levar em consideração que, devido às baixas permeabilidades de camadas de carvão, a injeção de CO₂ requer a aplicação de grandes pressões, gerando grandes consumos de energia por ser um processo energo-intensivo, resultando em emissões adicionais de carbono. Assim, é importante que haja um planejamento robusto e detalhado de todos os processos envolvidos para a instalação e operação de captura e injeção de CO₂ nas plantas de CCS associadas a camadas de carvão, de forma a buscar uma viabilidade técnico-econômica. A produção de CBM associada pode ser interessante nesse sentido, gerando uma fonte adicional de renda e viabilidade econômica do processo.

A partir das características geológicas compiladas e apresentadas para cada unidade de estudo, foi elaborada a Tabela 7, com um resumo das informações de cada reservatório e avaliação de sua favorabilidade qualitativa para o armazenamento de CO₂, conforme critérios e requisitos apresentados.

Tabela 7. Resumo da compilação de características e favorabilidades das unidades geológicas estudadas para armazenamento de CO₂. Em verde, favoráveis e em vermelho, desfavoráveis, conforme critérios apresentados.

Unidade	Fm. Serra Geral	Fm. Irati	Fm. Rio Bonito	Fm. Ponta Grossa
Reservatório	Basalto	Folhelhos negros	Carvão, arenito e folhelho	Folhelhos negros
Profundidade média na área de estudo (m)	0 - 1300	500	100 – 400*	Não ocorre
Espessura (m)	> 10	> 10	> 10 (até 2,5m das camadas de carvão)	-
Permoporosidade	Vesículas e fraturas interconectadas	Microfraturas e microporosidades	20 - 32 % (arenitos). Microfraturas e microporosidades (carvão)	Microfraturas e microporosidades
COT (%)	-	8 - 23	1,7 - 43,9	1,5 - 4,0
Trapeamento	Mineralização	Sorção em argilominerais e conteúdo orgânico	Sorção de CO ₂ e dessorção de CH ₄	Sorção em argilominerais e conteúdo orgânico
Unidade Selante	Basaltos superiores (fraturados)	Selantes internos (carbonatos e folhelhos) e Fm. Serra Alta (siltitos)	Fm. Irati (folhelhos)	Selantes internos (folhelhos)
Fatores críticos	Contaminação de Aquíferos (Guarani e Bauru)	Baixas permeabilidades. Necessidade de <i>fracking</i>	Espessura das camadas de carvão e baixas profundidades	Baixas permeabilidades. Necessidade de <i>fracking</i>

* Apenas profundidades a partir de 300m são consideradas adequadas para armazenamento de CO₂ em camadas de carvão.

Foi realizado cálculo de estimativa de capacidade teórica de armazenamento de CO₂ na Formação Rio Bonito, considerando as camadas de carvão com espessura acumulada média de sete metros. Para simplificação, o cálculo foi realizado por blocos de dimensões de 10 x 10 km (1 x 10⁸ m²) e espessuras de sete metros. Como resultado da estimativa, obteve-se um valor de capacidade teórica de armazenamento total de cerca de 0,3 Mton de CO₂ por bloco, totalizando a 48 Mton de CO₂, equivalentes a 26 Gm³ de CO₂.

Considerando-se emissões anuais de cerca de 1 Mton de CO₂ pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, essa capacidade teórica seria capaz de armazenar o CO₂

gerado nas atividades do complexo por um período de até 48 anos aproximadamente, se considerada toda a área de estudo (150 blocos). Outra perspectiva seria a injeção anual dos gases em blocos sequencialmente, até atingir a capacidade máxima de cada um, migrando o local de injeção e totalizando áreas correspondentes a três blocos por ano.

É importante constatar que, dadas as simplificações realizadas para o cálculo de capacidade, bem como o fato de que as camadas de carvão não atingem profundidades mínimas maiores que 300m em toda a área (apenas locais com profundidades maiores que 300m são adequados para o armazenamento de CO₂), os cálculos podem estar superestimados e os valores aqui apresentados devem ser considerados como máximos. Nesse sentido, a realização de um mapeamento detalhado das profundidades e espessuras de ocorrência das camadas seria importante para a obtenção de uma estimativa com menor incerteza.

Além disso, uma vez que no presente estudo foi realizada uma análise de escala regional, não deve ser descartada a possibilidade de armazenamento nas unidades avaliadas dentro da área de estudo em uma análise de detalhe de escala local, caso sejam atendidos os pré-requisitos necessários para segurança e efetividade do aprisionamento. Assim, seria possível a identificação de *sites* potenciais para o armazenamento geológico de CO₂ caso houvessem condições favoráveis para tal, em escala de maior detalhe.

7.2. Aspectos econômicos e regulatórios

De acordo com Ketzer et al. (2014), alguns dos principais aspectos para viabilização de projetos de larga escala de captura e armazenamento de carbono são a redução de custos, desenvolvimento de regulamentação e aparatos legais e incremento da aceitação pública para o projeto. Conforme o relatório especial do IPCC de 2005, sobre Captura e Estocagem de Dióxido de Carbono, o potencial para sua aplicação foi avaliado como alto, principalmente em regiões com incentivos ou com elevados custos do carbono. No entanto, conforme Kheshgi *et al.* (2012), algumas expectativas da área para desenvolvimento do CCS não se realizaram, como a falta de implementação de políticas climáticas em muitas partes do mundo, gerando baixos incentivos; a variação do preço para CCS, chegando a valores até maiores do que inicialmente estimado; e a barreira social quanto à aceitação pública da implementação de CCS.

Uma vez que a tecnologia de CCS ainda não é largamente aplicada, os custos associados ainda não são padronizados, havendo uma grande variação a depender de diversos fatores de influência no preço para cada etapa da cadeia (captura, separação, transporte, compressão, injeção e armazenamento). Assim, por exemplo, custos para a aquisição de equipamentos, dimensões da planta, distância do local de armazenamento, forma de transporte do CO₂ são algumas das variáveis de influência no preço.

Estimativas de custos para projetos de CCS variam entre US \$38 a US \$143/ton CO₂ (Global CCS Institute, 2011; Rubin et al., 2015), porém estudos recentes vêm apresentando reduções desses valores, como Gunnarsson et al. (2018), que apresentam custos de US \$25/ton de CO₂, partindo de um projeto para a injeção e mineralização em basaltos de uma mistura de CO₂ em solução aquosa, vinculado ao projeto CarbFix2, na Islândia, reduzindo gastos com a captura e separação de CO₂ (Matter et al., 2016). Apesar da grande variação de preços prevista, Metz et al. (2005) afirmam que a maior parte dos gastos em projetos de CCS são associadas à captura e compressão do CO₂, dado seu caráter energo-intensivo. Conforme Plasynski, et al. (2009), os custos com processos de captura representam cerca de até 75% dos investimentos.

Para a viabilização de projetos de CCS, em geral, faz-se necessária a atuação conjunta de setores governamentais e privados, usando instrumentos tais como a precificação e taxação de carbono e criação de um mercado de créditos robusto e consolidado internacionalmente; a consolidação de uma regulamentação legal para essa atividade, de forma a se haver uma correta gestão e responsabilização de riscos; e o suporte financeiro do governo, reduzindo o capital necessário para investimentos privados e garantindo uma rentabilidade nas negociações.

A questão legal mostra-se crítica no sentido de estabelecer garantias e aumentar a confiabilidade da segurança de projetos de CCS mesmo após seu término, de forma a assegurar que um trabalho de monitoramento e acompanhamento será feito ao longo do tempo, evitando acidentes e responsabilizando as devidas partes de forma legal, conforme exposto pela Agência Internacional de Energia (IEA).

Atualmente a legislação mais robusta existente, sendo referência mundial, é a Diretiva 2009/31/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009, relativa ao armazenamento geológico de dióxido de carbono. Essa diretiva rege em relação à seleção adequada de reservatório juntamente com um programa de

monitoramento contínuo para detecção de irregularidades e possíveis incidentes, com métodos de remediação indicados. Assim, a diretiva busca atuar na redução de riscos ambientais, de saúde e de segurança do armazenamento geológico de CO₂.

No Brasil ainda não há legislação prevista e regularizada para a atividade de CCS em específico, embora alguns centros de pesquisa estejam atuando na elaboração da mesma, como por exemplo o *Research Center for Gas Innovation (RCGI)*, sediado na Universidade de São Paulo. O desenvolvimento dos aspectos legais e estabelecimento de políticas regulatórias são essenciais para a futura viabilização de projetos no país e fortalecimento do mercado de carbono.

Considerando que um dos maiores entraves econômicos considerados para a massiva implantação de projetos de armazenamento geológico de carbono são os custos associados, principalmente com a captura do gás, esse seria um ponto importante na análise de viabilidade. Koehler (2015) realizou estudo de avaliação da possibilidade de *retrofit* de uma das unidades do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, com simulações para instalação de sistema de CCS acoplado à unidade. A partir do estudo, concluiu-se que a instalação reduziria em 20% a eficiência da planta, com aumento de 136% no custo da energia gerada e de 13% no consumo de água.

