

Isabelle de Almeida Freitas

**ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM BASALTOS DO GRUPO SERRA GERAL, BACIA
DO PARANÁ: ESTADO DA ARTE DO CONHECIMENTO GEOLÓGICO**

**Trabalho Final de Curso
(Geologia)**

UFRJ
Rio de Janeiro
2023



UFRJ

Isabelle de Almeida Freitas

**ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM BASALTOS DO GRUPO SERRA GERAL, BACIA
DO PARANÁ: ESTADO DA ARTE DO CONHECIMENTO GEOLÓGICO**

Trabalho Final de Curso de Graduação em
Geologia do Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
(UFRJ), apresentado como requisito necessário
para obtenção do grau de Geóloga.

Orientador:

Leonardo Borghi (IGEO/UFRJ)

João Pedro Tauscheck Zielinski (IPR-PUCRS)

Alana Leahy-Dios (EXXONMOBIL)

Rio de Janeiro

Agosto de 2023

Isabelle de Almeida Freitas

**ARMAZENAMENTO DE CO₂ EM BASALTOS DO GRUPO SERRA GERAL, BACIA
DO PARANÁ: ESTADO DA ARTE DO CONHECIMENTO GEOLÓGICO**

Trabalho Final de Curso de Graduação em
Geologia do Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
(UFRJ), apresentado como requisito necessário
para obtenção do grau de Geóloga.

Orientador:
Leonardo Borghi (IGEO/UFRJ)
João Pedro Tauscheck Zielinski (IPR-PUCRS)
Alana Leahy-Dios (EXXONMOBIL)

Aprovada em: 03 de agosto de 2023

Por:

Orientador: Leonardo Borghi (UFRJ)

André Ribeiro (DGL-IGEO-UFRJ)

Eliane Guedes (Museu Nacional-UFRJ)

Rio de Janeiro
Agosto de 2023

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à minha mãe Ana Lúcia Rodrigues de Almeida por sempre investir na minha educação, até nos momentos mais difíceis. Por sempre me ensinar que devemos correr atrás dos nossos sonhos, mesmo que demore. Ao meu pai Antônio Carlos dos Santos Freitas pela torcida e por sempre acreditar em mim. Aos meus avós, por sempre estarem ao meu lado desde pequena, estando disponíveis sempre que eu precisasse. À minha tia Queli Almeida que sempre me guiou na minha trajetória acadêmica, me aconselhando e sendo meu anjo da guarda.

Ao meu companheiro Diogo Vasques por sempre me apoiar em qualquer momento, por sempre me aconselhar a enfrentar novos desafios, por toda a paciência, carinho e amizade.

Ao livro O poço do Visconde, escrito por Monteiro Lobato, por despertar meu interesse e amor pela Geologia, a ciência que sou apaixonada e não consigo viver sem.

Ao Museu Nacional/UFRJ e à minha professora e amiga Eliane Guedes, obrigada por me acolherem desde o início da minha carreira em geologia, antes mesmo de ingressar à faculdade.

Aos meus amigos da graduação da UERJ e UFRJ por sempre estarem presentes na minha vida acadêmica e pessoal. Vocês foram os melhores me dando todo o suporte nos trabalhos em grupo, atividades de campo, consolos da vida. Obrigada por terem dividido essa grande etapa da minha vida comigo e por se tornarem meus amigos além da faculdade. Aos meus amigos de fora da graduação, muito obrigada por todo apoio, amizade, paciência e companheirismo.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelo acesso à educação superior gratuita e por tornar meu sonho realidade. À Anadja, pedagoga e secretária da geologia, obrigada por todo suporte, carinho e conselhos.

Aos professores que passaram pela minha vida acadêmica, saibam que vocês me inspiraram e me tornaram a profissional que sou hoje.

Ao meu orientador, Leonardo Borghi e meus coorientadores, João Pedro Tauscheck Zielinski e Alana Leahy-Dios por acreditarem na minha ideia de abordar sobre um assunto tão novo na academia e indústria, em pouco tempo.

À ExxonMobil, por ter sido crucial na minha escolha do tema do presente trabalho e por ter me dado a possibilidade de conhecer a excelente profissional Alana Leahy-Dios.

À Katalyst/Geopost, empresa a qual trabalho como estagiária, por todo o apoio na realização deste trabalho.

Resumo

Freitas, Isabelle de Almeida. **Armazenamento de CO₂ em basaltos do Grupo Serra Geral, bacia do Paraná: estado da arte do conhecimento geológico.** 2023, 113 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

As mudanças climáticas estão ocorrendo com mais frequência devido ao aumento significativo da emissão dos gases do efeito estufa. Autoridades alertam que se os níveis atuais de emissões de CO₂ continuarem, o aumento da temperatura global pode superar 2°C acima dos níveis pré-industriais, descumprindo os limites estabelecidos pelo Acordo de Paris. A Captura e Armazenamento de CO₂ (CCS) é uma técnica que pode ser usada para reduzir as emissões de CO₂ na atmosfera, na qual possibilita uma diversidade de tipos de reservatórios para o armazenamento permanente de CO₂. Dentre eles, está a mineralização de carbono, que é uma técnica de estocagem de CO₂ em rochas do tipo basálticas, que vem se apresentando uma alternativa promissora, possuindo projetos de referência CarbFix (Islândia) e Wallula (Estados Unidos). Este trabalho realizou um levantamento bibliográfico sobre a Captura e Armazenamento de CO₂ e a geologia do Grupo Serra Geral, localizado na Bacia do Paraná, com enfoque para avaliar a potencialidade de estocagem de CO₂ em rochas basálticas do Grupo Serra Geral. Nesse estudo foi analisado que o Grupo Serra Geral é composto por dois grupos de rochas (ácidas e básicas). As rochas ácidas se dividem em unidades Palmas e Chapecó. Já as rochas básicas, de composição basáltica, se dividem em seis unidades, classificadas pela concentração de TiO₂. As rochas de baixo titânio (BTiO₂<2%) são das unidades Ribeira, Esmeralda e Gramado. Já as de alto titânio (ATiO₂ ≥ 2%) são das unidades Urubici, Pitanga e Paranapanema. Os basaltos do Grupo Serra Geral possuem grande quantidade de silicatos ferromagnesianos presentes na sua composição basáltica, que são necessários para a mineralização de CO₂. Também exibem estruturas como cavidades, amígdalas, vesículas e fraturas que aumentam a porosidade e permeabilidade. Ademais, os basaltos apresentam zonas maciças e com presença de vesículas/amígdalas (preenchidas parcialmente ou totalmente por minerais secundários), que podem atuar como selantes e reservatórios de CO₂, respectivamente. O estudo de caso analisado mostrou que o Grupo Serra Geral possui potencial para armazenamento de CO₂.

Palavras chaves: Captura e Armazenamento de CO₂, Mineralização de carbono, Basalto, Grupo Serra Geral.

Abstract

Freitas, Isabelle de Almeida. **CO₂ storage in basalts of the Serra Geral Group, Paraná Basin: state of the art of geological knowledge.** 2023, 113 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Climate change is occurring more frequently due to a significant increase in greenhouse gas emissions. Authorities warn that, if current levels of CO₂ emissions continue, global temperature rise may exceed 2°C above pre-industrial levels, surpassing the limits set by the Paris Agreement. Carbon Capture and Storage (CCS) is a technique that can be used to reduce CO₂ emissions into the atmosphere by enabling various types of reservoirs for permanent CO₂ storage. Among these options is carbon mineralization, a technique for storing CO₂ in basaltic rocks, which has shown great promise as an alternative, with reference projects such as CarbFix (Iceland) and Wallula (United States). This study conducted a literature review on CO₂ Capture and Storage and the geology of the Serra Geral Group, located in the Paraná Basin, with focus on evaluating the potential for CO₂ storage in basaltic rocks of the Serra Geral Group. In this study it was analyzed that the Serra Geral Group is composed of two rock groups – acidic and basic. The acidic rocks are divided into Palmas and Chapecó formations, while the basic rocks, with basaltic composition, are divided into six units classified by TiO₂ concentration. The low titanium rocks (BTiO₂ < 2%) belong to the Ribeira, Esmeralda, and Gramado formations, whereas the high titanium rocks (ATiO₂ ≥ 2%) belong to the Urubici, Pitanga, and Parapanema formations. The basalt rocks of the Serra Geral Group contain a large amount of ferromagnesian silicates in their basaltic composition, which are necessary for CO₂ mineralization. They also exhibit structures such as cavities, vesicles, amygdules and fractures that increase porosity and permeability. Additionally, the basalt rocks have massive and /amygdule zones vesicle (partially or fully filled with secondary minerals), which can act as seals and reservoirs for CO₂, respectively. The analyzed case study showed that the Serra Geral Group has potential for CO₂ storage.

Keywords: Carbon Capture and Storage, Carbon Mineralization, Basalt, Serra Geral Group.

Lista de Quadros

Quadro 1.1: Tipos de reservatórios para armazenamento permanente de CO ₂ . Fonte: Modificado de Raza <i>et al.</i> , 2022 e atualizado por IEA (2021).	16
Quadro 4.1: Estimativa dos custos dos componentes do sistema CCS em grande escala (IPCC, 2005). Fonte: Modificado de Teir (2008).	24
Quadro 4.2: Potenciais minerais para a mineralização de CO ₂ em basalto. Fonte: Oelkers <i>et al.</i> , (2008); Raza <i>et al.</i> , (2022).	37
Quadro 4.3: Carbonatos produzidos/precipitados a partir do armazenamento de CO ₂ em basalto. Fonte: Oelkers <i>et al.</i> , (2008); Raza <i>et al.</i> , (2022).	37
Quadro 5.1: Classificação de magmas-tipos para basaltos da PEIP de Peate (1989) e revisada por Peate <i>et al.</i> , (1992).	56
Quadro 5.2: Classificação de magmas-tipos para riolitos da PEIP por Peate <i>et al.</i> , (1992).	58
Quadro 5.3: Compilação das características de cada unidade das rochas básicas do Grupo Serra Geral. Fonte: A autora.	75
Quadro 6.1: Comparação entre as composições de rocha total dos basaltos do Grupo Serra Geral, Columbia River Basalt e da região de Hellisheidi. Fonte: Orita <i>et al.</i> , (2022).	88
Quadro 6.2: Comparação entre a concentração de cálcio e magnésio e o valor de pH para águas de formação do reservatório utilizado no projeto CarbFix e algumas águas de formação do SASG. Fonte: Orita <i>et al.</i> , (2022).	89
Quadro 6.3: Concentração de Ca, Mg e Fe nos 4 horizontes (argiloso, basalto vesicular, basalto alterado e basalto maciço). Fonte: Navarro (2021).	99

Lista de Figuras

- Figura 1.1: Emissões de CO₂ e ocorrência da Formação da Serra Geral na Bacia do Paraná. (Derrame de basalto = Grupo Serra Geral) Fonte: Modificado de Ketzer *et al.*, (2016). 18
- Figura 3.1: Fluxograma mostrando como o presente trabalho foi desenvolvido. Fonte: A autora. 20
- Figura 4.1: Diagrama de profundidade versus densidade do CO₂ e volume relativo ocupado por CO₂, representado pelos balões. Esse diagrama foi feito assumindo pressão hidrostática e um gradiente geotérmico de 25°C km⁻¹ a partir de 15°C à superfície (base nos dados de densidade de Angus *et al.*, 1973). Fonte: Adaptado de Global CCS Institute, 2009. 23
- Figura 4.2: Mecanismos de captura de CO₂. Fonte: Modificado de IPCC, 2005. 25
- Figura 4.3: Tipos de Reservatórios Geológicos para armazenamento de CO₂. Fonte: Modificado de King *et al.*, 2009. 26
- Figura 4.4: Diferentes tipos de mecanismos de trapas durante a injeção e armazenamento de CO₂. Fonte: Modificado de Global CCS Institute, 2021. 29
- Figura 4.5: Comparação de mecanismos de trapeamento de CO₂, ao longo do tempo, para injeção de CO₂ supercrítico em bacias sedimentares (parte a) e CO₂ dissolvido em água para mineralização (parte b). Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020). 34
- Figura 4.6: Diagrama de classificação de rochas ígneas. Fonte: Szabó *et al.*, (2000). 35
- Figura 4.7: Locais com potencial onshore e offshore para armazenamento in situ de CO₂. Apresenta os principais derrames basálticos continentais do mundo, os platôs ígneos oceânicos e as cordilheiras meso-oceânicas. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020) 39
- Figura 4.8: O projeto CarbFix usa o método que envolve a dissolução de CO₂ na água durante a injeção em um reservatório basáltico. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020). 40
- Figura 4.9: Thomas Ratouis, responsável pela engenharia de reservatórios da Carbfix na central eléctrica de Hellisheidi, mostrando: (A) basalto de Hellisheidi com poros não preenchidos; (B) basalto de Hellisheidi com poros preenchidos por minerais resultantes da mineralização de CO₂; (C) mineral calcita (CaCO₃). Foto: Halldor Kolbeins/AFP. Fonte: Reportagem do The Star, 2021. 47

Figura 4.10: Amostra tirada a cerca de 450 metros de profundidade no local de injeção piloto do CarbFix em SW-Islândia em 2014 mostrando o basalto depois da mineralização de CO₂.

Fonte: Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020). 47

Figura 1.11: Amostra do poço Wallula Gap antes da injeção de CO₂. Alguns minerais já se formaram nos espaços porosos devido ao fluxo de água subterrânea. Fonte: Schaef & McGrail

(2016) 45

Figura 1.12: Método usado para injeção de CO₂ em rocha basáltica, utilizando CO₂ líquido ou supercrítico. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020). 46

Figura 4.13: Amostra do poço Wallula Gap dois anos após a injeção de CO₂. O basalto apresenta mineral Ankerita como resultado da mineralização de CO₂. Fonte: Schaef & McGrail (2016).

47

Figura 5.1: Localização da Bacia do Paraná, nos diferentes países da América do Sul (em branco) e nos estados do Brasil (em preto). RS – Rio Grande do Sul, SC – Santa Catarina, PR – Paraná, SP – São Paulo, MG – Minas Gerais, MS – Mato Grosso do Sul, MT – Mato Grosso, GO – Goiás. Fonte: Geopost. 48

Figura 5.2: Mapa geológico da Bacia do Paraná, indicando as seis Supersequências e o contorno estrutural, indicando a profundidade do embasamento. Fonte: Modificado de Pacheco *et al.*, (2018). 50

Figura 5.3: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná, indicando as seis Supersequências, as distribuições das soleiras nas rochas sedimentares e a localização do Grupo Serra Geral. Fonte: Modificado de Cioccarri *et al.*, (2019). 51

Figura 5.4a: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná. O retângulo vermelho indica o intervalo de ocorrência do Grupo Serra Geral. Fonte: Modificado de Milani *et al.*, (2007). 52

Figura 1.4b: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná. O retângulo vermelho indica o intervalo de ocorrência do Grupo Serra Geral. (ALG = Formação Alto Garças, IAP = Formação Iapó, VLM = Formação Vila Maria, FUR = Formação Furnas, JGR = Membro Jaguariaíva, PGR = Formação Ponta Grossa, TBJ = Membro Tibagi, SDM = Membro São Domingos, ORT = Membro Ortigueira, ITA = Grupo Itararé, AQU = Formação Aquidauna, LAZ = Formação L.Azul, CMO = Formação Campo Mourão, TAC = Formação Taciba, RSL = Membro Rio do Sul, RBN = Formação Rio Bonito, PLM = Formação Palermo, IRT = Formação Irati, SAL = Formação Serra Alta, TRS = Formação Teresina, RRT = Formação Rio do Rastro, PIR = Formação Pirambóia, SCB = Formação Sanga do Cabral, SM = Formação Santa Maria, BOT = Formação Botucatu, SGL = Grupo Serra Geral). Fonte: Milani *et al.*, (2007) 53

Figura 5.5a: Distribuição da Província Ígnea Paraná-Etendeka (PEIP), principais estruturas tectônicas e enxames de diques: 1 – Ponta Grossa, 2 – Santos-Rio de Janeiro, 3 – Florianópolis, 4 – Paraguai. Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018). 55

Figura 1.5b: Seção esquemática (N(A)-S(A')) do Grupo Serra Geral feita com base na estratigrafia química e classificação de Peate (1997). Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018). 55

Figura 5.6: Aspectos gerais do basalto encontrado no Triângulo Mineiro (nível inferior ao depósito). (A) Afloramento do basalto fraturado do nível inferior ao depósito; (B) Esfoliação Esferoidal; (C) Preenchimento da cavidade por quartzo leitoso, na forma de veio (seta vermelha); (D) Outro preenchimento com quartzo hialino em formato de drusa irregular (setas vermelhas). Fonte: Dias et al., (2019). 59

Figura 5.7: Fotomicrografias do basalto encontrado no Triângulo Mineiro (nível inferior ao depósito), nicóis cruzados. (A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e vidro vulcânico (Vv); (B) Mesma imagem anterior, evidenciando os minerais opacos xenomórficos (Op); (C) Detalhe dos fenocristais de piroxênio; (D) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados. Fonte: Dias et al., (2019). 60

Figura 5.8: Fotomicrografias do basalto (nível superior ao depósito). (A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio, clinopiroxênio e vidro vulcânico, além de óxidos/hidróxidos de ferro (Ox) secundários nos interstícios da matriz, nicóis cruzados; (B) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados; (C) Cavidade preenchida por esmectita (Sm), nicóis cruzados; (D) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados. Fonte: Dias *et al.*, (2019). 61

Figura 5.9: Seção colunar dos derrames na região de Itaipu, Paraná. Fonte: Costa (2015). 62

Figura 5.10: Afloramento da unidade 8 - basalto tipo Pitanga. (A) Crosta superior composta por basalto afanítico, amigdaloidal, intensamente alterado, com zonas amigdaloidais horizontais (seta amarela); (B) Detalhe para a zona amigdaloidal arredondadas. Fonte: Modificado de Costa (2015). 62

Figura 5.11: Afloramento da unidade 8 - basalto tipo Pitanga. (A) Amígdala achatada e alongada de aproximadamente 15 cm de comprimento, preenchida por quartzo e celadonita. Ocorre acima da uma zona amigdaloidal horizontal; (B) Fraturas irregulares na crosta superior amigdaloidal alterada. Observa-se o aumento no diâmetro das amígdalas com a profundidade. Fonte: Modificado de Costa (2015). 63

Figura 5.12: (A) Basalto amigdaloidal/vesicular do topo da unidade 8, com cavidades de diferentes tamanhos (1) 8cm, (2) 2cm e (3) 0,5cm; (B) Basalto cinza rosado, maciço e afanítico

do núcleo da unidade 8; (C) cavidades menores que 0,2cm. Fonte: Modificado de Costa (2015).

64

Figura 5.13: Basalto da unidade 8, nicóis cruzados. (A) Basalto hipocristalino amigdaloidal do topo; (B) cristais euédricos de plagioclásio e subédricos de clinopiroxênio no basalto hipocristalino amigdaloidal; (C) basalto do núcleo hipohialino com cavidades diktaxíticas preenchidas por celadonita; (D) basalto da base equigranular fino, hipohialino e amigdaloidal. Fonte: Modificado de Costa (2015).

64

Figura 5.14: Seção colunar dos derrames de basaltos do Grupo Serra Geral na região de Bonfim Paulista. Fonte: Fernandes et al., (2010).

66

Figura 5.15: Topo do basalto Paranapanema com megavesículas (até 15 cm) alongadas e deformadas. Fonte: Costa (2015).

