

Universidade de São Paulo  
Instituto de Geociências

**EFEITOS DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA NO POTENCIAL DE  
ADSORÇÃO DE GASES (CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>) DE FOLHELHOS DA FORMAÇÃO IRATI:  
IMPLICAÇÕES PARA CARACTERIZAÇÃO DE RESERVATÓRIOS  
GEOLÓGICOS PARA ARMAZENAMENTO DE CO<sub>2</sub>.**

Monografia de Trabalho de Formatura  
(TF-18/19)

Aluna: Jessica Dias de Souza

Orientador: Colombo Celso Gaeta Tassinari

Outubro, 2018  
São Paulo

## AGRADECIMENTOS

À Deus, porque sem ele não somos nada.

Aos meu pais, Nilo e Marlene, por tudo.

Em especial à minha mãe, por ser o meu maior exemplo de força, coragem e independência. Aos meus irmãos, Jane, Jé, Naélia e Juninho, obrigada por me mostrarem que uma casa cheia é sempre melhor, e que família é estar junto mesmo não estando perto. Ao meu amor, Raul, meu maior parceiro, obrigada por dividir comigo o pranto, o riso, o sonho e o mundo. Eu amo vocês!

À toda a minha família em São Paulo, o suporte e o carinho de vocês foi muito importante ao longo desses 5 anos. Em especial à Tia Gaída (*in memoriam*), você foi luz como pouquíssimas pessoas nasceram pra ser, obrigada por me adotar e cuidar de mim ao longo desses quatro anos e meio, você era a minha mãe em São Paulo. A gente começou essa jornada juntas, e foi muito difícil terminá-la sem você.

Ao meu orientador Colombo Celso Gaeta Tassinari, por todas as oportunidades desde o início da graduação, e principalmente pelo conhecimento, incentivo e confiança. Obrigada Professor!

Ao professor Boggiani pela amizade, e em especial pela ajuda com o intercâmbio.

Ao professor Giannini pela ajuda fundamental no desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus amigos da Turma 57, vocês sempre foram e sempre serão a melhor parte de tudo isso. Aos amigos das Turmas 55 e 56, e à todos os outros que São Paulo me deu.

Gostaria de agradecer também ao Instituto de Energia e Ambiente da USP pelas oportunidades e experiências, obrigada por estarem sempre de portas abertas.

À Universidade de São Paulo e Instituto de Geociências pela formação recebida.

À todos os funcionários do Instituto de Geociências da USP, e à todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a minha formação, meu sincero obrigada!

Tudo tem o seu tempo determinado,  
e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.

(Eclesiastes, 3:1)

## RESUMO

O estudo da caracterização de rochas para armazenamento de CO<sub>2</sub>, tem se tornado cada vez mais relevante, uma vez que com a necessidade de diminuir a emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera, existe uma tendência da indústria de cada vez mais utilizar ou armazenar o CO<sub>2</sub> emitido. A estocagem geológica de carbono tem sido considerada a opção mais viável para armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, em especial nos reservatórios de hidrocarbonetos exauridos em conjunto com atividades de recuperação avançada de óleo e gás.

Um dos principais requisitos para o desenvolvimento em escala comercial de um projeto de CCUS (*Carbon Capture Use and Storage*) é a necessidade da localização dos sítios de armazenamento perto das fontes de emissão, tornando mais viável e adequada a estocagem de uma proporção significativa dessas emissões. No caso da Bacia do Paraná (Formação Irati), seu potencial geológico e sua localização estratégica no sul - sudeste do país, torna-a um excelente alvo para o armazenamento de carbono, além disso existe ainda a possibilidade de associar a atividade com a produção de óleo e gás não convencional.

Esse projeto de pesquisa faz parte de um estudo maior sobre captura e estocagem de carbono que está sendo desenvolvido por diversos institutos da USP, e tem como objetivo principal a caracterização de folhelhos da Formação Irati, quanto a sua mineralogia e teor de matéria orgânica, relacionando esses parâmetros com a capacidade de sorção de gás (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) dessas rochas.

Para isso, foi realizado o levantamento bibliográfico de estudos de CCUS assim como da Formação Irati, e um trabalho de campo na região de Saltinho (SP), com a coleta de 10 amostras de folhelho do Membro Assistência da Formação Irati. A caracterização mineralógica das amostras foi realizada através da descrição de lâminas delgadas, difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura, sendo também determinado o teor de carbono orgânico total (COT). Por fim, foi realizada a comparação entre a mineralogia, teor de matéria orgânica e a relação qualitativa desses parâmetros com a capacidade de sorção de gás dessas rochas, baseando-se na literatura disponível.

Além de contribuir com a avaliação e estimativa da potencialidade de utilização dos folhelhos Irati para estocagem geológica de CO<sub>2</sub>, os dados gerados nesse projeto serão utilizados no projeto maior no qual está inserido, em conjunto com diversas informações e estudos adicionais, para determinar zonas com maiores potenciais para o desenvolvimento de atividades de CCUS, de exploração de gás não convencional, ou se possível a operação conjunta das duas atividades.

## ABSTRACT

The study of characterization of rocks for CO<sub>2</sub> storage has become progressively relevant since, with the need to reduce the emission of greenhouse gases to the atmosphere, there is a tendency of the industry to increasingly use or store the CO<sub>2</sub> emitted. Geological carbon storage has been considered the most feasible option to store large amounts of CO<sub>2</sub>, especially in depleted hydrocarbon reservoirs in conjunction with advanced oil and gas recovery activities.

One of the major requirements for the commercial scale development of a CCUS (Carbon Capture Use and Storage) project is that the storage sites need to be located close to the main sources of emissions, making it more feasible and appropriate to store a significant proportion of such emissions. In the case of the Paraná Basin (Irati Formation), its geological potential and its strategic location in the south - southeast of the country, makes it an excellent target for carbon storage, also there is the possibility of associating CCUS activity with production of oil and unconventional gas.

This research project is part of a larger study about capture and storage of carbon which is being developed by several institutes of USP, and proposes the characterization of shales of the Irati Formation, regarding its mineralogy and organic matter content, relating these parameters with the sorption capacity of gas (CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub>) of rocks.

Aiming to achieve this goal, a bibliographical survey of CCUS and Irati Formation studies was carried out, and a fieldwork in the region of Saltinho (SP), with the collection of 10 shale samples from the Assistance Member of the Irati Formation. The mineralogical characterization of the samples was performed through thin sections petrography, x-ray diffraction and scanning electron microscopy, and the total organic carbon content (TOC) was also determined. Finally, a comparison was made between the mineralogy, organic matter content and the qualitative relationship of these parameters with the sorption capacity of these rocks, based on the available literature.

Besides the contribution to the evaluation of Irati shales for geological storage of CO<sub>2</sub>, the data generated in this project will be used in the larger project in which it is inserted, with several additional information and studies, to determine areas with larger potential for the development of CCUS activities, non-conventional gas exploration, or if possible, the joint operation of the two activities.

## SUMÁRIO

Agradecimentos

Resumo

Abstract

1. Introdução.....	01
2. Metas e Objetivos.....	02
3. Revisão Bibliográfica.....	03
3.1. Captura e Estocagem de Carbono (CCS).....	03
3.1.1. Tecnologias de Captura e Separação de CO <sub>2</sub> .....	04
3.1.2. Transporte e Estocagem de CO <sub>2</sub> .....	05
3.1.3. Recuperação Avançada de Óleo e Gás (EOR).....	07
3.1.4. Projetos de CCS: Cenário Mundial.....	08
3.2. Armazenamento Geológico em Folhelhos.....	10
3.3. Argilominerais: Fundamentos e Classificação.....	11
3.4. Matéria Orgânica.....	14
3.5. Sorção de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	15
3.5.1. Sorção de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> em Argilominerais.....	15
3.5.2. Sorção de CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> na Matéria Orgânica.....	17
3.6. Formação Irati, Bacia do Paraná.....	21
3.6.1. Formação Irati no Estado de São Paulo.....	21
4. Materiais e Métodos.....	24
4.1. Trabalho de Campo e Coleta de Amostras.....	24
4.2. Preparação de Amostras.....	27
4.3. Descrição de Lâminas Petrográficas.....	29
4.4. Carbono Orgânico Total.....	29
4.5. Difração de Raios X.....	30
4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	32
5. Resultados Obtidos.....	33
5.1. Lâminas Petrográficas.....	33
5.2. Carbono Orgânico Total.....	35
5.3. Difração de Raios X.....	36
5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
6. Discussão dos Resultados.....	45
6.1. Composição mineralógica das Rochas e Argilas.....	45
6.2. Conteúdo de Carbono Orgânico Total.....	46
7. Conclusões.....	49
8. Referência Bibliográficas.....	51

## LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1:** Nível de compreensão técnica e detalhamento das formações de armazenamento de um determinado país, com base nas avaliações nacionais publicadas por cada país (Instituto Global de CCS, 2017).....08
- FIGURA 2:** Modelo molecular da caulinita apresentando a combinação de uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica (extraída de Cygan & Tazaki, 2014).....11
- FIGURA 3:** Difratogramas de Montmorilonita-12 orientada segundo eixo-C, obtido para montagens normal, glicolada e aquecida (extraída de Neves, 1968).....13
- FIGURA 4:** Experimentos de sorção de CO<sub>2</sub> realizado com amostras de montmorilonita rica em Ca, montmorilonita rica em Na, illita e caulinita. Foram feitas duas medições para cada amostra, em estado úmido (teor de água indicado na legenda) e estado seco (extraído de Busch et al., 2008) .....15
- FIGURA 5:** Experimentos de sorção de CO<sub>2</sub> com amostras de caulinita em estado úmido e seco. Na segunda medição para a amostra em estado úmido, observou-se uma diminuição na capacidade de sorção (extraído de Busch et al., 2008) .....16
- FIGURA 6:** Relação entre o conteúdo de Carbono Orgânico Total (*Total Organic Carbon*) o volume de microporos e a capacidade de sorção de gás (CH<sub>4</sub>). Nota-se que as maiores capacidades de sorção de gás estão relacionados aos maiores conteúdos de matéria orgânica (extraído de Ross & Bustin, 2009).....17
- FIGURA 7:** Relação entre o volume de microporos com o teor de TOC (*Total Organic Carbon*) e o conteúdo de argilominerais, demonstrando que as amostras ricas tanto em matéria orgânica quanto argilominerais apresentam os maiores volumes de microporos. Foram analisadas amostras de duas formações (Fort Simpson e Besa River) do oeste do Canadá (extraído de Ross & Bustin, 2009).....18
- FIGURA 8:** Relação entre o excesso de sorção máximo e o teor de carbono orgânico total para as amostras de folhelhos das formações Irati e Ponta Grossa em estudo realizado sob condições de 8-12 MPa e 45°C (extraído e modificado de Weniger et al. 2010).....19
- FIGURA 9:** Isotermas de adsorção de metano obtidas para amostras da formação Irati e Palermo (extraído de Ramos et al., 2014).....20

<b>FIGURA 10:</b> Mapa geológico com a localização da área de estudo (extraído de Perrota et al., 2005).....	23
<b>FIGURA 11:</b> Sucessão de rochas observadas na pedreira da Mineração Calcário VITTI.....	25
<b>FIGURA 12:</b> Ponto 1, porção mais inferior do ritmito onde foram coletadas as amostras VT-01 a VT-05.....	26
<b>FIGURA 13:</b> Ponto 2, porção mais superior do ritmito onde foram coletadas as amostras VT-06 a VT-10.....	26
<b>FIGURA 14:</b> (A) Amostras de folhelho a serem fragmentadas. (B) Fragmentação das amostras com prensa hidráulica. (C) Pulverização em moinho de ágata automatizado. (D) Peneira de 100 mesh utilizada para classificação granulométrica das amostras.....	27
<b>FIGURA 15:</b> Amostras coladas em suportes <i>stub</i> prontas para serem recobertas por carbono.....	28
<b>FIGURA 16:</b> (A) Concentrações de opacos em níveis quartzosos (VT-01). (B) Intercalação de níveis quartzosos milimétricos em matriz composta por argilominerais (predominantemente esmectita) e quartzo criptocristalino (VT-01). (C) Aglomerado de piritas bem formadas, cristais euédricos a subeuédricos em matriz composta principalmente por argilominerais e quartzo (VT-06). (D) Nódulo de sílex preenchido por calcedônia com concentrações nas bordas de opacos amorfos (VT-06). (E) Nódulo de sílex alongado preenchido por calcedônia (VT-09). (F) Nódulo de sílex preenchido por calcedônia, fraturado (VT-09). (G) Cristal de carbonato em matriz composta predominantemente por argilominerais (VT-06). (H) Camadas de pirita (pseudomorfos) não bem formadas, e concentração de quartzos angulosos (VT-09).....	34
<b>FIGURA 17:</b> Difrátogramas de raios x total obtidos para as 10 (dez) amostras de folhelho da Formação Irati coletadas no estado de São Paulo.....	38
<b>FIGURA 18:</b> Difrátogramas de raios x para identificação de argilas obtidos para as amostras de folhelho da Formação Irati VT-02, VT-06 e VT-09.....	39

**FIGURA 19:** Imagens de MEV (SE). **A)** aspecto geral da rocha mostrando laminação (VT-06). **B)** cristal de quartzo detrítico recoberto por lamelas de argilominerais, provavelmente esmectita (VT-01). **C)** Concentração de esmectita com hábito de “folha de alface” e cristais de quartzo drusiforme em destaque (VT-09). **D)** Detalhe da imagem anterior, mostrando o crescimento de quartzo drusiforme preenchendo cavidades (VT-09).....42

**FIGURA 20:** Espectros EDS obtidos para os cristais de quartzo apresentados nas figuras 19b e 19d respectivamente.....42

**FIGURA 21:** Imagens de MEV (SE). **A)** Frambóides de pirita (VT-09). **B)** Cristal de pirita bem formado envolto por lamelas e filamentos de argilominerais (VT-06). **C)** e **D)** Presença de microvazios entre as placas de argilominerais, poros interpartículas indicados pelas setas brancas na imagem (VT-14 e VT-04 respectivamente).....43

**FIGURA 22:** Espectro EDS obtido para o cristal de pirita apresentado na figura 21b.....43

**FIGURA 23:** Imagens de MEV (SE). **A)** Esmectita com hábito característico de “alface crespa”, *webby* (VT-09). **B)** Presença de esmectita distribuída por toda rocha e argilominerais em filamentos (VT-06). **C)** Presença de filamentos, principalmente nas terminações das folhas de esmectita, sugerindo a presença de illita (VT-06). **D)** Possível placa de caulinita recoberta por lamelas de argilominerais (VT-06).....44

**FIGURA 24:** Espectro EDS obtido para a esmectita apresentada na figura 23b e para a caulinita apresentada na figura 23d (respectivamente).....44

**FIGURA 25:** Relação entre o teor de carbono orgânico total (COT) e a capacidade de sorção máxima para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> das rochas analisadas.....47



## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Instalações de CCS de larga escala distribuídas por região (Instituto Global de CCS, 2017).....	09
<b>TABELA 2:</b> Classificação do potencial de geração de hidrocarbonetos de acordo com Peters & Cassa (1994).....	14
<b>TABELA 3:</b> Profundidade de coleta, teor de carbono orgânico total e capacidade de adsorção de CH <sub>4</sub> das amostras analisadas por Ramos et al. (2014). Observa-se uma certa correlação entre o aumento na capacidade de adsorção e o teor de matéria orgânica.....	20
<b>TABELA 4:</b> Nomenclatura, profundidade, localização e unidade geológica das amostras coletadas.....	25
<b>TABELA 5:</b> Resultados das análises de Carbono Orgânico Total para as amostras estudadas.....	35
<b>TABELA 6:</b> Resultados das análises de Difração de Raios X para as amostras estudadas. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Qz – quartzo, Pl – feldspato plagioclásio, Esm – esmectita, Cl – clorita, M – mica, Pi – pirita, X – mineral presente na amostra, Tr – mineral presente em pequena quantidade.....	36
<b>TABELA 7:</b> Argilominerais identificados nas amostras VT-02, VT-06 e VT-09. Legenda: Cal – caulinita, Mm – Montmorilonita, Spn – saponita, Qz – quartzo, Ms – muscovita, Ab – albita, Mc – microclínio, Anl – analcima, Pi – pirita.....	37
<b>TABELA 8:</b> Capacidade de sorção de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> obtidas para as dez amostras do folhelho Irati analisadas nesse trabalho. Os valores de sorção foram calculados a partir das equações obtidas por Weniger et al, 2010 e o teores de carbono orgânico total das amostras.....	47
<b>TABELA 9:</b> Compilação de trabalhos recentes da capacidade de sorção de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> em diferentes amostras.....	48

## 1. INTRODUÇÃO

Este projeto de pesquisa, está inserido em um projeto maior sobre Armazenamento Geológico de Carbono, que está sendo desenvolvido no Instituto de Energia e Ambiente (IEE-USP), em parceria com o Instituto de Geociências (IGc-USP) e a Escola Politécnica (EP-USP) da Universidade de São Paulo.

O principal objetivo desse trabalho é a caracterização de folhelhos da Formação Irati (Bacia do Paraná) no Estado de São Paulo, quanto a sua mineralogia e teor de matéria orgânica, relacionando esses parâmetros com a capacidade de sorção de gás dessas rochas, com o intuito de contribuir com a avaliação da utilização dos folhelhos Irati como reservatório geológico para estocagem de CO<sub>2</sub>.

Para isso, foi investigado o controle exercido pela composição mineralógica e pelo teor de carbono orgânico total na capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dessas rochas, baseando-se na literatura disponível. A correlação positiva que existe para os folhelhos da Bacia do Paraná (Formação Irati e Formação Ponta Grossa) entre o conteúdo total de matéria orgânica existente na rocha e a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e/ou CH<sub>4</sub> nestas rochas foi demonstrada por Weniger et al. (2010). Enquanto a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em diferentes argilominerais foi demonstrada por Ross & Bustin (2009).

O estudo de caracterização de rochas para armazenamento de CO<sub>2</sub>, tem se tornado cada vez mais relevante, uma vez que, com a necessidade de diminuir a emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera, existe uma tendência da indústria de cada vez mais utilizar ou armazenar o CO<sub>2</sub> emitido. Por exemplo na produção de petróleo é utilizada a reinjeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de óleo e gás como técnica de recuperação avançada (*Enhance Oil Recovery*). Para o desenvolvimento em escala comercial de um projeto de CCS (*Carbon Capture and Storage*) é importante que os locais de armazenamento estejam localizados perto das fontes de emissão, uma vez que assim se tornam mais viáveis e adequados para armazenar uma proporção significativa dessas emissões. No caso da Bacia do Paraná (Fm. Irati) localizada no sudeste brasileiro, seu potencial geológico e sua localização estratégica no sul - sudeste do país, torna-a um excelente alvo para o armazenamento de carbono, além de poder associar a atividade com a produção de gás não convencional a partir de folhelhos e de carvão.

Portanto, com esse trabalho espera-se contribuir para os estudos de estocagem geológica de carbono em folhelhos negros da formação Irati, e para a estimativa da potencialidade do uso dessas rochas em projetos de CCUS (*Carbon Capture Use and Storage*). Os dados gerados nesse trabalho serão utilizados no projeto maior no qual está inserido, em conjunto com diversas informações geológicas adicionais, para determinar as zonas com maiores potenciais para atividades de CCUS, de exploração de gás de folhelho, ou se possível a operação conjunta das duas atividades.

## 2. METAS E OBJETIVOS

Com o intuito de contribuir para o estudo da capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> dos folhelhos da Formação Irati foi concebido este projeto, que tem como objetivo específico investigar e caracterizar a composição mineralógica, em especial dos argilominerais, o teor de matéria orgânica presente e a relação desses parâmetros com a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> dessas rochas. Para o desenvolvimento desse trabalho foram estabelecidas e realizadas as seguintes etapas:

- Levantamento bibliográfico de estudos de CCS, em especial da estocagem de CO<sub>2</sub> em reservatórios de folhelhos, assim como revisão bibliográfica específica da geologia, mineralogia e estratigrafia da Formação Irati, sobretudo no Estado de São Paulo.
- Trabalho de campo e coleta de 10 (dez) amostras de folhelhos do Membro Assistência da Formação Irati. As amostras foram coletadas na pedreira da Mineração Calcário Vitti localizada na região do município de Saltinho, SP.
- Caracterização da mineralogia das amostras através de descrição de lâminas delgadas, análises por difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura.
- Determinação da concentração de carbono orgânico total (COT) e comparação com teores encontrados na literatura para as amostras da Formação Irati.
- Estimativa da capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a partir do teor de COT obtido para as amostras utilizando-se das equações obtidas por Weniger et al (2010) para os folhelhos da Formação Irati.
- Comparação entre os teores de carbono orgânico total, mineralogia e a relação qualitativa desses parâmetros com a capacidade de sorção de gás das rochas, baseando na literatura disponível.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Captura e Estocagem de Carbono (CCS)

Captura e Armazenamento de Carbono é um processo de abatimento de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) que se organiza em três etapas: a primeira consiste na separação e captura do  $\text{CO}_2$  de fontes relacionadas à geração de energia e instalações industriais. Em seguida o dióxido de carbono capturado é transportado para os locais de armazenamento, sendo as opções mais comuns o armazenamento geológico, oceânico e carbonatação mineral. A última etapa se caracteriza pela injeção de  $\text{CO}_2$  no reservatório para estocagem e isolamento a longo prazo da atmosfera.

O armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$  pode ser realizado em uma variedade de configurações geológicas, dentre elas em camadas de carvão, em folhelhos ricos em matéria orgânica, formações salinas, formações sedimentares, e em reservatórios de óleo e gás exauridos. Além desses, cavernas e basaltos também tem sido considerados como possíveis reservatórios para armazenamento de  $\text{CO}_2$ .

O dióxido de carbono pode ser aprisionado nesses ambientes em virtude de alguns mecanismos, tais como: aprisionamento abaixo de uma camada impermeável e confinante, retenção nos espaços porosos das formações, dissolução nos fluidos in situ, reação com os minerais da formação de armazenamento produzindo carbonatos (carbonatação), e adsorção em matéria orgânica contida no carvão e nos folhelhos (IPCC, 2005).

Quanto a etapa de injeção, em grande parte dos reservatórios, o  $\text{CO}_2$  é injetado como fluido supercrítico, uma vez que é armazenado na forma gasosa, requer um volume enorme de espaços vazios. Para a obtenção do dióxido de carbono em uma fase supercrítica é necessário que o gás seja comprimido. Em profundidades de 800-1000 m (dependendo do gradiente geotérmico) o  $\text{CO}_2$  atinge o estado supercrítico, e sua densidade aumenta rapidamente (IPCC, 2005). Com a densidade alta, o volume necessário para o armazenamento geológico do dióxido de carbono diminui, tornando possível a utilização mais eficiente do espaço de armazenamento disponível nas formações geológicas.

No Brasil, as bacias sedimentares do Paraná, Campos, Santos, Potiguar e Recôncavo tem sido classificadas com o maior potencial para armazenamento de  $\text{CO}_2$ , principalmente pela alta produção de hidrocarbonetos e emissões de  $\text{CO}_2$ , assim como pela rede de dutos disponível para o transporte de  $\text{CO}_2$  (cerca de 14.300km) e a proximidade com as fontes de emissão (que podem chegar a 368 Mt/ano). Considerando apenas uma parte das indústrias associadas à Bacia do Paraná, as emissões de  $\text{CO}_2$  nessa região podem alcançar 268 Mt/ano, com o setor de energia responsável por 49% desse valor (Ketzer et al., 2014).

### 3.1.1. *Tecnologias de Captura e Separação de CO<sub>2</sub>*

Dado que a maior parte do CO<sub>2</sub> é formado por combustão, existem três principais mecanismos de captura de CO<sub>2</sub> associados a esse processo, são denominados: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. As tecnologias de captura são responsáveis por 70 a 80% dos custos totais de um processo de CCS, incluindo captura, transporte e estocagem (Leung et al., 2014).

O processo de pós-combustão trata-se da recuperação das emissões de gases provenientes da queima de um combustível (gás natural, carvão, óleo diesel). Contudo, a concentração de CO<sub>2</sub> na mistura gasosa é muito baixa (de 12 a 15% do volume em usinas de carvão por exemplo), de forma que os custos para atingir a concentração necessária (acima de 95,5%) para o transporte e estocagem se torna muito elevado.

Na pré-combustão o CO<sub>2</sub> é separado a partir de uma mistura gasosa constituída principalmente de hidrogênio, e CO<sub>2</sub> em concentrações de até 60% em volume. Nesse processo antes da combustão, ocorre primeiramente uma conversão do combustível em uma mistura contendo predominantemente H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, sem outros gases poluentes. A maior concentração de dióxido de carbono na mistura gasosa facilita, nesse caso, o processo de captura (Rubin, 2008).

No processo de oxi-combustão ao invés do ar utiliza-se o oxigênio para combustão, reduzindo dessa maneira a quantidade de nitrogênio nos gases (que pode chegar até 70% em volume). Com o uso de oxigênio puro na combustão a mistura de gás obtida é composta principalmente por CO<sub>2</sub>, água e pequenas quantidades de poluentes. A concentração de CO<sub>2</sub> nesse processo pode chegar até 98%, no entanto, como é necessário uma grande quantidade de oxigênio puro, os custos relativos a esse método são maiores.

Após a captura por um dos processos descritos acima é necessário separar o CO<sub>2</sub>. As tecnologias de separação do CO<sub>2</sub> buscam isolar o dióxido de carbono, e a escolha da melhor tecnologia a ser aplicada depende principalmente da fonte emissora e da composição da mistura de gases, entre as principais tecnologias utilizadas no mundo estão: absorção, adsorção, criogenia e membranas.

O processo de absorção utiliza um solvente líquido para a remoção do CO<sub>2</sub> de uma mistura gasosa, alguns dos principais solventes utilizados são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) e trietanolamina (TEA). De acordo com Veawab et al. (2002) a MEA é o composto mais eficiente para absorção de CO<sub>2</sub>, com uma eficiência acima de 90%, seguido pelo DEA, com uma eficiência maior que 50%.

Já no processo de adsorção utiliza-se de um solvente sólido (como carvão ativado e zeólitas) para adsorver o CO<sub>2</sub> da mistura gasosa. A dessorção é obtida através da redução de pressão, aumento de temperatura ou passando uma corrente elétrica no adsorvente (Leung et al., 2014).

O método criogênico envolve a separação por condensação fracionada e destilação em baixas temperaturas, nesse processo o gás é congelado e separado em temperaturas muito baixas (abaixo de  $-73,3^{\circ}\text{C}$ ). Esse método é utilizado para separar o  $\text{CO}_2$  somente de fontes mais puras, quando a concentração de  $\text{CO}_2$  é superior a 90%, uma vez que demanda um alto custo de energia para atingir e manter as baixas temperaturas.

Por fim, a tecnologia de membranas trata-se de barreiras semipermeáveis que permitem a passagem apenas de  $\text{CO}_2$  enquanto exclui outros gases, as membranas estão disponíveis em diferentes tipos de materiais, tanto orgânicos (polímeros) como inorgânicos (material cerâmico, metálico). Essa tecnologia tem a vantagem de apresentar um menor consumo de energia, no entanto nem sempre as membranas conseguem atingir um alto nível de separação e eficiência (Olajire, 2010).

### 3.1.2. *Transporte e Estocagem de $\text{CO}_2$*

Após as etapas de captura e separação, o  $\text{CO}_2$  precisa ser transportado até os locais de armazenamento. O sistema de gasodutos é a principal opção de transporte, sendo a mais viável para o transporte *onshore* de grandes quantidades de gás. Dependendo da distância e do volume de gás a ser transportado, outras opções são o transporte rodoviário e marítimo.

Em geral o  $\text{CO}_2$  é transportado em estado supercrítico (fase densa) com o objetivo de otimizar a razão massa/volume. Nesse caso é necessário que a temperatura e pressão mantenham-se dentro das condições do estado supercrítico do  $\text{CO}_2$ , ou seja, temperaturas acima de  $32,1^{\circ}\text{C}$  e  $72,9\text{atm}$ , logo dependendo da distância de transporte é necessário recomprimir o gás ao longo do caminho garantindo que ele permanece na fase densa (Ketzer et al., 2014).

Alguns desafios devem ser considerados no transporte por gasodutos como as características do terreno, teor de umidade do gás e resistência a corrosão. A taxa de acidentes com esse tipo de transporte para  $\text{CO}_2$  contudo é considerada baixa, quando comparada com outros fluidos, porém é importante considerar que a rede de dutos para o transporte de  $\text{CO}_2$  é consideravelmente menor do que para o transporte de outros fluidos (Leung et al., 2014).

No Brasil, a matriz de gasodutos é baixa, aproximadamente 4,2%, com o transporte terrestre sendo a principal opção, além disso os sistemas de gasoduto são concentrados principalmente na porção sudeste e na costa do país, onde estão os principais campo de exploração de petróleo. Logo, a construção e planejamento de gasodutos no país é uma etapa importante para a implementação de projetos de CCS em larga escala (Ketzer et al., 2014).

A última etapa em um projeto de CSS, é a estocagem. A estocagem geológica de carbono tem sido considerada a opção mais viável para armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub>, contribuindo efetivamente com a redução das mudanças climáticas. Dentre os principais requisitos para a escolha de um sítio de estocagem geológica estão a porosidade, espessura, permeabilidade da rocha reservatório, a presença de uma rocha selante e um ambiente geologicamente estável.

Os reservatórios de óleo e gás, camadas de carvão e formações salinas são as principais configurações geológicas consideradas para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. Configurações geológicas *onshore* e *offshore* tem sido consideradas viáveis, porém o armazenamento oceânico apresenta maiores preocupações ambientais (como acidificação e eutrofização) e logística mais avançada, limitando sua aplicação.

A estocagem de CO<sub>2</sub> em reservatórios de hidrocarbonetos pode ser realizada em reservatórios depletados e já abandonados, ou em reservatórios exauridos auxiliando na recuperação avançada de óleo e gás (*Enhance Oil and Gas Recovery*). Existem vários motivos para o armazenamento de CO<sub>2</sub> nessas configurações, como o fato das estruturas e propriedades geológicas já terem sido intensamente estudadas e caracterizadas, a infraestrutura de poços desenvolvida que pode ser reutilizada e ainda o próprio fato do acúmulo de hidrocarbonetos nesses reservatórios, que continuaram aprisionados por milhares de anos, demonstra a capacidade de armazenamento e segurança do reservatório (IPCC, 2005).

As camadas de carvão apresentam uma capacidade natural para adsorver CO<sub>2</sub> na sua matriz microporosa. Como no caso dos reservatórios de hidrocarbonetos a estocagem de carbono nas camadas de carvão também pode apresentar um viés econômico. O carvão apresenta uma maior capacidade pra capturar o CO<sub>2</sub> do que o CH<sub>4</sub>, e essa diferença na capacidade de adsorção possibilita que as moléculas de CO<sub>2</sub> sejam adsorvidas enquanto o CH<sub>4</sub> é liberado, durante a injeção de CO<sub>2</sub>, num processo denominado *Enhance Coalbed Methane Recovery (ECBM)* (Ketzner et al., 2014).

Por último, as formações salinas são rochas sedimentares profundas (700-1000m), saturadas em água e com alta concentração de sais dissolvidos. Essas formações são encontradas em uma variedade de locais tanto *onshore* como *offshore* e apresentam uma alta capacidade para estocagem de CO<sub>2</sub>, entretanto existe um menor nível de conhecimento e informações sobre as características de armazenamento desse ambiente, quando comparadas as outras opções de estocagem geológica. Os principais mecanismos de aprisionamento nesse caso são a dissolução do CO<sub>2</sub> nas salmouras e a carbonatação mineral (Leung et al., 2014).

### 3.1.3. Recuperação Avançada de Óleo e Gás (EOR)

A produção dos reservatórios de óleo e gás possuem principalmente 3 fases, a produção primária, secundária e terciária. Na produção primária o óleo flui para os poços de produção como resultado do gradiente de pressão dentro do reservatório, o que ocorre naturalmente no início, no entanto, com o tempo a taxa de produção tende a diminuir uma vez que a produção contínua gera um declínio na pressão do reservatório. A partir desse ponto, é possível aplicar uma série de técnicas secundárias e terciárias para aprimorar a recuperação de óleo e gás compensando o declínio da produção.

A produção secundária envolve o aumento de pressão através da injeção de fluidos, que geralmente não se misturam com o óleo e gás retido, tendo como objetivo apenas pressurização. Trata-se de um processo mecânico, não-miscível, onde não há mudanças nas propriedades dos reservatórios, os programas de recuperação secundária bem sucedidos podem aumentar o total de óleo e gás recuperável entre 5% e 20% (IEA, 2015).

Os métodos de recuperação terciários, ou recuperação avançada (*Enhance Oil / Gas Recovery*), visam alterar as propriedades tanto do óleo quanto do reservatório, modificando os padrões de fluxo. Nesse caso a substância injetada interage com o óleo alterando suas propriedades como densidade e viscosidade, além de alterar as propriedades da rocha do reservatório.

O CO<sub>2</sub> pode ser injetado em reservatórios de óleo e gás exauridos, como método de recuperação avançada, induzindo a extração de óleo e gás residual, enquanto permanece armazenado por diversos mecanismos. Os valores típicos para recuperação de gás variam entre 20 e 35% em projetos de *shale gas*, com uma média de 25% para formações e bacias com complexidade geológica moderada. Simulações realizadas com o folhelho Marcellus no Estados Unidos indicaram que pode ocorrer um aumento de até 7% para a produção de gás devido a injeção de CO<sub>2</sub>, que combinada com recuperação primária resulta numa eficiência total de recuperação de 32% (Godec et al., 2013).

No Brasil, a Petrobrás desenvolveu 3 projetos pilotos de injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios (ANP, 2017), nos campos de Araças, Buracica e Pojuca obtendo sucesso apenas em Buracica. Para os outros dois campos os principais problemas foram o fornecimento de CO<sub>2</sub>, queda no preço do óleo e problemas operacionais.

O principal objetivo das tecnologias de CCS é a redução das emissões de gases do efeito estufa para a atmosfera, atuando como uma medida de mitigação das mudanças climáticas. Entretanto, os gastos associados a esses projetos podem ser relativamente altos, de modo que a atuação conjunta de CCS com a recuperação avançada de óleo e gás (*Enhance Oil and Gas Recovery*) torna-se interessante uma vez que fornece um incentivo financeiro importante para o desenvolvimento de projetos de CCS.

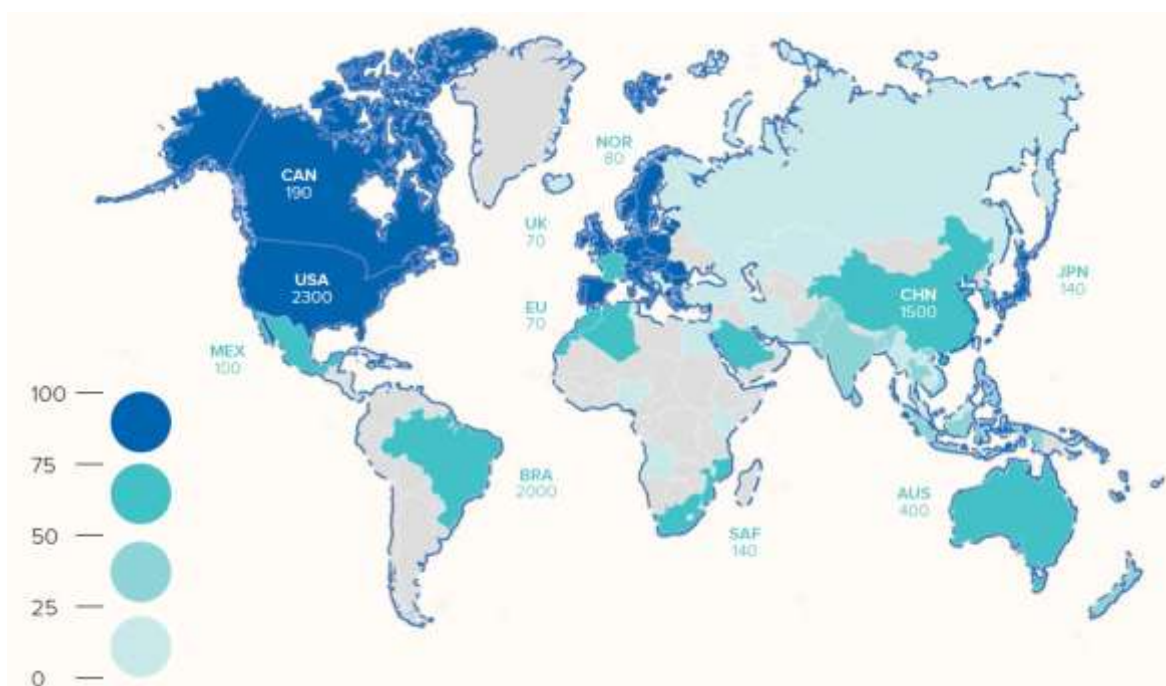


### 3.1.4. Projetos de CCS: Cenário Mundial

De acordo com o Instituto Global de CCS, projetos de larga escala de captura e armazenamento de carbono são aqueles que envolvem a captura, transporte e estocagem de CO<sub>2</sub> em uma escala de no mínimo 800 000 toneladas de CO<sub>2</sub> anualmente no caso de usinas de carvão, ou metade desse valor para outras instalações industriais com grandes emissões.

Para ser classificado como LSIPs (*Large Scale Integrated Projects*) é necessário o armazenamento de CO<sub>2</sub> antropogênico, de modo permanente, em locais de armazenamento geológico, sendo que projetos de EOR que utilizem CO<sub>2</sub> antropogênico, estão incluídos nessa definição (Huaman & Jun, 2014).

Esses projetos tem fornecido a experiência prática necessária nesse estágio de desenvolvimento de CCS, contribuindo para a avaliação de diferentes tecnologias, assim como auxiliando no desenvolvimento de políticas relacionadas à implementação ampliada de projetos de CCS. Além dos LSIPs, existem ainda inúmeros projetos em escala menor distribuídos em diversos países, que são importantes para a pesquisa e desenvolvimento do método.



**FIGURA 1:** Nível de compreensão técnica e detalhamento das formações de armazenamento de um determinado país, com base nas avaliações nacionais publicadas por cada país (Instituto Global de CCS, 2017).

Projetos de CCS tem sido aplicados em uma variedade de indústrias desde o início dos anos 70. Um dos primeiros projetos foi desenvolvido em Val Verde, no Texas (EUA), quando várias plantas de processamento de gás natural começaram a empregar técnicas de captura de carbono com o objetivo de fornecer CO<sub>2</sub> para operações de EOR (IEA, 2016).

De acordo com estudo publicado em 2017 pelo Instituto Global de CCS, existem atualmente 17 instalações de CCS em operação globalmente, sendo capturados mais de 30 Mtpa (milhões de toneladas por ano) de CO<sub>2</sub>. Considerando os projetos em estágio de desenvolvimento inicial e avançado, e os projetos já em construção, tem-se um total de 37 projetos de larga escala distribuídos globalmente, com os EUA sendo responsável por cerca de 30% (Tabela 1).

Do total existem 4 instalações em construção, capazes de capturar mais 6Mtpa, sendo que todas com previsão de começar a operar em 2018. Os outros 16 projetos encontram-se em estágio de desenvolvimento inicial ou avançado, e apresentam capacidade de captura de mais de 2 Mtpa de CO<sub>2</sub> (Instituto Global de CCS, 2017).

	Desenvolvimento Inicial	Desenvolvimento Avançado	Em Construção	Em Operação	Total
<b>Américas</b>					
Estados Unidos	-	2	-	9	11
Canada	-	-	2	3	5
Brasil	-	-	-	1	1
<b>Ásia-Pacífico</b>					
China	6	1	1	-	8
Austrália	1	1	1	-	3
Coreia do Sul	2	-	-	-	2
<b>Europa</b>					
Noruega	-	1	-	2	3
Reino Unido	2	-	-	-	2
<b>Oriente Médio</b>					
Arábia Saudita	-	-	-	1	1
Emirados Árabes Unidos	-	-	-	1	1
<b>Total</b>	11	5	4	17	37

**TABELA 1:** Instalações de CCS de larga escala distribuídas por região (Instituto Global de CCS, 2017).

### 3.2. Armazenamento Geológico em Folhelhos

Nos reservatórios geológicos não convencionais de gás natural, os folhelhos ricos em matéria orgânica são utilizados tanto como fonte de gás ou como reservatório para estocagem de gás (CO<sub>2</sub> e/ou CH<sub>4</sub>). Nestes reservatórios, o gás pode ser armazenado como gás adsorvido na matéria orgânica e nas superfícies das partículas minerais, como gás-livre nas fraturas naturais e nas porosidades (primárias, secundárias, intergranulares), ou como gás dissolvido no kerogênio, betume e na água contida nos poros (Baruch et. al. 2015) (Clarkson et. al. 2016) (Hou et. al. 2017).

A capacidade de retenção de gás dos folhelhos é afetada pelo seu conteúdo de argilominerais, volume de microporos e teor de matéria orgânica (COT). A natureza de granulometria fina dos argilominerais, principal constituintes dos folhelhos, e sua elevada superfície de contato promovem uma alta capacidade de adsorção. Vários estudos publicados recentemente tem demonstrado que os argilominerais pode adsorver quantidades consideráveis de CO<sub>2</sub> (Busch et al., 2008) (Venaruzzo et al., 2002).