No entanto, beneficemente haveria uma redução das emissões de CO₂ em 90%, constituindo um coproduto com valor no mercado, representando possibilidade de lucro e atração de investimentos dentro de um mercado de carbono. Assim, Koehler (2015) define um potencial econômico para o empreendimento, o qual, apesar dos elevados investimentos iniciais, poderia contribuir para minimizar custos anuais com sistemas de captura, tratamento e destinação de gases.

Em relação a técnicas não convencionais para aumento de permeabilidades de rochas, como o *fracking*, o qual seria uma alternativa para o uso de camadas de folhelhos para armazenamento de CO₂, conforme discutido, o estado de Santa Catarina, com o Art. 2º da Lei 17.766 de 13 de agosto de 2019 (Santa Catarina, 2019), proibiu a prática desse mecanismo para fins de exploração e produção de hidrocarbonetos que possuam riscos associados. Como a prática de armazenamento de carbono ainda não é regulamentada, seria necessário o desenvolvimento de estudos e de legislação para o procedimento no estado, que aja no sentido de não proibir a prática de *fracking* para essa finalidade, viabilizando e regulamentando de forma eficaz a sua execução.

8. CAPÍTULO VIII: CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente no Brasil não há plantas de CCS operando *onshore*, apenas em bacias *offshore* em projetos de recuperação avançada de petróleo (EOR), ou seja, associadas à estimulação e produção de hidrocarbonetos. Para que sejam desenvolvidos projetos no continente, é necessário aprofundamento e maturação do grau de conhecimento das bacias sedimentares e maior detalhamento de informações e características geológicas necessárias para o armazenamento de CO₂. Assim, estudos de avaliação do potencial de unidades geológicas e de criação de modelos para o armazenamento, além de estudos em outras áreas tais como regulatórias, econômicas e de logística, são muito importantes para que ocorra a viabilização futura de plantas de CCS no Brasil.

Dessa forma, o presente estudo, o qual buscou caracterizar em escala regional o potencial de unidades geológicas da Bacia Sedimentar do Paraná para o armazenamento de gás carbônico na área do entorno de 100 km do Complexo Jorge Lacerda, importante fonte nacional estacionária de CO₂, tem uma grande relevância no sentido de preenchimento dessa lacuna de conhecimento dentro do âmbito de CCS no Brasil. Além disso, há uma movimentação e discussão atual acerca da continuidade ou encerramento das operações do complexo, o que poderia afetar toda cadeia socioeconômica da região, a qual envolve a mineração de carvão e a geração de muitos empregos. Assim, uma possibilidade poderia ser o *retrofit* das usinas termelétricas e adaptação para uso de CCS, de forma a reduzir emissões e aumentar a atratividade de investimentos.

Conforme apresentado, a partir das características analisadas e requisitos levantados, a Formação Rio Bonito mostra-se tecnicamente a de maior prospectividade para o armazenamento geológico de CO₂ na área de estudo, com uma capacidade teórica das camadas de carvão de armazenar cerca 48 MtonCO₂. Considerando uma emissão média anual de 1 Mton de CO₂ pelo Complexo Jorge Lacerda, essa capacidade teórica representa um potencial suficiente para armazenar os volumes de CO₂ gerados ao longo de 48 anos pelas atividades do complexo.

As Formações Irati, Ponta Grossa e Formação Serra Geral não foram consideradas potenciais alternativas para armazenamento de CO₂ na região de estudo devido a aspectos tais como pequenas espessuras das camadas, baixas profundidades de ocorrência, proximidade relativa à aquíferos de abastecimento da população, ausência de mecanismos de retenção de CO₂ ou camadas selantes, além de aspectos legais, que não preveem o uso

de técnicas necessárias para aumento de permeabilidade das rochas, tais como o fraturamento hidráulico para folhelhos. No entanto, apesar dessas unidades não terem sido aqui elencadas como potenciais reservatórios para a área de estudo, deve-se levar em conta seu potencial para outras áreas dentro da Bacia do Paraná, a depender da variabilidade de suas propriedades geológicas, principalmente profundidades e aspectos estruturais.

Ainda, uma vez que o presente trabalho utilizou para análise uma escala regional, as formações desconsideradas para armazenamento de CO₂ dentro da área de estudo podem apresentar potenciais locais, por exemplo em arranjos estruturais formando armadilhas geológicas. Da mesma forma, podem ocorrer limitações locais das formações elencadas como potenciais, devido a aspectos geométricos de ocorrência das camadas por exemplo, inviabilizando o armazenamento de CO₂. Para a identificação desses alvos e limitações locais seria necessária a condução de estudos em maior escala de detalhe. Em adição, deve ser também considerada a possibilidade de armazenamento geológico de CO₂ na zona *offshore* em campos depletados de óleo e gás da Bacia de Santos, bem como o potencial para armazenamento na Bacia de Pelotas.

A partir disto, sugere-se para trabalhos futuros o aprofundamento das análises aqui conduzidas, buscando uma maior precisão dos cálculos realizados. O levantamento de dados de profundidade e espessuras das unidades ao longo da Bacia do Paraná foi um dos aspectos críticos do trabalho, dada a baixa disponibilidade de dados e a dificuldade e burocracia para sua obtenção, quando disponíveis. Considerando-se que os cálculos de estimativa de capacidade para armazenamento foram realizados a partir de simplificações de espessuras, por exemplo, e sabendo que as espessuras e profundidades são variáveis ao longo da bacia, os resultados podem estar superestimados, representando aqui os valores máximos de capacidade.

Por fim, é importante ressaltar que a tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono é considerada uma das formas de maior contribuição para a redução das emissões do setor energético e, tendo em vista que diversos estudos e cenários conduzidos internacionalmente alertam para uma continuidade significativa do uso de fontes fósseis para suprimento da demanda energética nas próximas décadas, tecnologias como o CCS se apresentam como fundamentais para a mitigação dos impactos ambientais ao longo desse período de transição.

REFERÊNCIAS

- AKKUTLU, I.Y.; FATHI, E. 2012. Multiscale gas transport in shales with local kerogen heterogeneities. Society of Petroleum Engineers. DOI: 10.2118/146422-PA.
- ALMEIDA, N.D.S.; Sawakuchi, H.O.; Teixeira, C.A.S.; Bertassoli Jr., D.J.; Furukawa, L.Y. ; Pelissari, M.R.; Sawakuchi, A.O. 2020. Incubation experiments to constrain the production of methane and carbon dioxide in organic-rich shales of the Permian Irati Formation, Paraná Basin. *Mar. Petrol. Geol.*, 112, 104039.
- ALMEIDA, J.R.L. 2019. Armazenamento de dióxido de carbono em camadas de carvão na Baía do Paraná: desenvolvimentos e perspectivas futuras no Brasil. Tese de doutoramento, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal. 135p.
- ALMEIDA, F.F.M. ; HASUI, Y. 1984. O Pré-cambriano do Brasil, Edgar Blucher Ltda, Brazil, p. 378
- ALMEIDA, F.F.M.; Carneiro, C.D.R.; Bartorelli, A. 2012. Magmatismo Pós-Paleozóico no Brasil. Y. Hasui, C.D.R. Carneiro, F.F.M. Almeida, A. Bartorelli (Eds.), *Geologia do Brasil*. Beca, Brazil (2012), pp. 430-452
- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. 2008. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 3ª ed. Brasília. 236p. ISBN: 9788587491107
- ARIFA, M.; Barifcania, A.; Lebedev, M.; Iglauera, S. 2017. Impact of solid surface energy on wettability of CO₂/brine/mineral systems as a function of pressure, temperature and salinity. *Energy Procedia*, 114, 4832 – 4842.
- ASSINE, M. L., Perinotto, A. J., Fulfato, V. J., Petri, S. 1998. Progradação Deltaica Tibagi no Devoniano Médio da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 28(2): 125-134.
- BACHU, S.; Shaw, J.C.; Pearson, R.M. 2004. Estimation of oil recovery and CO₂ storage capacity in CO₂-EOR incorporating the effect of underlying aquifers. In: Fourteenth SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium: Tulsa, OK, April 17–21. Paper 89340, 13p.
- BACHU, S. 2000. 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*, 43, 87-102.