67

Figura 5.16: (A) basalto vesicular/amigdaloidal da unidade 7 com cimentação da porosidade primária por carbonato e zeólita; (B) drusa preenchida por zeólita no topo da unidade 7; (C) basalto amigdaloidal, com amígdalas totalmente a parcialmente preenchidas por carbonato e celadonita. (E) basalto afanítico, maciço cinza médio da base/núcleo da unidade 7. Fonte: Modificado de Costa (2015).

67

Figura 5.17: Basalto da unidade 7 – tipo Paranapanema em afloramento. Topo com textura “rugosa” indicando região vesicular/amigdaloidal, enquanto a base apresenta textura “lisa” evidenciando a textura maciça. Fonte: Costa (2015).

68

Figura 5.18: (A) Basalto amigdaloidal com texturas intersertal e diktitaxítica do topo da unidade 7 – tipo Paranapanema, nicóis paralelos; (B) Basalto inequigranular subofítica com amígdala preenchida por celadonita e quartzo, nicóis cruzados. Fonte: Modificado de Costa (2015).

69

Figura 5.19: Afloramento do basalto tipo Ribeira com diques de arenitos gerados por fluidização. Fonte: Machado *et al.*, (2009).

70

Figura 5.20: Fácies de lava do tipo Esmeralda. (A) Lobos de lavas métricos com crostas superiores e inferiores e núcleo maciço. (B) Pequenos lobos com margem alterada. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018).

71

Figura 5.21: Seção colunar esquemática da unidade tipo Esmeralda. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018).

72

Figura 5.22: Afloramento do contato entre os arenitos da Formação Botucatu e a Formação Torres. Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018).

73

Figura 5.23: Petrografia da Formação Torres. (A) Fenocristais de olivina alterados para iddingsita no basalto, nicóis paralelos; (B) basalto de granulação fina com cristais de augita e plagioclásio, textura subofítica (linha tracejada), nicóis cruzados. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018).

- Figura 5.24: Afloramento do contato entre a Formação Torres com Formação Vale do Sol. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018). 74
- Figura 5.25: Seção colunar esquemática da Formação Vale do Sol. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018). 74
- Figura 5.26: Andesito basalto com pórfiros de plagioclásio da Formação Vale do Sol, nicóis cruzados. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018). 75
- Figura 5.27: Contato entre a Formação Vale do Sol e a Formação Palmas. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018). 76
- Figura 5.28: Seção colunar esquemática da Formação Palmas. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018). 77
- Figura 1.29: Petrografia da Formação Palmas. (A) microfenocristais de plagioclásio em matriz vítrea em dacito, nicóis cruzados; (B) fenocristais de piroxênio alterado, textura gráfica de K-feldspato e quartzo em dacito, nicóis cruzados. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018) 77
- Figura 1.30: Formação Chapecó. (A) Amostra de mão dom textura porfirítica; (B) Textura porfirítica com fenocristais de plagioclásio, piroxênio e Ti-mag, nicol cruzado. Fonte: Vieira (2017). 78
- Figura 1.31: Seção colunar esquemática da Formação Chapecó. Fonte: Nardy *et al.*, (2008). 79
- Figura 1.32: (a e b) poros primários vesiculares com formas esféricas e alongadas; (c) porosidade intracristalina em rede, com cavidades distribuídas no centro dos cristais de plagioclásio; (d) módico em plagioglásio (linha vermelha tracejada indicando o formato original do cristal); (e) espongiforme; (f) tipo cavernas; (g) drusa; (h) intra-fragmento (seta verde), intra-matriz (seta amarela) e vesicular (seta vermelha); (i) intra-cimento (setas vermelhas); (j) fratura de cristal em olivina; (k) fratura tectônica; (l) fratura por resfriamento. Bf: Fragmento de basalto. Fonte: Barreto *et al.*, (2017). 81
- Figura 5.33: (A) basalto olivina porfirítica na porção do núcleo da Formação Torres; (B) basalto vesicular com porosidade primária preenchido por zeólita e porosidade secundária formada pela dissolução de fenocristais de plagioclásio da Formação Torres; (C) poros intercristalinos preenchidos por celadonita e poros secundários por dissolução de cristais (seta vermelha) no núcleo da Formação Torres; (D) poros irregulares preenchidos por argilominerais da porção superior da Formação Torres. Fonte: Rossetti *et al.*, (2019). 83
- Figura 5.34: Seção vertical mostrando as variações petrofísicas da Formação Torres (A) e da Formação Vale do Sol (B). As linhas sólidas representam os valores médios e as linhas tracejadas os valores mínimos e máximos de porosidade (preto) e V_P (vermelho). Fonte: Rossetti *et al.*, (2019). 85

- Figura 6.1: Perfis geofísicos de raios gama total (GR), sônico (DT), resistividade elétrica (DIR e SN), e tempos de perfuração registrados para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P2. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021). 91
- Figura 6.2: Perfis geofísicos de raios gama total (GR), sônico (DT), resistividade elétrica (DIR e SN), e tempos de perfuração registrados para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P3. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021). 92
- Figura 6.3: Perfis de valores estimados de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P2. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021). 96
- Figura 6.4: Perfis de valores estimados de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P3. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021). 97
- Figura 6.5: Concentrações de Ca, Mg e Fe total, considerando desvios padrões positivo e negativo representados pelas linhas rosa, azul e verde. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021). 99
- Figura 6.6: Modelo conceitual associando os horizontes dos derrames, variações de permeabilidade e porosidade e a divisão de horizontes reservatório de CO₂ e selante. Fonte: Navarro (2021). 100

Lista de Siglas e Abreviaturas

- ATC – Rochas ácidas do tipo Chapecó
- ATP – Rochas ácidas do tipo Palmas
- BSCSP - Big Sky Carbon Sequestration Partnership
- CCS – Carbon Capture and Storage/Captura e Armazenamento de CO₂
- CFB – Continental Flood Basalt/Derrames de Basaltos Continentais
- CI – Crosta Inferior do derrame basáltico
- CO₂ – Dióxido de Carbono
- COP – Conferência das Partes
- COT – Carbono Orgânico Total
- Cpx – Mineral Clinopiroxênio
- CRBG – Columbia River Basalt Group
- CS – Crosta superior do derrame basáltico
- DAC – Direct Air Capture/Captura Direta do Ar
- DIR – Deep Induction Resistivity/Resistividade profunda de indução
- DT – Perfil Sônico
- ECBM – Enhanced Coal Bed Methane/Recuperação Avançada de Metano em Carvão
- EDS – Detector de Energia Dispersiva
- EOR – Enhanced Oil Recovery/Recuperação Avançada de Petróleo
- FN – Fluxo do núcleo do derrame basáltico
- FVS – Formação Vale do Sol
- GR – Perfil Gamma Ray
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IEA – Agência Internacional de Energia
- GO – Estado de Goiás
- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change
- LIP – Large Igneous Province/Grande Província Ígnea
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- MG – Estado de Minas Gerais

MS – Estado do Mato Grosso do Sul

MT – Estado do Mato Grosso

OP – Oceanic Plateaus/Platôs Oceânicos

Op – Mineral Opacos

PEIP – Paraná-Etendeka Igneous Province/Província Ígnea Paraná-Etendeka

Pl – Mineral Plagioclásio

PMP – Província Magmática do Paraná

PIB – Produto Interno Bruto

PNWD - Battelle Pacific Northwest Division

PR – Estado do Paraná

RS – Estado do Rio Grande do Sul

SASG – Sistema Aquífero Serra Geral

SC – Estado de Santa Catarina

SN – Short Normal/Resistividade Aparente

SP – Estado de São Paulo

TDS – Sólidos Totais Dissolvidos

USGS – United States Geological Survey

V_P – Velocidade da onda P

V_S – Velocidade da onda S

Vv – Vidro vulcânico

Sumário

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1. Revisão Bibliográfica	20
3.2. Levantamento e Organização de dados	21
3.3. Sugestão de propostas de ação	21
3.4. Elaboração do trabalho de conclusão de curso	21
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
4.1. Comportamento físico do Dióxido de Carbono (CO₂)	22
4.2. Captura e Armazenamento de CO₂	24
4.3. Armazenamento geológico de CO₂	26
4.4. Mecanismos de Trapeamento	28
4.4.1. TRAPEAMENTO QUÍMICO	29
4.4.1.1. Trapa por solubilidade	29
4.4.1.2. Trapa iônica	30
4.4.1.3. Trapa mineral	30
4.4.2. TRAPEAMENTO FÍSICO-QUÍMICO	31
4.4.2.1. Trapa hidrodinâmica	31
4.4.2.2. Trapa por adsorção	31
4.4.3. TRAPEAMENTO FÍSICO	32
4.4.3.1. Trapa estrutural e estratigráfica	32
4.4.3.2. Trapa residual	32
4.4.3.3. Trapa capilar (local)	32
4.5. Estocagem de CO₂ em rochas ígneas	34
4.6. Mineralização de carbono	35
4.7. Métodos de mineralização de carbono	38
4.8. Projetos de Referência	39

4.8.1.	Projeto CarbFix	40
4.8.2.	Projeto Wallula	44
5.	ÁREA DE ESTUDO	48
5.1.	Localização e Aspectos Fisiográficos	48
5.2.	Geologia Regional	49
5.3.	Província Ígnea Paraná-Etendeka	54
5.4.	Grupo Serra Geral	56
5.4.1.	ROCHAS BÁSICAS	58
5.4.1.1.	Urubici	58
5.4.1.2.	Pitanga	61
5.4.1.3.	Paranapanema	66
5.4.1.4.	Ribeira	69
5.4.1.5.	Esmeralda	71
5.4.1.6.	Gramado	72
5.4.2.	ROCHAS ÁCIDAS	76
5.4.2.1.	Palmas	76
5.4.2.2.	Chapecó	78
5.5.	Propriedades petrofísicas do Grupo Serra Geral	79
5.5.1.	Porosidade	80
5.5.2.	Velocidades Acústicas	84
5.5.3.	Permeabilidade	85
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
6.1.	Análise do Grupo Serra Geral para potencial armazenamento de CO₂	87
6.2.	Estudo de caso – Armazenamento de CO₂ no Grupo Serra Geral, no município de Colômbia (SP)	89
6.2.1.	Basalto Maciço	93
6.2.2.	Basalto Alterado	93

6.2.3. Basalto Vesicular	94
6.2.4. Horizonte Argiloso	95
7. CONCLUSÃO	102
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104

1. INTRODUÇÃO

Na 27ª Conferência das Partes (COP 27), órgão máximo da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima, foi apresentado o alerta de que se os níveis atuais de emissões de CO₂ persistirem, há 50% de chance de que o aquecimento global de 1,5°C seja superado em 9 anos e exceda o limite de 2°C em 30 anos (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2022), descumprindo o Acordo de Paris, realizado na 21ª Conferência das Partes (COP 21). Segundo IPCC, 2021 o mundo já aqueceu 1,09°C desde a era pré-industrial, alertando o aumento das ondas de calor, secas, tempestades e inundações.

A Equação 1, conhecida como equação de Kaya (KAYA & YOKOBORI, 1997), é um modelo simples de avaliar os fatores que aumentam o crescimento da emissão de gases estufa. Para Kaya, a evolução das emissões de carbono é produto de 4 fatores: Evolução do teor de carbono do tipo de energia que é consumida (CO₂/energia), Intensidade de energia da atividade econômica geralmente medida pela (quantidade de energia consumida por unidade do Produto Interno Bruto (PIB)), Riqueza por pessoa (PIB/capita) e Crescimento da população.

$$\text{EMISSÕES DE CARBONO} = \frac{\text{EMISSÕES DE CARBONO}}{\text{CONSUMO DE ENERGIA PRIMÁRIA}} \times \frac{\text{CONSUMO DE ENERGIA PRIMÁRIA}}{\text{PRODUTO INTERNO BRUTO}} \times \frac{\text{PRODUTO INTERNO BRUTO}}{\text{POPULAÇÃO TOTAL}} \times \text{POPULAÇÃO TOTAL} \quad (1)$$

Um estudo feito pelo Lambert-Lalitte, (2021) usou a equação de Kaya com objetivo de cumprir o Acordo de Paris, e concluir que a intensidade de carbono da matriz energética deve ser reduzida em 5% ao ano. Segundo o IPCC (2018), uma das principais tecnologias para a diminuição das emissões de CO₂ é a captura e armazenamento de carbono (CCS – *Carbon Capture and Storage*), que engloba todos os processos como: captura, separação, transporte, injeção, armazenamento de CO₂ e monitoramento do CO₂ injetado (IPCC, 2005; SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2020).

Atualmente, existem 30 projetos de CCS em operação, 11 em construção e 153 em desenvolvimento que possuem uma taxa de armazenamento em torno de 40 milhões de toneladas por ano, o que deve crescer para bilhões de toneladas por ano para cumprir as metas climáticas (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2022). Desse modo, a capacidade de captura de CO₂ de todas as instalações de CCS em desenvolvimento aumentou para 244 milhões de toneladas por ano, um crescimento de 44% no último ano (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2022).

A estocagem de CO₂ pode ser feita de diversas formas, de acordo com o reservatório/sumidouro: biológica, oceânica, geológica convencional e mineralização de

carbono (*in situ* ou *ex-situ*) (RAZA *et al.*, 2022). O Quadro 1 mostra vantagens, desvantagens e potencial de cada tipo. Embora os reservatórios geológicos (formações salinas profundas, reservatórios de óleo e gás, jazidas de carvão inexploráveis e minas abandonadas, cavernas de sal, basaltos e folhelhos em ricos em matéria orgânica) (MURADOV, 2015) apresentem uma ótima opção para estocagem de CO₂ pela variedade de tipos de reservatórios, a mineralização de carbono ainda se apresenta mais atraente pelo potencial de estocagem de CO₂, podendo variar de >10.000 a 10.000.000 Gt (TEIR, 2008).

Quadro 1.1: Tipos de reservatórios para armazenamento permanente de CO₂. Fonte: Modificado de Raza *et al.*, 2022 e atualizado por IEA (2021).

Tipos de reservatório	Vantagens	Desvantagens	Potencial, Gt	Referência
Oceânico	<ul style="list-style-type: none"> - Alto potencial - Abundante - Não é necessário monitoramento 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto risco ambiental - Mais caro que reservatório geológico - Percepção negativa/hostil 	> 1.000	HUIJGEN, 2007
Biológico	<ul style="list-style-type: none"> - Custo baixo - Menos problemas ambientais - Alto potencial 	<ul style="list-style-type: none"> - A monocultura plantada pode desequilibrar o ecossistema - Capacidade insuficiente - Risco de perturbação da cadeia alimentar 		PAUSTIAN <i>et al.</i> , 1998
Geológico	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnologia desenvolvida - Econômico - Aceitação pelo público 	<ul style="list-style-type: none"> - Ameaça de vazamento - Monitoramento constante necessário - Escassez de locais adequados 	8.000 a 55.000	SHUKLA <i>et al.</i> , 2010
Mineralização de carbono	<ul style="list-style-type: none"> - Ambientalmente seguro - Reações exotérmicas - Abundância de matéria prima - Permanente - Utilização como resíduos industriais 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto custo - Alto consumo de energia - Cinética de reação lenta - Pré-tratamento - Potencial incerto no futuro - Pouca recuperação de aditivos - Questões ambientais 	> 10.000 a 10.000.000	TEIR, 2008

A mineralização de carbono tem grande potencial em rochas ígneas ou metamórficas, diferente da maioria dos reservatórios convencionais que são sedimentares e porosos (USGS, 2019). Esse potencial está relacionado, sobretudo, com o alto teor de cátions bivalentes (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺) que as rochas máficas possuem, possibilitando o armazenamento de CO₂ a longo prazo (SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2014). O basalto é rico nesses cátions bivalentes e é por

isso que o presente estudo apresentou uma análise da rocha basáltica como possível reservatório de CO₂.

Nesse contexto, existem dois projetos que tem como objetivo estocar CO₂ por meio da mineralização de carbono em basalto. O projeto CarbFix está situado na Islândia e injeta CO₂ dissolvido em água. Já o projeto Wallula, situado em Washington – EUA, injeta CO₂ supercrítico. Depois de dois anos após as injeções, ambos os projetos relataram a mineralização de 60 a 95% de toneladas de CO₂ injetadas por ano (POLITES *et al.*, 2022), validando a ideia de que reservatórios basálticos possuem um grande potencial para reservatórios eficientes e permanentes de CO₂.

Grandes províncias ígneas, conhecidas como LIPs (*Large Igneous Province*), são um alvo para reservatórios basálticos porque incluem também basaltos de platôs toleíticos continentais (MCGRAIL *et al.*, 2003). Desse modo a Província Paraná-Etendeka se torna atrativa para possíveis mineralizações de carbono. Grande parte dessa província ocorre no Brasil, constituindo o denominado Grupo Serra Geral (ARIOLI & LICHT, 2013), com volume de mais ou menos 600.000km³ (FRANK; GOMES; FORMOSO, 2009).

Dessa forma, o presente trabalho avaliou por meio de bibliografia a possibilidade de armazenamento de carbono na área que abrange o Grupo Serra Geral, na Bacia do Paraná. É importante salientar que além da potencialidade geológica, a localização do Serra Geral é bem oportuna porque está situado próxima de grandes focos de emissão de CO₂ do país (Figura 1.1).

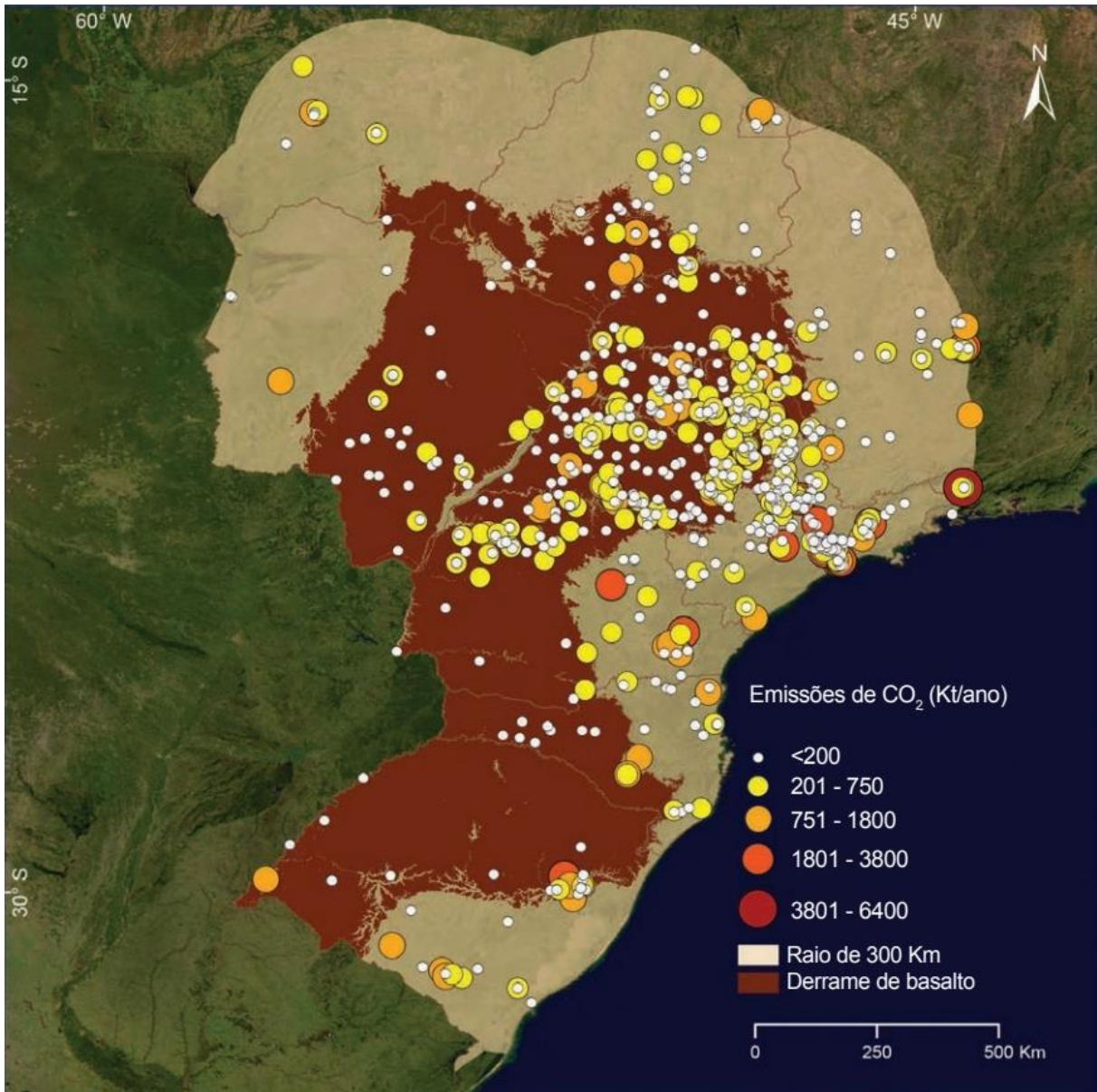


Figura 1.1: Emissões de CO₂ e ocorrência da Formação da Serra Geral na Bacia do Paraná. (Derrame de basalto = Grupo Serra Geral) Fonte: Modificado de Ketzer et al., (2016).