As microporosidades nos argilominerais podem estar relacionadas à mineralogia das argilas, tamanho dos cristais, grau e tipo de empacotamento (superfícies irregulares entre placas de argila). Rochas ricas em argilominerais, podem apresentar um maior volume de microporos que são capazes de reter gás, contribuindo significativamente para a capacidade de armazenamento dos folhelhos (Ross and Bustin, 2009).

De acordo com Busch et al. (2008) a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> é maior na esmectita, seguida pela illita e caulinita. Venaruzzo et. al. (2002) e Busch et al. (2008) demonstraram que existe uma correlação positiva entre a sorção (absorção e adsorção) de CO<sub>2</sub>, área superficial específica e volume de microporos dos argilominerais.

O conteúdo de matéria orgânica também apresenta uma correlação positiva com a capacidade de gás sorvido em folhelhos (Ross & Bustin, 2009) (Weniger et. al., 2010). Kang et. al. (2011) afirma que a adsorção é o mecanismo dominante no armazenamento de CO<sub>2</sub> em folhelhos ricos em matéria orgânica, e que mais de 90% do gás é adsorvido nos poros da matéria orgânica. A diagênese ainda pode transformar a fração orgânica criando mais microporosidades e diminuindo heterogeneidades da superfície dos poros, o que resulta no aumento da capacidade de gás sorvido com o aumento da maturidade termal dos estratos (Ross & Bustin, 2009).

Além da contribuição no aumento no volume de microporos, a matéria orgânica fornece um mecanismo adicional de armazenamento de gás uma vez que os gases podem se dissolver na estrutura interna desse material. Dessa forma, além do armazenamento em microporos, os gases podem ser armazenados como soluto na matriz do betume.

### 3.3. Argilominerais: Fundamentos e Classificação

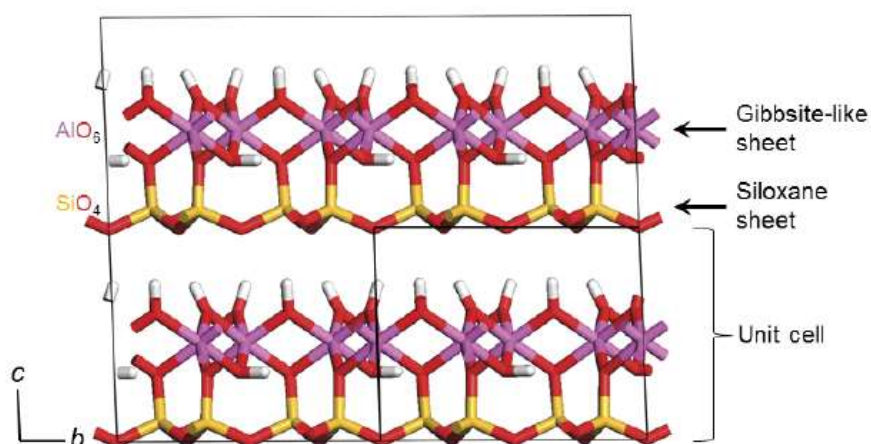
Os argilominerais são minerais pertencentes ao grupo dos filossilicatos, sendo silicatos hidratados compostos essencialmente por alumínio, magnésio e ferro, que apresentam pequena dimensão e afinidade para absorção de água e íons na superfície da partícula. A maior parte desses minerais apresentam hábito lamelar devido a estruturação planar da rede cristalina (Bates & Jackson, 1987).

São organizados em camadas, com alternâncias de folhas tetraédricas e octaédricas. O conjunto de um determinado número dessas folhas (2, 3 ou 4) forma um *pacote unitário* de espessura definida caracterizando diferentes grupos de minerais. A superposição desses pacotes não ocorre de forma compacta o que resulta na existência de *espaços interplanares* entre eles, onde podem se alojar cátions, íons de hidroxila e moléculas de água. A variabilidade e espessura desses espaços são da ordem de angstroms e são definidas para cada família mineral (Neves, 1968).

Os principais constituintes aniônicos da estrutura desses minerais são o oxigênio e a hidroxila, enquanto os cátions mais comuns são o Si e Al nas folhas tetraédricas e o Al, Fe e Mg nas folhas octaédricas.

A folha tetraédrica é composta por tetraedros compartilhados que formam um arranjo hexagonal que se repete indefinidamente, esses tetraedros são constituídos por um átomo de silício e quatro de oxigênio, frequentemente essa camada é referida como superfície de siloxano.

A folha octaédrica é composta por um plano de cátions entre dois planos de hidroxilas ou oxigênio, nessa configuração cada cátion é coordenado por seis hidroxilas que se dispõem nos vértices de um octaedro. Essa estrutura é similar à do mineral gibbsita de fórmula  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e é frequentemente referida como folha de gibbsita (Cygan & Tazaki, 2014).



**FIGURA 2:** Modelo molecular da caulinita apresentando a combinação de uma folha octaédrica e uma folha tetraédrica (extraída de Cygan & Tazaki, 2014).

A classificação dos argilominerais leva em consideração principalmente as seguintes características: hábito lamelar ou fibroso, número de camadas do pacote unitário, substituições iônicas dentro das camadas, variabilidade/estabilidade do espaço interplanar.

O principal elemento para caracterização dos argilominerais lamelares, no entanto, é a proporção entre camadas tetraédricas e octaédricas. Desse modo os argilominerais podem pertencer a três grupos principais de acordo com a configuração das suas camadas: 1:1, 2:1 e 2:1:1 (Moore & Reynolds, 1997). Estes grupos podem ser subdivididos ainda em dioctaédricos e trioctaédricos, de acordo com o número de cavidades ocupadas nas camadas octaédricas pelos cátions  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$ .

O grupo 1:1 constitui o grupo da caulinita, e é composto por uma combinação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica (T-O) que se superpõem indefinidamente. Os minerais desse grupo são pouco expansivos uma vez que não ocorre hidratação das camadas devido ao espaço interplanar muito pequeno e à pouca adsorção superficial. A adsorção superficial nos minerais desse grupo é incipiente uma vez que a estrutura é quase eletricamente neutra, uma vez que ocorre pouca ou quase nenhuma substituição isomórfica. Nas variedades menos cristalinas podem ocorrer pequenas substituições de Al por Ferro e/ou Titânio (Grim, 1953).

O grupo 2:1 é constituído por uma folha octaédrica intercalada com duas folhas tetraédricas (T-O-T). Esse tipo de empilhamento define 04 grupos, o grupo da esmectita, grupo das micas, grupo da vermiculita e grupo do talco/pirofilita.

Os minerais do grupo da esmectita se distinguem pelo fato de apresentarem grande expansibilidade intracristalina, devido à presença de água e moléculas orgânicas entre as camadas estruturais. A principal espécie das esmectitas é a montmorilonita. No grupo das micas, as ilitas apresentam forças intercamadas mais fortes, ao contrário da montmorilonita, o que as torna menos expansivas já que água e outras moléculas dificilmente conseguem se alocar entre as camadas (Grim, 1953).

Os minerais do grupo 2:1:1 são formados a partir da intercalação regular de camadas 2:1 (T-O-T) com uma folha octaédrica do tipo brucita (T-O-T-B). O grupo das cloritas apresenta esse tipo de empacotamento.

Na identificação de argilominerais um dos métodos mais empregados é a difratometria de raios x. Esta técnica possibilita a determinação dos espaços interplanares, característicos para cada grupo mineral, mediante a análise do material devidamente preparado e orientado segundo a sua menor dimensão (eixo-C).

Os difratogramas obtidos são interpretados segundo seus picos que correspondem à distância interplanar referentes à direção (001). Quando os picos apresentam maior intensidade e são bem definidos facilitam a identificação dos diferentes grupos minerais presentes numa amostra. Considerando os argilominerais lamelares temos os picos, segundo:

7Å: da Caulinita

10Å: da Illita e da Halloysita

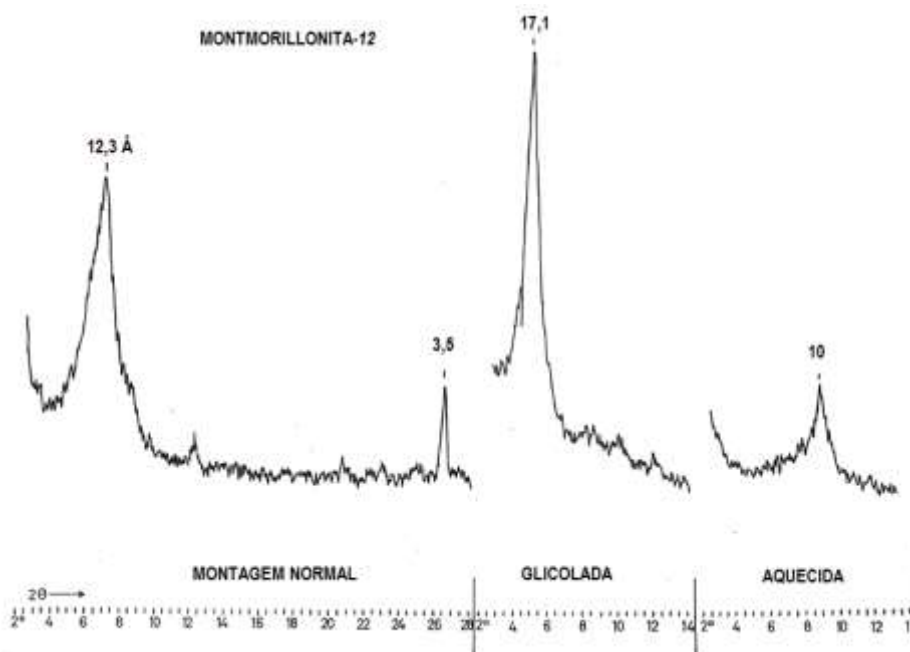
12Å: da Montmorillonita-12

14Å: da Vermiculita, Montmorillonita-14 e da Clorita

Como observado, o pico principal não é suficiente para a identificação das espécies minerais. Desse modo, utiliza-se os picos secundários, por exemplo, no caso da Clorita o pico de 14Å é acompanhado por outros picos de 7Å e 3,5Å. Já no caso da Caulinita observa-se picos secundários a 3,58Å enquanto na Montmorillonita os picos secundários ocorrem a 5,1Å e a 3,05Å (Neves, 1968).

Os recursos de aquecimento e glicolagem também auxiliam na identificação dos tipos minerais. O aquecimento a temperaturas entre 400 e 500°C provoca a expulsão das moléculas de água, caso existente entre as camadas, fazendo com que ocorra uma retração do espaço interplanar, no caso da montmorillonita, por exemplo, ocorre uma retração de 12Å para 10Å. Já na glicolagem o objetivo é forçar a expansão dos argilominerais através da afinidade com moléculas que podem ser admitidas na sua estrutura, aumentando sua distância interplanar. Para a montmorillonita pode ocorrer uma expansão de 12Å para quase 18Å (Figura 3).

Estudos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitem a observação da morfologia e textura dos grãos, possibilitando a identificação de diferentes argilominerais a partir do seu hábito de ocorrência. Ao microscópio eletrônico ainda pode ser acoplado um detector de raios x, de modo que as micrografias eletrônicas podem vir acompanhadas de microanálises pontuais (MEV/EDS), que indicam os principais elementos químicos presentes na amostra.



**FIGURA 3:** Difratogramas de Montmorillonita-12 orientada segundo eixo-C, obtido para montagens normal, glicolada e aquecida (extraída de Neves, 1968).

### 3.4. Matéria Orgânica

A matéria orgânica presente nas rochas e sedimentos pode ser dividida na fração insolúvel em solventes orgânicos denominada querogênio, e na fração solúvel denominada de betume. O querogênio representa cerca de 90% da matéria orgânica presente no folhelho, enquanto o betume é responsável pelos outros 10% (Link, 1996).

O querogênio é composto principalmente por três elementos, carbono, hidrogênio e oxigênio (C, H e O), que variam em função da origem e evolução da matéria orgânica. Considerando a proporção entre esses elementos o querogênio pode ser classificado em tipo I, II e III.

O tipo I se refere ao material de origem lacustre, é rico em hidrogênio e derivado principalmente de lipídios de origem algálica. O querogênio tipo II, é derivado principalmente de biomassa marinha, sendo mais rico em oxigênio e conseqüentemente mais pobre em hidrogênio que o tipo I. O tipo III é derivado da matéria orgânica terrestre e apresenta baixos valores para a razão H/C e altos valores de O/C. O querogênio tipo I e II apresentam maior potencial para geração de óleo enquanto o querogênio tipo III apresenta potencial para geração de gás.

Nas rochas sedimentares existe ainda um outro tipo de querogênio, denominado querogênio residual (ou tipo IV), que é formado principalmente por matéria orgânica intensamente remobilizada e oxidada. Esse tipo de querogênio contém um conteúdo de hidrogênio muito baixo e abundância em oxigênio, não apresentando potencial para geração de hidrocarbonetos.

O teor de matéria orgânica é um dos principais fatores de avaliação do potencial gerador de hidrocarbonetos em uma bacia sedimentar. Segundo Tissot & Welte (1984) o valor mínimo de COT para que folhelhos sejam classificados como rochas potencialmente geradoras de petróleo situa-se acima de 1%. Peters & Cassa (1994) também classificaram o potencial de geração de hidrocarbonetos a partir do conteúdo de COT (Tabela 2).

Potencial de Geração	COT (%)
Baixo	0 - 0,5
Médio	0,5 - 1,0
Alto	1,0 - 2,0
Muito alto	2,0 - 4,0
Excelente	> 4,0

**TABELA 2:** Classificação do potencial de geração de hidrocarbonetos de acordo com Peters & Cassa (1994).

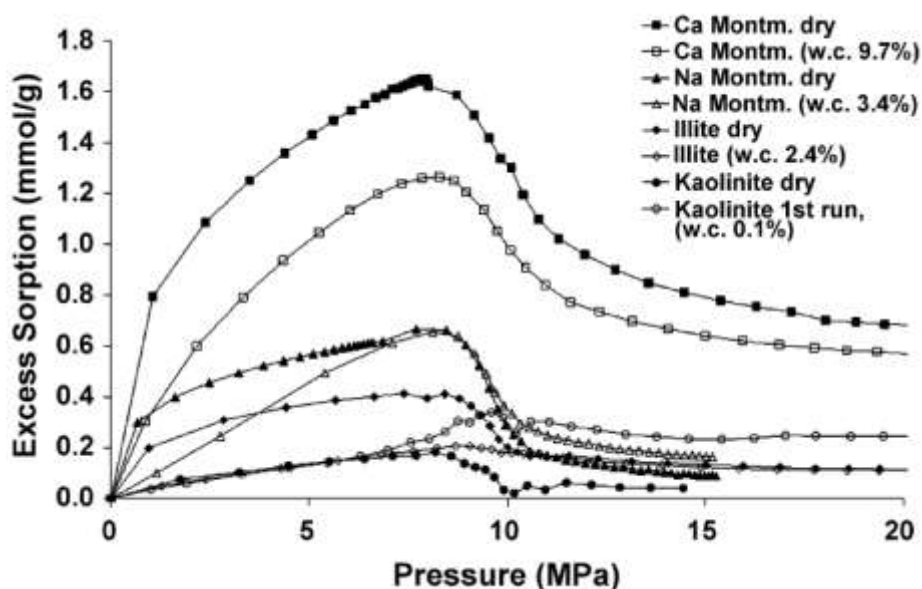
### 3.4. Sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Muitos estudos publicados recentemente, como por exemplo Bush et al. (2008) e Hou et al. (2017), tem focado na interação entre a sorção de dióxido de carbono e metano nos argilominerais e na matéria orgânica, com o objetivo de avaliar e entender o comportamento desses materiais quando em contato com CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, buscando contribuir com a avaliação da viabilidade e potencialidade de estocagem geológica de carbono em rochas como carvão e folhelhos.

#### 3.4.1. Sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em Argilominerais

Busch et al. (2008) investigou a sorção de CO<sub>2</sub> em amostras de folhelhos e argilominerais (montmorilonita rica em Ca, montmorilonita rica em Na, caulinita e illita). Os ensaios foram realizados sob condições de pressão de até 20MPa e temperatura de 45-50°C. As amostras foram testadas com teor de umidade e em estado seco, sendo que para quase todas as amostras as medições realizadas em estado seco apresentaram os maiores valores para capacidade de sorção.

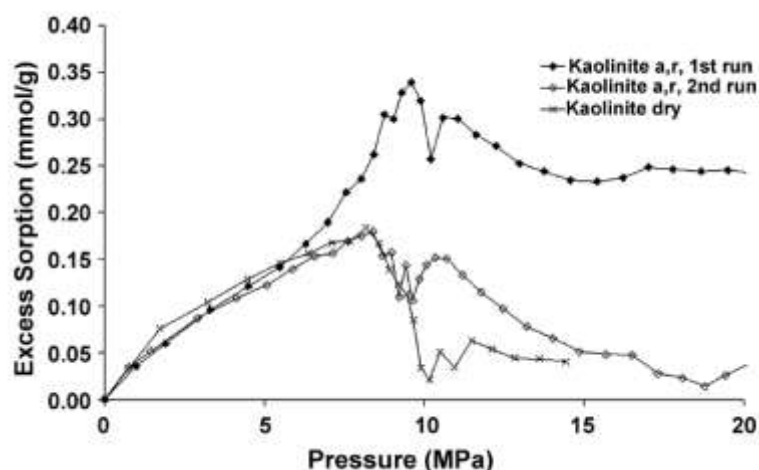
A montmorilonita rica em Ca apresentou a maior capacidade de sorção com valores de 1.65 e 1.3 mmol/g para as amostras em estado seco e úmido respectivamente. A illita e caulinita apresentaram menores capacidades de sorção, com valores máximos < 0.4 mmol/g.



**FIGURA 4:** Experimentos de sorção de CO<sub>2</sub> realizado com amostras de montmorilonita rica em Ca, montmorilonita rica em Na, illita e caulinita. Foram feitas duas medições para cada amostra, em estado úmido (teor de água indicado na legenda) e estado seco (extraído de Busch et al., 2008).



Observou-se que a amostra de caulinita úmida apresentou uma maior capacidade de sorção para pressões acima de 7MPa quando comparada com a amostra em estado seco. Esse resultado não se mostra condizente, uma vez que as moléculas de água competem com o CO<sub>2</sub> pelos sítios de sorção, de modo que espera-se uma menor capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> para amostras mais úmidas em comparação com amostras em estado seco. Foi realizado uma segunda medida para testar a reprodutibilidade dos resultados, e em pressões maiores a amostra úmida apresentou uma diminuição significativa na capacidade de sorção.



**FIGURA 5:** Experimentos de sorção de CO<sub>2</sub> com amostras de caulinita em estado úmido e seco. Na segunda medição para a amostra em estado úmido, observou-se uma diminuição na capacidade de sorção (extraído de Busch et al., 2008).

Os autores demonstraram ainda uma correlação positiva entre a área superficial específica das amostras, o volume de microporos e a capacidade de sorção. De acordo com os resultados obtidos, a área superficial específica diminui na seguinte ordem: montmorilonita, ilita e caulinita, isto é, na mesma ordem observada para a diminuição da capacidade de sorção. Essa relação entre a área superficial específica, volume de microporos e capacidade de sorção dos argilominerais tem sido demonstrada por vários autores (Hou et al., 2017) (Venaruzzo et al., 2002) (Ross & Bustin, 2009).

Estudos em condições de baixa pressão realizados por Venaruzzo et al. (2002) demonstraram que amostras com maiores teores de esmectita apresentavam maior capacidade de retenção de CO<sub>2</sub>. No geral, foram obtidas valores entre 0.218 e 0.516 mmol/g para a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> dos argilominerais.