- BACHU, S.; Bonijoly, D.; Bradshaw, J.; Burruss, R.; Holloqay, S.; Christensen, N.P.; Mathiassen, O.M. 2007. CO₂ Storage capacity estimation: methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1 (4), 430-443.
- BACHU, S., et al. 2008. CO₂ storage capacity estimation: methodology and gaps. *International Journal of Greenhouse Gas Control I*, 430-443.
- BAINES, S.; WORDEN, R. 2004. Geological Storage of Carbon Dioxide. Geological Society, London, Special Publications, 233, 1-6.
- BASSIOUNI, Z. 1994. Theory, Measurement and Interpretation of Well Logs. Textbook Series, Society of Petroleum Engineers (SPE), 4.
- BERGAYA, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. 2006. Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, 1, 1224.
- van BERGEN, F.; Pagnier, H.J.M.; Kroos, B.M.; van der Meer, L.G.H. 2001. CO₂-sequestration in the Netherlands: inventory of the potential for the combination of subsurface carbon dioxide disposal with enhanced coalbed methane production. In: D.J. Williams, R.A. Durie, P. McMullan, C.A.J. Paulson, A.Y. Smith (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, CSIRO Publishing, Collingwood, VIC, Australia (2001), pp. 555-560.
- BERNARDES, R.B. 2015. Modelo de Velocidade Sísmica de Ondas P da Crosta e Manto Superior ao Longo do Perfil PABBRISE, Estado de São Paulo. M. Sc. Thesis. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, Brazil (2015), 92. <https://doi.org/10.26512/2015.12.D.20299>
- BERTASSOLI, D.J.; Sawakuchi, H.O.; Almeida, N.S.; Castanheira, B.; Alem, V.A.T.; Camargo, M.C.P.; Krusche, A.V.; Brochsztain, S.; Sawakuchi, A.O. 2016. Biogenic methane and carbon dioxide generation in organic-rich shales from southeastern Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 162, 1-13. ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.05.013>.
- BIG. 2019. Capacidade de Geração do Brasil. Retrieved from ANEEL: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/capacidadebrasil.cfm>.

- BINYAM, A; Aagaard, P; Skurtveit, E. 2011. Caprock Interaction with CO₂: A Laboratory Study of Reactivity of Shale with". *Applied Geochemistry*, 26, 1975-1989.
- BOCARDI, L.B.; Rostirolla, S.P.; Vesely, F.F.; França, A.B. 2009. Diagênese, contexto deposicional e história de soterramento da Formação Rio Bonito, Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*. 39(3), 465-47.
- BP (British Petroleum). 2019. BP Statistical Review of World Energy (2019).
- BRANCO P.M. 2014. Carvão Mineral. CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Rede de Bibliotecas – Rede Ametista – Canal Escola. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas—Rede-Ametista/Canal-Escola/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em 21/03/2020.
- BRADSHAW, J.; Bachu, S.; Bonijoly, D.; Burruss, R.; Holloway, S.; Christensen, N.P.; Mathiassen, O.M. 2007. CO₂ storage capacity estimation: issues and development of standards. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 1, 62-68.
- BRITO NEVES, B.B.; Cordani, A.; Thomaz Filho, A. 1984. Influence of basement structures on the evolution of the major sedimentary basins of Brasil. *J. Geodyn.*, 1 (1984), 495-510.
- BUSCH A, Alles S, Gensterblum Y. et al. 2008. Carbon dioxide storage potential of shales. *Int J Greenhouse Gas Control* 2:297–308.
- BUSCH, A., Bertier, P., Gensterblum, Y. et al. 2016. On sorption and swelling of CO₂ in clays. *Geomech. Geophys. Geo-energ. Geo-resour.* 2, 111–130. <https://doi.org/10.1007/s40948-016-0024-4>.
- CAGLIARI, J., Lavina, E. L., Philipp, R. P., Tognoli, F. M., Basei, M. A., & Faccini, U. F. 2014. New Sakmarian ages for the Rio Bonito formation (Parana Basin, southern Brazil) based on LA-ICP-MS U-Pb radiometric dating of zircons crystals. *Journal of South American Earth Sciences*, 265-277.
- CANDIDO, A. G. 2007. Análise do Potencial de Ocorrência de Reservatórios Devonianos na Porção Profunda da Bacia do Paraná, Baseada na Caracterização Estratigráfica do Membro Tibagi, Formação Ponta Grossa. Programa de Pós-Graduação em Geologia, Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 124 p.

- CAPORALE, G.; Macalos, C. L.; Rockett, G. C.; Rocha, L. H. S.; Ketzer, J.M. 2007. Construção do Mapa de Seqüestro de Carbono, Bacia do Paraná. In: VIII Salão De Iniciação Científica, 8., 2007, Porto Alegre. Anais. Porto Alegre: EDIPUCRS.
- CARELLI, T. G.; BORGHI, L. 2011. 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, 34, 84-104.
- CARNEIRO, P.; Dullius, J.; Ligabue, R.; Machado, C. X.; Ketzer, J. M.; Einloft, S. 2013. Carbonatação do basalto e seu potencial uso no armazenamento de CO₂. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, 10 (1), 43-49.
- CGEE - Relatório Final do Contrato de Gestão. MCT – CGEE. 2008. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2008. 135 p.
- CHALMERS, H., GIBBINS, J. 2007. Initial Evaluation of the Impact of Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide on Supercritical Pulverised Coal Power Plant Part Load Performance, *Fuel*, 86 (14), 2109-2123.
- CHEN, Y.; Guerschman, J.P.; Cheng, Z.; Guo, L. 2019. Remote sensing for vegetation monitoring in carbon capture storage regions: A review. *Applied Energy*, 240, 312-326.
- COLLARIS, G. 2015. Perfil Estratigráfico da Formação Irati nas jazidas de Santa Terezinha, Chico-Lomã e Morungava no estado do Rio Grande do Sul-Avaliação preliminar do potencial de gás de folhelho na região. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2015), p. 65.
<http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000982883&loc=2016&l=93e52b3fe183b3fb>
- COSTA, J.B.C.; Lourenzi, P.S.; González, M.B.; Peralba, M.C.R.; Kalkreuth, W. 2014. A petrological and organic geochemical study of Permian coal seams east of Maracajá, South Santa Catarina, Paraná Basin, Brazil, *International Journal of Coal Geology*, 132, 51-59, ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.08.001>.
- COSTA, G.E. 2015. Fácies Sedimentares e Composição de Folhelhos da Formação Irati (Eopermiano) da Bacia do Paraná na Região de Bom Retiro, Leste de Santa Catarina. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina,

- Florianópolis (SC). 67p. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/159986/TCC%20%20Costa%20G.E.%202015.pdf?sequence=1&isAllowed=y> acesso em 19/08/2020.
- CORDANI, U.G. ; Brito Neves, B.B.; Filho, A.T. 2009. Estudo preliminar de integração do Pré-cambriano com os eventos tectônicos das bacias sedimentares brasileiras (atualização). Bol. Geociencias Petrobras, 17 (1), 205-219.
- CPRM. Brasil. Ministério de Minas e Energia. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. Pesquisa de Carvão no Brasil. Rio de Janeiro , 1972. 1 v.
- CUI, X, Bustin, R.M., Chikatamarla, L., 2007. Adsorption-induced coal swelling and stress: Implications for methane production and acid gas sequestration into coal seams. J. Geophys. Res., 112 (B10). <https://doi.org/10.1029/2004JB003482>.
- CURTI, D.K. 2011. Tipologia e origem das fraturas sub-horizontais em basaltos da Formação Serra Geral, Brasil. Dissertação de Mestrado, IGc-USP, São Paulo, 119p.
- DALLA VECCHIA, F. 2009. Avaliação da degradação por CO2 supercrítico da pasta de cimento empregada em poços de petróleo. Porto Alegre, 2009. 101p. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- DAVIES, R.J.; Mathias, S.A.; Moss, J.; Hustoft, S.; Newport, L. 2012. Hydraulic fractures: How far can they go? Marine and Petroleum Geology, 37 (1), 1-6. ISSN 0264-8172, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2012.04.001>.
- DEDAVID, B.A. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico] / Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 6 p. ISBN: 978-85-7430-702-2. Disponível em: <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>. Acesso em 26/07/2020.
- DERMAUT, J., GEERAERT, B. E. A. 2005. A Better Understanding of Greenhouse gas Emissions for Different Energy Vectors and Applications. World Energy Council: Brussels.
- DIKAKAKIS, S. 2019. Carbon Capture and Storage potential of the Brazilian Parana basin. Research report of Master Programme Energy and Environmental Sciences, Energy and Sustainability Research Institute Groningen, University of Groningen,