O conteúdo deste trabalho está dividido em: introdução, fundamentação teórica, revisão bibliográfica dos conceitos de CCS, descrição regional da área de estudo, revisão bibliográfica da petrologia e caracterização dos basaltos do Grupo Serra Geral, explanação e discussão dos resultados, abordando a possibilidade de estocagem de CO₂ e conclusões.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi fazer uma revisão bibliográfica sobre a captura e armazenamento de CO₂ com enfoque para reservatórios basálticos do Grupo Serra Geral da Bacia do Paraná. A principal motivação foi abarcar temas como a mitigação da mudança do clima e o entendimento do basalto como tipo de reservatório para armazenamento de CO₂.

- Compreender a importância da tecnologia de Captura e Armazenamento de CO₂;
- Realizar um levantamento de dados acerca da geologia da bacia do Paraná, petrologia e geoquímica do Grupo Serra Geral;
- Analisar com dados de petrologia, geoquímica e petrofísica o Grupo Serra Geral no Brasil;
- Avaliar a potencialidade do Grupo Serra Geral para o armazenamento de CO₂.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia deste trabalho pode ser dividida em quatro etapas: revisão bibliográfica; levantamento e organização de dados; sugestão e propostas de ação e elaboração do trabalho de conclusão de curso. A Figura 3.1 representa a forma como o trabalho foi desenvolvido.

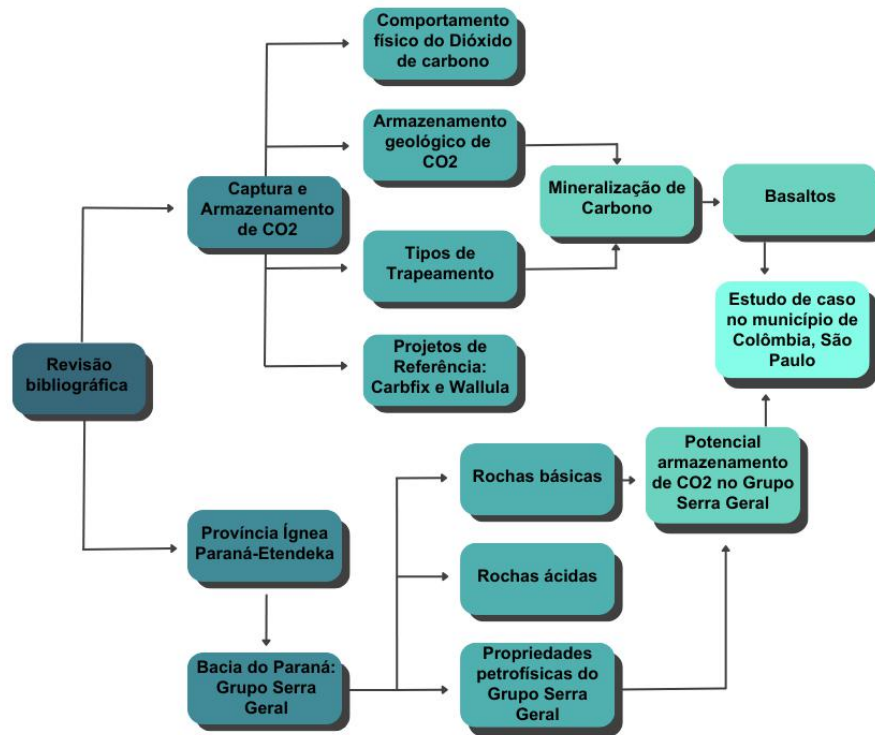


Figura 3.1: Fluxograma mostrando como o presente trabalho foi desenvolvido. Fonte: A autora.

3.1. Revisão Bibliográfica

Na primeira etapa do trabalho, foi realizada a revisão do material disponível sobre: a captura e armazenamento de CO₂, envolvendo toda a questão desde a captura até o armazenamento em reservatórios, com ênfase em reservatórios ígneos; o Grupo Serra Geral (contexto geológico, caracterização das diferentes unidades, propriedades petrofísicas) e busca por trabalhos que fizessem a relação de armazenamento de CO₂ no Grupo Serra Geral. A pesquisa foi conduzida por meio da análise de artigos acadêmicos publicados em revistas, periódicos, trabalhos de conclusão de curso, dissertações de mestrado, teses de doutorado e livros.

3.2. Levantamento e Organização de dados

Por meio da revisão bibliográfica, os artigos acadêmicos, livros foram coletados e organizados em tabela, separados por autor e nome do artigo para guiar o pensamento sobre o assunto que é bastante novo na comunidade acadêmica e no Brasil.

Foram usados mais de 145 artigos para embasar a revisão bibliográfica sobre a captura e armazenamento de CO₂. Dentre os artigos, alguns possuíam análises petrográficas, microscópicas e geoquímicas que foram incorporadas ao trabalho e interpretadas para alcançar o objetivo do presente trabalho.

3.3. Sugestão de propostas de ação

Com base nas informações coletadas, foi realizada uma análise do Grupo Serra Geral e do armazenamento de CO₂ em reservatórios ígneos, dando ênfase na possibilidade de armazenamento de CO₂ no Grupo Serra Geral. Em seguida, foram propostas ações utilizando o conhecimento geológico disponível, visando promover a discussão sobre a captura e armazenamento de CO₂ em rochas ígneas, no Brasil.

3.4. Elaboração do trabalho de conclusão de curso

A última etapa envolveu a elaboração do presente trabalho, que foi realizado simultaneamente as etapas anteriores e correspondeu na escrita do trabalho de conclusão de curso de Geologia na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O armazenamento de CO₂ em rochas do tipo basálticas ainda é pouco consolidado no Brasil e pode ser um grande alvo para estudos no futuro. Desse modo, a percepção do que consiste na captura e armazenamento de carbono (CCS), assim como os tipos de reservatório e o método de trapeamento é fundamental.

A base teórica utilizada para o desenvolvimento deste estudo está descrita nos subitens deste capítulo, onde serão discutidos conceitos fundamentais de CCS, tipos de reservatórios e métodos utilizados no armazenamento de CO₂, com enfoque nos reservatórios geológicos e trapeamento discutidas no presente trabalho.

4.1. Comportamento físico do Dióxido de Carbono (CO₂)

Dentre as propriedades físicas do dióxido de carbono (CO₂), para o armazenamento de CO₂ é necessário entender que:

- A densidade aumenta com a profundidade, tornando-se constante abaixo de 1,5 km. Logo, a densidade aumenta à medida que a pressão aumenta.
- O volume ocupado pelo CO₂ diminui na proporção que a densidade aumenta.

A Figura 4.1 mostra um diagrama de variação da densidade do CO₂ com o aumento da profundidade e o volume relativo ocupado pelo CO₂, representado pelos balões. É importante salientar que a densidade aumenta, rapidamente, a partir de aproximadamente 0,8 km de profundidade, a profundidade aproximada em que o gás carbônico atinge o estado supercrítico.

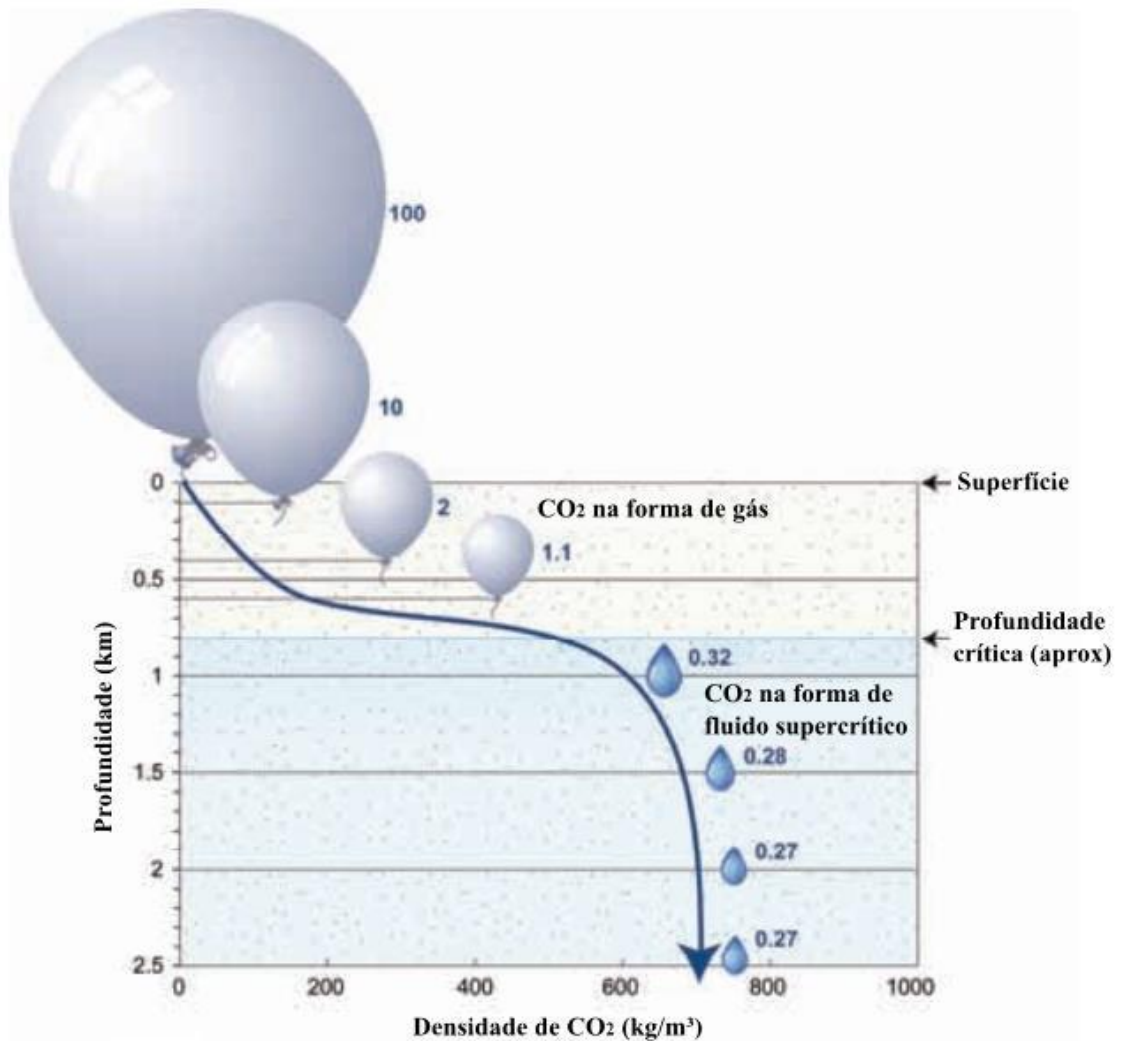


Figura 4.1: Diagrama de profundidade versus densidade do CO₂ e volume relativo ocupado por CO₂, representado pelos balões. Esse diagrama foi feito assumindo pressão hidrostática e um gradiente geotérmico de 25°C km⁻¹ a partir de 15°C à superfície (base nos dados de de densidade de Angus et al., 1973). Fonte: Adaptado de Global CCS Institute, 2009.

A partir do momento que a pressão e a temperatura estão elevadas o suficiente, aproximadamente 73.8 bar e 31°C respectivamente (NALAWADE *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2013), o CO₂ assume a forma de fluido supercrítico, possuindo densidade comparável à de um líquido (mais denso que na forma de gás), viscosidade comparável à de um gás. Esse fluido é chamado de “fase densa” ou “estado supercrítico” e não se mistura com a água, porém forma uma camada separada que flutua acima da água quando os dois fluidos estão combinados. Isso ocorre porque a fase densa do CO₂ é menos densa que a água (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2009). Essa flutuabilidade do CO₂, pode oferecer alguns dos riscos que podem ser atenuados pela dissolução em água durante a injeção, tornando possível a injeção em rochas fraturadas como basaltos (SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2014).

Ainda que o estado supercrítico não se misture com a água, usada na dissolução, parte do CO₂ tende a se dissolver na água, formando um líquido muito semelhante a água com gás. Algumas das partes dissolvidas de CO₂ também podem reagir com outros elementos para formar minerais como a calcita, por exemplo.

4.2. Captura e Armazenamento de CO₂

A captura e armazenamento de CO₂ é a técnica para remover o dióxido de carbono de fontes emissoras. A captura consiste na coleta e separação de CO₂ dos outros gases estufa vindos de fontes emissoras. No Brasil, as fontes estacionárias emissoras de CO₂ se concentram nos setores de geração de energia, biomassa, cimento, aço, refino de petróleo, etanol, etileno e amônia (KETZER *et al.*, 2016). Em 2021, essas fontes foram responsáveis por 490 Mt CO₂/ano (IEA, 2021). Para se ter uma ideia, o custo para captura de CO₂ pode alcançar até US\$ 115/tCO₂ (TEIR, 2008), podendo ser o maior custo da técnica de CCS (Quadro 4.1).

Quadro 4.1: Estimativa dos custos dos componentes do sistema CCS em grande escala (IPCC, 2005). Fonte: Modificado de Teir (2008).

Componentes do sistema CCS	Intervalos de custos	Observações
Captura em usinas termelétricas de carvão ou gás	US\$ 15-75/tCO ₂ capturado	Custos líquidos do CO ₂ capturado, comparados à mesma usina sem captura
Captura a partir da produção de hidrogênio e amônia ou processamento de gás	US\$ 5-55/tCO ₂ capturado	Aplicável a fontes de elevada pureza que requerem uma simples secagem e compressão
Captura de outras fontes industriais	US\$ 25-115/tCO ₂ capturado	A variação reflete a utilização de uma série de diferentes tecnologias e combustíveis
Transporte	US\$ 1-8/tCO ₂ transportado	Por 250 km de dutos ou transporte marítimo para taxas de fluxo de 5-40MtCO ₂
Armazenamento geológico*	US\$ 0.5-8/tCO ₂ injetado	Excluindo os rendimentos possíveis das Recuperações Avançadas de Petróleo ou Metano em carvão
Armazenamento geológico: monitoramento e verificação	US\$ 0.1-0.3/tCO ₂ injetado	Abrange a pré-injeção, injeção e pós-injeção e depende de cada regulamentação
Armazenamento oceânico	US\$ 5-30/tCO ₂ injetado	Incluindo o transporte offshore de 100-500km, excluindo monitoramento e verificação
Mineralização de carbono	US\$ 50-100/tCO ₂ mineral	Intervalo para o melhor caso estudado. Inclui o consumo adicional de energia para a carbonatação

*A longo prazo poderá haver custos adicionais para reparação e outras responsabilidades

A captura tem como objetivo concentrar um fluxo de CO₂ em alta pressão, facilitando o transporte para local de armazenamento (IPCC, 2005). Existem 3 principais mecanismos para capturar o CO₂ emitidos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão (Figura 4.2). O mecanismo pós-combustão ocorre depois da combustão, quando o CO₂ é capturado por um

solvente a base de amina e separa o CO_2 de gases da combustão, como gás natural. Já na pré-combustão ocorre antes da combustão, quando o carbono é removido quimicamente dentro de um reator, por meio da gaseificação, formando água e nitrogênio. Por fim, a oxi-combustão usa o oxigênio puro para a combustão, produzindo gás de combustão (vapor de água e CO_2) com altas concentrações de CO_2 , na qual o vapor de água é removido por condensação (TEIR, 2008).

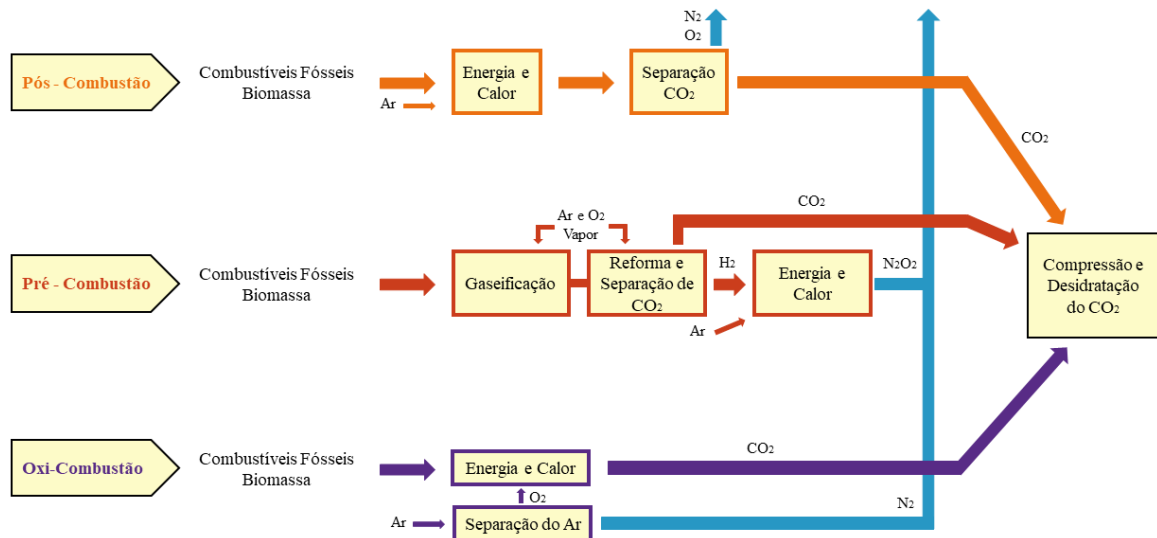


Figura 4.2: Mecanismos de captura de CO_2 . Fonte: Modificado de IPCC, 2005.