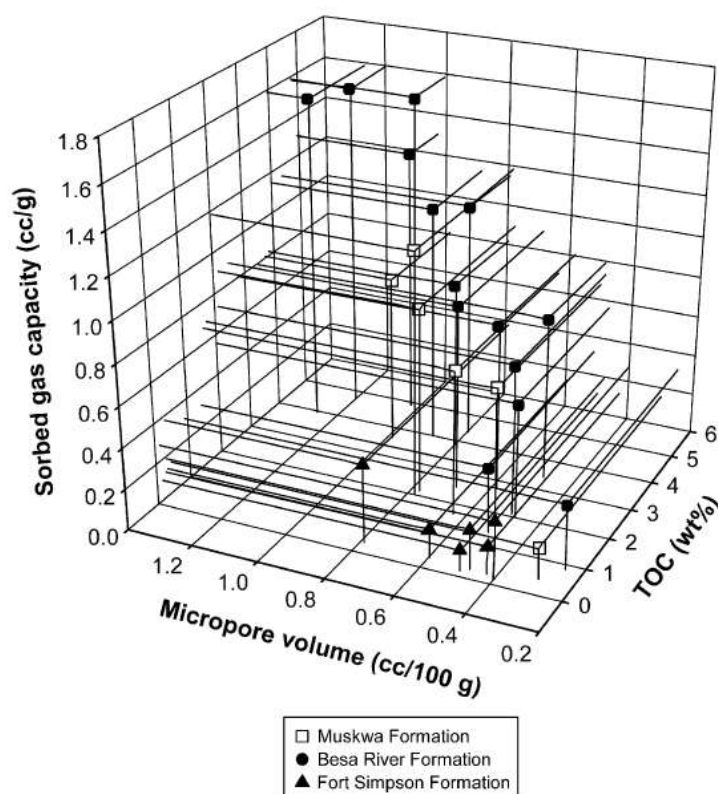
Além da esmectita, a ilita também apresenta um papel importante na capacidade de sorção de gases. Hou et al. (2017) em estudo realizado com folhelhos com diferentes teores de COT (entre 0.13 e 4.85%), e constituídos principalmente por quartzo e argilominerais (como clorita e ilita), observou-se que para as amostras pobres em orgânicos a capacidade de sorção de metano aumentava com o conteúdo de ilita, sendo que esse mesmo efeito não foi observado para a clorita.

### 3.4.2. Sorção de $CO_2/CH_4$ na Matéria Orgânica

Segundo Cheng & Huang (2004) a adsorção na matéria orgânica é maior que nos argilominerais. Experimentos realizados em condições de baixa pressão por esses autores indicaram que as capacidades de adsorção de gases de hidrocarbonetos diminuem sucessivamente na seguintes ordem: carvão ativado, folhelho betuminoso, montmorilonita e caulinita. A matéria orgânica com menores áreas superficiais apresenta uma capacidade de sorção muito maior do que as argilas que possuem maior área superficial, isso pode ser explicado considerando outros mecanismos de retenção de gases, como absorção e preenchimento de poros.

O mesmo estudo também constatou que a capacidade de retenção de gás por grama de matéria orgânica é maior para o carvão que para folhelhos betuminosos, implicando que a capacidade de retenção de gás da matéria orgânica Tipo III (origem continental) é provavelmente maior que a da matéria orgânica Tipo I (origem lacustre).

Ross & Bustin (2009), em estudo com folhelhos do oeste do Canadá, demonstraram que a capacidade de sorção de gás e o volume de microporos aumentam com o teor de carbono orgânico total (Figura 6). Nota-se que as amostras utilizadas nesse estudo tratam-se de folhelhos termalmente maduros, com diferentes teores de COT (até 5,7%), constituídos principalmente por quartzo, argilominerais e carbonatos.

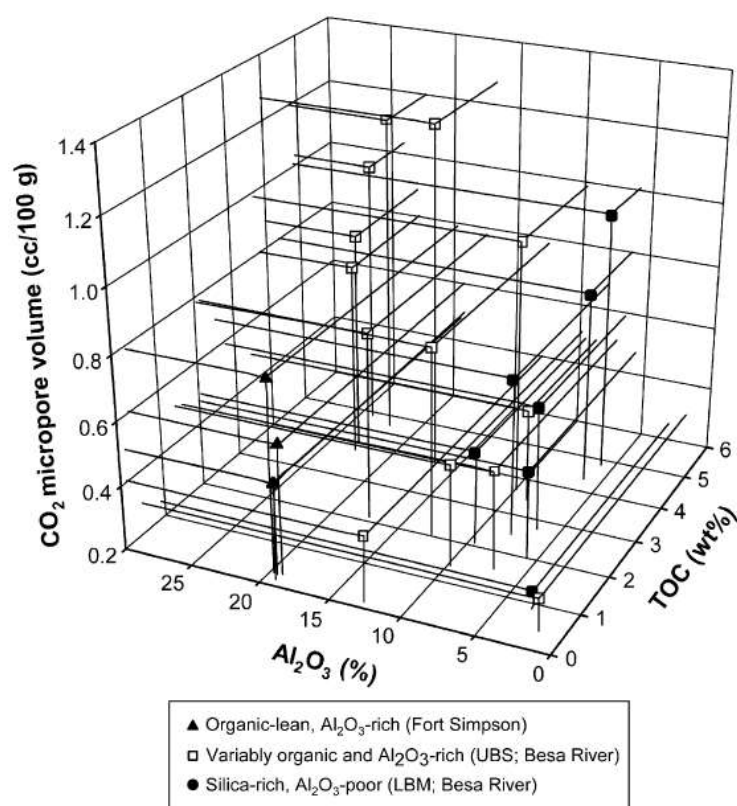


**FIGURA 6:** Relação entre o conteúdo de Carbono Orgânico Total (*Total Organic Carbon*) o volume de microporos e a capacidade de sorção de gás ( $CH_4$ ). Nota-se que as maiores capacidades de sorção de gás estão relacionados aos maiores conteúdos de matéria orgânica

(extraído de Ross & Bustin, 2009).

No entanto, a influência da mineralogia também foi analisada, observa-se na Figura 7 amostras de folhelhos ricas em argilominerais (Fort Simpson Formation), amostras ricas em matéria orgânica (LBM Member, Besa Formation), e amostras ricas tanto em argilominerais quanto em matéria orgânica (UBS Member, Besa Formation).

Nas amostras de Fort Simpson a estrutura de microporos é controlada pela fração argila (ilita, clorita e caulinita), enquanto nas amostras LBM (com mais de 75% de quartzo) o volume de microporos é relacionado apenas ao conteúdo de COT. Fica claro que os folhelhos enriquecidos tanto em argilominerais como em matéria orgânica (UBS) apresentam os maiores volumes de microporos, sugerindo a contribuição tanto das fração orgânicas como mineral na estrutura de poros.



**FIGURA 7:** Relação entre o volume de microporos com o teor de TOC (*Total Organic Carbon*) e o conteúdo de argilominerais, demonstrando que as amostras ricas tanto em matéria orgânica quanto argilominerais apresentam os maiores volumes de microporos. Foram analisadas amostras de duas formações (Fort Simpson e Besa River) do oeste do Canadá (extraído de Ross & Bustin, 2009).

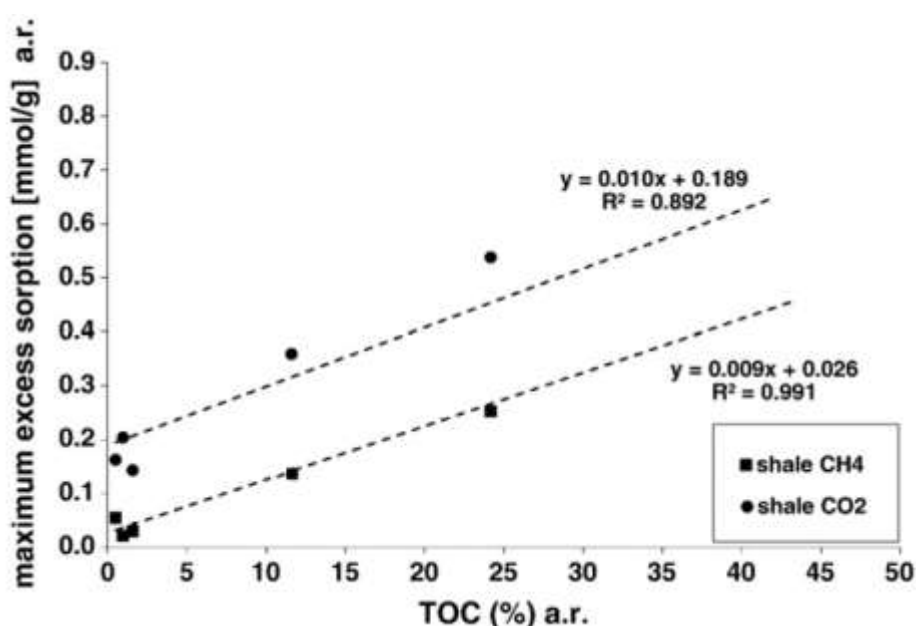
Weniger et al. (2010) realizaram um estudo parecido com amostras da Bacia do Paraná no Brasil. Os autores obtiveram isotermas de sorção de alta pressão para os gases dióxido de carbono e metano, através de procedimento experimental com amostras de carvão e folhelhos das formações Irati, Rio Bonito e Ponta Grossa. As isotermas foram obtidas a 45°C registradas até pressões de 20MPa.

Foram selecionadas três (03) amostras de folhelho betuminoso da formação Irati (Permiano), e duas (02) amostras de folhelho da formação Ponta Grossa (Devoniano). Os teores de COT para as amostras do Irati variaram entre 2,3 e 26,3% enquanto os folhelhos da formação Ponta Grossa apresentaram valores de 0,7% e 1,3%.

A Figura 8 apresenta o excesso de sorção máxima em função do conteúdo de carbono orgânico total obtido para as cinco (5) amostras de folhelho do Irati e Ponta Grossa. Os autores obtiveram as seguintes equações de regressão linear:

$$\text{CH}_4(\text{mmol/g}) = 0.009 \cdot \text{TOC}(\%) + 0.026$$

$$\text{CO}_2(\text{mmol/g}) = 0.008 \cdot \text{TOC}(\%) + 0.183$$



**FIGURA 8:** Relação entre o excesso de sorção máxima e o teor de carbono orgânico total para as amostras de folhelhos das formações Irati e Ponta Grossa em estudo realizado sob condições de 8-12 MPa e 45°C (extraído e modificado de Weniger et al. 2010).

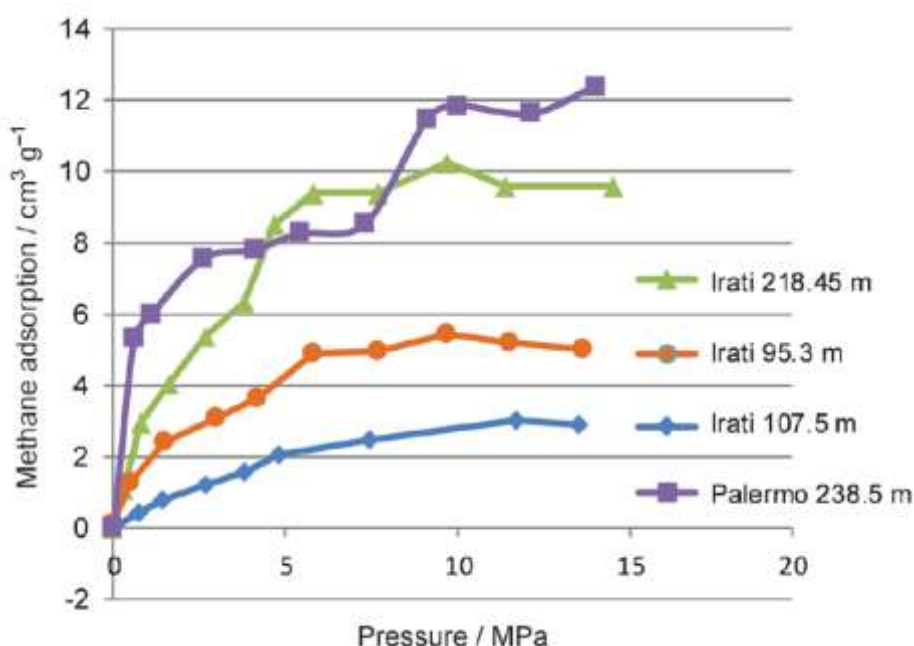
Observa-se uma correlação positiva entre os teores de COT e a capacidade de sorção, que é maior para o CO<sub>2</sub> do que para o CH<sub>4</sub>, nas rochas analisadas. A equação obtida para o dióxido de carbono indica que a fração mineral é responsável por uma porção significativa na capacidade de sorção (0.183 mmol/g).

Ramos et al. (2014) também realizaram experimentos de sorção com as rochas da Formação Irati e Palermo. Foram utilizadas 04 amostras de furos de sondagem, sendo uma amostra da Formação Palermo (coletada a 238,50 m) e três amostras da Formação Irati (coletadas nas profundidades 218,45 m, 107,5 m e 95,3 m). Todas as amostras apresentaram baixos valores de COT, variando de 0,90 a 1,92%.

Os experimentos foram realizados em temperatura constante de 25,5°C e pressões entre 1 e 14 MPa. Os valores obtidos para a capacidade de adsorção de metano variaram entre 4,61 e 13,72 cm<sup>3</sup>/g. Nota-se que mesmo as amostras apresentando baixos valores de COT é possível observar a influência dos teores de matéria orgânica na capacidade de adsorção de metano (Tabela 3).

Amostra / Formação	Profundidade (m)	COT (%)	Adsorção de CH <sub>4</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Palermo	238,5	1,92	13,72
Irati	218,45	1,47	11,73
Irati	107,5	0,95	4,61
Irati	95,3	0,90	6,17

**TABELA 3:** Profundidade de coleta, teor de carbono orgânico total e capacidade de adsorção de CH<sub>4</sub> das amostras analisadas por Ramos et al. (2014). Observa-se uma certa correlação entre o aumento na capacidade de adsorção e o teor de matéria orgânica.



**FIGURA 9:** Isotermas de adsorção de metano obtidas para amostras da formação Irati e Palermo (extraído de Ramos et al., 2014).

Dada a profundidade das amostras os autores sugerem a necessidade da realização de experimentos de sorção em condições de pressões mais elevadas (até ao redor de 30 MPa), no entanto, as isotermas de adsorção foram realizadas apenas até pressões de 14MPa uma vez que de acordo com a literatura os valores de adsorção dos folhelhos tendem a se estabilizar.

### **3.4. Formação Irati, Bacia do Paraná**

A Bacia do Paraná é uma extensa bacia intracratônica de sedimentação paleozoica-mesozoica, alongada na direção NNE-SSW, com cerca de 1.700km<sup>2</sup> de comprimento e largura aproximada de 900 km. Localizada no centro-sudeste da América do Sul, abrange parte dos territórios do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai, com a porção situada na Argentina e Uruguai sendo conhecida como Bacia Chaco-Paraná. É preenchida com cerca de até 7.000 m na sua porção central por sedimentos paleozoicos, mesozoicos, derrames basálticos e em alguns casos por rochas cenozoicas.

A Formação Irati, depositada em condições de mar restrito no Permiano, apresenta ocorrência generalizada por toda Bacia, com espessuras entre 40 e 70m. Unidade basal do Grupo Passa Dois, é constituída principalmente por folhelhos e carbonatos ricos em matéria orgânica (Hachiro, 1996). A unidade é subdividida nos membros Taquaral (base) e Assistência (topo). O Membro Taquaral é composto predominantemente por folhelhos cinza, pouco carbonosos e não betuminosos, enquanto o Membro Assistência é constituído por folhelhos e siltitos cinza escuros, e folhelhos pretos betuminosos associados à calcários geralmente dolomíticos (Hachiro, 1991).

Estudos de caracterização geoquímica e mineralógica realizado por Ramos et. al. (2015) indicaram que os principais argilominerais presentes nos folhelhos Irati são illita, caulinita, esmectita e clorita, sendo observado também minerais como quartzo, feldspato, pirita e gipsita. A Formação Irati é uma das principais sequências geradoras de petróleo da Bacia do Paraná. Amostras analisadas por Azevedo da Silva (2007) apresentaram teores de carbono orgânico total (COT) entre 0,04% e 21%, com média de cerca de 2%, indicando uma variação nos teores de matérias orgânica dessa formação. Lisboa (2006) analisou amostras de folhelhos do Membro Assistência, do estado de São Paulo, relatando valores de COT entre 0,02% a 14,3%.

#### *3.4.1. Formação Irati no Estado de São Paulo*

No estado de São Paulo a Formação Irati ocorre em áreas estreitas e alongadas, com exposições que variam de metros à dezenas de quilômetros, situadas no interior da Depressão Periférica Paulista (Hachiro, 1991).

De acordo com Amaral (1967) a espessura média do Irati no estado é de 20 a 30 metros, como observado nos afloramento nas cidades de Ipeúna, Rio Claro, Limeira, Piracicaba, Laranjal, Guareí, Angatuba, Itaí, Taquarituba e Taguaí. Nas porções mais centrais da bacia, sondagens realizadas pela Petrobrás indicaram espessuras heterogêneas, entre 10 e 50 metros, com litologias semelhante à dos afloramentos.

O Membro Taquaral apresenta espessuras de 5 a 20 m no estado, sendo muito uniforme e constante, composto predominantemente por folhelhos siltosos cinzas. Já o Membro Assistência apresenta espessuras de 15 a 40 m e sua ocorrência em São Paulo é mais significativa nas regiões centro e sul, diminuindo sua espessura para norte e nordeste do estado (Hachiro, 1991).

As camadas do Irati apresentam mergulho suave para dentro da bacia, na região entre Limeira e Laranjal as camadas têm direção N 35° E com mergulho de 1° 20' para NW (Amaral, 1967). A litologia do Irati constitui-se principalmente por folhelhos pretos, por vezes betuminosos, folhelhos cinzas, dolomitos e em menor proporção calcários. A presença do sílex é bastante observada em São Paulo tanto na forma de concreções como em leitos decimétricos.

A base do Irati é composta por um banco basal de calcário, no geral a camada é uniforme na litologia e espessura, e devido a sua homogeneidade vem sendo intensamente explorada no estado para fabricação da cal e corretivo de solo. Esse banco basal de calcário apresenta cerca de 2,5 a 4 metros de espessura, ocorrendo no geral junto à base da formação ou próximo a ela.

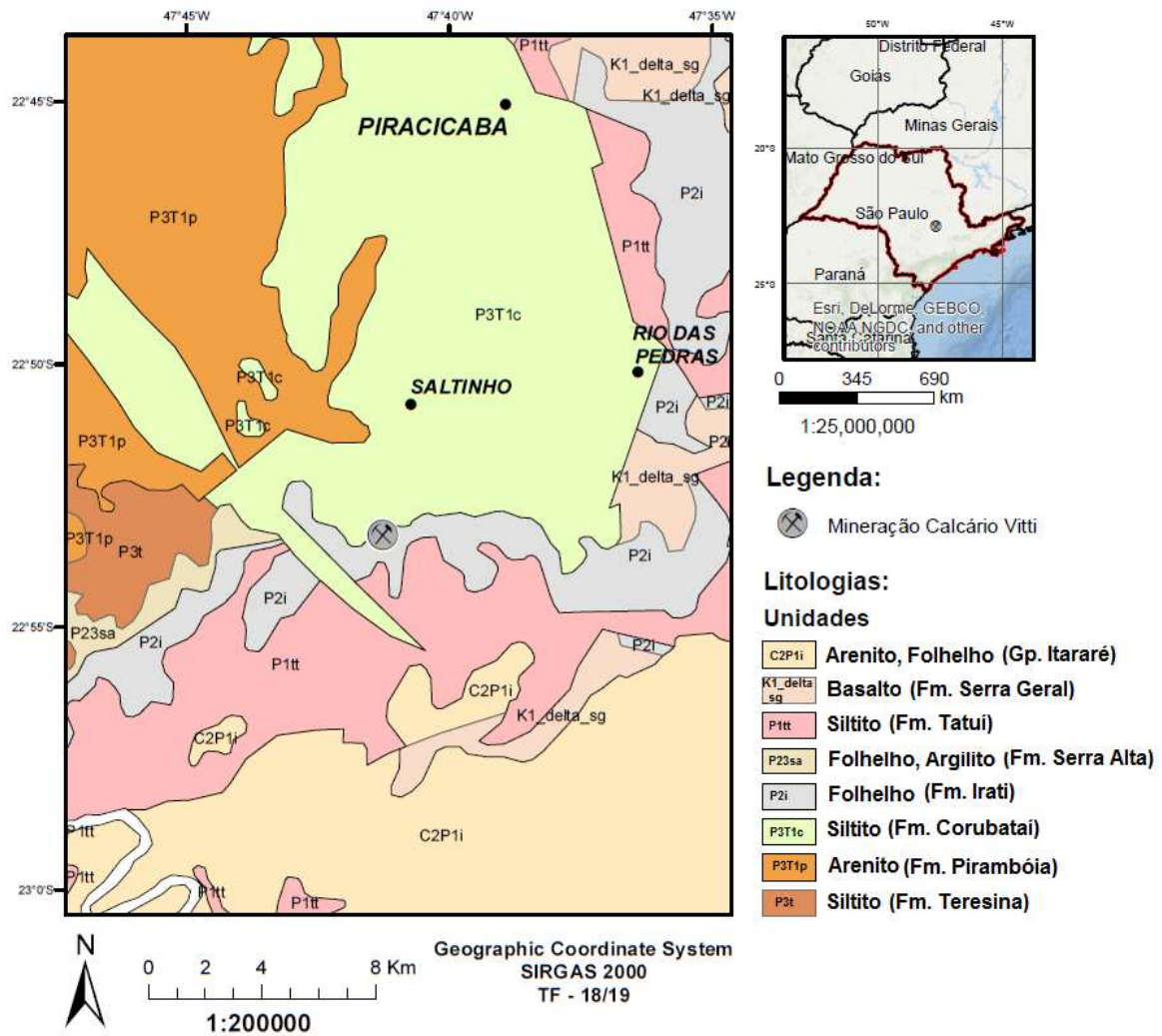
Acima do banco de calcário ocorrem estratos alternados de folhelhos pretos e rochas carbonáticas formando um pacote de cerca de 20 a 30 metros, composto por camadas de 10 a 20 cm de espessura, correspondendo ao Membro Assistência. Os estratos apresentam grande continuidade horizontal, e é comum as camadas de calcário estarem substituídas por sílex (Amaral, 1967).