- Groningen, Netherlands. 74p. Disponível em: www.rug.nl/research/esrig. Acesso em 26/07/2020.
- DIESSEL C. 1965. Correlation of macro-and micropetrography of some New South Wales coals. In: Proceedings 8th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, 6, 669-677.
- DILMORE, R.; Lu, P.; Allen, D.; et al. 2007. Sequestration of CO₂ in mixtures of bauxite residue and saline waste water. *Energy and Fuels*, 22 (1), 343-353.
- DINIS, M.A.P.; Rodrigues, C.F.; de Souza, M.J.L. 2010. Gas storage versus Gas Circulation in North Atlantic and Godwana Coal “Types”. *International Journal of Energy for a Clean Environment*, 11, 1-4:35-40.
- DRUCKENMILLER, M.L.; MAROTO-VALER, M.M. 2005. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Processing Technology*, 86, 1599-1614.
- DUGUID, A. 2009. An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. *Energy Procedia*, 1, 3181–3188.
- ENGIE. 2018. Relatório anual de monitoramento ambiental Do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda. Engie Brasil Energia S.A. 155p.
- EPE (Empresa de Pesquisa Energética). 2016. Energia Termelétrica: Gás Natural, Biomassa, Carvão, Nuclear. Mauricio Tiomno Tolmasquim (coord). –EPE: Rio de Janeiro, 417. ISBN 978-85-60025-05-3.
- EUZÉBIO, R.S.; Reis, D.E.S.; Castro, M.A.R.; et al. 2016. Oil generation potential assessment and paleoenvironmental interpretation of Irati Formation (lower Permian) in northwestern of Paraná Basin (Brazil). *J. Sediment. Environ.*, 1 (2), 261-274.
- EVAIN, M.; Afilhado, A.; Rigoti, C. A. et al. 2015. Deep structure of the Santos basin-são Paulo plateau system, SE Brazil. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 120 (8), 5401-5431. <https://doi.org/10.1002/2014JB011561>.
- EVANS, H. B., 1965. GRAPE—A device for continuous determination of material density and porosity. Trans. 6th Annual SPWIA Logging Sym. Dallas, Texas. II, Bl.

- FERON, P. H. M., HENDRIKS, C.A. 2005. CO₂ Capture Process Principles and Costs, *Oil & Gas Science and Technology*, 60, 451-459.
- FERREIRA, F.J.F.; Candido, A.G.; Rostirolla, S.P. 2010. Correlação gamaespectrométrica de afloramentos e poços: estudo de caso na Formação Ponta Grossa (Bacia do Paraná, Brasil). *Rev. Bras. Geof.*, São Paulo, 28 (3), 371-396. <https://doi.org/10.1590/S0102-261X2010000300005>.
- FIGUEIRA, A.G.B.A. 2004. Caracterização de folhelhos como rochas selantes. Monografia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 56p.
- FRANÇA, A.B. 1984. Porosidade secundária nos arenitos das formações Rio Bonito e Itararé e sua possível implicação na exploração de petróleo na Bacia do Paraná. *Revista Brasileira de Geociências*, 14 (1), 35-46.
- GANDOSSI, L. 2013. An overview of hydraulic fracturing and other formation stimulation technologies for shale gas production. JRC Technical Reports. DOI: 10.2790/99937.
- GASDA, S.E.; Bachu S; Celia, M.A. 2004. The potential for CO₂ leakage from storage sites in geological media: analysis of well distribution in mature sedimentary basins. *Environmental Geology* 46(6-7): 707-720.
- GAUS I., Azaroual M., Czernichowski I. L., 2005. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology*, 217, 319-337.
- GAUS, I. 2010. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4, 73-89.
- GERVEN, V. T.; Moors, J.; Dutre, V.; Vandecasteele, C. 2004. Effect of CO₂ leaching from a cement-stabilized MSWI fly ash. *Cement and Concrete Research*, 34, 1103-1109.
- GHOMIAN, Y.; Urun, M.; Pope, G.A.; Sepehrnoori, K. 2008. Investigation of economic incentives for CO₂ sequestration 2008 SPE Annu. Technical Conf. and Exhibition.
- GILBOA, Y. 1977. The Groundwater RESources of Uruguay / Les Ressources En Eaux Souterraines En Uruguay. In Y. Gilboa, *Hydrological Sciences Bulletin* (155-126). doi:10.1080/0262666770949169.

- GLOBAL CCS INSTITUTE. 2011. The global status of CCS: 2011, Canberra, Australia.
- GLOBAL CCS INSTITUTE. 2011. Economic Assessment of Carbon Capture and Storage Technologies: 2011 Update.
- Global CCS Institute 2013, The Global Status of CCS: 2013, Melbourne, Australia.
- GODEC, M; Kuuskraa, V; Van Leeuwen, T.; Melzer, L.S.; Wildgust, N. 2011. CO₂ storage in depleted oil fields: The worldwide potential for carbon dioxide enhanced oil recovery. *Energy Procedia*, 4, 2162-2169.
- GODOI, M. Engie admite que pode fechar complexo Jorge Lacerda. *Canal Energia*, 2020. Disponível em: <https://www.canalenergia.com.br/noticias/53157752/engie-admite-que-pode-fechar-complexo-jorge-lacerda>. Acesso em: 26/12/2020.
- GOLDSTEIN, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., & Joy, D. C. (1992). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (2nd ed.). New York: Plenum Press.
- GOMES, A.J.P.; Cruz, P.R.; Borges, L.P. 2003. Recursos Minerais Energéticos: Carvão e Urânio. In: L. A. Bizzi, C. Schobbenhaus, R. M. Vidotti e J. H. Gonçalves. *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*, CPRM, Brasília, 577-601.
- GOMES, M.E.B. 1996. Mecanismos de resfriamento, estruturação e processos pós-magmáticos em basaltos da Bacia do Paraná – região de Frederico Westphalen (RS), Brasil. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 219p.
- GOODMAN, A.; Fukai, I.; Dilmore, R.; Frailey, S.; Bromhal, G.; Soeder, D.; Gorecki, C.; Peck, W.; Rodosta, T.; Guthrie, G. 2014. Methodology for assessing CO₂ storage potential of organic-rich shale formations. *Energy Procedia*, 63, 5178-5184.
- GRANT, T.; Chung, A.G.; Shih, Y.; Derek, S.M.L.; David, V.; Remson, M.D. 2018. Comparative analysis of transport and storage options from a CO₂ source perspective. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 72, Pages 175-191, ISSN 1750-5836, <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.03.012>.
- GU, Y.; Li, Y.; Li, X.; Luo, P.; Wang, H., Robinson, Z.P.; Wang, X.; Wu, J. 2017. The Feasibility and challenges of energy self-sufficient wastewater treatment plants. *Applied Energy*, 204, 1463-1475.

- GUIDICINI, G.; CAMPOS, J.O. 1968. Notas sobre a morfogênese dos derrames basálticos. *Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia*, 17, 15-28.
- GUNTER, W.D. Wiwchar, B.; Perkins, E.H. 1997. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineral. and Petrol.* 59, 121-140.
- GUNTER, W. D., Bachu, S. e Benson, S. 2004. The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary basins for secure geological storage for carbon dioxide. In: *Geological Storage of Carbon Dioxide: Technology*. S. Baines and R.H. Worden (eds.), Special Publication of Geological Society, London, UK. Special Publication, 233, 129-145.
- GUNNARSSON, I.; Aradóttir, E.S.; Oelkers, E.H. et al. 2018. The rapid and cost-effective capture and subsurface mineral storage of carbon and sulfur at the CarbFix2 site. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 79, 117-126. ISSN 1750-5836. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.08.014>.
- HACHIRO, J. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. 1996. Tese (Doutorado em Geologia Sedimentar) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. doi:10.11606/T.44.1997.tde-11032013-164814. Acesso em: 2020-08-17.
- HASUI, Y. 2010. A Grande Colisão Pré-Cambriana do Sudeste Brasileiro e a Estruturação Regional. *Geociencias*, 29 (2) (2010), pp. 141-169. Universidade Estadual Paulista (UNESP). <http://hdl.handle.net/11449/71882>.
- HITTCHON, B. 1996. Aquifer disposal of carbon dioxide: Hydrodynamics and mineral trapping - proof of concept. Geoscience, Publishing Ltd., Alberta, Canada.
- HOLANDA, W.; Bergamaschi, S.; Dos Santos, A.C.; Rodrigues, R.; Bertolino, L.C. (2018). Characterization Of The Assistência Member, Irati Formation, Paraná Basin, Brazil: Organic Matter And Mineralogy. *Journal of Sedimentary Environments*, 3 (1): 36-45. Doi: 10.12957/jse.2018.33304.
- HOLZ, M.; Vieira, P.E.; Kalkreuth, W. 2000. The early permian coal-bearing succession of the Paraná Basin in southernmost Brazil: depositional model and sequence stratigraphy. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(3):424-426.
- HOLZ, W. K. M. 2010. Extension of the Paraná Basin to offshore Brazil: Implications

for coalbed methane evaluation. *Marine and Petroleum Geology*, 1119-1132.
doi:10.1016/j.marpetgeo.2010.01.013.