Depois de capturado, há o manejo do material rico em CO_2 , na forma de gás ou líquido, que é transportado por meio de dutos, navios, caminhões tanque rodoviários e ferroviários para os devidos reservatórios. A fase de transporte enfrenta desafios como: o CO_2 misturado em qualquer fase aquosa se torna corrosivo, o CO_2 tem propriedades termodinâmicas e fluxos ricos de CO_2 contém outros componentes de gás que dificultam o gerenciamento de CO_2 (RINGROSE, 2020). Normalmente o CO_2 , na forma de gás, é comprimido a uma pressão acima de 80bar para ser transportado. Isso torna o transporte mais fácil e rápido porque evita regimes de fluxo bifásico e aumenta a densidade do CO_2 . Geralmente o custo do transporte por dutos varia com a taxa de fluxo, terreno, tipo de transporte e distância. O custo para uma distância de 250 Km, varia de US\$ 1 a US\$ 8/t CO_2 (TEIR, 2008).

O armazenamento de CO_2 precisa ser feito em reservatórios seguros, que possibilitem nenhum vazamento ou menores taxas de liberação de CO_2 (IPCC, 2005). Caso o escape só ocorra na faixa de milhares de anos após o armazenamento, o reservatório é considerado efetivo, sendo comparado aos que não possuam vazamentos (IPCC, 2001). A capacidade do reservatório

precisa ser suficiente para garantir taxas de adição de CO₂ proporcionais às taxas de emissão, tornando o armazenamento relevante. (IPCC, 2005).

4.3. Armazenamento geológico de CO₂

Segundo IPCC (2005), o armazenamento geológico é o que possui maior maturidade no que tange a conhecimento, tecnologia e mercado. Além disso, é o reservatório que possui maior retenção de CO₂, aproximadamente mais de 99% ao longo de 1.000 anos.

Devido a propriedades físicas das rochas, como porosidade (porcentagem de espaços vazios da rocha em relação ao volume total) e permeabilidade (propriedade que permite a passagem dos fluidos através de uma rocha), o armazenamento de CO₂ é facilitado, ampliando as possibilidades de reservatórios.

Tradicionalmente, os reservatórios geológicos (Figura 4.3) podem ser divididos em (RAZA *et al.*, 2022; TEIR, 2008; RINGROSE, 2020; NETL, 2017):

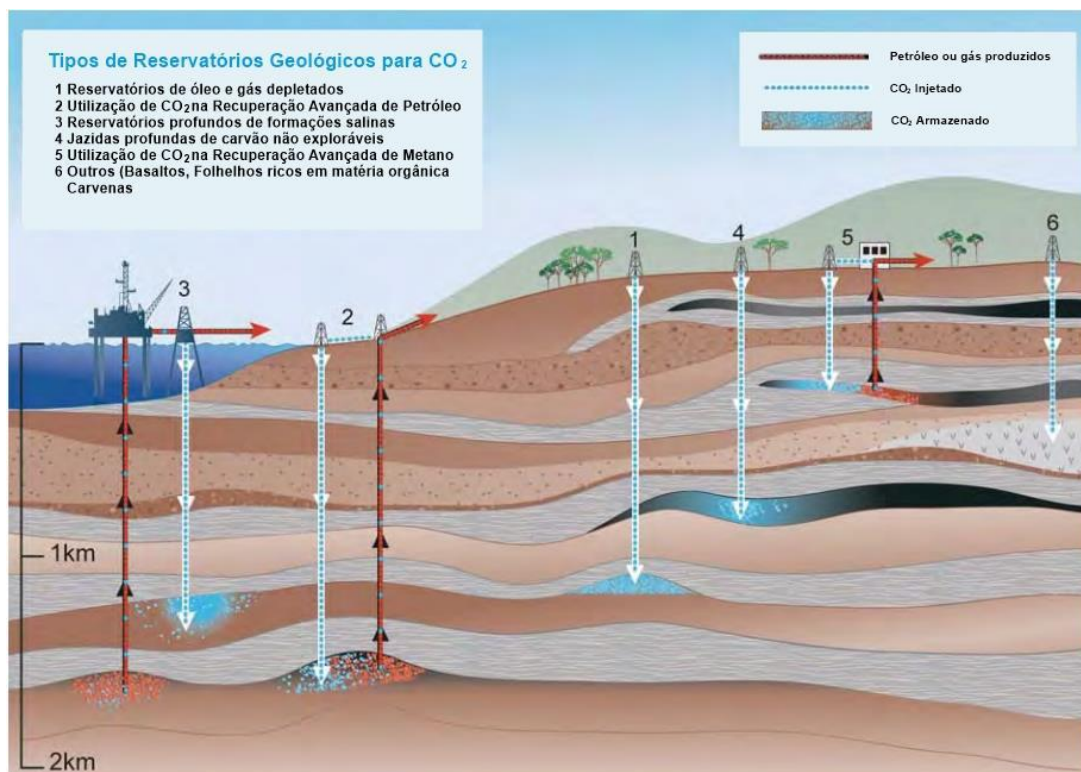


Figura 4.3: Tipos de Reservatórios Geológicos para armazenamento de CO₂. Fonte: Modificado de King *et al.*, 2009.

- I. Aquíferos salinos profundos – possuem porosidade e água de formação com salinidade superior a 10.000 mg/L de Sólidos Totais Dissolvidos (TDS). Geralmente são sítios mais espessos e extensos do que outros. O reservatório geralmente é caracterizado por

uma ou mais camadas de rocha sedimentar como arenito, calcário e dolomita, com porosidade e permeabilidades necessárias para injeção e armazenamento de CO₂. Ademais precisa ter uma camada selante acima para tornar o reservatório seguro.

- II. Reservatórios de hidrocarbonetos (óleo e gás natural) – podem ser ativos ou depletados. Como já foi feito o estudo para extração de hidrocarbonetos, a configuração do sistema petrolífero já foi entendida, além da infraestrutura feita, facilitando o conhecimento das formações subterrâneas para o armazenamento de CO₂. Além disso, em campos maduros ou depletados, usa-se a injeção de CO₂ para a recuperação adicional de óleo e gás, aumentando a produção e consequentemente a vida útil econômica de campos por uma década ou mais, esse processo é conhecido como EOR (Recuperação Avançada de Petróleo/*Enhanced Oil Recovery*). No Brasil, existem muitos projetos desenvolvidos, como na bacia do Recôncavo e Bacia de Santos.
- III. Jazidas de carvão inexploradas e minas abandonadas – as camadas de carvão possuem afinidade natural por adsorção (processo físico-químico em que as moléculas, átomos ou íons ficam retidos na superfície de uma substância, geralmente sólida), possibilitando que o CO₂ injetado fique armazenado na superfície do carvão. Além disso, há a Recuperação Avançada de Metano em Carvão/*Enhanced Coal Bed Methane* (ECBM), que consiste na injeção de CO₂ no carvão, que possui mais afinidade com CO₂ do que com metano. Assim que o CO₂ é injetado, o metano é liberado e produzido. É importante salientar que a permeabilidade do carvão diminui com a profundidade, de modo que a injeção de CO₂ só é possível até 900 metros de profundidade, caso ultrapasse pode ocorrer o fraturamento.
- IV. Folhelhos ricos em matéria orgânica – o folhelho é caracterizado por ser uma rocha argilosa com baixa permeabilidade, especialmente na direção perpendicular as camadas. Por isso, funciona como zona confinante para muitos reservatórios. Como os folhelhos, geralmente, possuem grande parte de matéria orgânica, acaba sendo uma opção para o armazenamento de CO₂, já que fornece um substrato de adsorção de CO₂ parecido com o carvão.
- V. Cavernas de sal – devido à propriedade de fluência do sal, que é a ocorrência progressiva de deformações plásticas em regime de tensão e temperatura constante (BOTELHO, 2008), uma caverna cheia de CO₂ supercrítico diminuirá de volume, até que a pressão

dentro da caverna iguale a tensão externa no leito do sal (BACHU & DUSSEAULT, 2005), fazendo com que, por exemplo, uma caverna de 100 metros de diâmetro possa conter apenas 0,5 Mt de CO₂ de alta densidade (IPCC, 2005).

É importante ressaltar que as formações sedimentares apresentam uma variação na composição, que pode influenciar negativamente no armazenamento de CO₂. Um exemplo citado por Raza *et al.*, (2022), mostra que formações sedimentares compostas por arenitos, cuja mineralogia constitutiva contempla quartzo, feldspato (k-feldspato, albita), ou carbonatos (calcita, anquerita, dolomita) ou argilas (caulinita, clorita, illita, muscovita), possuem minerais com uma dissolução e taxa de reação muito lentas com a salmoura saturada em CO₂, podendo não atuar como agentes de mineralização eficaz para a captura permanente de CO₂, a curto prazo (WIGAND *et al.*, 2008).

4.4. Mecanismos de Trapeamento

Os mecanismos de trapeamento (Figura 4.4) ocorrem durante todo o processo de armazenamento de CO₂ e são divididos em: químico, físico-químico e físico (AL HAMELI *et al.*, 2022). A combinação dos processos químicos e físicos condicionam os melhores reservatórios, tornando-os mais seguros. A importância de cada tipo de mecanismo muda com o tempo e a evolução da área que o CO₂ está se espalhando (pluma). Ademais, esses fatores de aprisionamento dependem da geologia local e das condições da formação (fluido, temperatura e pressão) (*Global CCS Institute*, 2021), aplicando-se ou não para cada tipo de reservatório específico.

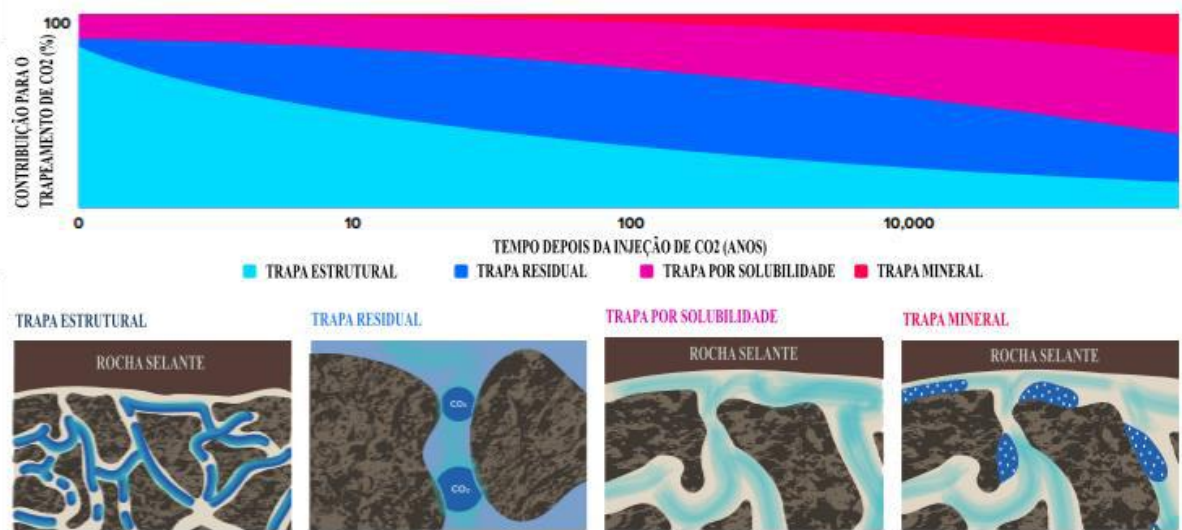


Figura 4.4: Diferentes tipos de mecanismos de trapas durante a injeção e armazenamento de CO₂.
Fonte: Modificado de Global CCS Institute, 2021.

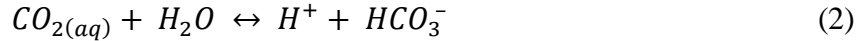
4.4.1. TRAPEAMENTO QUÍMICO

O trapeamento químico ocorre quando o CO₂ sofre uma sequência de interações químicas com o líquido da formação, resultando na sua alteração química e física. Essa interação garante que o CO₂ não esteja mais como uma fase distinta e aumenta a capacidade de armazenamento, tornando o reservatório apto para o armazenamento. Existem muitas trapas químicas, mas destaca-se: trapa por solubilidade, trapa iônica, trapa por adsorção e trapa mineral (AJAYI *et al.*, 2019).

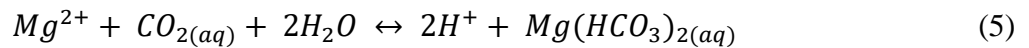
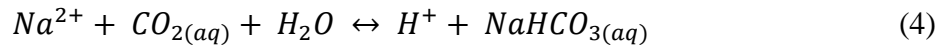
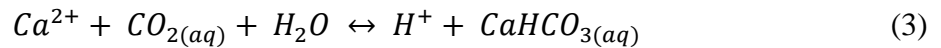
4.4.1.1. Trapa por solubilidade

Ocorre quando o CO₂ entra em contato com a salmoura/água de formação, se dissolvendo, formando uma solução saturada em dióxido de carbono. Nesse momento não há impacto de fluatibilidade. A solubilidade do CO₂ no fluido depende das condições da salinidade, temperatura e pressão do reservatório. Como o coeficiente de difusão molecular do CO₂ é mínimo, levará aproximadamente milhões de anos para se dissolver totalmente na salmoura, tornando a solução saturada em CO₂ mais densa que outros líquidos do reservatório. Com isso, a solução, por ser mais densa, tende a afundar ao longo do tempo, se deslocando para o fundo da formação, aumentando a segurança do reservatório.

A dissolução de CO_2 na fase aquosa produz ácido carbônico, que se decompõe com o tempo em H^+ e HCO_3^- (Equação 2) (AL HAMELI *et al.*, 2022):

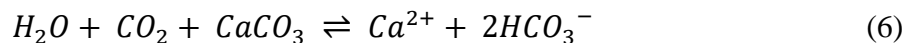


Também pode ser combinado com outros cátions nas salmouras de formação para gerar espécies insolúveis como as Equações 3 a 5 apontam:



4.4.1.2. Trapa iônica

Processo pelo qual o CO_2 dissolvido reage com minerais do reservatório para formar espécies iônicas portadoras de carbono (HCO_3^- e CO_3^{2-}). Segundo, IPCC (2005), esse tipo de trapa leva de centenas a milhares de anos para se tornar relevante. Essa trapa é comum em reservatórios contendo calcita e dolomita. A Equação 6 mostra o princípio da trapa iônica.



4.4.1.3. Trapa mineral

Ocorre quando o CO_2 é incorporado em um mineral estável por meio de interações com a litologia do reservatório e líquidos das formações. O CO_2 injetado pode reagir quimicamente com os minerais da rocha para formar minerais estáveis e de produto, que geralmente são carbonatos. As reações dependem da pressão, temperatura, mineralogia, porosidade e permeabilidade da rocha reservatório. Algumas dessas reações podem ser vantajosas, aprisionando e dissolvendo o CO_2 , ou podem ser desvantajosas, ajudando na migração de CO_2 (ZHANG & SONG, 2014).

Esse tipo de trapa geralmente ocorre depois do CO₂ já ter sido trapeado por outros mecanismos citados. Contudo, a injeção sob certas condições e em determinadas rochas, como o basalto, podem resultar em uma rápida mineralização, dependendo da reatividade da rocha, destacando a trapa mineral.

4.4.2. TRAPEAMENTO FÍSICO-QUÍMICO

Esse tipo de trapeamento é o conjunto de trapas químicas e físicas, sendo dividido em trapa hidrodinâmica (BACHU *et al.*, 2007) e trapa por adsorção.

4.4.2.1. Trapa hidrodinâmica

É a ligação entre trapeamento químico e físico. Em formações salinas essa trapa só ocorre em áreas onde os fluidos se movem lentamente em um grande percurso. Devido ao CO₂ ter uma densidade menor que a água, quando injetado, é possível deslocar a salmoura da formação. Em seguida migra para cima, por fluatibilidade, e quando atinge o topo da formação, o CO₂ continua a se mover (como uma fase distinta) até ser preso pela saturação residual de CO₂ ou por trapas estruturais ou estratigráficas. Com o tempo, a dissolução de CO₂ aumenta na água de formação, de modo que se move com as águas subterrâneas (IPCC, 2005).

Quando o CO₂ é injetado nos reservatórios, pode ser aprisionado por um tempo significativo, porém se move lentamente, podendo ser trapeado de muitas maneiras quimicamente e/ou fisicamente.

4.4.2.2. Trapa por adsorção

Esse mecanismo ocorre quando o CO₂ se adsorve em matéria orgânica presente nos folhelhos e no carvão. O gás ocorre em reservatórios de folhelho de duas formas: como gás livre e como gás adsorvido. A quantidade de gás adsorvido aumenta à medida que o carbono orgânico total (COT) aumenta. A capacidade de adsorção dos folhelhos aumenta com a quantidade de argila presente (ROSS & BUSTIN, 2009).

É importante lembrar que a adsorção aumenta quando há a diminuição de temperatura ou aumento de pressão. Como o processo de adsorção é reversível, é necessário entender melhor a dinâmica em reservatórios de *shale gas*, devido a riscos de vazamentos.

4.4.3. TRAPEAMENTO FÍSICO

Método em que CO₂ é retido por suas propriedades físicas depois de ser injetado em um tipo de reservatório, tendo seu fluxo controlado por baixa permeabilidade. São divididos em: trapa estrutural e estratigráfica, trapa residual, trapa capilar (local) e trapa por sorção (JIANG, 2011).

4.4.3.1. Trapa estrutural e estratigráfica

Mais conhecida dentre as trapas, representam estruturas como anticlinais e/ou diápiros que bloqueiam a migração de fluidos. Também representam trapas estratigráficas com ou sem falhas seladas. Por meio dessas feições presentes na subsuperfície o CO₂ injetado fica aprisionado, além de depender das propriedades físicas do dióxido de carbono necessárias para esse trapeamento.

Geralmente, depois de injetado na rocha reservatório, o CO₂ ascende, por diferença de densidade até atingir uma falha ou rocha que sele e impeça a migração vertical (HAN, 2008).

4.4.3.2. Trapa residual

Assim que o CO₂ é injetado no reservatório, há o deslocamento da salmoura. Porém, quando a injeção é interrompida, o CO₂ se desloca em duas direções: para cima devido a diferença de densidade e lateralmente devido a viscosidade.

Segundo Saadatpoor *et al.*, (2010), a superfície de tensão entre a salmoura e o CO₂ bloqueia o transporte de CO₂, resultando numa maior pressão capilar, comparada a pressão normal das rochas. Logo, o CO₂ fica retido nos poros, por um momento, devido a saturação de gás residual.

A trapa residual é encontrada em rochas que possuem heterogeneidades nas forças capilares. Segundo Burnside & Naylor (2014), esse tipo de trapa é a mais eficiente para estocagem de CO₂ do que os outros tipos, a curto prazo. Isso ocorre porque há mais presença de forças capilares do que a fluabilidade, resultando em bolhas de CO₂ da escala dos poros.

4.4.3.3. Trapa capilar (local)

Ocorre quando a permeabilidade de um aquífero salino e a pressão de entrada capilar são variáveis, permitindo que o CO₂ se mova pelo princípio de fluabilidade. Segundo Saadatpoor *et al.*, (2010), esse tipo de trapa é considerado quando se observa heterogeneidade da pressão capilar em determinados tipos de reservatórios.

O trapeamento depende da geologia local e das condições da formação, como fluido, temperatura e pressão. Além disso, o estado em que o CO₂ é injetado também influencia o aprisionamento de CO₂.