O folhelho apresenta coloração preta a cinza escura, com intercalações milimétricas de siltito e calcário, e os nódulos de sílex são abundantes com tamanho e formatos irregulares. As camadas de rochas carbonáticas são comumente dolomíticas e maciças.

A sílica presente nas rochas carbonáticas dessa formação, principalmente na forma de nódulos, teria se formado por diversos processos, dentre eles, estaria à dissolução de espículas silicosas de esponjas (Hachiro, 1996).

A partir do norte do estado do Paraná em direção à São Paulo, os folhelhos pirobetuminosos tornam-se menos espessos e com menores tores de matéria orgânica, enquanto os leitos de carbonatos apresentam-se mais desenvolvidos (Hachiro, 1991).

A Figura 10 apresenta um recorte do mapa geológico do estado de São Paulo, com a localização da área de estudo, onde foram coletadas as amostras para esse trabalho.



**FIGURA 10:** Mapa geológico com a localização da área de estudo (extraído de Perrota et al., 2005).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Trabalho de Campo e Coleta de Amostras

Em 17 de abril de 2018 foi realizado uma atividade de campo na pedreira Mineração Calcário Vitti, situada ao longo da faixa de afloramentos da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná, na região de Saltinho, estado de São Paulo.

Foram coletadas 10 amostras de folhelhos do Membro Assistência para descrições petrográficas, análise dos teores de carbono orgânico total (COT), difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A seleção dos pontos de amostragem levou em consideração a qualidade dos afloramentos do Membro Assistência, e a possibilidade e facilidade de acesso, sendo priorizadas amostras frescas e com diferentes conteúdos de material carbonático.

A pedreira da Mineração Calcário VITTI está localizada na rodovia SP-127 no km 57, na região do município de Saltinho, SP.

#### 4.1.1. Descrição geológica da área amostrada

A sucessão de rochas observada apresenta no total cerca de 25 metros de espessura, com a Formação Irati apresentando em torno de 20m e a Formação Serra Alta no topo com espessura de aproximadamente de 5m (Figura 11).

A porção basal do afloramento corresponde à uma camada de calcário de cerca de 3 metros de espessura. Sobreposto ao banco de calcários ocorre um ritmito de aproximadamente 17 metros de espessura, constituído por intercalações centimétricas a decimétricas de folhelhos com rochas carbonáticas. No topo do afloramento, sobreposto ao ritmito ocorrem siltitos pastilhados de coloração cinza da Formação Serra Alta, com cerca de 5 metros de espessura.

A camada de calcário é composta por calcário dolomítico de coloração branca a cinza claro, com níveis milimétricos descontínuos de folhelho. O ritmito é composto por camadas de folhelho cinza escuro intercalado com camadas de rochas carbonáticas de coloração cinza claro. As camadas de rochas carbonáticas e folhelhos apresentam espessuras centimétricas a decimétricas, tornando-se mais espessas em direção à porção superior do afloramento.

Concreções de sílex de aproximadamente 0,5 a 4,0 centímetros ocorrem em grande quantidade principalmente nos folhelhos, é comum ainda níveis milimétricos a centimétricos de sílexito nas duas litologias. Em algumas porções do afloramento o folhelho apresenta odor de hidrocarboneto com presença de óleo de coloração marrom.



**FIGURA 11:** Sucessão de rochas observadas na pedreira da Mineração Calcário VITTI.

#### 4.1.2. Coleta de amostras

Foram coletadas 10 amostras de folhelho acima do banco de calcário, com diferentes níveis milimétricos de carbonato e pouco intemperizadas. A amostragem foi realizada em dois níveis do afloramento (Figuras 12 e 13), sendo coletadas 05 amostras em cada ponto e codificadas de acordo com a Tabela 4.

Ponto	Amostra	Nível (Acima do banco de calcário)	Mineração	Localização	Unidade
01	VT-01	0,30 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
01	VT-02	0,80 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
01	VT-03	1 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
01	VT-04	2 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
01	VT-05	2,5 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
02	VT-06	12 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
02	VT-07	14 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
02	VT-08	14,50 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
02	VT-09	16,50 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati
02	VT-10	17 m	VITTI	Saltinho / SP	Fm. Irati

**TABELA 4:** Nomenclatura, profundidade, localização e unidade geológica das amostras coletadas.

O ponto 1 corresponde à porção mais inferior do ritmito, com cerca de 10 metros de espessura, enquanto o ponto 2 corresponde à porção mais superior do ritmito com cerca de 7 a 8 metros de espessura.



**FIGURA 12:** Ponto 1, porção mais inferior do ritmito onde foram coletadas as amostras VT-01 a VT-05.



**FIGURA 13:** Ponto 2, porção mais superior do ritmito onde foram coletadas as amostras VT-06 a VT-10.

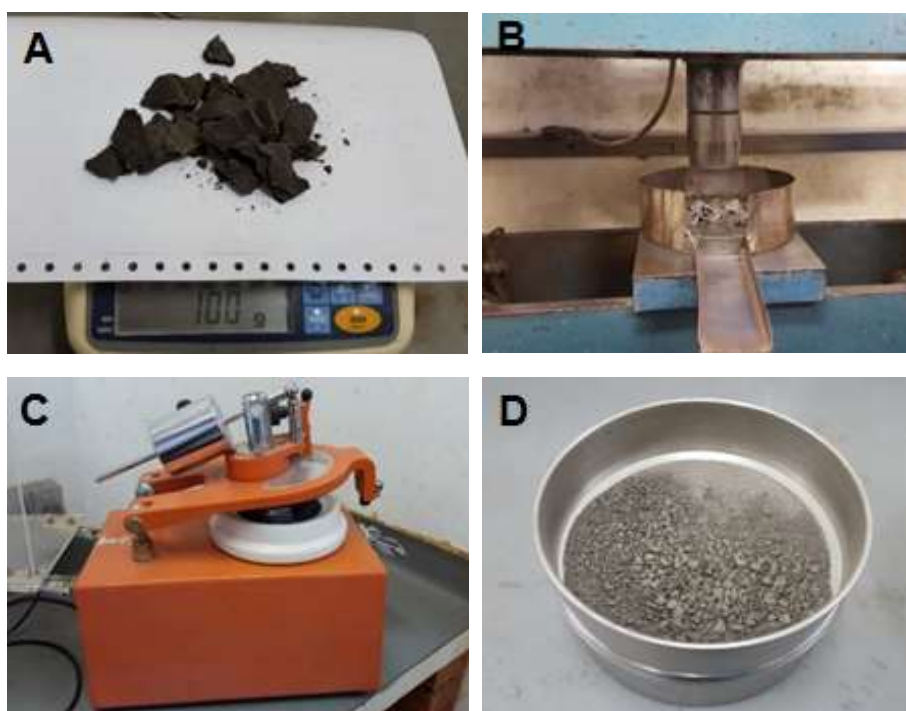
## 4.2. Preparação de Amostras

A preparação das amostras foi realizada no Laboratório de Tratamento de Amostras (LTA) e no Laboratório de Sedimentologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, seguindo o procedimento específico para cada análise.

### *Carbono Orgânico Total e Difração de Raios X*

O tratamento das amostras para as análises de carbono orgânico total e difração de raios x consistiu nas etapas de fragmentação em prensa hidráulica e pulverização em moinho de ágata automatizado. As amostras foram inicialmente prensadas e pesadas cerca de 100g que passaram pelo processo de quarteamento com o objetivo de garantir a boa representatividade e evitar a pulverização de grandes volumes.

A pulverização ocorreu em moinho almofariz automático Fritsch, modelo Pulverizette, e em seguida as amostras foram classificadas com uma peneira granulométrica de inox a bronzinox de 100 mesh. A pulverização visa homogeneizar o tamanho de partículas e evitar que partículas grandes ocasionam desvios e alterações nos resultados. A cada 30 segundos no moinho de ágata as amostras foram retiradas e peneiradas com o intuito de separar a fração desejada e não danificar a matéria orgânica. As peneiras utilizadas foram limpas em lavadora ultra-sônica Fritsch, modelo Laborette 17, com o objetivo de impedir a contaminação entre amostras.



**FIGURA 14:** (A) Amostras de folhelho a serem fragmentadas. (B) Fragmentação das amostras com prensa hidráulica. (C) Pulverização em moinho de ágata automatizado. (D) Peneira de 100 mesh utilizada para classificação granulométrica das amostras.

As amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura inicialmente foram fragmentadas cuidadosamente com o intuito de obter uma fração com cerca de 10mm, com superfície fresca e sem contaminações com detritos finos. As amostras foram manuseadas com luvas evitando-se tocar a superfície que será analisada, uma vez que o óleo da pele dos dedos pode liberar gás no sistema de vácuo do MEV, degradando a imagem obtida (Welton, 1984).

Após a fragmentação, a secagem foi feita em estufa com aproximadamente 40°C por 24h, posteriormente as amostras foram coladas e montadas em suporte porta-amostra *stub*, considerando a melhor orientação em relação ao feixe de varredura e o coletor de elétrons secundários.

Para fornecer um meio condutor sobre as amostras e facilitar a construção da imagem, as amostras foram revestidas com carbono. Devido a interação do feixe de varredura com a amostra, alguns elétrons são absorvidos por esta que deve conduzi-los para o fio terra, quando as amostras se tratam de um material isolante é necessário torná-las condutoras, o que pode ser feito a partir de diferentes processos físicos como revestimento.

O revestimento com carbono a partir da evaporação é muito utilizado em amostras com superfícies irregulares uma vez que os átomos se espalham de maneira mais uniforme por esse método, além disso camadas muito finas de carbono já são suficientes para tornar as amostras condutoras. O revestimento é muito fino, cerca de 200 Å, e não impede a identificação das estruturas e minerais presentes na amostra (Dedavid et. al, 2007).



**FIGURA 15:** Amostras coladas em suportes *stub* prontas para serem recobertas por carbono.

### **4.3. Descrição de Lâminas Petrográficas**

As amostras coletadas em campo foram higienizadas e posteriormente serradas, sendo selecionada uma alíquota do tamanho de até um punho, e então enviadas ao Laboratório de Laminação do Instituto de Geociências (IGc-USP), onde foi realizada a confecção das seções delgadas.

O processo de laminação das amostras é feito primeiramente serrando-se a alíquota de rocha selecionada e retirando um retângulo de 4 cm de largura, com 3 cm de altura e 1 cm de espessura. Em seguida uma das faces do retângulo é lixada e colada com resina epóxi em uma lâmina de vidro de 2 mm de espessura. A seção em retângulo é então cortada, diminuindo sua espessura até cerca de 5 mm, e desgastada ao rebolo até atingir uma espessura de 70  $\mu\text{m}$ , posteriormente a amostra é desgastada numa placa de vidro com abrasivo mais fino até se obter uma espessura final de 30  $\mu\text{m}$ . Por fim, a superfície trabalhada é limpa com reagente e colada uma lamínula de vidro por cima, de cerca de 0,2 mm de espessura.

A descrição das lâminas petrográficas teve como foco principal a mineralogia, textura, granulometria, porcentagem mineralógica e estruturas sedimentares observadas. Ressalta-se a característica de granulometria fina dos folhelhos que impossibilita uma descrição mais detalhada dessas rochas no microscópico petrográfico, logo a realização da descrição de lâminas delgadas nesse projeto foi feita de forma a contribuir com outras análises mais eficientes e indicadas para esse tipo de rocha.

Os estudos petrográficos foram desenvolvidos no Laboratório de Petrografia Sedimentar do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP), com o auxílio do Microscópio Petrográfico da marca Carl Zeiss, modelo Axioplan 2. A aquisição das imagens foi realizada com uma câmera Leica MC170HD acoplada ao microscópio, e o processamento e análise das imagens obtidas foi feito com auxílio do software Leica LAS.

### **4.4. Carbono Orgânico Total**

A determinação da quantidade de matéria orgânica presente na rocha é medida através do teor de carbono orgânico total (COT). Esta, por sua vez, trata-se do resultado final entre a quantidade de matéria orgânica disponível no sítio deposicional, assim como a taxa de sedimentação e grau de preservação durante a diagênese (Tissot & Welte, 1984).

A matéria orgânica insolúvel presente nas rochas e sedimentos é denominada querogênio, enquanto a matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos é denominada de betume. Nas análises de COT são consideradas tanto a matéria orgânica insolúvel quanto a matéria orgânica solúvel.

O procedimento para análises dos teores de carbono orgânico total inclui as etapas de pesagem, acidificação, lavagem, secagem, pesagem final e combustão. No laboratório, cerca de 10g da amostra já pulverizada é diluída em ácido clorídrico (junto com água destilada, em concentração 1:1) para eliminar o carbono inorgânico, liberado na forma de carbonato a partir da interação com o ácido, restando no material apenas o carbono orgânico a ser analisado.

Após essa etapa as amostras são lavadas com água destilada, com o objetivo de eliminar os cloretos formados com o ataque de HCl, e secas em estufa com temperatura de 40° durante 24 horas. Posteriormente ao ataque com o ácido clorídrico, lavagem e secagem, as amostras são novamente pesadas para determinar a quantidade de material remanescente.

Do total do material obtido é retirado uma alíquota de 1,5g de cada amostra para análise. A amostra é submetida a um processo de combustão em uma atmosfera de oxigênio onde o material sofre um processo de oxirredução, com a transformação do carbono em dióxido de carbono. A quantidade de dióxido de carbono gerado nesse processo é medida, e representa o teor de carbono orgânico presente na amostra.

Nesse trabalho o teor de carbono orgânico total (COT) foi obtido por combustão via seca através do equipamento Total Organic Carbon (TOC-L) da marca Shimadzu, acoplado ao Solid Sample Module (SSM-5000A) da mesma marca. O teor de carbono é obtido em porcentagem de carbono com relação à massa total, por meio de curva de calibração feita com padrões LECO® (0,84%; 2,35%; 12,26% e 22,8% de C) com um erro máximo estimado de  $\pm 0,1\%$ . Cada amostra foi analisada em duplicata e realizada a média para a obtenção do resultado final.

As análises de carbono orgânico total para as 10 amostras de folhelho da Formação Irati foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) da Universidade de São Paulo.

#### **4.5. Difração de Raios X**

A difratometria de raios x possibilita a identificação de minerais de granulometria fina e de difícil identificação na microscopia ótica, como é o caso dos minerais constituintes dos folhelhos. Essa técnica compreende na caracterização dos minerais a partir da interação dos raios x com um material cristalino obtendo-se um padrão de difração. Cada mineral apresenta um padrão de difração característico, mesmo em uma mistura cada mineral produz seu próprio padrão independentemente dos demais.

A fim de caracterizar a mineralogia assim como a composição química das amostras foram realizadas análises de difração de raios x total (método do pó) em todas as amostras coletadas, sendo escolhidas 03 para difração de raios x para identificação de

argilas (através dos recursos de aquecimento e glicolagem). O método do pó recebe esse nome devido às amostras estarem na forma de pó microcristalino apresentando uma orientação aleatória dos cristais, dessa forma a partir da interação com os feixes de raios X todas as espécies cristalinas que estão na mistura do pó irão apresentar uma difração característica possibilitando sua identificação (Moore & Reynolds, 1997).

O reconhecimento e identificação das substâncias cristalinas é feito através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*). A partir dos difratogramas é possível também calcular os parâmetros de cela unitária, quantificar as fases presentes e avaliar o grau de cristalinidade do material. A quantificação das substâncias se dá através da intensidade dos picos do difratograma que refletem, além da característica da estrutura cristalina, a proporção das fases na amostra.

As amostras já moídas foram encaminhadas aos laboratórios, e uma alíquota do pó de cada amostra prensada sobre porta amostra por meio da técnica da prensagem de pó (Moore & Reynolds, 1997). Cada porta amostra com o pó prensado foi identificada com a numeração dada pelo laboratório que posteriormente aparece no difratograma de raios x.

Para as análises de difração de raios x total, o equipamento utilizado para as análises foi um difratômetro Bruker D8 Advance com detector LYNXEYE XE e sistema theta-theta. Os difratogramas foram obtidos entre  $0,15$  e  $70^\circ 2\theta$ , com radiação Cu K alpha, sob as seguintes condições: voltagem de 40kV, corrente de 25mA, fenda primária de 0,5mm e fenda secundária de 1mm e tempo de aquisição de 10 segundos.

Para as análises de difração de raios x para identificação de argilas, foi utilizado um difratômetro de raios x, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector sensível a posição X'Celerator. As condições de análise para obtenção dos difratogramas foram: Tubo de Cu, energia de 40kV e 45mA, faixa angular  $3-70^\circ (2\theta)$ , passo angular  $0,02^\circ$  com tempo/passo de 100s. A identificação dos minerais foi executada com o software DiffracEva versão 4.2.2 e com auxílio de fichas de identificação do ICDD.

As análises de difração de raios x total foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização de Rochas de Sistemas Petrolíferos (LABPETRO) do Instituto de Energia e Ambiente (IEE-USP), enquanto as análises de difração de raios x para caracterização de argilas foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.



#### 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

No microscópio eletrônico de varredura, ao invés de usar a luz como no microscópio petrográfico, a imagem é gerada sob condição de vácuo, a partir da interação de um feixe de elétrons gerado internamente com a amostra, promovendo a emissão de elétrons. A resolução do MEV resulta em aumento de 10 a 150.000 vezes, permitindo a aquisição de imagens com grande profundidade de campo e alta resolução (Mannheimer, 2002).

Essa metodologia de análise consiste na utilização de um feixe de elétrons para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto. A emissão do feixe de elétrons ocorre, na maioria dos instrumentos, a partir um filamento de tungstênio aquecido, o cátodo. O feixe de elétrons é então acelerado por um ânodo e direcionado para o ponto de análise na amostra através de vários dispositivos eletromagnéticos.

Bobinas de deflexão permitem que o feixe de elétrons possa ser guiado de modo a cobrir toda a superfície da amostra e os detectores coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe e a amostra (elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x e outros). A imagem é formada a partir do sinal captado da varredura eletrônica da superfície da amostra, desse modo as micrografias representam em tons de cinza o mapeamento e contagem de elétrons emitidos pelo material analisado.

Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, sendo os mais utilizados para geração de imagem provenientes dos elétrons secundários (SE: *secondary electrons*) e retroespalhados (BSE: *backscattering electrons*). Os elétrons secundários são produzidos a partir de colisões inelásticas, possuem baixa energia (< 50 eV) e dão origem a imagens de alta resolução (3-5nm). O sinal de elétrons retroespalhados é resultado de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas, e possuem energia que varia de 50 eV até valor da energia do elétron primário (Dedavid et. al., 2007).

No microscópio eletrônico pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), que permite a realização do mapeamento e microanálises de elementos químicos da amostra a partir da emissão de raios-X. A microanálise por energia dispersiva é uma técnica não destrutiva que possibilita determinar a composição de regiões com até 1 µm de diâmetro, e quantidades de até 1-2% dos elementos presentes na amostra.

As imagens apresentadas neste trabalho foram obtidas com o equipamento VPESM (*Variable Pressure and Environmental Scanning Eletron Microscope*) modelo QUANTA 250 da marca FEI, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências (IGc-USP).

## 5. RESULTADOS OBTIDOS

Foram realizadas análises de difração de raio x para as 10 amostras coletadas. Do total foram escolhidas 3 amostras, representativas da porção inferior, média e superior do afloramento, para um estudo detalhado da mineralogia das argilas através da realização de difração de raio x para caracterização de argilas, descrição de lâminas petrográficas e análises por microscopia eletrônica de varredura. As amostras escolhidas foram as amostras VT-01 (0,30m), VT-06 (12m) e VT-09 (16,50m).