HOU, S.; Wang, X.; Wang, X.; Yuan, Y.; Pan, S.; Wang, X. 2017. Pore structure characterization of low volatile bituminous coals with different particle size and tectonic deformation using low pressure gas adsorption. *Int. J. Coal Geol.*, 183, 1-13.

IEA - International Energy Agency. 2020. CCUS in Clean Energy Transitions, IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/ccus-in-clean-energy-transitions>.

IEA - International Energy Agency. 2013. Technology Roadmap - Carbon capture and storage: 2013 Edition. Paris: OECD/IEA.

IEA - International Energy Agency. 2013. Methods to Assess Geological CO₂ Storage Capacity: Status and Best Practice, IEA, Paris. Acesso em 31/03/2020.
<https://www.iea.org/reports/methods-to-assess-geological-co2-storage-capacity-status-and-best-practice>.

IEA - International Energy Agency. 2014. Key world energy statistics.

IEA - International Energy Agency. 2017. Global Energy & CO₂ Status Report.

IEA - International Energy Agency. 2019. World Energy Outlook 2019, IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>. Acesso em 29/01/2021.

IEA - International Energy Agency. 2018. Global Energy & CO₂ Status Report 2017, IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2017>. Acesso em 20/01/2021.

IEA - International Energy Agency. 2019. The Role of CO₂ Storage. IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/the-role-of-co2-storage>. Acesso em 15/12/2021.

IEA - International Energy Agency. 2019. Global Energy & CO₂ Status Report 2019, IEA, Paris,
<https://www.iea.org/reports/global-energy-co2-status-report-2019>. Acesso em 10/10/2020.

IEA - International Energy Agency. 2020. Global Energy Review 2020. IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>. Acesso em 10/12/2021.

- IPCC. 2005. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, New York, 2005.
- IPCC- Intergovernmental Panel on Climate Change. 2014. Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability.
- JEAN-BAPTISTE, P.; Ducroux, R. 2003. Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre. Comptes Rendus Geoscience, 335, 611-625.
- JELINEK, A.R.J. 2002. Evolução geológica do Distrito Fluorítico de Santa Catarina: estudo integrado de mineralogia, geoquímica e termotectônica por traços de fissão em apatita. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2v, 204 p.
- KALKREUTH, W., Holz, M., Levandowski, J., Kern, M., Casagrande, J., Weniger, P., & Krooss, B. 2013. The Coalbed Methane (cbm) Potential and CO₂ Storage Capacity of the Santa Terezinha Coalfield, Parana Basin, Brazil - 3d Modelling, and Coal and Carbonaceous Shale Characteristics and Related Desorption and Absorption Capacities in Samples(Cbm001-St-Rs). In W. Kalkreuth, M. Holz, J. Levandowski, M. Kern, J. Casagrande, P. Weniger, & B. Krooss, Energy Exploration & Exploitation (pp. 485-528).
- KALKREUTH W, Levandowski J, Weniger P, Krooss B, Prissang R, da Rosa AL.2020. Coal characterization and coalbed methane potential of the Chico-Lomã Coalfield, Paraná Basin, Brazil – Results from exploration borehole CBM001-CL-RS. Energy Exploration & Exploitation. doi:10.1177/0144598720931167.
- KALKREUTH, W.; Holz, M.; Kern, M.; Machado, G.; Mexias, A.; Silva, M.B.; Willett, J.; Finkelman, R.; Burger, H. 2006. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. International Journal of Coal Geology, 68 (1–2), 79-116. ISSN 0166-5162, <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.10.006>.
- KALKREUTH, W., Holz, M., Casagrande, J. et al. 2008. O potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha—modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS. Revista Brasileira de Geociências, 38(2):3-17.

- KALKREUTH, W.; Holz, M.; Mexias, A. et al. 2010. Depositional setting, petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 2. South Santa Catarina Coalfield, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 84(3-4), 213-236.
- KETZER, J.M.; Villwock, J.A.; Caporale, G.; Rocha, L.H.S; Rockett, G.; Braum, H.; Giraffa, L. 2007. Opportunities for CO₂ capture and geological storage in Brazil: The Carbmap Project. In: Sixth Annual Conference On Carbon Capture & Sequestration, 7-10 mai., Pittsburgh, Pensilvânia. Resource Boo. Pittsburgh: DOE/NETL, 2007.
- KETZER, L.M.; Holz, M.; Morad, S.; Al-Aasm, I.S. 2003. Sequence stratigraphic distribution of diagenetic alterations in coal-bearing, paralic sandstones: evidence from the Rio Bonito Formation (Early Permian), southern Brazil. *Sedimentology*, 50, 855-877.
- KETZER, J.M.M. 2014. Brazilian atlas of CO₂ capture and geological storage. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2014. 66 p.
- KETZER, J.M.; Iglesias, R.; Einloft, S.; Dullius, J.; Ligabue, R.; de Lima, V. 2009. Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil, *Applied Geochemistry*, Volume 24, Issue 5, Pages 760-767, ISSN 0883-2927, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.01.001>.
- KHESHGI, H.; Coninck, J.; Kessels, J. 2012. Carbon dioxide capture and storage: Seven years after the IPCC special report Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Chang., 17,. 563-567.
- KHOSROKHAVAR, R.; Griffiths, S.; Wolf, K.H. 2014. Shale gas formations and their potential for carbon storage: opportunities and outlook. *Environmental Processes*, 1, 595-611.
- KOEHLER, N.FM. 2015. Simulação da captura de CO₂ por meio de pós-combustão de carvão mineral. Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Araranguá. Trabalho de conclusão de curso de Graduação em Engenharia de Energia. 37p.
- KOORNNEEF, J.; Spruijtb, M.; Molagb, M.; Ramireza, A.; Faaij, A.; Tukenburga, T. 2009. Uncertainties in risk assessment of CO₂ pipelines. *Energy Procedia* 1,1587–1594.

- KOORNNEEF, J.; Ramírez, A.; Turkenburg, W.;Faaij, A. 2011. The environmental impact and risk assessment of CO₂ capture, transport and storage-an evaluation of the knowledge base using the DPSIR framework, *Energy Procedia*, 4, 2293-2300.
- LEUNG, D.Y.C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M. M. 2014. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable And Sustainable Energy Reviews*. Hong Kong, 426-443.
- LI, Z.; Lu, T.; Tao, L.; Li, B.; Zhang, J.; Li, J. 2011. CO₂ and viscosity breaker assisted steam huff and puff technology for horizontal wells in a super-heavy oil reservoir, *Petroleum Exploration and Development*, 38 (5), 600-605.
- LICKS, L. A.; Pires, M. 2010. Metodologia para o cálculo de emissões de carbono e da eficiência na geração de energia pela combustão do carvão fóssil no Brasil. *Rev. Esc. Minas, Ouro Preto* , 63 (2), 331-337.
- LIMA, V. 2010. Armazenamento geológico de CO₂ em aquíferos salinos: reatividade química em selos e rochas reservatório da bacia do Paraná. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- LIMA, S.V. 2011. Co₂ Geological Storage in Saline Aquifers: Paraná Basin Caprock and Reservoir Chemical Reactivity. *Energy Procedia*, 5377-5384. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.52.
- LISBOA, N. A. 1996. Fácies, estratificações hidrogeoquímicas e seus controladores geológicos, em unidades hidrogeológicas do sistema aquífero Serra Geral, na bacia do Paraná, Rio Grande do Sul. 1996. 135p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- LIU, Q.; MAROTO-VALER, M.M. 2010. Investigation of the pH effect of a typical host rock and tampão solution on CO₂ sequestration in synthetic brines. *Fuel Processing Technology*, 91, 1321-1329.
- LOURENZI, P.S.; KALKREUTH, W. 2014. O potencial de geração CBM (Coalbed Methane) na jazida Sul Catarinense: 1. Características petrográficas e químicas das camadas de carvão da Formação Rio Bonito, Permiano da Bacia do Paraná.

Brazilian Journal of Geology, 44(3): 471-491. DOI: 10.5327/Z2317-4889201400030009.