O CO₂ é frequentemente injetado em seu estado supercrítico, sendo imiscível com a água presente nas formações, resultando em um sistema bifásico. Esse sistema bifásico tende a reduzir a segurança do armazenamento porque a fase ascendente pode encontrar zonas permeáveis, onde houve ou haverá percolação, assim como sistema de falhas, na qual os planos podem ser reativados, aumentando o risco de vazamento (GAURINA-MEDIMUREC & MAVAR, 2019).

Segundo Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020), o armazenamento de CO₂ supercrítico em rochas sedimentares enfrenta desafios, como: limitação de captura mineral pela ausência de minerais bivalentes, baixa reatividade da rocha (Figura 4.5a) e risco de vazamento. Embora a probabilidade de vazamento de um local bem monitorado seja prevista como ato negligente, a falta de viabilidade de armazenamento a longo prazo, conjuntamente com a falta de arcabouço regulatório e legal em várias partes do mundo, tem reduzido a aplicação do armazenamento sedimentar para CO₂. Por isso, a mineralização de carbono ganha força, visando acelerar o processo de armazenamento de carbono em rochas por milhões de anos, em uma velocidade capaz de mitigar as mudanças climáticas. É importante salientar que a mineralização de carbono pode ocorrer pela dissolução de CO₂ em água antes ou durante a sua injeção, alcançando a captura mineral em até 2 anos a 20-50°C (Figura 4.5b) (MATTER *et al.*, 2016).

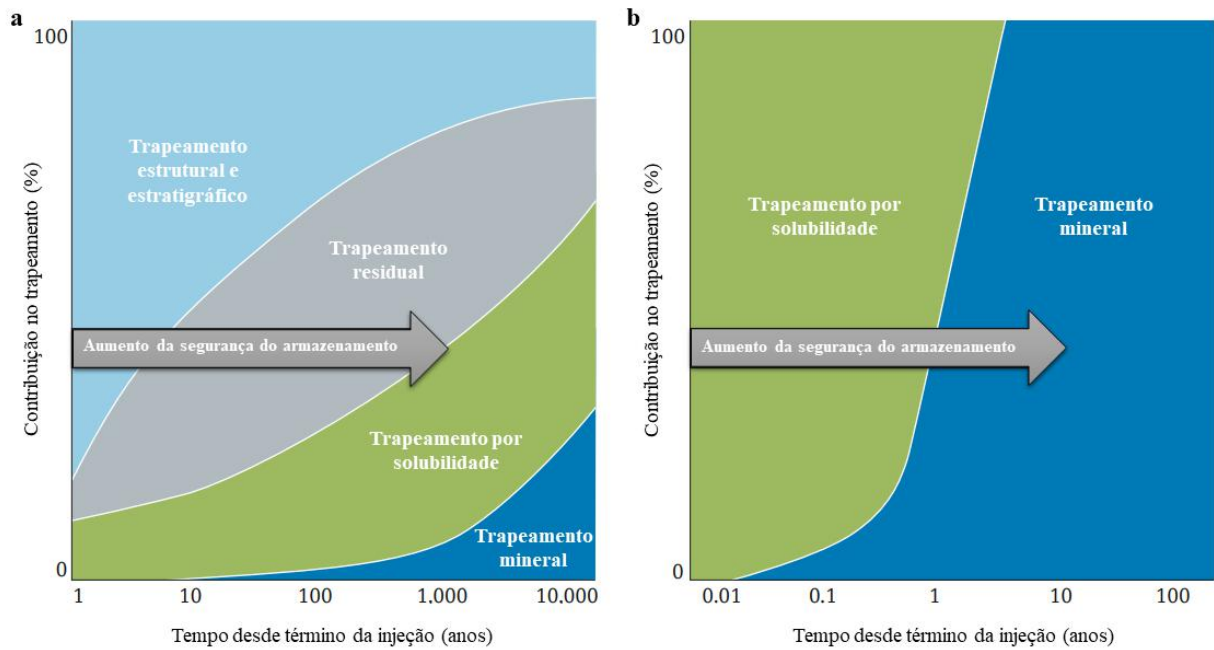


Figura 4.5: Comparação de mecanismos de trapeamento de CO_2 , ao longo do tempo, para injeção de CO_2 supercrítico em bacias sedimentares (parte a) e CO_2 dissolvido em água para mineralização (parte b). Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir et al., (2020).

4.5. Estocagem de CO_2 em rochas ígneas

As rochas ígneas são formadas pela consolidação do magma que é um material fundido ou parcialmente fundido rico em silicatos, óxidos, sulfetos e alguns carbonatos (GILL, 2011). As rochas ígneas podem ser classificadas quanto ao teor de sílica (SiO_2), composição mineralógica e índice de cor, sendo classificadas em: félsicas, intermediárias, máficas e ultramáficas (Figura 4.6).

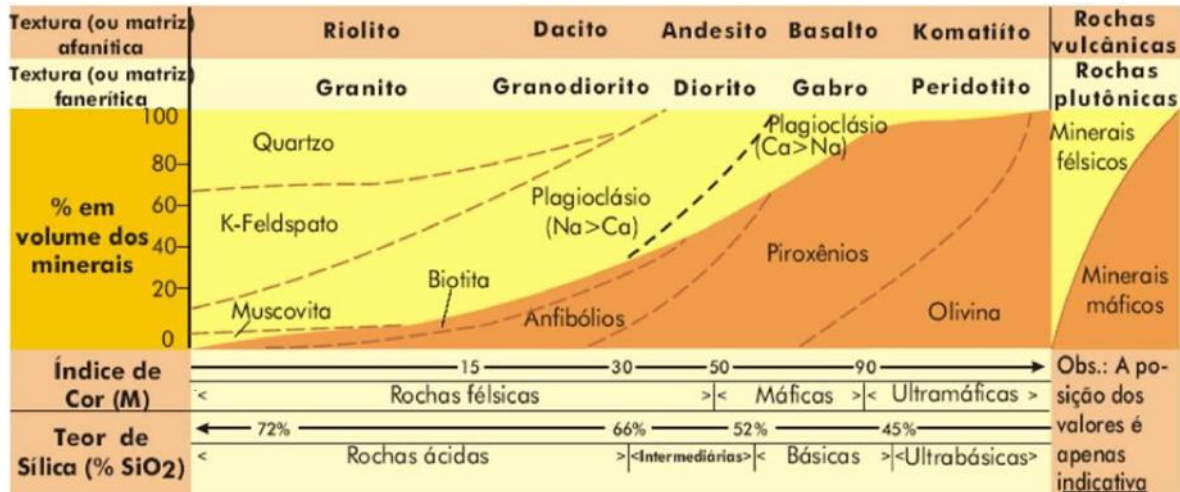


Figura 4.6: Diagrama de classificação de rochas ígneas. Fonte: Szabó et al., (2000).

Esse tipo de rocha é favorável a mineralização de CO₂ pela presença de grande quantidade de silicatos ferromagnesianos na sua composição. Minerais como biotita, anfibólio, piroxênio e olivina fazem parte desses silicatos e estão presentes, em grande quantidade, em rochas ultramáficas e máficas.

Segundo Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020), as rochas máficas e ultramáficas são as mais adequadas para armazenarem CO₂ devido a seus altos teores de cátions bivalentes (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺), composições minerais favoráveis e com alta reatividade (piroxênio e olivina). As rochas ultramáficas possuem maior quantidade de silicatos ferromagnesianos, porém não possuem ampla distribuição ao redor do mundo. Já as rochas máficas, são ricas em silicatos ferromagnesianos, possuem ampla distribuição e contam com estruturas formadas durante o resfriamento do magma (fraturas, disjunções colunares), aumentando a presença de porosidade e permeabilidade da matriz (RAZA *et al.*, 2022).

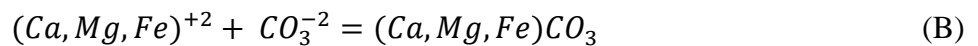
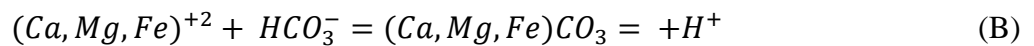
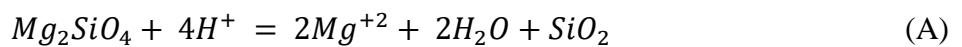
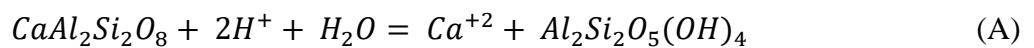
4.6. Mineralização de carbono

Projetos como CarbFix e Wallula mostraram que a mineralização de carbono em rochas ígneas é um grande potencial para armazenamento de CO₂ devido ao baixo risco de vazamento. Isso ocorre pela rápida transformação de CO₂ em minerais de carbonatos estáveis.

Segundo Sandalow *et al.*, (2021), a mineralização de carbono tem o potencial de remover o CO₂ da atmosfera em uma escala de gigatoneladas ao ano, com um custo de aproximadamente US\$10 a US\$1000/tCO₂, porém esse valor deve mudar com o avanço de tecnologias.

A mineralização de carbono em rochas ígneas consiste na captura e injeção de CO₂ em rochas reativas para formar carbonatos estáveis (TAKAYA *et al.*, 2013). Como mencionado em Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020), esse método é conhecido como mineralização *in situ* e tem a vantagem de ter baixo risco de vazamentos devido à transformação rápida de CO₂ em minerais estáveis. De acordo com Agência Internacional de Energia (IEA), a mineralização de carbono pode reduzir cerca de 10 a 15% do total de emissões globais de CO₂ (IEA, 2011). No entanto, devido à falta de recursos e ao rápido processo de mineralização, apenas emissores de pequeno e médio porte ($\leq 2,5$ Mt CO₂ por ano) são considerados para essa técnica (RAZA *et al.*, 2022).

O CO₂ injetado se dissolve na água de formação, formando ácido carbônico. O ácido carbônico diminui o pH da água (MATTER *et al.*, 2009) *in situ* e aumenta a sua reatividade (RAZA *et al.*, 2022). Esse ácido se dissocia em bicarbonato e/ou carbonato e íon H⁺. Se houver cátions divalentes na solução como Ca²⁺, Fe²⁺ e Mg²⁺, os minerais carbonáticos, como calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), magnesita (MgCO₃) e siderita (FeCO₃) precipitam. Os íons H⁺ são consumidos em reações de dissolução de minerais silicáticos (ex: plagioclásio (CaAl₂Si₂O₈) e olivina (Mg₂SiO₄)), o que desloca o equilíbrio para a formação de minerais carbonáticos, resultando na precipitação. Esse processo está representado pelas equações que foram divididas em Equação A (dissolução CO₂ e dos minerais silicáticos) e Equação B (precipitação dos minerais) (MATTER & KELEMEN, 2009; NAVARRO, 2021).



É importante entender que todo o processo de dissolução e precipitação depende: da quantidade e da estabilidade termodinâmica dos minerais primários do basalto; das taxas de solubilidade dos minerais e da composição do fluido injetado (RAZA *et al.*, 2022).

Além disso, é muito difícil determinar quais tipos de carbonatos se precipitarão após a injeção de CO₂ e qual será a taxa de reação, uma vez que existem diversos parâmetros que podem afetar as interações. Oelkers *et al.*, 2008 criaram uma lista de potenciais minerais que desencadeiam a carbonatação rápida após a injeção de CO₂ é fornecida no Quadro 4.2. O mineral mais eficiente para o armazenamento de carbono é a forsterita, mas são necessárias 6,4 Mt de forsterita para armazenar 4 Mt de CO₂, produzindo 2,6 milhões de m³ de magnesita (OELKERS *et al.*, 2008). O Quadro 4.3 apresenta o volume de minerais de carbonato produzidos pelo armazenamento de CO₂ no basalto (RAZA *et al.*, 2022).

Quadro 4.2: Potenciais minerais para a mineralização de CO₂ em basalto. Fonte: Oelkers *et al.*, (2008); Raza *et al.*, (2022).

Mineral	Fórmula Química	Toneladas necessárias para armazenar 1 tonelada de carbono
Wollastonita	CaSiO ₃	9,68 ^a
Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	5,86 ^b
Serpentina/Crisotilo	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	7,69 ^b
Anortita	Na _{0,08} K _{0,008} Fe (II) _{0,17} Mg _{0,28} Ca _{0,26}	23,1 ^a
Vidro vulcânico	Al _{0,36} Fe (III) _{0,02} SiTi _{0,02} O _{3,45}	8,67 ^c

a = como calcita; b = como magnesita; c = assumindo que todos Ca, Mg e Fe foram convertidos em calcita, magnesita e siderita.

Quadro 4.3: Carbonatos produzidos/precipitados a partir do armazenamento de CO₂ em basalto. Fonte: Oelkers *et al.*, (2008); Raza *et al.*, (2022).

Mineral	Fórmula Química	Massa produzida por tonelada de carbono (t)	Volume produzido por tonelada de carbono C(m ³)
Calcita	CaCO ₃	8,34	3,08
Magnesita	MgCO ₃	7,02	2,36
Dawsonita	NaAl(CO) ₃ (OH) ₃	12,00	4,95
Siderita	FeCO ₃	9,65	2,49
Ankarita	Ca(Fe,Mg)(CO ₃) ₂	8,60	2,81

4.7. Métodos de mineralização de carbono

Segundo Raza *et al.*, (2022), existem três métodos de mineralização de carbono: ex-situ, superficial e *in situ*. A eficiência desses métodos em termos de taxa de mineralização de carbono depende, em grande parte, da quantidade de CO₂ dissolvido, da presença de íons bivalentes no material e da alcalinidade da solução utilizada (KELEKTSOGLU, 2018). Além disso, pH da solução aquosa é um fator importante a ser considerado, pois um pH baixo (<7) pode promover dissolução mineral, enquanto um pH alto (>7) pode aumentar a precipitação de carbono (PARK & FAN, 2004).

O método ex-situ é iniciado por meio do transporte de fontes alcalinas para locais de captura de CO₂, onde elas possam reagir em condições de alta temperatura e pressão (YADAV & MEHRA, 2021). Diversas fontes como resíduos industriais, wollastonita e olivina, possuem o potencial de produzir carbonatos estáveis em larga escala (gigatoneladas por ano) (SANNA *et al.*, 2014). Segundo Gadikota *et al.*, (2014), a olivina é especial porque é altamente reativa e apresenta pouca ou nenhuma passivação com uma temperatura ideal para mineralização de carbono, que é entorno de 185°C. Além disso, produtos residuais como pó de forno de cimento, rejeito de aço, rejeito metalúrgico e poeira suspensa também são boas fontes de alcalinidade (GADIKOTA *et al.*, 2015; SANNA *et al.*, 2014). Embora esse método seja mais caro do que os métodos convencionais de captura de CO₂ e custem, aproximadamente, 10 vezes mais do que reservatórios geológicos (KELEMEN *et al.*, 2019), possui o potencial de desenvolver produtos como materiais de construção de menor intensidade de carbono (YADAV & MEHRA, 2021).

A mineralização superficial de carbono é um processo que consiste em fluidos de CO₂ diluídos ou concentrados que reagem com fontes de rejeitos na superfície. Esse processo é referido como superficial porque ocorre na superfície da Terra, o contrário da mineralização *in situ*, que ocorre em profundidade. As rochas máficas ou ultramáficas, que são os resíduos da mineração, são altamente reativas devido à sua alta relação superfície/volume, se tornando o melhor tipo de rocha para esse tipo de mineralização (KELEMEN *et al.*, 2019). Segundo Kelemen *et al.*, (2019), o custo desse processo varia de US\$ 55 a US\$ 500/tCO₂, dependendo da reatividade da rocha, duração da exposição ao ar e do custo dos resíduos.

A técnica de mineralização de carbono *in situ* ocorre com a injeção de CO₂ em formações geológicas, envolvendo mecanismos de trapeamento secundários, incluindo solubilidade do CO₂ nos fluidos do reservatório, trapeamento por capilaridade e mineralização por meio de interações fluido-rocha, que dependem das condições geológicas e operacionais

(IGLAUER, 2011; RAZA *et al.*, 2016). Diferente das formações sedimentares, que apresentam baixa capacidade de captura mineral, a injeção de CO₂ em rochas ígneas, como o basalto, pode permitir uma mineralização e aprisionamento mais rápido (BENSON & COLE, 2008; JOHNSON *et al.*, 2004; MATTER *et al.*, 2009; SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2020).

Em ambos os métodos, o CO₂ é incorporado, permanentemente, em minerais. Porém, cada método usado tem seu custo, facilidade ou dificuldade de inspeção e necessidades operacionais (SANDALOW *et al.*, 2021).

4.8. Projetos de Referência

Segundo Raza *et al.*, (2022) e Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020), existem dois projetos para a mineralização *in situ*, de carbono e armazenamento de CO₂ a longo prazo, de forma estável em reservatórios basálticos (CarbFix e Wallula). Cada um dos projetos usa uma estratégia diferente de injeção, porém ambos os resultados apontam a alta eficiência para estocagem de carbono nesse tipo de reservatório. Considerando que o basalto possui uma ampla distribuição espacial global (Figura 4.7), e que em certos países ocorre perto de importantes fontes emissoras de CO₂, o uso desse litotipo se torna muito interessante para o estudo.

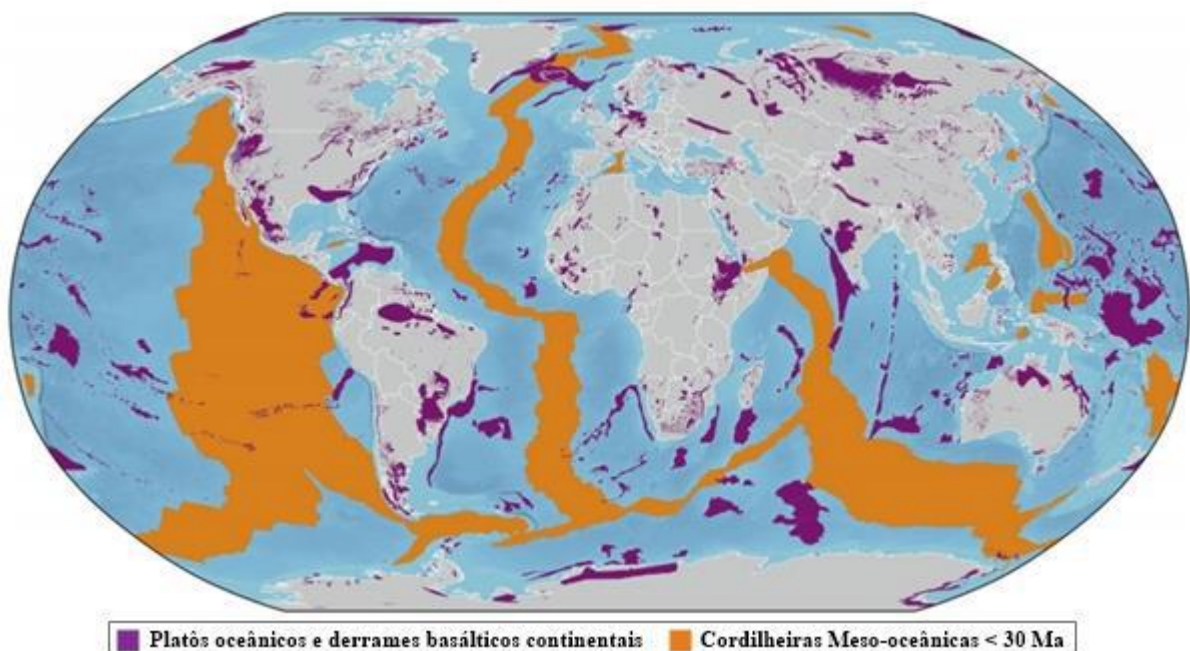


Figura 4.7: Locais com potencial onshore e offshore para armazenamento *in situ* de CO₂. Apresenta os principais derrames basálticos continentais do mundo, os platôs ígneos oceânicos e as cordilheiras meso-oceânicas. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020)

4.8.1. Projeto CarbFix

Em 2007, foi lançado o projeto CarbFix em parceria com a empresa Reykjavik Energy e Universidades da Islândia, dos Estados Unidos e da França. O objetivo desse projeto era replicar os processos naturais de mineralização de CO_2 , que ocorrem durante o intemperismo de basaltos, em uma planta de injeção de grande escala (GÍSLASON *et al.*, 2018; MATTER *et al.*, 2009). O projeto foi financiado pela União Europeia e sua fase piloto de injeção foi iniciada em 2012, perto da usina geotermal de Hellisheidi, sudoeste de Islândia, tornando-se o primeiro projeto mundial integrado de CCS com armazenamento de CO_2 em rocha basáltica. A fase piloto contemplou uma planta de separação de CO_2 , outra de injeção de CO_2 pelo método de dissolução em água (Figura 4.8), estudos de análogos naturais, e experimentos laboratoriais em modelagem numérica (MATTER *et al.*, 2011; RAZA *et al.*, 2022).