### 5.1. Lâminas Petrográficas

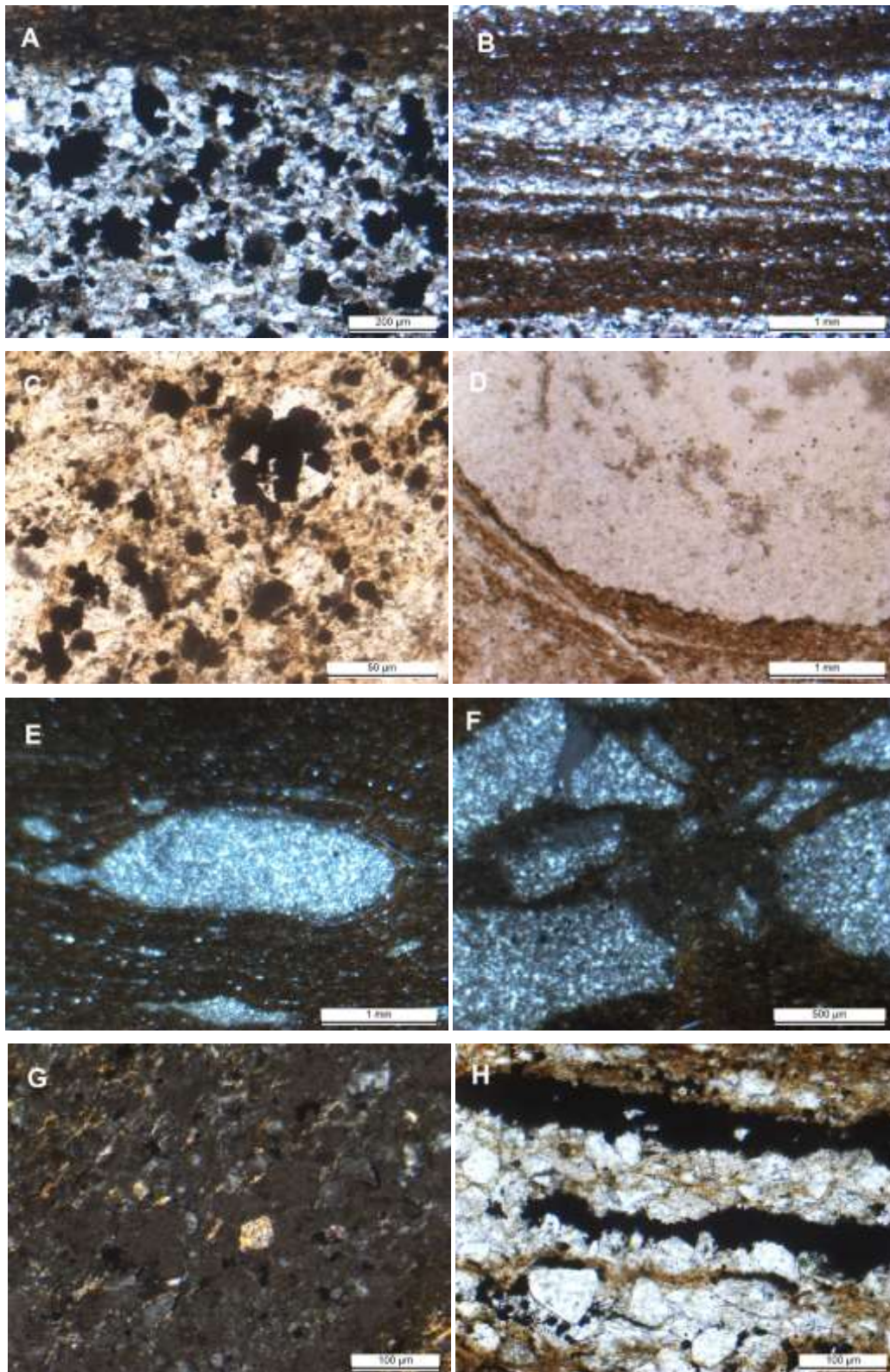
As amostras de folhelho apresentam textura fina, sendo possível a identificação dos minerais: esmectita, calcedônia, quartzo, pirita, opacos, além de carbonato em menores quantidades. A porcentagem mineralógica varia principalmente no teor de quartzo, que varia entre 30% e 45% (VT-09), no geral a esmectita representa cerca de 40% enquanto os opacos (incluindo pirita) aproximadamente 20%.

A esmectita apresenta-se pleocróica variando de marrom a alaranjado, e ocorre distribuída por toda a lâmina em uma massa constituída por argilominerais, quartzo criptocristalino e opacos. Os minerais opacos apresentam-se no geral com bordas retangulares ou amorfos, e ocorrem distribuídos no geral por toda lâmina, com maiores concentrações principalmente nas bordas dos nódulos de sílex, e nos níveis mais quartzosos (VT-01).

O quartzo ocorre principalmente com granulação maior e bordas angulares a subangulares, bem formados e concentrados em níveis milimétricos intercalados com a massa de argilominerais. Observa-se também a presença de nódulos de sílex preenchidos por calcedônia, com formas ovaladas, alongadas ou arredondados, com dimensões de cerca de 1cm na amostra VT-06 e variando entre aproximadamente 0,1mm a 2,5 cm na amostra VT-09, onde ocorrem em maiores quantidades. Na amostra VT-09 observa-se ainda alguns nódulos fraturados.

Nota-se ainda a presença de camadas de pirita (pseudomorfos), além da ocorrência de feldspato caulinitizado e carbonatos em pequenas quantidades (VT-06). Na amostra VT-06 é possível ainda sugerir a presença de muscovita/sericita indicada pela birrefringência azul de primeira ordem.

Considerando a localização das amostras analisadas, e o aumento no teor de quartzo da amostra VT-01 para a amostra VT-09 observado, é possível inferir um provável aumento da porcentagem de quartzo em direção ao topo do afloramento (e do Membro Assistência).



**FIGURA 16:** (A) Concentrações de opacos em níveis quartzosos (VT-01). (B) Intercalação de níveis quartzosos milimétricos em matriz composta por argilominerais (predominantemente esmectita) e quartzo criptocristalino (VT-01). (C) Aglomerado de piritas bem formadas, cristais euédricos a subeuédricos em matriz composta principalmente por argilominerais e quartzo (VT-06). (D) Nódulo de sílex preenchido por calcedônia com concentrações nas bordas de opacos amorfos (VT-06). (E) Nódulo de sílex alongado preenchido por calcedônia (VT-09). (F) Nódulo de sílex preenchido por calcedônia, fraturado (VT-09). (G) Cristal de carbonato em matriz composta predominantemente por argilominerais (VT-06). (H) Camadas de pirita (pseudomorfas) não bem formadas, e concentração de quartzos angulosos (VT-09).

## 5.2. Carbono Orgânico Total

A Tabela 5 apresenta os resultados das análises de Carbono Orgânico Total (COT) para as amostras da Formação Irati. Os folhelhos coletados no estado de São Paulo, na Mineração Calcário Vitti, apresentam teores entre 5,21 e 7,84% com média de 6,35%.

Os valores obtidos são condizentes com a literatura. Lisboa (2006) registrou teores de carbono orgânico total entre 0,02% e 14,3%, com a maior parte das amostras apresentando valores acima de 5%, para o Membro Assistência, no estado de São Paulo, enquanto Oliveira (2012) apresenta teores entre 0,43% e 7,1%, com média de 2,46% para as rochas da Formação Irati no estado.

Os menores valores de COT foram obtidos para as amostras do Ponto 1, isto é, para a parte inferior do Membro Assistência, enquanto as amostras do Ponto 2, porção superior do afloramento, apresentaram os maiores valores.

A amostra VT-01 indicou o menor valor de COT com 5,21% enquanto a amostra VT-09 exibe o maior valor de carbono orgânico total, com 7,84%. É possível observar um aumento dos teores de matéria orgânica da base para o topo do Membro Assistência, no afloramento estudado.

Ponto	Unidade	Amostra	Nível estratigráfico*	COT (%)
1	M. Assistência / Fm. Irati	VT-01	0,30 m	5,21
1	M. Assistência / Fm. Irati	VT-02	0,80 m	5,48
1	M. Assistência / Fm. Irati	VT-03	1,0 m	5,51
1	M. Assistência / Fm. Irati	VT-04	2,0 m	5,29
1	M. Assistência / Fm. Irati	VT-05	2,5,0 m	6,96
2	M. Assistência / Fm. Irati	VT-06	12,0 m	5,98
2	M. Assistência / Fm. Irati	VT-07	14,0 m	5,80
2	M. Assistência / Fm. Irati	VT-08	14,50 m	7,83
2	M. Assistência / Fm. Irati	VT-09	16,50 m	7,84
2	M. Assistência / Fm. Irati	VT-10	17,0 m	7,63

\* Acima do banco de calcário

**TABELA 5:** Resultados das análises de Carbono Orgânico Total para as amostras estudadas.

### 5.3. Difração de Raios X

Análises de difração de raios x foram realizadas para as 10 amostras coletadas da Formação Irati no Estado de São Paulo visando a caracterização mineralógica. A Tabela 6 apresenta os minerais identificados nas amostras totais, e os difratogramas de raios x obtidos são apresentados na Figura 17, com a indicação das principais reflexões usadas na identificação dos minerais.

Os dados de DRX mostraram a presença de carbonatos (calcita e dolomita), tectossilicatos (quartzo e plagioclásio), filossilicatos (esmectita, clorita e mica) e sulfeto (pirita) nas amostras analisadas.

O quartzo (3,34Å) foi encontrado em todas as amostras assim como o plagioclásio (3,19Å) e pirita (2,71Å). Em relação aos filossilicatos, a esmectita (14,70Å a 14,95Å), clorita (7,07Å), e mica (9,96Å a 10Å) foram encontradas em todas as amostras. A dolomita (2,89Å) foi identificada nas amostras VT-01, VT-03, VT-05, VT-06 e VT-08 enquanto a calcita (2,99Å e 3,01Å) apenas nas amostras VT-01 e VT-02.

Os resultados confirmam uma certa homogeneidade na composição das rochas, com predominância de dolomita ao invés de calcita em relação aos carbonatos.

Amostra	N° no Laboratório	Carbonatos			Silicatos				Sulfeto	
		Ca	Do	Qz	Pl	Esm	Cl	M	Pi	
VT-01	737	Tr	X	X	X	X	X	X	X	X
VT-02	736	Tr		X	X	X	X	X	X	X
VT-03	735		X	X	X	X	X	X	X	X
VT-04	738			X	X	X	X	X	X	X
VT-05	739		Tr	X	X	X	X	X	X	X
VT-06	740		Tr	X	X	X	X	X	X	X
VT-07	741			X	X	X	X	X	X	X
VT-08	742		X	X	X	X	X	X	X	X
VT-09	743			X	X	X	X	X	X	X
VT-10	744			X	X	X	X	X	X	X

**TABELA 6:** Resultados das análises de Difração de Raios X para as amostras estudadas. Legenda: Ca – calcita, Do – dolomita, Qz – quartzo, Pl – feldspato plagioclásio, Esm – esmectita, Cl – clorita, M – mica, Pi – pirita, X – mineral presente na amostra, Tr – mineral presente em pequena quantidade.

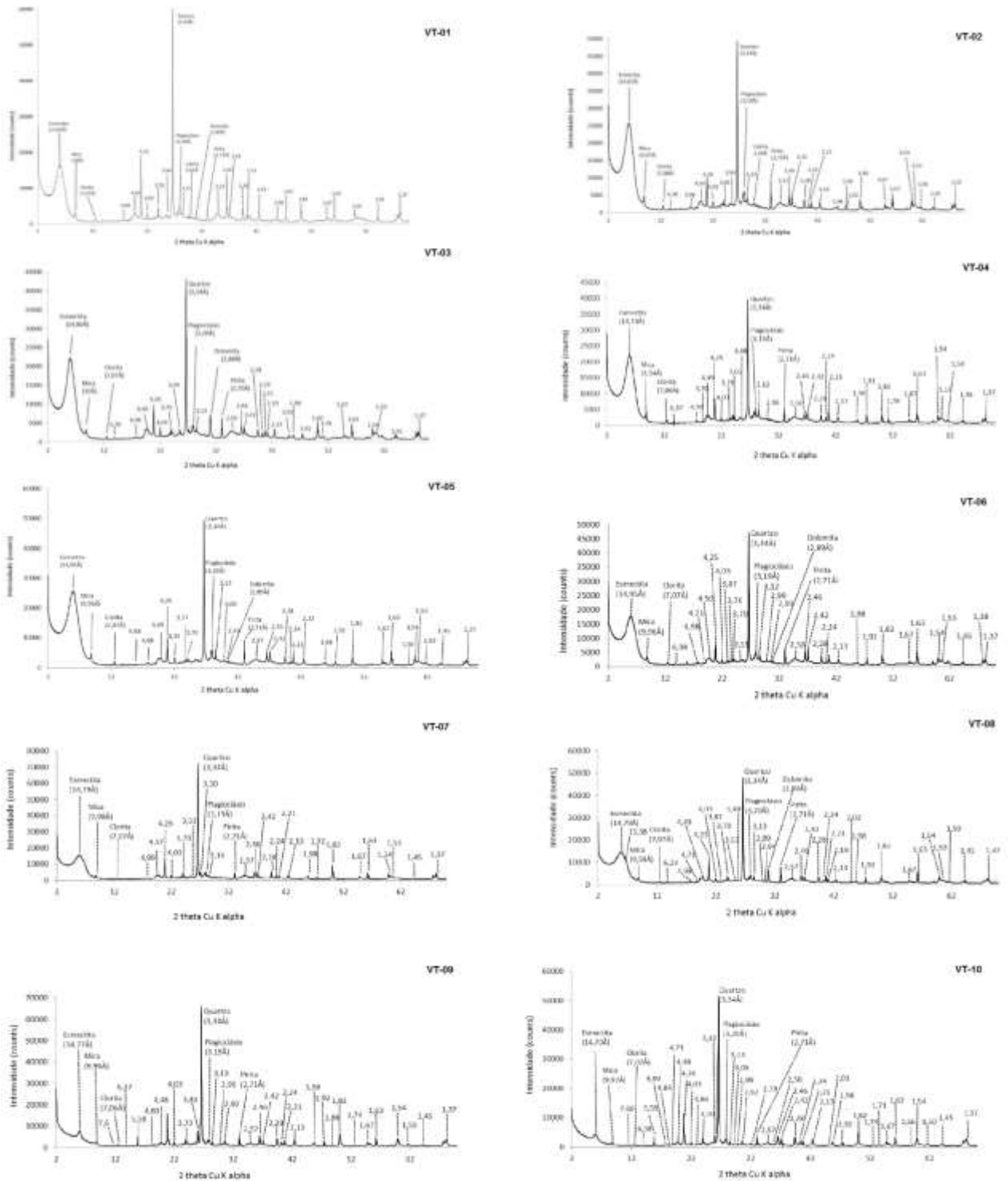
Foi realizado um detalhamento da mineralogia das argilas, submetendo as amostras ao aquecimento e a atmosfera de etileno-glicol. Os resultados obtidos são apresentados abaixo na Tabela 7, os difratogramas são apresentados na Figura 18. As principais argilas encontradas foram a montmorillonita e saponita, do grupo das esmectitas, e a caulinita.

Para esse estudo foram selecionadas as amostras VT-02 (0,80m), VT-06 (12m) e VT-09 (16,50). Não foi possível realizar essas análises para a amostra VT-01 (0,30m), e optou-se por substituir essa amostra por outra do mesmo nível estratigráfico, sendo então selecionada a amostra VT-02 (0,80m).

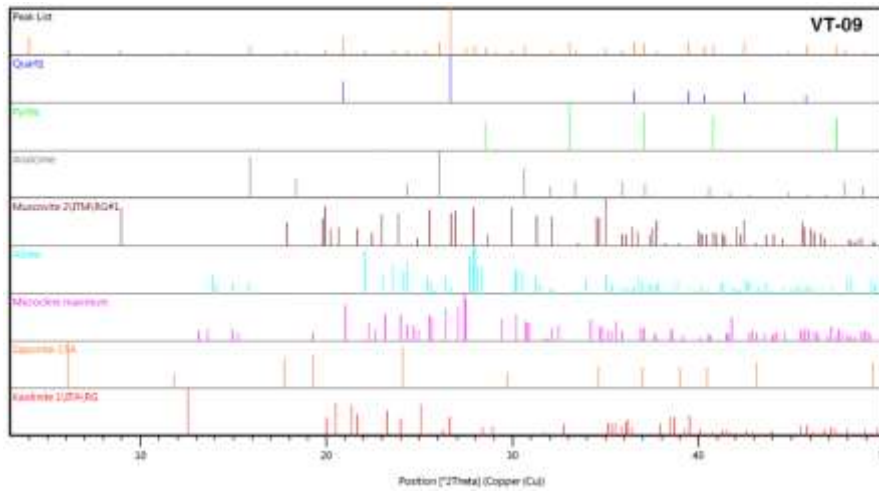
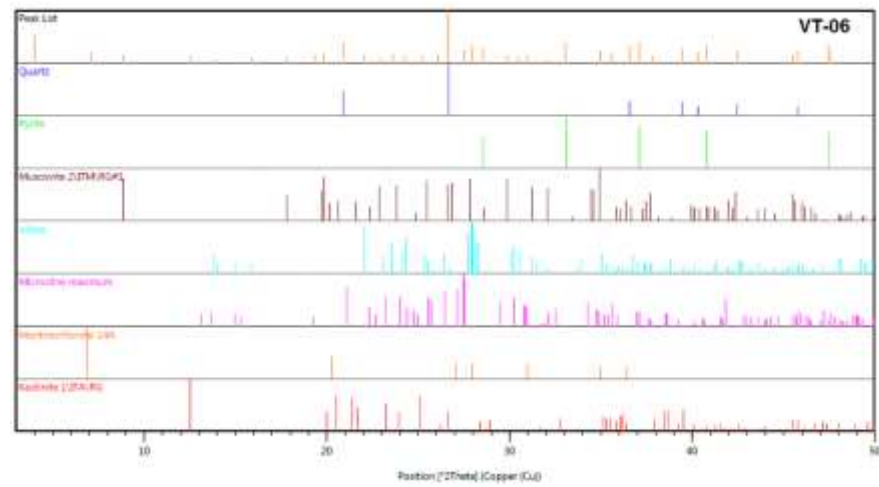
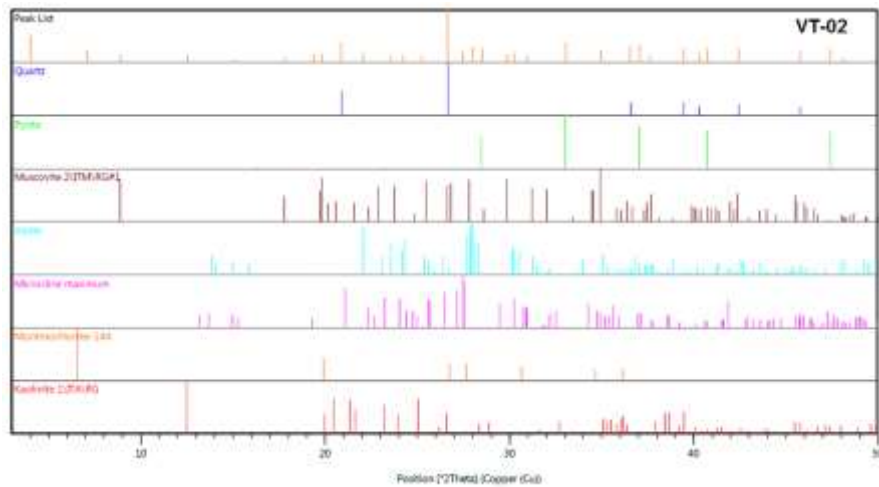
Comparando com a difração de raios x total, confirmou-se a presença de quartzo, pirita, mica (muscovita), e feldspato (albita e microclínio) para as amostras. A amostra VT-09 também apresentou em sua composição analcima (feldspatóide).

Amostra	N° no Laboratório	Argilominerais			Outros minerais					
		Cal	Mm	Spn	Qz	Ms	Ab	Mc	Anl	Pi
VT-02	230-5204.HPF	X	X		X	X	X	X		X
VT-06	230-5202.HPF	X	X		X	X	X	X		X
VT-09	230-5203.HPF	X		X	X	X	X	X	X	X

**TABELA 7:** Argilominerais identificados nas amostras VT-02, VT-06 e VT-09. Legenda: Cal – caulinita, Mm – Montmorillonita, Spn – saponita, Qz – quartzo, Ms – muscovita, Ab – albita, Mc – microclínio, Anl – analcima, Pi – pirita.



**FIGURA 17:** Difratoigramas de raios x total obtidos para as 10 (dez) amostras de folhelho da Formação Irati coletadas no estado de São Paulo.



**FIGURA 18:** Difratoogramas de raios x para identificação de argilas obtidos para as amostras de folhelho da Formação Irati VT-02, VT-06 e VT-09.



#### 5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV permitiram obter uma visão geral da estrutura e textura dos folhelhos da Formação Irati coletados no Estado de São Paulo. Observa-se que os folhelhos apresentam granulação fina, laminação incipiente (Figura 19a) e textura relativamente homogênea, com cristais de quartzo e piritas envolvidos e recobertos por uma matriz de argilominerais e micas.