- LOUTIFI, I.S.; Pereira, E.; Rodrigues, R.; Cardozo, C.L. 2010. Controle tectonoestratigráfico dos processos de geração, migração e trapeamento do Sistema Petrolífero Irati-Rio Bonito, na região carbonífera de Santa Catarina. Bol. Geociencias Petrobras, 18, 271-290.
- MACHADO, J.L.F. 2013. Mapa hidrogeológico do estado de Santa Catarina / José Luiz Flores Machado. – Porto Alegre : CPRM. 1 CD-ROM. – (Cartas Hidrogeológicas Estaduais) ISBN 978-85-7499-208-2.
- MACHADO, J. L. F.; FREITAS, M. A. de. 2005. Projeto mapa hidrogeológico do Rio Grande do Sul: relatório final. Porto Alegre: CPRM. 65p. il. 1 mapa.
- MACHADO, J.L.F. 2016. Comparação entre o Sistema Aquífero Guarani (Sag) em Santa Catarina e no Rio Grande do Sul. XIX Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Campinas-SP.
- MATEUS, A. et al. 2014. Permian-Triassic maturation and multistage migration of hydrocarbons in the Assistência Formation (Irati Subgroup), Paraná Basin, Brazil: Implications for the exploration model. Brazilian Journal of Geology, 44(3), 355–360.
- MATTER, J.M.; Stute, M.; Snæbjörnsdottir, S.O. et al. 2016. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. Science, 352, 1312-1314. DOI: 10.1126/science.aad8132.
- MATTER, J.M.; Kelemen, P.B. 2009. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. Nature Geoscience, 2009, 837–84.
- MEISTER, E. 1973, Gradientes Geotérmicos nos Bacias Sedimentares Brasileiras, Boletim Técnico da Petrobrás, 16, 221–232.
- MELFI, A.J., Piccirillo, E.M. Nardy, A.J.R. 1988. Geological and magmatic aspects of the Paraná Basin: an introduction. In: Piccirillo, E.M. & Melfi, A.J. (Eds.). The Mesozoic flood volcanism of the Paraná Basin: petrogenetic and geophysical aspects. São Paulo, USP, 1-13.

- METZ, B. et al. 2005. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Nova Iorque: Ed: Cambridge University Press, 750p.
- MILANI, E.J. et al. 1994. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobrás, 8 (1), 69-82.
- MILANI, E.J.; Assine, M.L.; Soares, P.C.; Daemon, R.F. 1995. A sequência ordovício-siluriana da Bacia do Paraná. Bol. Geociencias Petrobras, 9 (2/4), 301-320.
- MILANI, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Porto Alegre. 3c. Tese (Doutorado em Geociências). Pós Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- MILANI, E.J.; Ramos, V.A. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio Sul-Occidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geologia, 28 (4), 473-484.
- MILANI, E.J.; Faccini, E.F.; Scherer, C.M.; Araújo, L.M.; Cupertino, J.A. 1998. Sequences and stratigraphic hierarchy of the Paraná basin (Ordovician to Cretaceous) - southern Brazil. Boletim IG USP, Série Científica, 29.
- MILANI, E.J.; Zalán, P.V. 1999. An outline of the geology and petroleum systems of the Paleozoic interior basins of South America. Episodes, 22, 199-205.
- MILANI, E.J.; Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary basins of South America. U.G. Cordani, E.J. Milani, A. Thomaz Filho, D.A. Campos (Eds.), Tectonic Evolution of South America, 31st International Geological Congress, Brazil, 389-449.
- MILANI, E.J. 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tectônica da Bacia do Paraná V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito Neves (Eds.), Geologia do Continente Sul-americano, Beca, Brazil (2004), pp. 265-280.
- MILANI, E.J., de Melo, J.H.G.; de Souza, P.A. et al. 2007. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobrás, 15(2), 265-287.
- MME – Ministério de Minas e Energia – BRASIL. 2018. Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro – Fevereiro/2018. Brasília. 32 p.
- MME. Brasil. Ministério de Minas e Energia. 2007. Plano Nacional de Energia 2030 / Ministério de Minas e Energia ; colaboração Empresa de Pesquisa Energética . _

Brasília : MME : EPE, 2007. 12 v.

- MORGENTAL, A. & Kirchner C.A. 1983. Síntese do mapa previsual do Distrito Fluorítico de Santa Catarina. In: SBG, Simp. Bras. de Geol., 1, Porto Alegre, Atas, p. 294- 306.
- MOREIRA, V. R. 2016. BECCS potential in Brazil: Achieving negative emissions in ethanol and electricity production based on sugar cane bagasse and other residues. *Applied Energy*, 55-63.
- NERY, G. 2004. Apostilas da disciplina GEO215- Perfilagem Geofísica de Poços, Hydrolog, Universidade Federal da Bahia.
- NETL (National Energy Technology Laboratory). 2008. CO2 Sequestration in Basalt Formations. Albany, Project Facts.
- NETL (National Energy Technology Laboratory). 2008. Storage of CO2 in Geologic Formations in the Ohio River Valley Region. Albany, Project Facts, 2008.
- NETL (National Energy Technology Laboratory). 2010. Geologic Storage Formation Classification, s/l, 2010.
- NETL-National Energy Technology Laboratory. 2006. Carbon Sequestration Technology Roadmap and Program Plan, 2006, 40p.
- NETL - National Energy Technology Laboratory. 2014. Quality Guidelines for Energy System Studies: Carbon Dioxide Transport and Storage Costs in NETL Studies. U.S. Department of Energy, Pittsburgh, PA.
- NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration. 2020. Acesso em 04/05/2020. <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- NORDBOTTEN, J.M.; CELIA, M. 2011. Geological storage of CO2: modeling approaches for large-scale simulation. Nova Jérsei: Ed. John Wiley & Sons, 256p.
- OELKERS, E. H., Gislason, S. R. & Matter, J. 2008. Mineral carbonation of CO2. *Elements* 4, 333–337.
- OLABODEA, A.; RADONJIC, M. 2013. Experimental Investigations of Caprock Integrity in CO2 Sequestration. *Energy Procedia*, 37, 5014-5025.

- PELISSARI, M.R.; San-Martin Cañas, S.J.; Ciotta, M.R.; Tassinari, C.C.G. 2020a. BECCUS: a digital approach for a bioethanol plant in Brazil. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2020. ISSN 2525-7579. DOI: 10.48072/2525-7579.rog.2020.419.
- PELISSARI, M.R.; TASSINARI, C.C.G. 2020b. Possibilidades para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brasil. Rio Oil & Gas Expo and Conference 2020. ISSN 2525-7579. DOI: 10.48072/2525-7579.rog.2020.554.
- PEREIRA, E.; Carneiro, C.D.R.; Bergamaschi, S.; Almeida, F.D. 2012. Evolução das Sinéclises Paleozoicas: Províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná. Y. Hasui, C.D.R. Carneiro, F.F.M. Almeida, A. Bartorelli (Eds.), *Geologia do Brasil*. Beca, Brazil (2012), 374-394
- PONGTORN, C.; Mohammad, S.A.; Gasem, K.A. 2016. Measurements and Modeling of Gas Adsorption on Shales. *Energy Fuels*, 30, 2309–19.
- QUARTON, C.J.; SAMSATLI, S. 2020. The value of hydrogen and carbon capture, storage and utilisation in decarbonising energy: Insights from integrated value chain optimization. *Applied Energy*, 251.
- QUEIROZ, J. 2002. Optimizing Drill-in Fluid Composition on Filter Cake Lift-off Pressure for Openhole Completion Offshore Applications. International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Louisiana. doi:10.2118/73713-ms.
- QUISPE, D. et al. 2012. Changes in mobility of hazardous elements during coal combustion in Santa Catarina power plant (Brazil). *Fuel*. Huelva, 1, 495-503.
- RAITH, M.M.; RAASE, P.; Reinhardt, J. 2014. Guia para Microscopia de Minerais em Lâminas Delgadas. 134p. ISBN 978-3-00-046279-5.
- RAMIREZ, A.; Hagedoorn, S.; Kramers, L.; Wildenborg, T.; Hendriks, C. 2009. Screening CO₂ storage options in the Netherlands. GHGT-9 Conference. *Energy Procedia*, 1, 2801–2808.
- RAO, A. B., RUBIN, E. S. 2002. A technical, economic, and environmental assessment of aminebased CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environmental Science and Technology*, 36 (20), 4467-4475.

- REDE SISMOGRÁFICA BRASILEIRA. 2014. Boletim Sísmico Brasileiro. Disponível em: <www.rsbr.gov.br>. Acesso em 17/01/2020.
- REEVES, S.R.; SCHOELING, L. 2001. Geological sequestration of CO₂ in coal seams: reservoir mechanisms, field performance, and economics. D.J. Williams, R.A. Durie, P. McMullan, C.A.J. Paulson, A.Y. Smith (Eds.), *Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, CSIRO Publishing, Collingwood, VIC, Australia (2001), pp. 593-598.
- REGINATO, P. A. R.; Ahlert S.; Schneider, V. E. 2013. Caracterização hidroquímica do sistema aquífero Serra Geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. *Águas Subterrâneas*, v. 27, n. 1, p. 65-78.
- REIS, G.S.; Mizusaki, A.M.; Roisenberg, A.; Rubert, R.R. 2014. Formação Serra Geral (Cretáceo da Bacia do Paraná): um análogo para os reservatórios ígneo-básicos da margem continental brasileira. *Pesquisas em Geociências*, 41 (2), 155-168.
- RICCOMINI, C. 2008. Rapid changes of stress-field in the passive continental margin of southeastern Brazil. Abstracts, 33rd International Geological Congress, Oslo, Norway, vol. 1345083.
- RIDER, M. 2002. *The geological interpretation of well logs*. Whittles Publishing, Malta, 280 p.
- ROCKETT, G.C.; Machado, C.X.; Ketzer, J.M.M.; Centeno, C.I. 2010. The CARBMAP Project: Matching CO₂ Sources and Geological Sinks in Brazil using Geographic Information System. *Energy Procedia*, 4, 2764-2771.
- RODOSTA, T; Hull, J; Zoback; M. 2013 *Interdisciplinary Investigation of CO₂ Sequestration in Depleted Shale Gas Formations*. U.S. Department of Energy, 4p.
- RODRIGUES, C.F.; SOUSA, M.J.L. (2002). The measurement of coal porosity with different gases. *International Journal of Coal Geology*, 47 (3/4), 245-251.
- RODRIGUES, C.F.; Dinis, M.A.P.; de Souza, M.J. 2015. Review of European Energy Policies Regarding the Recent “Carbon Capture, Utilization and Storage” Techniques Scenario and the Role of Coal Seams. *Environmental Earth Sciences*., 74 (3), 2253-2261.