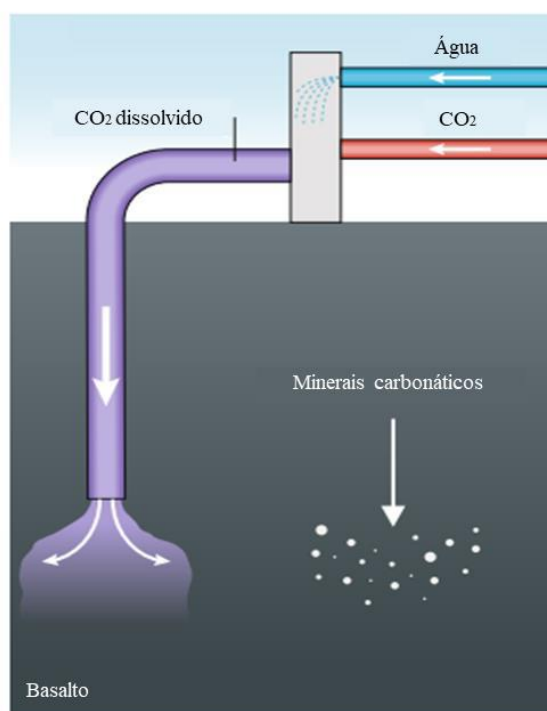


Figura 4.8: O projeto CarbFix usa o método que envolve a dissolução de CO_2 na água durante a injeção em um reservatório basáltico. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020).

Por meio do estudo da geologia e química dos aquíferos da região de Hellisheidi, Alfredsson *et al.*, (2013) determinaram as principais fases minerais que ocorrem no basalto cristalino local, sendo observadas olivina, plagioclásio, clinopiroxênio, magnetita-ilmenita e matriz vítrea, enquanto as fases secundárias incluem carbonato, esmectita cálcio-ferro-magnésiana, zeólitas ricas em cálcio e hidróxidos amorfos, que estão relacionados com o

preenchimento de poros. De acordo com Alfredsson *et al.*, (2013), os litotipos da região são classificados como basaltos de afinidade toleítica, e os horizontes de hialoclastito (fragmentos vítreos produzidos pela interação com água) de baixa permeabilidade impedem a comunicação entre o intervalo alvo de injeção e os aquíferos próximos.

Gudbrandsson *et al.*, (2011) realizaram um estudo em basalto cristalino de Hellisheidi para indicar as taxas de dissolução dos minerais máficos e constataram que a dissolução da olivina e piroxênio diminui à medida que o pH aumenta, resultando em maiores taxas de liberação de Fe e Mg em condições ácidas. Já a taxa de liberação de Ca aumenta à medida que o pH aumenta, sendo maior que as taxas de Fe e Mg, em condições alcalinas.

Gysi & Stefánsson (2012) avaliaram a interação entre água, CO₂ e rocha, à temperatura de 40°C e descobriram que a dissolução da rocha depende do pH e do progresso da reação. Além de constatarem que elevadas concentrações de CO₂ aquoso alteram a trajetória natural da reação entre o basalto e água, os autores também descobriram que a carbonatação de CO₂ solubilizado ocorre rapidamente e que a velocidade do processo é controlada pela concentração inicial de CO₂ e pela proporção fluido-rocha. Adicionalmente, foi observado que a composição dos carbonatos precipitados depende da disponibilidade de Ca, Mg e Fe. Em pH inferior a 5,5 ocorre a formação de carbonatos ricos em Fe com alguma incorporação de Ca e Mg. Já em pH superior a 5,5 ocorre a passagem do Fe para sua forma oxidada e a formação da ferridrita e esmectita. Em pH superior a 6,5 ocorre progressiva saturação em calcita, zeólitas e esmectita ferro-magnésiana.

O estudo de Aradóttir *et al.*, (2012) usou uma modelagem de transporte reativo 3D para simular a injeção e sequestro de CO₂ em Hellisheidi em dois cenários distintos. O primeiro cenário envolveu uma injeção de 1.200 toneladas de CO₂, enquanto o segundo foi uma injeção completa de 400.000 toneladas de CO₂. Os resultados indicaram que a mineralização foi de 100% após 10 anos no primeiro cenário e 80% após 100 anos no segundo. Durante o período inicial de dissolução da rocha, as taxas de dissolução de olivina e piroxênio foram as mais elevadas, diminuindo gradualmente à medida que o plagioclásio se torna a principal fase dissolvida. As principais fases precipitadas foram carbonatos (principalmente calcita), zeólitas, hidróxidos e sílica amorfa. A precipitação de dolomita ocorreu na parte frontal da pluma de injeção e se dissolveu posteriormente, enquanto a magnesita e a siderita se formaram no interior da pluma e permaneceram estáveis com a calcita. O modelo previu que a precipitação de minerais secundários ocorreria a uma distância suficiente do poço de injeção para evitar obstruções do poço. O estudo também concluiu que a eficiência do sequestro de CO₂ em basalto

seria maior em temperaturas de 40°C a 80°C e, portanto, horizontes selecionados para injeção devem estar localizados em profundidades que garantam esse intervalo de temperatura.

Depois de análises do reservatório e experimentos, a fase piloto de injeção de CO₂ foi iniciada. Segundo Gíslason *et al.*, (2018), foram injetadas 175 toneladas de CO₂ puro e 73 toneladas de mistura, sendo 75 mol% de CO₂ e 25 mol% de H₂S em 2012. Segundo Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2017), a injeção foi feita com os gases sendo solubilizados em água da formação e sob pressão até o horizonte de interesse, localizado a 500 metros de profundidade com pressão hidrostática de 40 bar (ARADÓTTIR *et al.*, 2011; GILASON *et al.*, 2010) e temperatura variando de 20°C a 50°C. Embora o método exija grande volume de água (22 toneladas de água para capturar 1 tonelada de CO₂ puro - Snæbjörnsdóttir *et al.*, 2020), a solubilização dos gases traz três vantagens, de acordo com Sigfusson *et al.*, (2015): i) o trapeamento por solubilidade é alcançado instantaneamente, aumentando a segurança do armazenamento; ii) a água com gases dissolvidos é mais densa que a água de formação livre de CO₂, ocasionando no trapeamento do fluido injetado; e iii) promove o aumento da dinâmica de dissolução do basalto e de mineralização do gás injetado.

Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2017), mostraram que no período de injeção, houve um aumento progressivo nas concentrações de Ca, Mg e Fe, seguido de uma diminuição gradual nos fluidos de formação. Também indicaram que a saturação da siderita foi detectada 4 semanas após o início das injeções, enquanto a saturação da calcita ocorreu em 3 meses. No mês de julho de 2013, uma das bombas usadas para coletar os fluidos de formação falhou devido a precipitação de calcita ao seu redor, o que comprova a carbonatação do CO₂ injetado. Estimativas realizadas por Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2017) e Matter *et al.*, (2016) apontaram a mineralização de 95% do CO₂ injetado em menos de 2 anos, enquanto todo o H₂S teria sido mineralizado em 4 meses. Segundo Pogge Von Strandmann *et al.*, (2019), dos 95% de CO₂ sequestrado na forma de carbonato, 72% se precipitaram em calcita. A Figura 4.9 destaca as amostras: basalto com poros não preenchidos, basalto com poros preenchidos pela mineralização de CO₂ e o mineral calcita (CaCO₃). A Figura 4.10 mostra com mais detalhes o basalto depois da mineralização de CO₂.



Figura 4.9: Thomas Ratouis, responsável pela engenharia de reservatórios da Carbfix na central eléctrica de Hellisheidi, mostrando: (A) basalto de Hellisheidi com poros não preenchidos; (B) basalto de Hellisheidi com poros preenchidos por minerais resultantes da mineralização de CO_2 ; (C) mineral calcita (CaCO_3). Foto: Halldor Kolbeins/AFP. Fonte: Reportagem do The Star, 2021.



Figura 4.10: Amostra tirada a cerca de 450 metros de profundidade no local de injeção piloto do CarbFix em SW-Islândia em 2014 mostrando o basalto depois da mineralização de CO_2 . Fonte: Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020).

Resultados obtidos da modelagem numérica feita por Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2018), indicam que a dissolução de basalto cristalino predomina ao longo de estruturas de alta permeabilidade (vesículas, amígdalas) em um fluxo rápido. Já em um fluxo lento e penetrativo

o predomínio é de dissolução de basalto vítreo. As etapas iniciais da mineralização são responsáveis pelas formações de siderita e carbonatos ferro-magnesianos.

Além disso, por meio da modelagem, foi determinada uma ordem de mineralização de carbonatos. Em pH inferior a 5 se forma a siderita; em pH superior a 5 se formam carbonatos de Mg e Fe e carbonatos de Ca, Mg e Fe; em pH igual ou superior a 8 se forma a calcita. Cálculos indicaram também que em pH inferior a 6,5 há a formação de calcedônia e hidróxidos de alumínio e ferro; em pH próximo a 7, zeólitas, como analcima, se formam; e em pH a partir de 8, forma a esmectita. Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2018) concluíram que o pH ideal para a mineralização de CO₂ em basaltos a baixa temperatura (20°C a 50°C) é de 5,2 a 6,5, porque nesse intervalo seria suficientemente alto para a formação de carbonatos, mas não o suficiente para a formação de zeólita e esmectita, o que reduziria a competição com os carbonatos por cátions e espaço poroso.

Com as pesquisas avançadas, em junho de 2014 foi criado o CarbFix2. Nesse projeto os gases produzidos da usina geotérmica são direcionados para torre de purificação, onde o CO₂ e o H₂S são separados dos outros gases por meio de dissolução em água pura. O fluido restante é pressurizado a 9 bar (GUNNARSSON *et al.*, 2018) e injetado em um reservatório basáltico localizado a 800 metros de profundidade, onde a temperatura atinge 250°C (SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2018), que é o limite para um armazenamento por carbonatação mineral em basaltos (CLARK *et al.*, 2020).

Segundo Clark *et al.*, 2020, durante o período de 3 anos e meio foram injetadas 23.300 toneladas de CO₂ e 11.800 toneladas de H₂S, com mais de 50% dos gases sendo mineralizados em um período de 4 a 9 meses e sem perda de eficácia da injeção do poço durante todo o período. Diferentemente da primeira etapa, no projeto CarbFix 2, a técnica de mineralização *in situ* foi combinada com uma instalação de Captura Direta do Ar (*Direct Air Capture – DAC*), permitindo a captura de CO₂ diretamente da atmosfera (SNÆBJÖRNSDÓTTIR *et al.*, 2020).

4.8.2. Projeto Wallula

Em abril de 2007, a Battelle Pacific Northwest Division (PNWD) e o Big Sky Carbon Sequestration Partnership (BSCSP) foram convidados para realizar o estudo de um projeto piloto para armazenamento de CO₂ localizado na região de Wallula, no estado de Washington, nos Estados Unidos (MCGRAIL *et al.*, 2011).

Grande parte do sudeste do estado de Washington, incluindo a região de Wallula, pertence à província do planalto de Columbia, que acomoda os depósitos continentais de

derrames basálticos conhecido como *Columbia River Basalt Group* (CRBG), de idade miocênica e de natureza geoquímica toleítica, atingindo uma espessura de 5 km dentro da porção central da Bacia de Columbia (MCGRAIL *et al.*, 2011), possuindo uma extensão de aproximadamente 210.000 km² em Washington, Oregon e Idaho e um volume estimado de 210.000 km³ (REIDEL *et al.*, 2016). Segundo Reidel (1983), o CRBG é composto por matriz vítrea (até 50% da rocha), plagioclásio, clinopiroxênio (augita e pigeonita como acessório), podendo apresentar ortopiroxênio (enstatita-bronzita a hiperstênio) e olivina. Como minerais acessórios, podem ocorrer hematita, magnetita titanífera, ilmenita e apatita.

McGrail *et al.*, (2003 e 2006) inicialmente identificaram o potencial do CRBG como um reservatório adequado para injeção de CO₂. Eles sugeriram que os topos porosos e permeáveis dos derrames de basalto poderiam ser usados como horizontes favoráveis para injeção (Figura 4.11), enquanto as porções centrais, com baixa permeabilidade, poderiam atuar como selantes, atrasando ou impedindo a migração do CO₂ por tempo suficiente para que reagisse com os basaltos e se cristalizasse em carbonatos. Esses autores estimaram que a capacidade de armazenamento de CO₂ no CRBG ultrapassaria 100 bilhões de toneladas de gás. Os experimentos de laboratório realizados por McGrail *et al.*, (2006) indicaram taxas de reação relativamente rápidas entre o basalto, a água e o CO₂ supercrítico, como evidência pela formação de calcita e ankerita após 8 meses de experimento.



Figura 4.11: Amostra do poço Wallula Gap antes da injeção de CO₂. Alguns minerais já se formaram nos espaços porosos devido ao fluxo de água subterrânea. Fonte: Schaeff & McGrail (2016)

Schaeff *et al.*, (2009 e 2010) conduziram experimentos para avaliar a interação entre basalto, água e CO₂ supercrítico e analisaram a precipitação de carbonatos nos poros e superfícies dos grãos em todas as amostras do estudo, após 3 anos. Além disso, os autores observaram que a composição química da matriz vítrea foi fator decisivo na reatividade dos basaltos, já que este componente é o mais reativo nesse tipo de rocha. Um experimento

realizado por Schaefer *et al.*, (2010) mostrou taxas de dissolução decrescentes com o aumento do pH. Schaefer *et al.*, (2011) fizeram uma simulação da reação da fase supercrítica do CO₂ considerando basaltos de maior profundidade, apontando que as amostras sob temperaturas e pressões mais elevadas (profundidade entre 800 m e 3.000 m) apresentaram mineralização mais abundante, sendo que os principais minerais precipitados foram aragonita, calcita, dolomita, ankerita, rodocrosita e sílica amorfa. É importante salientar que o método de injeção usada no Projeto Wallula é o CO₂ supercrítico (Figura 4.12), sendo uma abordagem diferente da usada no Projeto CarbFix.

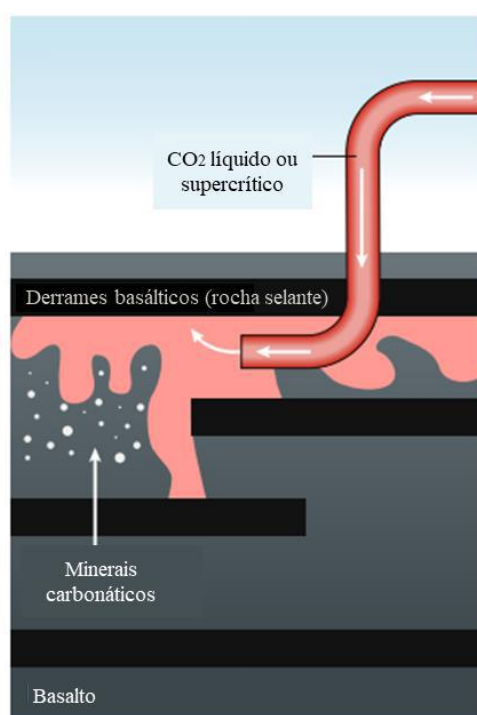


Figura 4.12: Método usado para injeção de CO₂ em rocha basáltica, utilizando CO₂ líquido ou supercrítico. Fonte: Modificado de Snæbjörnsdóttir *et al.*, (2020).

Em 2009 foi feita a perfuração do poço piloto que atingiu a profundidade de 1.253 metros. Zakharova *et al.*, (2012) apontaram que os horizontes, localizados no interior do derrame eram compostos por basalto maciço com fraturamento variável, possuindo espessuras entre 10 m e 70 m, altos valores de resistividade elétrica (100 a 500 ohm.m para áreas muito fraturadas e 1.000 ohm.m para áreas pouco fraturadas) e porosidade aparente entre 0% e 10%. Já os horizontes localizados no topo do derrame são caracterizados por basalto vesicular e ou brechas, possuindo espessuras entre 3 e 10 m, baixos valores de resistividade elétrica (10 a 20 ohm.m) e porosidade entre 20% e 50%.

Zakharova *et al.*, (2012) analisaram o topo (alta porosidade) e o núcleo (baixa porosidade) da Formação Grande Ronde inserida no *Columbia River Basalt Group*, possuindo porosidade variando de 20 a 45% no topo do derrame, e permeabilidade de 75 a 150 mD. Para a Formação Grande Ronde, a permeabilidade diminui com a profundidade, embora seja preservada no topo das fácies a profundidade de 850 m (alvo de reservatório para CO₂).

McGrail *et al.*, (2014) identificaram três zonas da Formação Grande Ronde (entre 828 m e 875 m) como alvos para injeção. Em 2012 foi feito o teste de recuperação em três zonas do interior do derrame, que mostrou a inexistência de vazamento de fluídos no reservatório injetado. Associada a esse resultado, foi constatado à baixa permeabilidade das porções localizadas no interior do derrame. Esses resultados apontaram para a eficiência desses horizontes como rochas selantes, podendo impedir a migração de CO₂ após a injeção nas zonas do topo do derrame.

Em julho de 2013 foi iniciada a injeção de CO₂ no poço piloto. Segundo McGrail *et al.*, (2014), foram injetadas 977 Mt de CO₂ supercrítico, a taxa constante de 40 Mt por dia. Após dois anos da injeção, o monitoramento não apontou nenhum indício de vazamento na superfície e nem migração vertical de CO₂ para zonas mais rasas que as zonas de reservatório.

Segundo Raza *et al.*, (2022), em junho de 2015, foi realizado o teste final para avaliar o estado de mineralização de carbono no local. Os resultados obtidos indicaram a presença de CO₂ supercrítico de fase livre e uma assinatura de bom trapeamento mineral no local (Figura 4.13). Posteriormente, White *et al.*, (2020) confirmaram, por análise geoquímica, que revelou uma rápida taxa de carbonatação mineral no local.



Figura 4.93: Amostra do poço Wallula Gap dois anos após a injeção de CO₂. O basalto apresenta mineral Ankerita como resultado da mineralização de CO₂. Fonte: Schaeff & McGrail (2016).

5. ÁREA DE ESTUDO

Neste capítulo são descritas as características da região que são importantes para a compreensão e discussão que será apresentada no capítulo 6. Foram realizadas leituras de artigos científicos para o entendimento das informações regionais relevantes.