O quartzo ocorre como cristais detríticos (Figura 19b) recobertos por lamelas de argilominerais, e amplamente distribuído por toda a rocha. Na amostra VT-09 nota-se o crescimento de cristais romboédricos de quartzo autigênico (drusiforme) nas lacunas dos revestimentos de argila. O crescimento dessas drusas de quartzo podem ter preenchido alguns poros e cavidades das rochas reduzindo a porosidade, no entanto o desenvolvimento de finas camadas de argila podem ter encoberto efetivamente alguns dos locais de nucleação do quartzo, reduzindo o desenvolvimento desses cristais.

Cristais euédricos de piritas também ocorrem distribuídos por toda rocha e envoltos por uma fina camada de argilominerais. Frambóides de piritas com morfologia característica são facilmente reconhecidos e análises de EDS, gerando como principais elementos Fe e S, confirmam a identificação desse mineral (Figura 21a).

Os argilominerais ocorrem no geral como finas camadas recobrendo outros minerais, principalmente o quartzo e a piritas. Em alguns casos essas camadas são tão finas que impossibilitaram a análise por EDS, além disso a morfologia e hábito desses minerais (por mais que muitas vezes características) não são por si só suficientes para identificar as diferentes espécies.

Em algumas porções é possível observar um maior desenvolvimento dos argilominerais, que apresentam hábito ondulado, em flocos ou em filamentos. A esmectita ocorre com típico hábito *webby*, ou “alface crespa”, com morfologia crenulada, sendo confirmada pelas análises de EDS que apresentaram os principais elementos desse mineral (Si, Al, Mg, Ca, Fe e K).

Outros argilominerais identificados na difração de raios x, como a caulinita e clorita, não foram amplamente observados nas análises por MEV. A Figura 23d apresenta um mineral pseudo-hexagonal revestido por argilas, indicando uma provável ocorrência da caulinita. O espectro de EDS para esse mineral apresentou uma composição química mais complexa do que apenas caulinita, com picos de K e Mg, confirmando a presença de outros argilominerais associados.

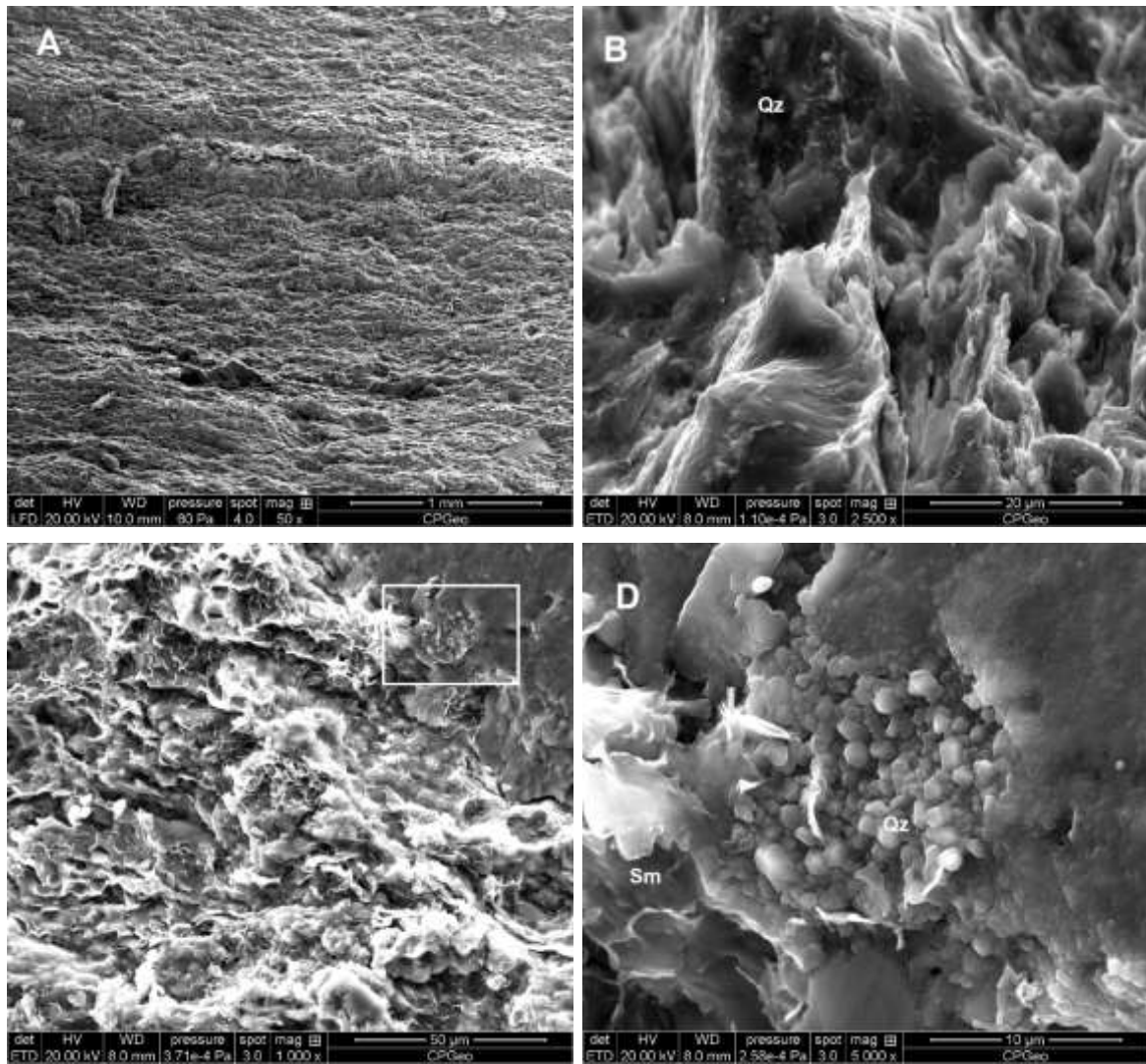
A clorita não foi identificada em nenhuma das amostras, todavia análises de EDS apresentando picos de Fe e Mg (e os resultados de DRX) confirmam a presença desse mineral. Desse modo, é possível que a principal ocorrência da clorita se dá predominantemente na matriz, com granulação muito fina e de difícil identificação. No

entanto, como esse mineral não foi identificado na DRX para argilas, pode ser também que sua ocorrência seja como detritos ou cimento, em frações maiores que argila.

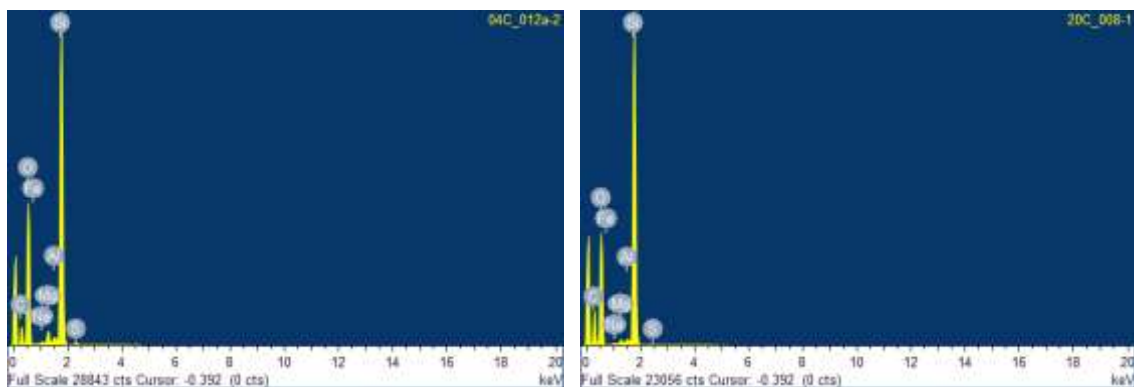
Apesar de não ter sido identificada nas análises de DRX suspeita-se da presença de illita nas amostras (Figura 23c), uma vez que a presença de picos de K nos espectros de EDS reforça essa possibilidade. É possível que a concentração desse mineral seja muito pequena, abaixo do limite de detecção do método de DRX (5%), ou também que o pico de 10Å interpretado como muscovita seja, pelo menos em parte, illita.

A constante presença de picos de cálcio (Ca) e carbono (C) no espectro de EDS confirmam a presença de carbonato de cálcio (calcita e dolomita identificados na DRX) nas amostras, no entanto não foi possível observar esses minerais nas micrografias obtidas.

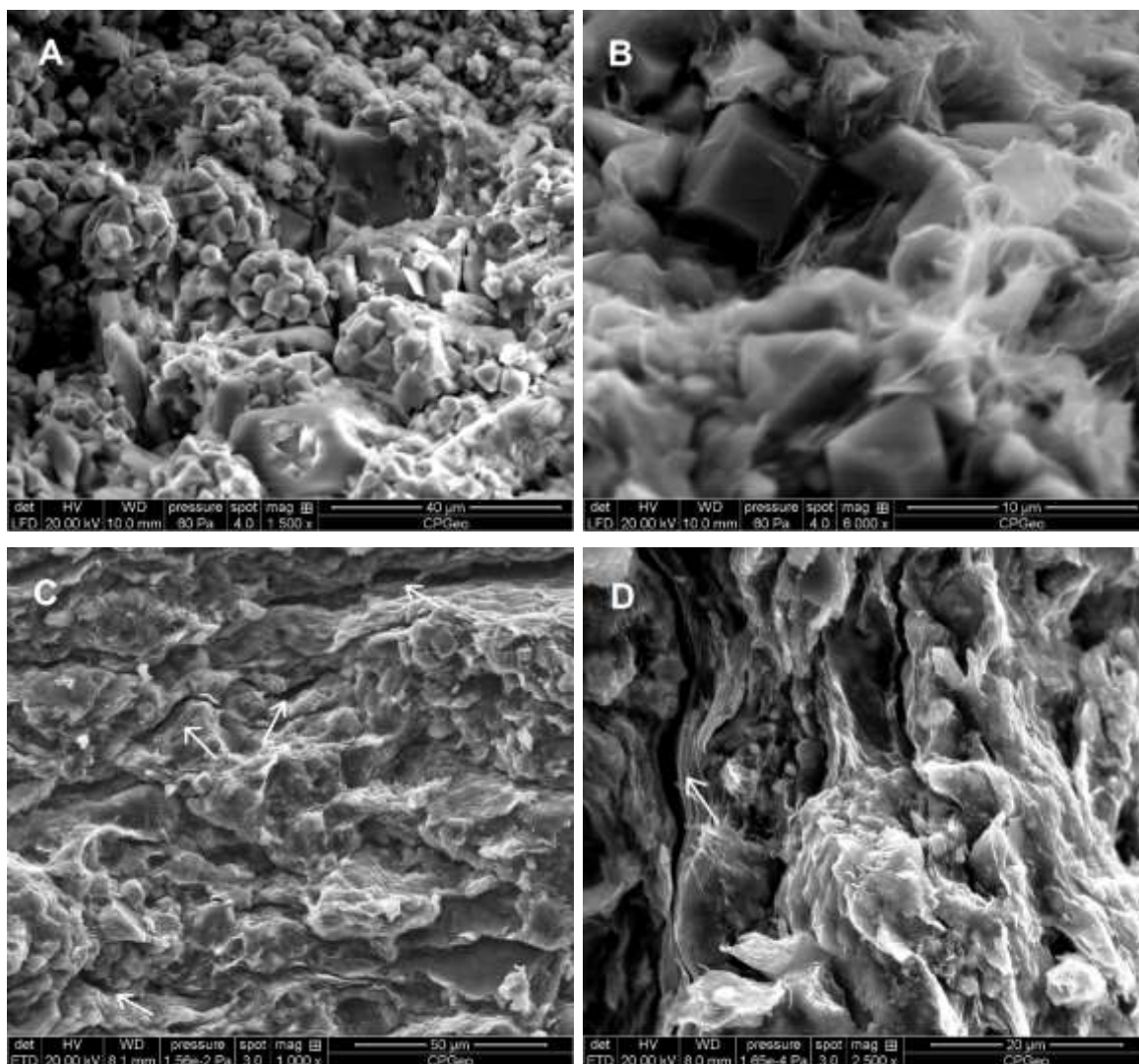
Foram identificadas ainda a presença de microvazios, poros interpartículas, evidenciando a porosidade dessas rochas (Figura 21c). Além de contribuir com a porosidade, esses espaços interpartículas favorecem a expansão de argilominerais como a montmorilonita.



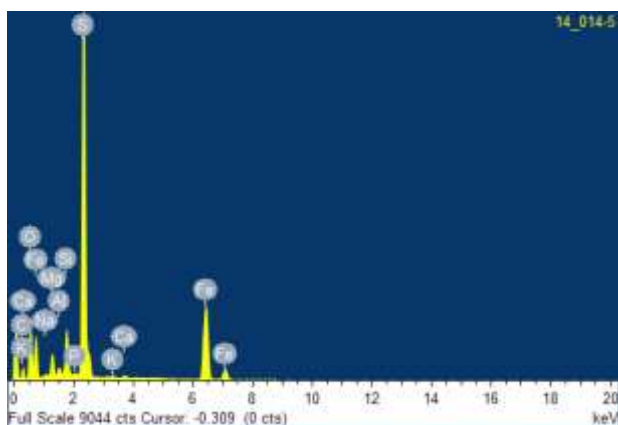
**FIGURA 19:** Imagens de MEV (SE). **A)** aspecto geral da rocha mostrando laminação (VT-06). **B)** cristal de quartzo detrítico recoberto por lamelas de argilominerais, provavelmente esmectita (VT-01). **C)** Concentração de esmectita com hábito de “folha de alface” e cristais de quartzo drusiforme em destaque (VT-09). **D)** Detalhe da imagem anterior, mostrando o crescimento de quartzo drusiforme preenchendo cavidades (VT-09)



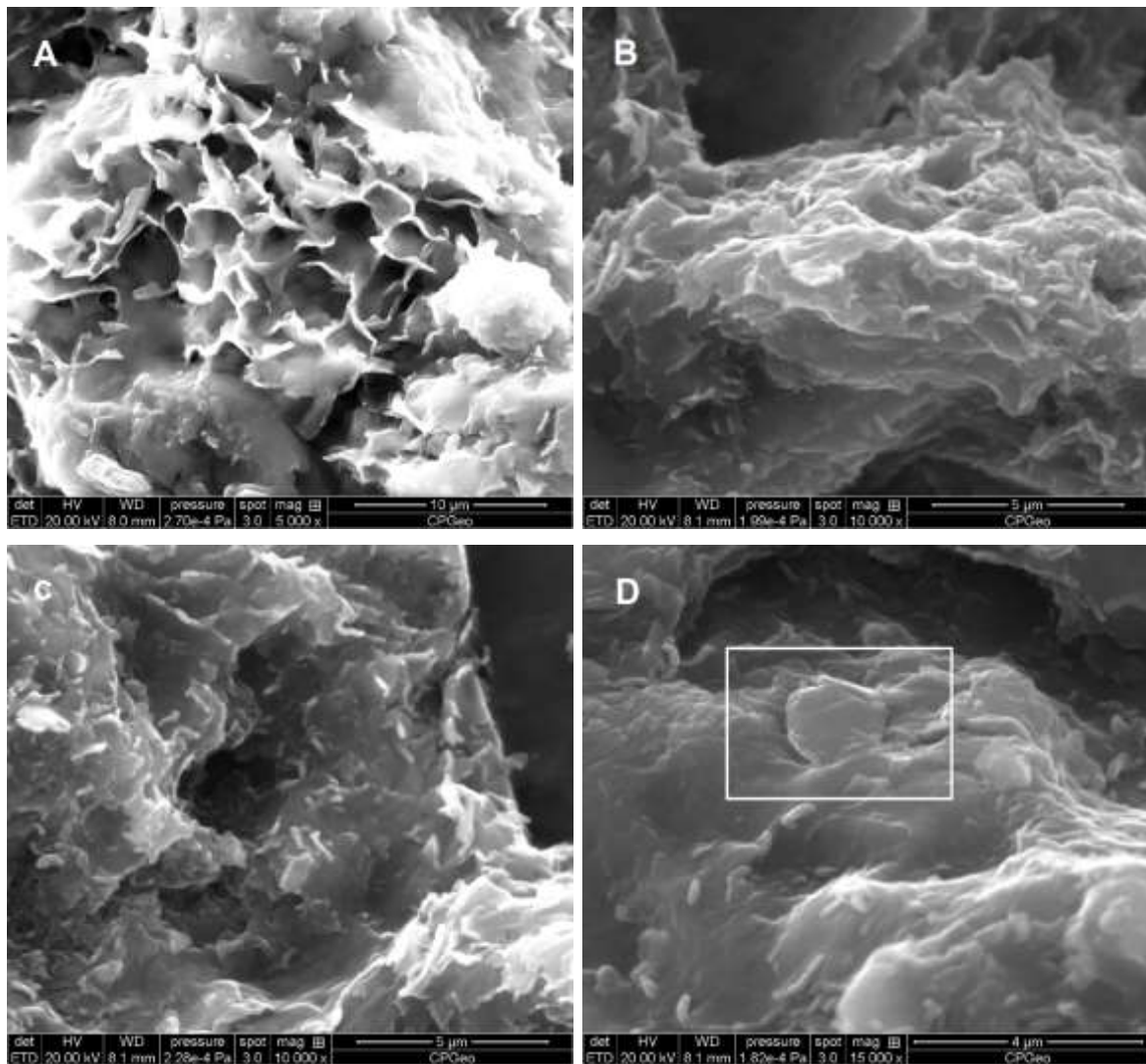
**FIGURA 20:** Espectros EDS obtidos para os cristais de quartzo apresentados nas figuras 19b e 19d respectivamente.



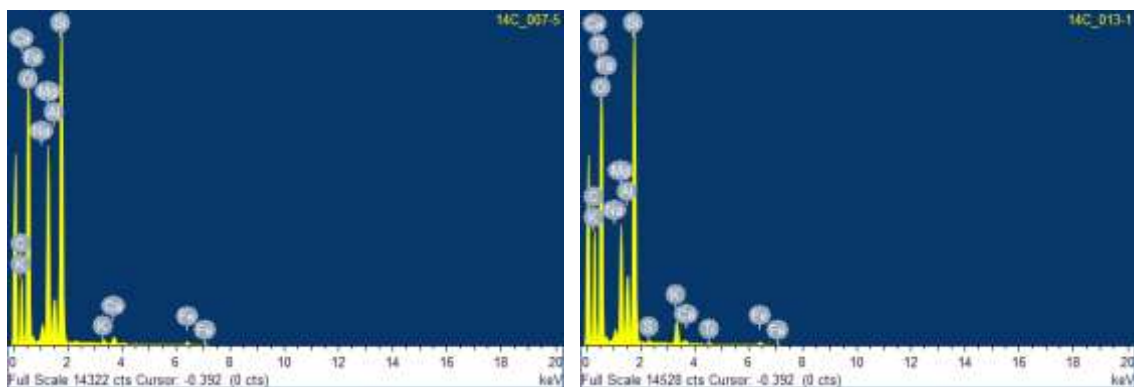
**FIGURA 21:** Imagens de MEV (SE). **A)** Frambóides de pirita (VT-09). **B)** Cristal de pirita bem formado envolto por lamelas e filamentos de argilominerais (VT-06). **C)** e **D)** Presença de microvazios entre as placas de argilominerais, poros interpartículas indicados pelas setas brancas na imagem (VT-14 e VT-04 respectivamente).



**FIGURA 22:** Espectro EDS obtido para o cristal de pirita apresentado na figura 21b.



**FIGURA 23:** Imagens de MEV (SE). **A)** Esmectita com hábito característico de “alface crespa”, *webby* (VT-09). **B)** Presença de esmectita distribuída por toda rocha e argilominerais em filamentos (VT-06). **C)** Presença de filamentos, principalmente nas terminações das folhas de esmectita, sugerindo a presença de ilita (VT-06). **D)** Possível placa de caulinita recoberta por lamelas de argilominerais (VT-06).



**FIGURA 24:** Espectro EDS obtido para a esmectita apresentada na figura 23b e para a caulinita apresentada na figura 23d (respectivamente).

## 6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 6.1. Composição Mineralógica das Rochas e Argilas

Os folhelhos da Formação Irati apresentaram uma composição rica em quartzo e argilominerais, sendo identificadas as seguintes fases mineralógicas: quartzo, feldspato (plagioclásio e feldspato potássico), pirita, esmectita (montmorilonita e saponita), caulinita, clorita, mica (muscovita), analcima, calcita, e dolomita.