- ROSS, P.S.; Bourke, A.; Fresia, B. 2013. A multi-sensor logger for rock cores: Methodology and preliminary results from the Matagami mining camp, Canada. *Ore Geology Reviews*, 53, 93-111.
- ROSSETTI, E. F. L. 2017. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group,Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 17. doi:10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008.
- RUBIN, E.S.; Davidson, J.E.; Herzog, H.J. 2015. The cost of CO₂ capture and storage. *Int. J. Greenh. Gas Control*, 40, 378-400.
- SANTA CATARINA. 2019. LEI N° 17.766. Florianópolis, SC. Disponível em: http://leis.ale.sc.gov.br/html/2019/17766_2019_lei.html. Acesso em 13/10/2020.
- SANTAROSA, D. C.-B. 2013. CO₂ sequestration potential of Charqueadas coal field in Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 25-34.
- SANTOS, E.L.; Silva, L.C.; Orlandi Filho, V.; Coutinho, M.G.N.; et al. 1984. Os Escudos Sul Rio-Grandense e Catarinense e a Bacia do Paraná. In: *Geologia do Brasil*. DNPM. Brasília, 331-355.
- SANTOS NETO, E.V. 1993. Caracterização geoquímica e paleoambiente deposicional da sequência carbonato-pelítica superior do Membro Assistência, Formação Irati no Estado de São Paulo, Bacia do Paraná. Dissertação (Mestrado em Geologia), Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 203.
- SANTOS, R.V.; Dantas, E.L.; Oliveira, C.G.; Alvarenga, C.J.S.; Dos Anjos, C.W.D.; Guimarães, E.M.; Oliveira, F.B. 2009. Geochemical and thermal effects of a basic sill on black shales and limestones of the Permian Irati Formation. *J. S. Am. Earth Sci.*, 28, 14-24
- SCHNEIDER, R.L.; Muhlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R.A.; Daemon, R.F.; Nogueira, A.A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: *Congresso Brasileiro de Geologia*, 28. Porto Alegre, 1974. *Anais. Porto Alegre, SBG*, 1, 41-65.
- SCHÖN, J. 2011. *Physical properties of rocks. A workbook*. Elsevier, Amsterdam, 461p.
- SCHLUMBERGER. 1998. *Cased Hole Log Interpretation Principles/Applications*, Houston, Schlumberger Wireline and Testing, 198p.

- SCHULTHEISS, P.J.; MCPHAIL, S.D. 1989. An automated p-wave logger for recording fine scale compressional wave velocity structures in sediments. In: W. Ruddiman, M. Samthein et al. (Editors), Proc. ODP Sci. Results, 108: 4077413.
- SCHULTHEISS, P. J.; WEAVER, P. P. E. 1992. Multi-Sensor Core Logging for Science and Industry. Oceans '92. Newport, RI.
- SCHÜTZ, M.K. 2010. Estudo da Interação CO₂-rocha-fluido no processo de carbonatação de aquíferos salinos. Porto Alegre. 2010. 119p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- SEEG - Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa. 2018. Scientific data. Retrieved from SEEG initiative estimates of Brazilian greenhouse gas emissions from 1970 to 2015: <https://www.nature.com/articles/sdata201845#f3>.
- SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa (Observatório do Clima). 2018. Emissões de GEE no Brasil e suas implicações para políticas públicas e a contribuição brasileira para o Acordo de Paris 1970-2016, p. 51.
- SEEG – Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa. 2019. Relatório Síntese, 2019. 33p. Acesso em 24/03/2020. <https://seeg-br.s3.amazonaws.com/2019-v7.0/documentos-analiticos/SEEG-Relatorio-Analitico-2019.pdf>
- SHI, J.Q.; DURUCAN, S. 2005. A numerical simulation study of the Allison Unit CO₂-ECBM pilot: the effect of matrix shrinkage and swelling on ECBM production and CO₂ injectivity. E.S. Rubin, D.W. Keith, C.F. Gilboy (Eds.), Proceedings of the Seventh International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, vol. 1: Peer-Reviewed Papers and Overviews, Elsevier (2005), pp. 431-439.
- SIFUENTES, W.F.; GIDDINS, M.A.; BLUNT, M.J. 2009. Modeling CO₂ Storage in Aquifers: Assessing the Key Contributors to Uncertainty. Society of Petroleum Engineers, Offshore Europe, Aberdeen, UK.
- SIGFUSSON, B; GISLASON, S.R.; MATTER, J.M.; STUTE, M.; GUNNLAUGSON, E., et al. 2015. Solving the carbon-dioxide buoyancy challenge: the design and field testing of a dissolved CO₂ injection system. Int. J. Greenhouse Gas Control, 37, 213-219.

- SILVA, L.F.O.; Oliveira, M.L.S.; da Boit, K.M.; Finkelman, R.B. 2009. Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to Human Health and Environmental Concerns. *Environ Geochem Health*, 31, 475-485.
- SIMÃO, G.; KALKREUTH, W. Petrographic and Chemical Characterization of the Bonito Seam and its Beneficiation Products, South Santa Catarina Coalfield — Brazil. *Energy Exploration & Exploitation*. 2015, 33(1), 75-90. doi:10.1260/0144-5987.33.1.75.
- SOARES, J.L.; Oberziner, A.L.B.; Alírio, H.J.J.; et al. 2007. *Energy & Fuels*, 21 (1), 209-215. DOI: 10.1021/ef060149h
- SOARES, A.P.; Soares, P.C.; Bettú, D.F.; Holz, M. 2007. Compartimentação Estrutural da Bacia do Paraná: a Questão dos Lineamentos e sua Influência na Distribuição do Sistema Aquífero Guarani. São Paulo, UNESP, *Geociências*, 26 (4), 297-311.
- de SOUZA, J.D. 2018. Efeitos da composição mineralógica no potencial de adsorção de gases (CO₂/CH₄) de folhelhos da Formação Irati: implicações para caracterização de reservatórios geológicos para armazenamento de CO₂. Monografia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- STENHOUSE, M.J.; Gale, B; Zhou, W. 2009. Current status of risk assessment and regulatory frameworks for geological CO₂ storage. GHGT-9 Conference. *Energy Procedia*, 1, 2455–2462.
- STOPES, M.C. 1919. On the four visible ingredients in banded bituminous coals. *Proceeding of the Royal Society*. 90(633):470-487.
- STRUGALE, M.; Rostirolla, S.P.; Mancini, F.; Portela Filho, C.V.; Ferreira, F.J.F.; de Freitas, R.C. 2007. Structural framework and mesozoic-Cenozoic evolution of Ponta Grossa Arch, Paraná Basin, southern Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.*, 24 (2–4) (2007), pp. 203-227. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2007.05.003>.
- SZYNKOWSKA, M.I. 2005. MICROSCOPY TECHNIQUES | Scanning Electron Microscopy, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier, 134-143, ISBN 9780123693976, <https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00385-X>.