5.1. Localização e Aspectos Fisiográficos

A área de estudo está localizada na Bacia do Paraná que abrange o centro-sul do Brasil, desde o estado do Mato Grosso até o Rio Grande do Sul. Ocorre, também, no nordeste da Argentina, no leste do Paraguai e no norte do Uruguai (Figura 5.1). No entanto, neste trabalho será dada ênfase ao Grupo Serra Geral, que aflora em determinadas regiões da bacia.

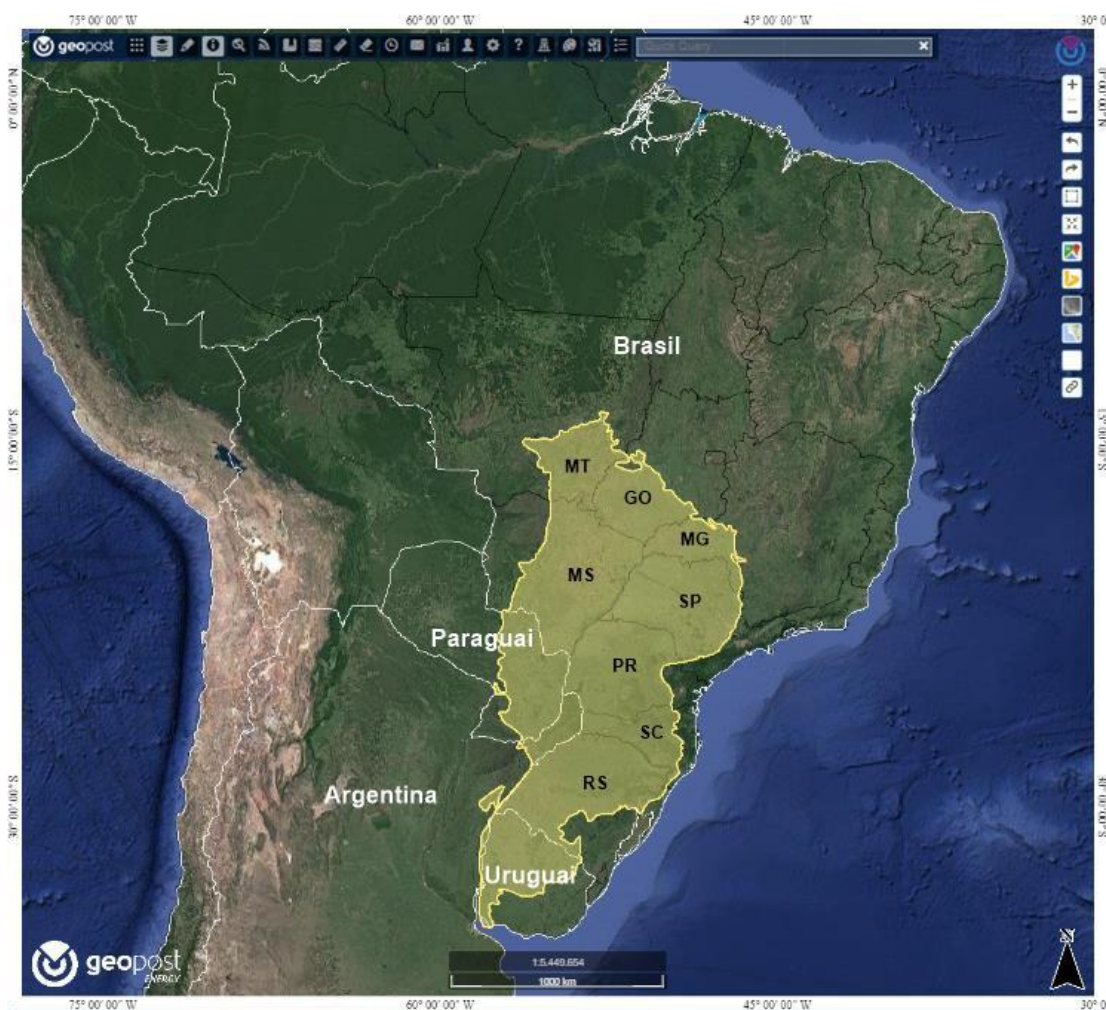


Figura 5.1: Localização da Bacia do Paraná, nos diferentes países da América do Sul (em branco) e nos estados do Brasil (em preto). RS – Rio Grande do Sul, SC – Santa Catarina, PR – Paraná, SP – São Paulo, MG – Minas Gerais, MS – Mato Grosso do Sul, MT – Mato Grosso, GO – Goiás. Fonte: Geopost.

Segundo a classificação climática de Köppen-Geiger (KÖPPEN, 1928), a região que está localizada a Bacia do Paraná possui climas dos tipos: Cfa (clima temperado úmido com verão quente), Cfb (clima temperado úmido com verão temperado), Cwa (clima temperado úmido com inverno seco e verão quente) e Aw (clima tropical com estação seca no inverno).

Essa região compreende os Planaltos das Araucárias, da Bacia do Paraná, dos Guimarães e o Paranaense. Outros tipos de unidades de relevo observadas são: Patamar da Bacia do Paraná, Depressão Paulista e Gaúcha e as Planícies interiores (IBGE, 2023).

5.2. Geologia Regional

A Bacia do Paraná (Figura 5.2) é classificada como intracratônica e se desenvolveu na plataforma Sul-Americana em forma de depressões alongadas na direção NE-SW, seguindo a trama do embasamento pré-cambriano (MILANI, 1997), com área total de aproximadamente 1.700.000 km², sendo 1.750 km de comprimento e 900 km de largura (HOLZ *et al.*, 2010; MAAHS *et al.*, 2019). Dessa área, cerca de 1.100.000 km² se encontram em território brasileiro (ZALÁN *et al.*, 1990), abrangendo os estados de Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, Goiás, Minas Gerais, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul.

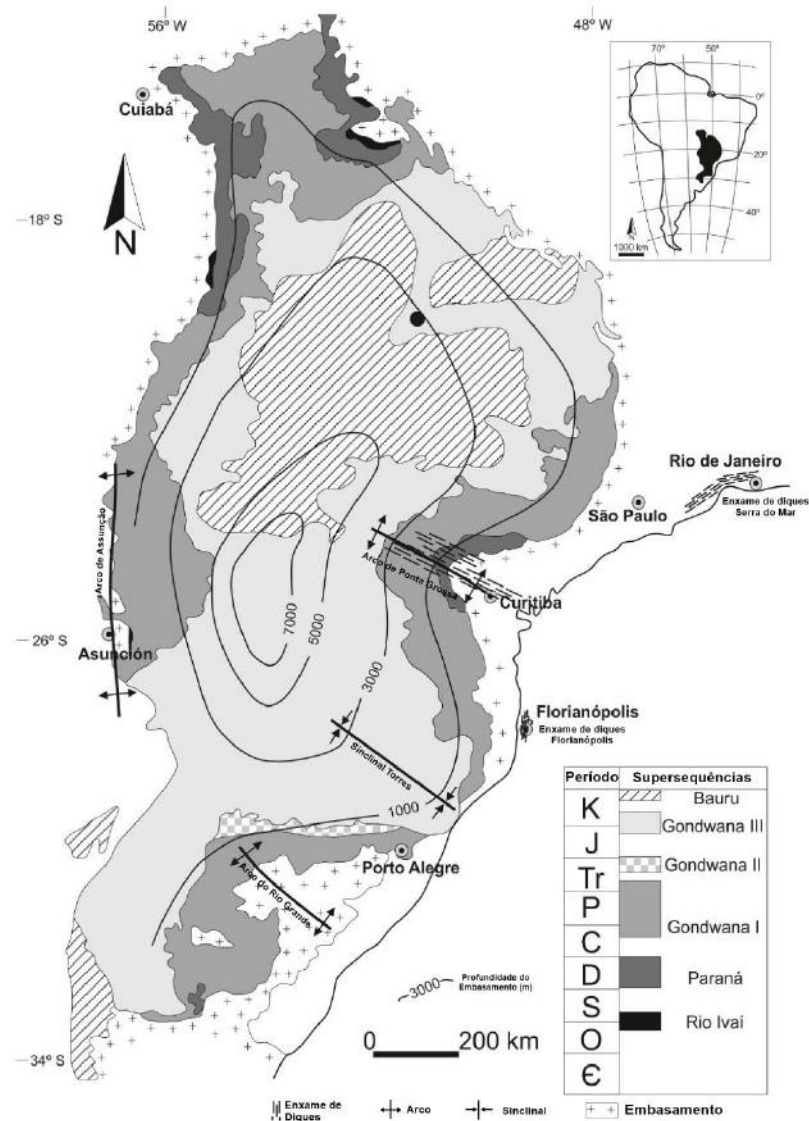


Figura 5.2: Mapa geológico da Bacia do Paraná, indicando as seis Superseqüências e o contorno estrutural, indicando a profundidade do embasamento. Fonte: Modificado de Pacheco et al., (2018).

A tectônica da Bacia do Paraná está intrinsecamente ligada a dois domínios: a porção cratônica do Gondwana, que representa o núcleo do paleocontinente e é formada por junção de blocos crustais até o Cambriano (POWELL, 1993); e os Gondwanides (KEIDEL, 1916), uma faixa de orógenos de idade fanerozóica e bacias associadas por toda a extensão da margem meridional do Gondwana. Ao mesmo tempo que a Bacia do Paraná se desenvolveu na parte cratônica do Gondwana, também houve a influência da zona móvel dos Gondwanides,

resultando em uma atuação de forças compressivas que foram originadas pela convergência de placas na faixa de colisão (MILANI *et al.*, 1998).

A deposição de sedimentos da bacia foi influenciada por ciclos tectono-eustáticos que estavam relacionados à evolução tectônica paleozoica e mesozoica do Gondwana Ocidental (ZALÁN *et al.*, 1990; MILANI *et al.*, 1994; HOLZ *et al.*, 2010). A Bacia do Paraná apresenta um registro estratigráfico com espessura de até 7.500 metros, depositado durante um intervalo de tempo que cobre 385 milhões de anos, desde o final do Ordoviciano até o final do Cretáceo (Milani *et al.*, 2007).

Milani (1997) classificou o registro estratigráfico da Bacia do Paraná em seis Supersequências (intervalos de tempo com duração de milhões de anos, separadas por superfícies de discordância de caráter inter-regional): Rio Ivaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Mesozoico a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figuras 5.3, 5.4a e 5.4b).

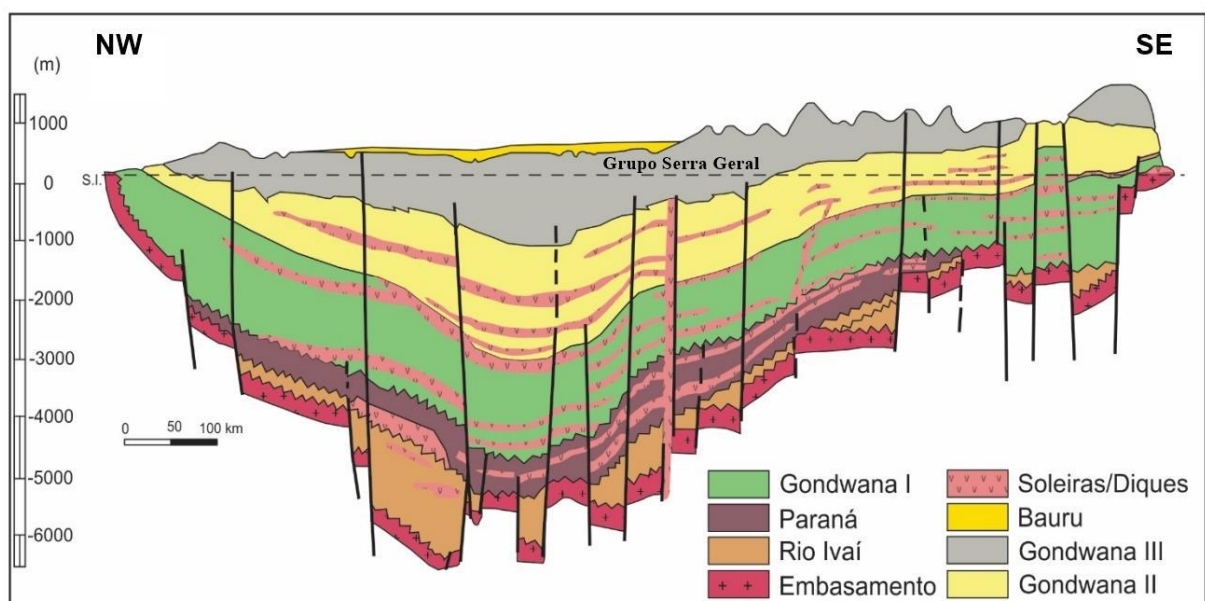


Figura 5.3: Seção geológica esquemática da Bacia do Paraná, indicando as seis Supersequências, as distribuições das soleiras nas rochas sedimentares e a localização do Grupo Serra Geral. Fonte: Modificado de Ciocari *et al.*, (2019).

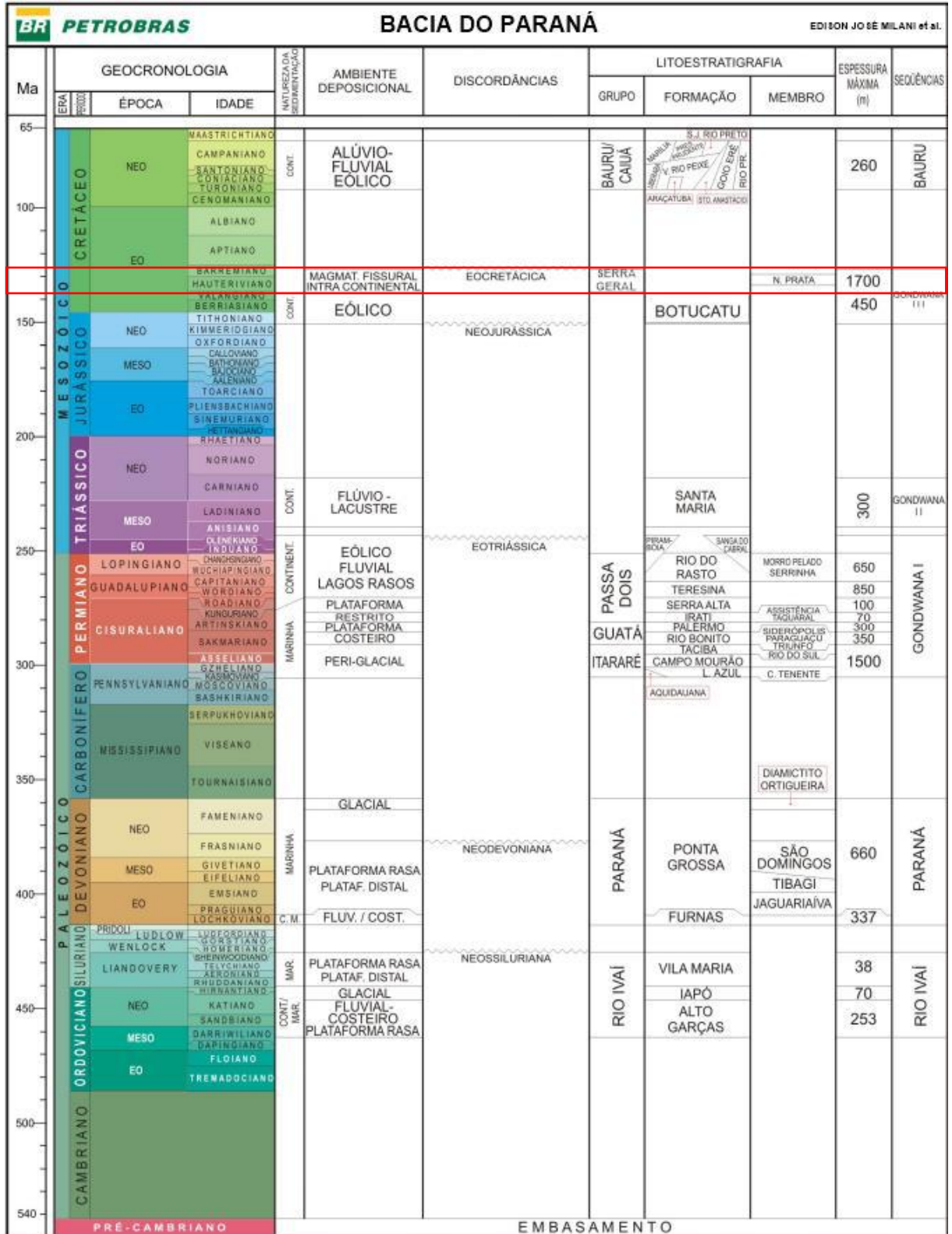


Figura 5.4a: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná. O retângulo vermelho indica o intervalo de ocorrência do Grupo Serra Geral. Fonte: Modificado de Milani et al., (2007).

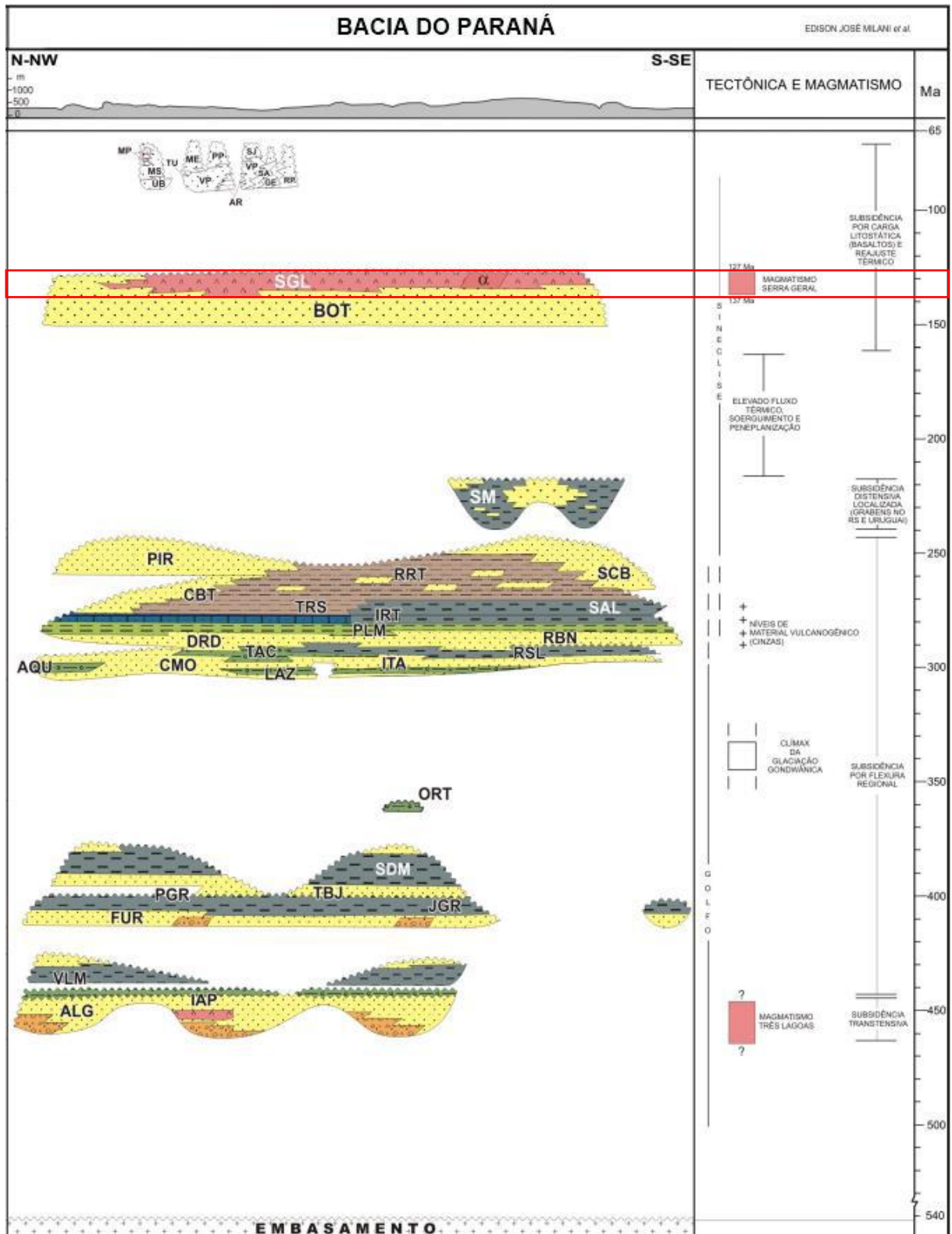


Figura 5.4b: Carta Estratigráfica da Bacia do Paraná. O retângulo vermelho indica o intervalo de ocorrência do Grupo Serra Geral. (ALG = Formação Alto Garças, IAP = Formação Iapó, VLM = Formação Vila Maria, FUR = Formação Furnas, JGR = Membro Jaguariaíva, PGR = Formação Ponta Grossa, TBJ = Membro Tibagi, SDM = Membro São Domingos, ORT = Membro Ortigueira, ITA = Grupo Itararé, AQU = Formação Aquidauna, LAZ = Formação L.Azul, CMO = Formação Campo Mourão, TAC = Formação Taciba, RSL = Membro Rio do Sul, RBN = Formação Rio Bonito, PLM = Formação Palermo, IRT = Formação Irati, SAL = Formação Serra Alta, TRS = Formação Teresina,

RRT = Formação Rio do Rastro, PIR = Formação Pirambóia, SCB = Formação Sanga do Cabral, SM = Formação Santa Maria, BOT = Formação Botucatu, SGL = Grupo Serra Geral. Fonte: Milani et al., (2007).