O quartzo identificado em todas as amostras é responsável em média por mais de 30% da composição mineralógica, e ocorre com granulação fina na matriz, criptocristalino preenchendo nódulos, ou como cristais detríticos angulosos. Nas micrografias obtidas no MEV observou-se ainda a presença da formação de drusas de quartzo preenchendo cavidades, indicando uma possível redução da porosidade das rochas devido ao crescimento de quartzo autigênico. Contudo, o recobrimento dos cristais de quartzo por argilominerais, pode ter ajudado a reduzir o desenvolvimento desses cristais.

O principal argilomineral identificado foi a esmectita. Nas micrografias de MEV é possível observar a esmectita com hábito característico facilitando sua identificação, com os espectros obtidos por EDS também apresentando os principais elementos desse mineral. As análises de difração de raios x indicaram a presença principalmente da montmorilonita, sendo identificada em uma amostra a saponita (espécie mais rica em Mg) do grupo das esmectitas. A natureza montmorilonítica dos folhelhos da formação Irati já foi referida por diversos autores (Amaral, 1967) (Delaney e Formoso, 1960).

Outros argilominerais identificados na difração de raios x foram a caulinita e clorita, as micrografias de MEV sugerem que esses minerais ocorrem em menores quantidades, ou em granulação muito fina. O mesmo ocorre com os carbonatos que foram identificados na DRX, sendo observados também em concentrações muito baixas nas lâminas delgadas enquanto no MEV não foi possível identificar esses minerais, apesar de terem sido observados picos de C e Ca nos espectros de EDS. Já a ilita apesar de não ter sido identificada na DRX, pode estar presente uma vez que as micrografias do MEV indicam uma possível presença desse mineral em filamentos.

A presença de pirita e enxofre (provavelmente também da matéria orgânica) foi observada em todas as amostras, como esperado dada as condições anóxicas do ambiente de sedimentação da formação Irati. No microscópio eletrônico de varredura nota-se a presença de cristais bem desenvolvidos e a presença de frambóides de pirita envolvidos por argilominerais (Figura 21a).

A composição mineralógica obtida apresenta-se condizente com a literatura, mostrando que as amostras podem ser consideradas, de certa forma, representativas do Membro Assistência da Formação Irati no Estado de São Paulo. Interessante considerar que Ramos et al. (2015) analisando amostras de folhelhos de diferentes profundidades (218,45 m, 107,5 m e 95,3 m) da Formação Irati no Rio Grande do Sul, encontraram uma composição mineralógica similar, relatando a presença de quartzo, pirita, esmectita, illita (baixa quantidade), caulinita, clorita, albita, analcima e gipsita.

Em relação à capacidade de armazenamento de carbono, analisando a morfologia dos grãos dos folhelhos no MEV, observou-se a presença de microvazios e de porosidades interpartículas, que contribuem para o volume total de microporos dessas rochas. Ressalta-se que a presença de espaços vazios entre as placas de argilominerais favorecem ainda mais a expansão de argilominerais como a montmorilonita.

Considerando ainda que os projetos de CCS levam em consideração não apenas a capacidade de sorção de gás das rochas (o fator mais importante) mas também o seu potencial de fraturabilidade, dada a necessidade de desenvolvimento de poços para injeção e estimulação do reservatório, observou-se que o teor de quartzo (mais de 30%) e a presença de feldspatos e carbonatos fornecem um caráter menos dúctil para os folhelhos, facilitando a fraturabilidade dessas rochas, que é importante durante um processo de injeção de CO<sub>2</sub> (Yang et al., 2015).

Por fim, analisando a composição mineralógica dos argilominerais dos folhelhos Irati nota-se que o principal argilomineral identificado nas amostras foi a montmorilonita, seguida pela caulinita, com provável presença de illita. Considerando que a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dos argilominerais é maior na montmorilonita, seguida pela illita e caulinita (Venaruzzo et al., 2002) (Busch et al., 2008) (Ross & Bustin, 2009) (Hou et al., 2017), é possível sugerir que essas rochas apresentam potencial para a sorção de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, que em conjunto com outras características podem tornar os folhelhos da formação Irati um alvo interessante para o armazenamento de carbono.

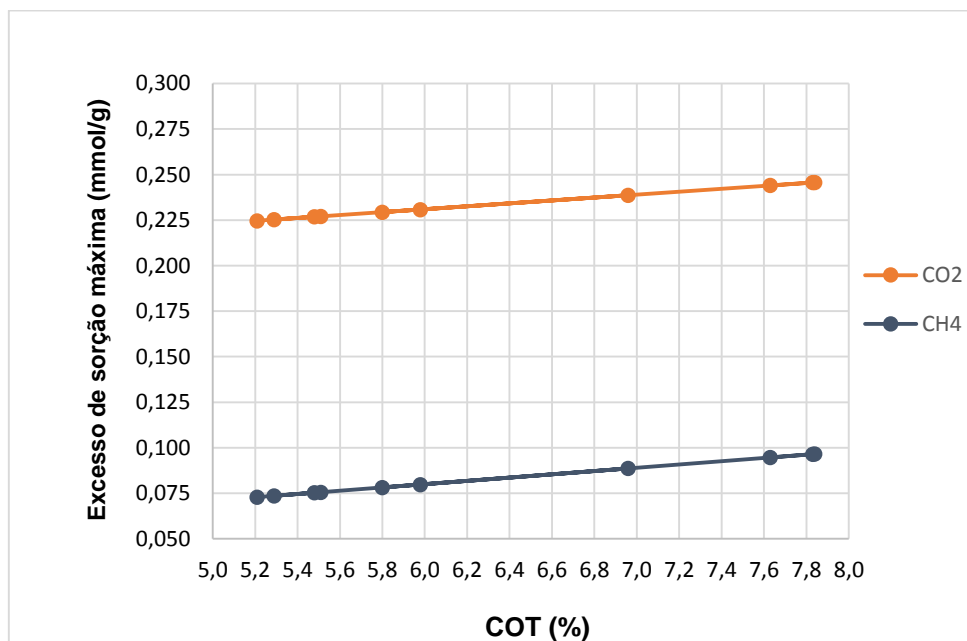
## 6.2. Conteúdo de Carbono Orgânico Total

Os folhelhos da Formação Irati, coletados no estado de São Paulo e analisados nesse trabalho apresentaram teores de carbono orgânico total entre 5,21 e 7,84% com média de 6,35%. Considerando válida as equações e os resultados obtidos por Weniger et al. (2010) para os folhelhos da formação Irati, obteve-se valores de sorção máxima entre 0,225 e 0,246 mmol/g para o dióxido de carbono, e valores entre 0,073 e 0,097 mmol/g para metano.

- CH<sub>4</sub> (mmol/g) = 0.009 \* TOC (%) + 0.026
- CO<sub>2</sub> (mmol/g) = 0.008 \* TOC (%) + 0.183

Ponto	Unidade	Amostra	Nível*	COT (%)	Sorção de CO <sub>2</sub> (mmol/g)	Sorção de CH <sub>4</sub> (mmol/g)
01	M. Assistência / Fm. Irati	VT-01	0,30 m	5,21	0,225	0,073
01	M. Assistência / Fm. Irati	VT-02	0,80 m	5,48	0,227	0,075
01	M. Assistência / Fm. Irati	VT-03	1,00 m	5,51	0,227	0,076
01	M. Assistência / Fm. Irati	VT-04	2,00 m	5,29	0,225	0,074
01	M. Assistência / Fm. Irati	VT-05	2,50 m	6,96	0,239	0,089
02	M. Assistência / Fm. Irati	VT-06	12,00 m	5,98	0,231	0,080
02	M. Assistência / Fm. Irati	VT-07	14,00 m	5,80	0,229	0,078
02	M. Assistência / Fm. Irati	VT-08	14,50 m	7,83	0,246	0,096
02	M. Assistência / Fm. Irati	VT-09	16,50 m	7,84	0,246	0,097
02	M. Assistência / Fm. Irati	VT-10	17,00 m	7,63	0,244	0,095

**TABELA 8:** Capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> obtidas para as dez amostras do folhelho Irati analisadas nesse trabalho. Os valores de sorção foram calculados a partir das equações obtidas por Weniger et al, 2010 e o teores de carbono orgânico total das amostras.



**FIGURA 25:** Relação entre o teor de carbono orgânico total (COT) e a capacidade de sorção máxima para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> das rochas analisadas.

Em relação à sorção de CO<sub>2</sub>, Weniger et al (2010) apresenta valores entre 0,14 e 0,54 mmol/g para os folhelhos da formação Irati e Ponta Grossa. Em relação à sorção de CH<sub>4</sub>, os mesmos autores apresentaram valores de 0,04 a 0,37 mmol/g, enquanto Ramos et al. (2015) valores entre 0,2 a 0,5 mmol/g para os folhelhos da formação Irati. Os valores encontrados nesse trabalho para a capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> (0,225 e 0,246 mmol/g) e CH<sub>4</sub> (0,073 e 0,097 mmol/g) podem ser considerados medianos comparando com os dados existentes na literatura (Tabela 9).



Autor	Gás	Método	Condições Experimentais de T e P	Amostra	COT (%)	Capacidade de Sorção
Weniger et al. (2010)	CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	M	45°C até cerca 20 MPa	Folhelhos	Irati: 1,62 a 24,21% Ponta Grossa: 0,70 a 1,29%	0.14 a 0.54 mmol/g (CO <sub>2</sub> = 0.008 * TOC (%) + 0.183) 0.04 a 0.37 mmol/g (CH <sub>4</sub> = 0.009 * TOC(%) + 0.026)
Ramos et al. (2015)	CH <sub>4</sub>	V	25,5°C 1 a 14 MPa	Folhelhos	Irati: 0,90 a 1,47%	4.61 a 11.73 cm <sup>3</sup> /g
Ross & Bustin (2009)	CH <sub>4</sub>	V	30°C até 6 MPa	Folhelhos	D-M shales: 0,9 a 4,9% Jurassic shales: 3 a 38%	0.1 a 2 cc/g ( <i>moisture state</i> ) 0.4 a 4 cc/g ( <i>dry state</i> )
Hou et al. (2017)	CH <sub>4</sub>	V	55°C 10.5 MPa	Folhelhos	Entre 0.13 e 4.85%	1.23 a 2.18 cm <sup>3</sup> /g ( <i>organic-rich</i> ) 0.76 a 2.11 cm <sup>3</sup> /g ( <i>organic-poor</i> )
Lutynski (2017)	CH <sub>4</sub>	M	50°C e 80°C 0 a 15 MPa	Folhelhos	0.98 e 4.19%	0.4 a 0.55 mmol/g
Venaruzzo et al. (2002)	CO <sub>2</sub>	V	25°C 0.1 MPa	Argilominerais	-	0.218 a 0.586 mmol/g

M: Método Manométrico

V: Método Volumétrico

TOC: *Total Organic Carbon*

**TABELA 9:** Compilação de trabalhos recentes da capacidade de sorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em diferentes amostras.

## 7. CONCLUSÕES

- A composição mineralógica obtida para os folhelhos estudados é similar aos folhelhos descritos em outras localidades por vários autores, mostrando que as amostras podem ser consideradas, de certa forma, representativas do Membro Assistência da Formação Irati no Estado de São Paulo.
- O principal argilomineral encontrado foi a esmectita (montmorilonita), sendo identificada também a caulinita, com a possível presença de illita. Considerando a capacidade de sorção de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dos argilominerais demonstrada por diversos autores (Venaruzzo et al., 2002) (Busch et al., 2008) (Ross & Bustin, 2009) (Hou et al., 2017) é possível sugerir que essas rochas apresentam um bom potencial para a sorção de gases ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ).
- O teor de quartzo (mais de 30%) e a presença de minerais como feldspatos e carbonatos fornecem um caráter menos dúctil para os folhelhos, facilitando a sua fraturabilidade, o que deve ser considerado em projetos de CCS, dada a necessidade de desenvolvimento de poços para injeção e estimulação do reservatório.
- A partir das micrografias obtidas no MEV, observou-se a presença de microvazios e de porosidades interpartículas, que contribuem para o volume total de microporos dessas rochas e favorecem ainda mais a expansão de argilominerais como a montmorilonita.
- Os folhelhos da Formação Irati apresentaram teores de COT relativamente altos, entre 5,21 e 7,84%, com média de 6,35%. A partir desses valores e das equações obtidas por Weniger et al. (2010) foi calculada a capacidade de sorção máxima para essas rochas, obtendo-se valores entre 0,225 e 0,246 mmol/g para o  $\text{CO}_2$  e valores entre 0,073 e 0,097 mmol/g para  $\text{CH}_4$ .
- Os valores encontrados para a capacidade de sorção máxima de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  das amostras de folhelhos analisadas podem ser considerados medianos, considerando a literatura consultada.
- Não foi encontrada nenhuma correlação entre a composição mineralógica das amostras e o teor de carbono orgânico total, dado que as amostras apresentaram mineralogia similar. As pequenas variações nos teores de COT podem ser atribuída

à posição estratigráfica das amostras. Eventualmente estudando um número maior de amostras poderia ser evidenciada a correlação positiva entre a quantidade de argilominerais e do teor total de carbono orgânico e conseqüentemente da capacidade de sorção.

- A predominância de esmectita, os teores de COT apresentados, e a capacidade de sorção calculada para essas rochas, além da presença de porosidades interpartículas que contribuem para o volume de microporos, em conjunto com outras características podem tornar os folhelhos da formação Irati um alvo interessante para o armazenamento de carbono.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2017). *Relatório do Seminário sobre Aumento do Fator de Recuperação no Brasil*. Rio de Janeiro.

Amaral, S.E. (1967). *Geologia e petrologia da Formação Irati (Permiano) no estado de São Paulo*. Tese (Livre Docência). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Azevedo Da Silva, C.G. (2007). *Caracterização geoquímica orgânica das rochas geradoras das Formações Irati e Ponta Grossa da Bacia do Paraná*. Dissertação (Mestrado). Porto Alegre: Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Bates, R.L., Jackson, J.A. (1987). *Glossary of Geology*. St. Alexandria, American Geological Institute.

Baruch, E.T., Kennedy, M.J., Löhr, S.C., and Dewhurst, D.N. (2015). Feldspar dissolution enhanced porosity in Paleoproterozoic shale reservoir facies from the Barney Creek Formation (McArthur Basin, Australia). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 99 (9), 1745–1770.

Busch, A., Alles, S., Gensterblum, Y., Prinz, D., Dewhurst D.N., Raven, M. D., Stanjek, H., Krooss, B. M. (2008). Carbon Dioxide Storage Potential of Shales. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, (2), 297-308.

Cheng, A., Huang, W. (2004). Selective adsorption of hydrocarbon gases on clays and organic matter. *Organic Chemistry*, (35), 413-423.

Clarkson, C.R., Solano, N., Bustin, R.M., Bustin, A.M.M., Chalmers, G.R.L., He, L., Melnichenko, Y.B., Radlinski, A.P., Blach, T.P. (2016). Pore structure characterization of North American shale gas reservoirs using USANS/SANS, gas adsorption, and mercury intrusion. *Fuel*, (103), 606–616.

Cygan, R.T., Tazaki K. (2014). Interactions of kaolin minerals in the environment. *Elements* 10, 195-200.

Dedavid, B.A., Gomes, C.I., Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparações de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS.

Delaney, P.J.V., Formoso, M. L., (1960). Ocorrência de uma chamada bentonita no Município de São Gabriel, Rio Grande do Sul. *Boletim (2): Escola de Geologia*, 5-13. Porto Alegre, RS.

Godec, M. Koperna, G., Petrusak, R., Oudinot, A. (2013). Potential for enhanced gas recovery and CO<sub>2</sub> storage in the Marcellus Shale in the Eastern United States. *International Journal of Coal Geology*, (118), 95–104.

Grim, R.E. (1953). *Clay Mineralogy*. New York, McGraw-Hill.

Hachiro, J. (1991). *Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Hachiro, J. (1996). *O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná*. Tese (Doutorado). São Paulo: Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

Hou, Y., He, S., Harris, N. B., Yi, J., Wang, Y., Zhang, J., Cheng, C. (2017). The effects of shale composition and pore structure on gas adsorption potential in highly mature marine shales, Lower Paleozoic, central Yangtze, China. *Canadian Journal of Earth Sciences*, (54), 1033–1048.

Huaman, R.N.E., Jun, T.X. (2014). Energy related CO<sub>2</sub> emissions and the progress on CCS projects: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (31), 368-385

Intergovernmental Panel on Climate Change (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

International Energy Agency (2015). *Storing CO<sub>2</sub> through Enhanced Oil Recovery: combining EOR with CO<sub>2</sub> storage (EOR+) for profit*. OECD/IEA. France.

International Energy Agency (2016). *20 years of carbon capture and storage: Accelerating future deployment*. OECD/IEA. France.

Kang, S.M., Fathi, E., Ambrose, R.J., Akkutlu, I.Y., Sigal, R.F. (2011). Carbon dioxide storage capacity of organic-rich shales. *Society of Petroleum Engineers Journal*, (SPE 134583).

Ketzer, J.M.M, Machado, C.X., Rockett, G.C., Iglesias R.S. (2014). *Brazilian Atlas of CO<sub>2</sub> capture and geological storage*. CEPAC/EDIPUCRS. Porto Alegre, RS.

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*, (39), 426–443.

Link, P.K. (1996). *Basic Petroleum Geology*. Oil and gas consultants International (OGCI). Tulsa, (3a ed.).

Lisboa, A.C. (2006). *Caracterização geoquímica dos folhelhos neopermianos da Formação Irati – Borda Leste da Bacia do Paraná*. Dissertação (Mestrado). Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Lutynski, M., Waszczuk, P., Slomski, P., Szczepanski, J. (2017). CO<sub>2</sub> sorption of Pomeranian gas bearing shales: the effect of clay minerals. *Energy Procedia*, (125), 457-466.

Mannheimer, W.A. (2002). *Microscopia dos Materiais: Uma introdução*. E-Papers.

Milani E.J. (2004). *Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná*. In: Mantesso, N.V, Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Neves B.B.N. 2004. *Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, Beca, 265-279.

Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C. (1997). *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. New York, Oxford University.

Neves, L.E. (1968). Estudo prático de argilas por difratometria de raios X. *Boletim Técnico da Petrobrás*, 11(1), 123-135.

Olajire, A.A. (2010). CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. *Energy*, (35), 2610-2628.

Oliveira, A. F. (2012). *Paleotemperaturas e paleofluidos da Formação Irati na borda leste da Bacia do Paraná: Implicações para a geração e migração de hidrocarbonetos*. Dissertação (Mestrado). São Paulo: Universidade de São Paulo.

Peters, K.E., Cassa, M.R. (1994). Applied Source Rock Geochemistry. In: Maggon, L. B., Doe, W. G. The petroleum System from Source to Trap. *American Association of Petroleum Geologists*, Memoir 60, (93-120).

Perrota, M.M., Salvador, E.D., Lopes, R.C., D'Agostino, L.Z., Peruffo, N., Freitas, M.A., Gomes, S.D., Sachs, L.L.B., Meira, V.T., Garcia, M.G.M., Lacerca Filho, J.V. (2005). Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000. Programa Geologia do Brasil. CPRM, São Paulo.

Ramos, A.S., Rodrigues, L.F., Araujo, G.E., Pozocco, C.T.M., Ketzer, J.M.M, Heemann, R., Lourega, R.V. (2015). Geochemical characterization of Irati and Palermo formations (Paraná Basin – Southern Brazil) for Shale Oil/Gas Exploration. *Energy Technology*, (3), 481-487.

Ross, D.J.K., Bustin, R.M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, (26), 916–927. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004.

Rubin, E.S. (2008). CO<sub>2</sub> capture and transport. *Elements*, (4), 311-317.

Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin: Springer-Verlang, 2ed.

Veawab, A., Aroonwilas, A., Tontiwachwuthikul, P. (2002). CO<sub>2</sub> absorption performance of aqueous alkanolamines in packed columns. *Fuel Chemistry Division Preprints*, (47), 49-50.

Venaruzzo, J.L., Volzone, C., Rueda, M.L., Ortega, J. (2002). Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> gases. *Microporous and Mesoporous Materials*, (56), 73–80.

Welton, J. E. (1984). SEM Petrology Atlas. *The American Association of Petroleum Geologists*.

Weniger, P., Kalkreuth, W., Busch, A., Krooss, B.M. (2010). High-pressure methane and carbon dioxide sorption on coal and shale samples from the Paraná Basin, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, (84), 190-205.

Yang, Y., Wu, K., Zhang, T., Xue, M. (2015). Characterization of the pore system in an over-mature marine shale reservoir: A case study of a successful shale gas well in Southern Sichuan Basin, China. *Petroleum* (1), 173-186.

Zalán, P. V.; Wolff, S.; Conceição, J. C. J.; Marques, A.; Astolfi, M. A. M.; Vieira, I. S.; Appi, V. T., Zanotto, O.A. (1990). *Bacia do Paraná*. In: Gabaglia, G.P.R., Milani, E.J. *Origem e evolução de bacias sedimentares*. Rio de Janeiro. Petrobras, 135-168.