- TAKAYA, K. N.Y. 2013. Geological, geochemical and social-scientific assessment of basaltic aquifers as potential storage sites for CO₂. *Geochemical journal*, 385-396. doi:10.2343/geochemj.2.0255
- TAO, Z.; CLARENS, A. 2013. Estimating the Carbon Sequestration Capacity of Shale Formations Using Methane Production Rates. *Environmental Science & Technology* 2013 47 (19), 11318-11325, DOI: 10.1021/es401221j.
- TEIXEIRA, A.B.R. 1999. Estratigrafia de sequências: uso da Icnologia, dos Argilominerais e da Geoquímica em rochas da Idade Permiana na Bacia do Paraná, Região de Lauro Muller (SC), Brasil. Dissertação de Mestrado, curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 160p.
- TEIXEIRA, C.A.S. ; Bello, R.M.S.; Almeida, N.S. et al. 2020. Hydrocarbon generation in the Permian Irati organic-rich shales under the influence of the early cretaceous Paraná Large Igneous Province. *Marine and Petroleum Geology*, Volume 117, 104410, <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104410>.
- THOMAS, H., Y. Bozec, K. Elkalay, and H. J. W. de Baar. 2004. Enhanced open ocean storage of CO₂ from shelf sea pumping, *Science*, 304, 1005 –1008.
- TIMPERLEY, J. 2018. carbonbrief.org. Retrieved from The Carbon Brief Profile: Brazil: 4:44.
- VANGKILDE-PEDERSEN, T.; Anthonsen, K.L.; Smith, N.; et al. 2009. Assessing European capacity for geological storage of carbon dioxide—the EU GeoCapacity project. *Energy Procedia*, 1 (1), 2663-2670. ISSN 1876-6102, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.034>.
- VATANDOOST, A.; FULLAGAR, P. 2008. Automated multi-sensor petrophysical core logging. *Exploration Geophysics*, 39, 181–188.
- VILELA, P.; CARDOSO, R. A. 2018. Estudo Regional da Porção Gaúcha de Bacia do Parana Parte 1 - Análise do Zoneamento Nacional de Recursos de Óleo e Gás 2017. Technical, Rio de Janeiro. doi:10.13140/RG.2.2.15878.27206.
- VON STRANDMANN, P.A.E.P.; Burton, K.W.; Snæbjörnsdóttir, S.O. et al. 2019. Rapid CO₂ mineralisation into calcite at the CarbFix storage site quantified using calcium isotopes. *Nat Commun*, ;10(1):1983. doi:10.1038/s41467-019-10003-8

- WCI – World Coal Institute. 2007. Coal Meeting the Climate Challenge: Technology to Reduce Greenhouse Gas Emissions.
- WELTON, J.E. 1984. SEPM Petrology Atlas. Methods in exploration series. Oklahoma, AAPG, Tulsa, 231p.
- WENIGER, P; et al. 2010. High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin. Brazil International Journal of Coal Geology, 84, 2010, 190–205.
- WHITE, I.C. 2006. Geology of South Brazil Science. v.24 (612), 377-379, Nova Iorque.
- WHITE, C.M.; Smith, D.H.; Jones, K.L.; Goodman, A.L.; Jikich, S.A.; LaCount, R.B.; DuBose, S.B.; Ozdemir, E.; Morsi, B.I.; Schroeder, K.T. 2005. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery—a review. Energy Fuels, 19 (3), 659-724.
- WILDNER, W. 2014. Mapa Geológico Do Estado De Santa Catarina. 1:500.000. Serviço Geológico do Brasil – CPRM.
- WYLLIE, M. R. J.; Gregory, A. R.; Gardner, L.W. 1956. Elastic wave velocities in heterogeneous and porous media: Geophysics, 21, 41-70.
- YANG, S.;Horsfield, B. 2016. Some Predicted Effects of Minerals on the Generation of Petroleum in Nature. Energy & Fuels, 30 (8), 6677-6687.
- ZALÁN, P.V.; Wolff, S.; Conceição, J.C.; Astolfi, M.A.M.; Vieira, I.S.; Appi, C.T.; Zanotto, O.A. 1987. Tectônica e sedimentação da Bacia do Paraná. Atas do III Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, Curitiba, Brazil, 1, 441-477.
- ZALÁN, P.V.; OLIVEIRA, J.A. 2005. Origem e evolução estrutural do Sistema de Riftes Cenozóicos do Sudeste do Brasil. Bol. Geociencias Petrobras, 13 (2), 269-300
- ZHAOFENG, X.; Hetland, J.; Kvamsdal, H.M.; Zheng, L.; Lianbo, L. 2011. Economic evaluation of an IGCC cogeneration power plant with CCS for application in China. Energy Procedia, 4, 1933–1940.
- ZOBACH, M. 2007. Reservoir Geomechanics. Cambridge University Press, Cambridge.

03

Element	App	Intensity	Weight %	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula	Number
	Conc.	Corrn.		Sigma				of ions
Mg K	0.74	0.7791	1.17	0.09	1.01	1.93	MgO	0.13
Al K	11.30	0.8711	15.97	0.17	12.52	30.18	Al ₂ O ₃	1.60
Si K	15.99	0.7694	25.58	0.22	19.27	54.72	SiO ₂	2.46
K K	3.68	0.9808	4.62	0.12	2.50	5.56	K ₂ O	0.32
Ca K	0.48	0.9319	0.64	0.08	0.34	0.89	CaO	0.04
Fe K	3.18	0.8307	4.71	0.17	1.78	6.73	Fe ₂ O ₃	0.23
O			47.33	0.26	62.58			8.00
Totals			100.00				Cation sum	4.78

04

Element	App	Intensity	Weight %	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula	Number
	Conc.	Corrn.		Sigma				of ions
Na K	0.16	0.8726	0.19	0.06	0.16	0.25	Na ₂ O	0.02
Al K	0.58	0.9239	0.64	0.06	0.48	1.21	Al ₂ O ₃	0.06
Si K	43.52	0.9707	46.06	0.18	32.86	98.54	SiO ₂	3.95
O			53.11	0.18	66.51			8.00
Totals			100.00				Cation sum	4.03

Amostra MP-15. Arenito da Camada Bonito (Formação Rio Bonito).

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Al K	0.71	0.9142	0.76	0.09	0.70	1.43	Al2O3	0.08
Si K	27.98	0.9853	27.80	0.27	24.64	59.47	SiO2	2.97
Ca K	0.79	0.9141	0.84	0.09	0.52	1.18	CaO	0.06
Ti K	0.16	0.8126	0.19	0.09	0.10	0.32	TiO2	0.01
Fe K	0.67	0.8645	0.76	0.14	0.34	1.09	Fe2O3	0.04
Zr L	18.11	0.6559	27.03	0.47	7.38	36.51	ZrO2	0.89
O			42.62	0.39	66.32			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	4.06

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Al K	0.32	0.8447	9.45	1.03	7.43	17.86	Al2O3	0.89
Si K	0.55	0.8219	16.39	1.29	12.37	35.07	SiO2	1.48
S K	0.44	0.8173	13.18	1.33	8.71	32.90	SO3	1.04
K K	0.17	0.9659	4.33	1.09	2.35	5.21	K2O	0.28
Fe K	0.21	0.8294	6.27	1.68	2.38	8.96	Fe2O3	0.28
O			50.39	2.06	66.76			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	3.98

Amostra MP-02. Carvão da Camada Barro Branco (Formação Rio Bonito).

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Si K	53.01	0.9805	46.74	0.17	33.33	100.00	SiO2	4.00
O			53.26	0.17	66.67			8.00
Totals			100.00				Cation sum	4.00

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Si K	0.06	0.7483	0.10	0.03	0.09	0.21	SiO2	0.01
S K	11.43	0.9102	15.82	0.19	12.75	39.51	SO3	1.51
Fe K	29.54	0.8829	42.17	0.32	19.50	60.28	Fe2O3	2.31
O			41.91	0.30	67.66			8.00
Totals			100.00				Cation sum	3.82

Amostra MP-17. Carvão da Camada Bonito (Formação Rio Bonito).

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Mg K	0.86	0.7972	1.53	0.11	1.31	2.54	MgO	0.17
Al K	8.36	0.8811	13.40	0.18	10.36	25.32	Al2O3	1.31
Si K	15.30	0.7989	27.02	0.24	20.06	57.79	SiO2	2.53
S K	1.00	0.7380	1.90	0.11	1.24	4.75	SO3	0.16
K K	3.47	0.9707	5.05	0.13	2.69	6.08	K2O	0.34
Fe K	1.44	0.8264	2.46	0.16	0.92	3.51	Fe2O3	0.12
O			48.64	0.28	63.42			8.00
Totals			100.00					
							Cation sum	4.62

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	0.20	0.7131	0.31	0.13	0.32	0.42	Na2O	0.04
Mg K	0.47	0.6565	0.80	0.11	0.77	1.32	MgO	0.09
Al K	6.92	0.7493	10.32	0.17	8.94	19.51	Al2O3	1.10
Si K	10.98	0.7511	16.34	0.21	13.59	34.96	SiO2	1.68
S K	5.33	0.7902	7.53	0.16	5.49	18.81	SO3	0.68
K K	1.55	1.0015	1.73	0.09	1.03	2.08	K2O	0.13
Ca K	0.37	0.9733	0.43	0.07	0.25	0.60	CaO	0.03
Fe K	5.02	0.8421	6.66	0.20	2.79	9.53	Fe2O3	0.34
Ba L	8.26	0.8065	11.44	0.29	1.95	12.78	BaO	0.24
O			44.43	0.33	64.88			8.00
Totals			100.00				Cation sum	4.33