5.3. Província Ígnea Paraná-Etendeka

As denominadas Grandes Províncias Ígneas (Large Igneous Province – LIPs) são o acúmulo de rochas intrusivas ou extrusivas, de composição máfica (rica em Fe e Mg), formadas pela ascensão de uma pluma mantélica. Segundo Bryan & Ernst (2008), para ser considerada LIP a área precisa ser maior que 100.000 km² e volume superior a 100.000 km³, e deve ocorrer em um período de aproximadamente 50 Ma com pulsos magmáticos de curta duração (1 a 5 Ma). Além disso, os principais tipos de LIPs se dividem em platôs oceânicos (*Oceanic Plateaus – OP*) e derrames de basaltos continentais (*Continental Flood Basalt – CFBs*).

A Província Ígnea Paraná-Etendeka (*Paraná-Etendeka Igneous Province – PEIP*), antigamente denominada por Província Magmática do Paraná (PMP) é classificada com CFB e representa o maior evento datado do Cretáceo Inferior (Valanginiano-Hauteriviano), precedendo a fragmentação do Gondwana e a abertura do Oceano Atlântico Sul. Está distribuída na América do Sul (Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai) e na África (Namíbia e Angola) (ROSSETTI *et al.*, 2018). Na América do Sul, as rochas são conhecidas como Grupo Serra Geral, se estendendo por uma área de, aproximadamente, 917.000 km² e com volume, de pelo menos 600.000 km³ (FRANK *et al.*, 2009) (Figura 5.5a e 5.5b).

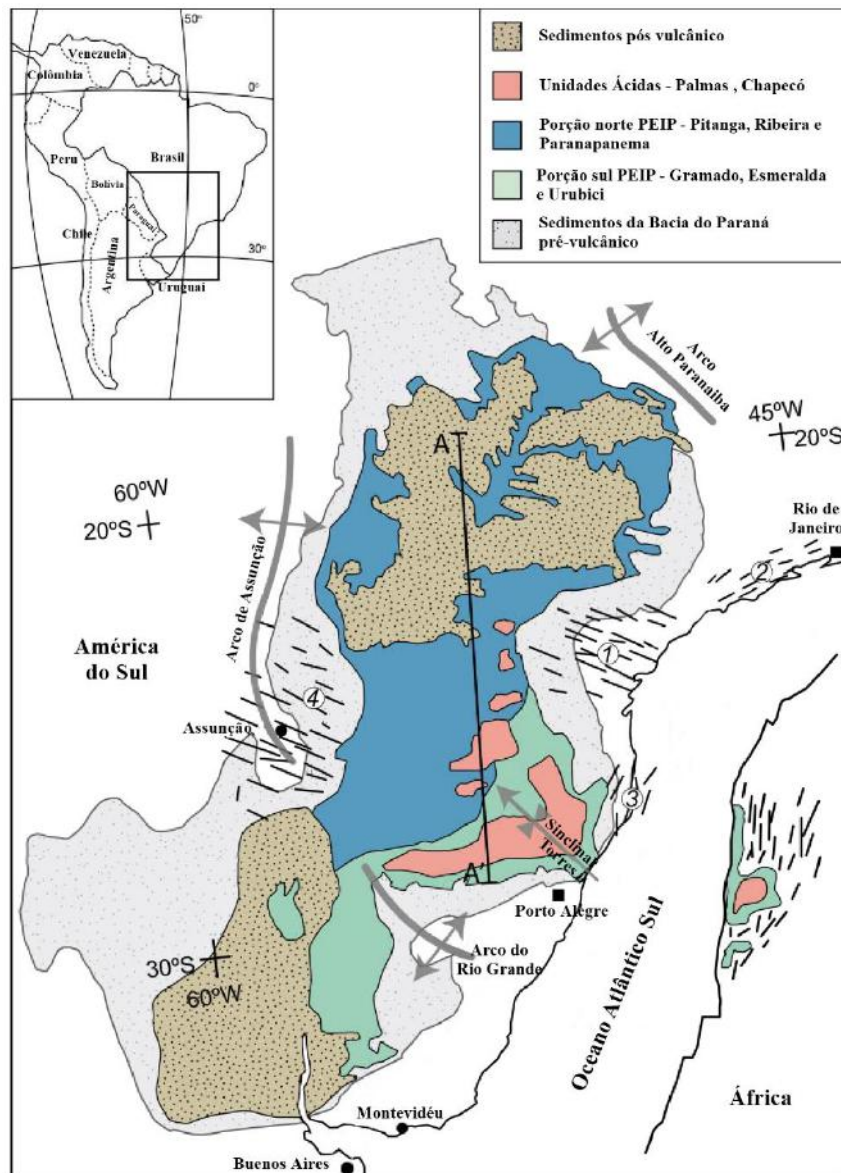


Figura 5.5a: Distribuição da Província Ígnea Paraná-Etendeka (PEIP), principais estruturas tectônicas e enxames de diques: 1 – Ponta Grossa, 2 – Santos-Rio de Janeiro, 3 – Florianópolis, 4 – Paraguai. Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018).

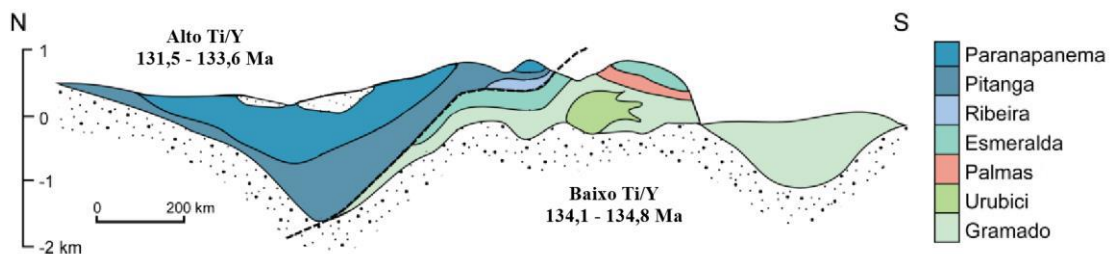


Figura 5.5b: Seção esquemática (N(A)-S(A')) do Grupo Serra Geral feita com base na estratigrafia química e classificação de Peate (1997). Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018).

Marques & Ernesto (2004) descrevem que a PEIP possui vulcanismo bimodal com predominância de basaltos e andesi-basaltos toleíticos, que constituem cerca de 90% das rochas da província. Em menor proporção também ocorrem andesitos toleíticos e rochas de composição riódacítica e dacítica. Geoquimicamente, Bellieni *et al.*, (1984) e Mantovani *et al.*, (1985) utilizaram a concentração de TiO_2 para classificar as rochas básicas, que foram divididas em: baixo titânio ($BTiO_2 < 2\%$), que ocorre na parte sul da PEIP e alto titânio ($ATiO_2 \geq 2\%$), na parte norte.

Peate (1989) propôs uma classificação geoquímica para distinguir os diferentes tipos de derrames que ocorrem na PEIP, que foi posteriormente atualizada por Peate *et al.*, (1992), representada no Quadro 5.1.

Quadro 5.1: Classificação de magmas-tipos para basaltos da PEIP de Peate (1989) e revisada por Peate *et al.*, (1992).

	Alto Ti			Baixo Ti		
	Urubici	Pitanga	Paranapanema	Ribeira	Esmeralda	Gramado
SiO₂	> 49%	> 47%	48 - 53%	49 - 52%	48 - 55%	49 - 60%
TiO₂	> 3,3%	> 2,8%	1,7 - 3,2%	1,5 - 2,3%	1,1 - 2,3%	0,7 - 2,0%
P₂O₅	> 0,45%	> 0,35%	0,2 - 0,8%	0,15 - 0,5%	0,1 - 0,35%	0,05 - 0,4%
Fe₂O₃(t)	< 14,5%	12,5 - 18	12,5 - 17%	12 - 16%	12 - 17%	9 - 16%
Sr	> 550 ppm	> 350 ppm	200 - 450 ppm	200 - 375 ppm	< 250 ppm	140 - 400 ppm
Ba	> 550 ppm	> 200 ppm	200 - 650 ppm	200 - 600 ppm	90 - 400 ppm	100 - 700 ppm
Zr	> 250 ppm	> 200 ppm	120 - 250 ppm	100 - 200 ppm	65 - 210 ppm	65 - 275 ppm

5.4. Grupo Serra Geral

O Grupo Serra Geral ocorre nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, Mato Grosso do Sul, São Paulo, Minas Gerais e Goiás. Se estende por uma área de, aproximadamente, 917.000 km² e com volume, de pelo menos 600.000 km³, sendo a espessura média de 650 metros (FRANK *et al.*, 2009). Esse grupo se caracteriza por um conjunto de rochas vulcânicas básicas, intermediárias, ácidas, com presença de rochas vulcanoclásticas intercaladas com rochas sedimentares associadas a derrames, correspondendo a parte brasileira da PEIP.

Nardy *et al.*, (2002), Machado (2005), Squisato *et al.*, (2009) descrevem as rochas básicas com textura variando de afanítica a subfanerítica com a seguinte composição mineralógica, aproximadamente: 40% de plagioclásio, 25% augita, 10% pigeonita, 1% olivina, 0,5% quartzo e 0,5% apatita, contendo minerais opacos como 5% magnetita e 10% ilmenita, restando 8% de matriz variando de vítrea a microcristalina. Além disso, Piccirillo *et al.*, (1988)

e Marques & Ernesto (2004) apontam presença de fenocristais (0,5mm a 2mm) e/ou microfenocristais (0,2mm a 0,5mm) de augita, plagioclásio, pigeonita e pequenas proporções de titanomagnetita e rara olivina (completamente alterada).

A estrutura dos derrames basálticos apresenta características distintas, sendo as principais a estrutura maciça e a vesicular e/ou amigdaloidal (NARDY *et al.*, 2002). A estrutura vesicular e/ou amigdaloidal é especialmente observada nas regiões superiores dos derrames, com variação de espessura entre dezenas de centímetros a alguns metros. (MACHADO, 2005; FERNANDES *et al.*, 2010). As vesículas são parcialmente preenchidas por minerais como quartzo, calcita, zeólitas, fluorita e celadonita. Além disso, nas porções inferiores dos derrames, podem-se observar feições de disjunção colunar, zonas de entablamento e fraturas conchoidais (MACHADO, 2005; SQUISATO *et al.*, 2009; FERNANDES *et al.*, 2010).

Já as rochas ácidas, foram descritas por Nardy *et al.*, (2002), sendo divididas em dois tipos: Chapecó e Palmas. As do tipo Chapecó são compostas por, aproximadamente: 16% de plagioclásio, 11% de augita, 3% de pigeonita, 5% de minerais opacos e 1% de apatita, restando 64% de matriz que apresenta aspecto microgranular com micro cristais de plagioclásio. Já as do tipo Palmas, são compostas por: 14,4% de plagioclásio, 4,5% de augita, 2,1% de pigeonita, 3,7% de opacos, 1,7% de apatita, com matriz vítrea.

A geoquímica do Grupo Serra Geral é a mesma da PEIP, que classifica os basaltos toleíticos, como de alto-Ti (Urubici, Pitanga e Paranapanema) ou baixo-Ti (Ribeira, Esmeralda e Gramado). A região do norte da PEIP (alto-Ti) abrange os estados do Paraná, São Paulo, Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso do Sul (BELLIENI *et al.*, 1984). Já as rochas ácidas são divididas em dois tipos: Chapecó (ATC) e tipo Palmas (ATP). Bellieni *et al.*, (1986) e Nardy *et al.*, (2008) apontam que as rochas ATP são pobres em TiO_2 e elementos incompatíveis, sendo associadas aos basaltos de $BTiO_2$. Já as rochas ATC são ricas em TiO_2 e elementos incompatíveis, tendo associação com os basaltos de $ATiO_2$ (Quadro 5.2).

Quadro 5.2: Classificação de magmas-tipos para riolitos da PEIP por Peate *et al.*, (1992).

	Riolito			
	Palmas		Chapecó	
	Caxias do Sul	Santa Maria	Guarapuava	Ourinhos
SiO₂	> 68%	> 71%	> 65%	> 66%
TiO₂	0,99%	0,72%	1,41%	1,15%
P₂O₅	0,27%	0,20%	0,46%	0,36%
Fe₂O₃(t)	6,36%	5,23%	7,30%	6,57%
Sr	135 ppm	107 ppm	375 ppm	326 ppm
Ba	664 ppm	693 ppm	1056 ppm	1208 ppm
Zr	267 ppm	322 ppm	661 ppm	572 ppm

5.4.1. ROCHAS BÁSICAS

5.4.1.1. Tipo Urubici

Segundo Peate *et al.*, (1999), o tipo de magma Urubici é volumetricamente menor (< 5% do volume total preservado na Bacia do Paraná, levando em consideração que 50% do volume corresponde aos tipos Paranapanema e Pitanga. Sua extensão é de, aproximadamente, 35.000 km² e ocorre intercalado com os derrames do tipo Gramado. De Min *et al.*, (2018) verificou que na porção central da bacia do Paraná ocorre basalto tipo Urubici, que pode ter até 50 metros de espessura.

Dias *et al.*, (2019) observaram que os basaltos encontrados no Triângulo Mineiro, perto de Uberlândia, se aproximada do tipo Urubici e possuem depósitos de ametista.

O nível inferior (Figura 5.6) ao depósito é fraturado, com feições de alteração intempérica (esfoliação esferoidal) e presença de cavidades preenchidas por quartzo leitoso e hialino. Petrograficamente o basalto é hipocristalino, de textura ofítica a subofítica, composto mineralogicamente por plagioclásio (andesina-labradorita), clinopiroxênio férrico e vidro vulcânico, além de minerais opacos (Figura 5.7) (DIAS *et al.*, 2019).

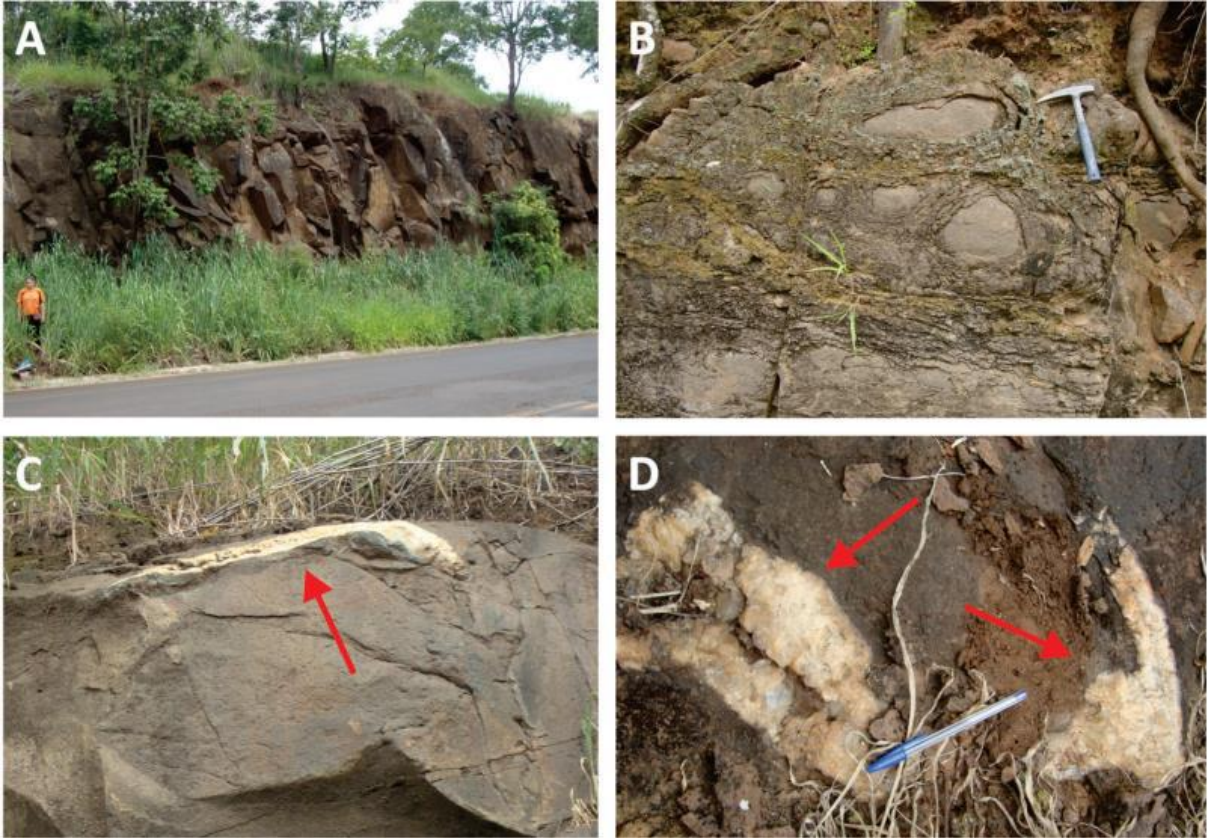


Figura 5.6: Aspectos gerais do basalto encontrado no Triângulo Mineiro (nível inferior ao depósito). (A) Afloramento do basalto fraturado do nível inferior ao depósito; (B) Esfoliação Esferoidal; (C) Preenchimento da cavidade por quartzo leitoso, na forma de veio (seta vermelha); (D) Outro preenchimento com quartzo hialino em formato de drusa irregular (setas vermelhas). Fonte: Dias et al., (2019).

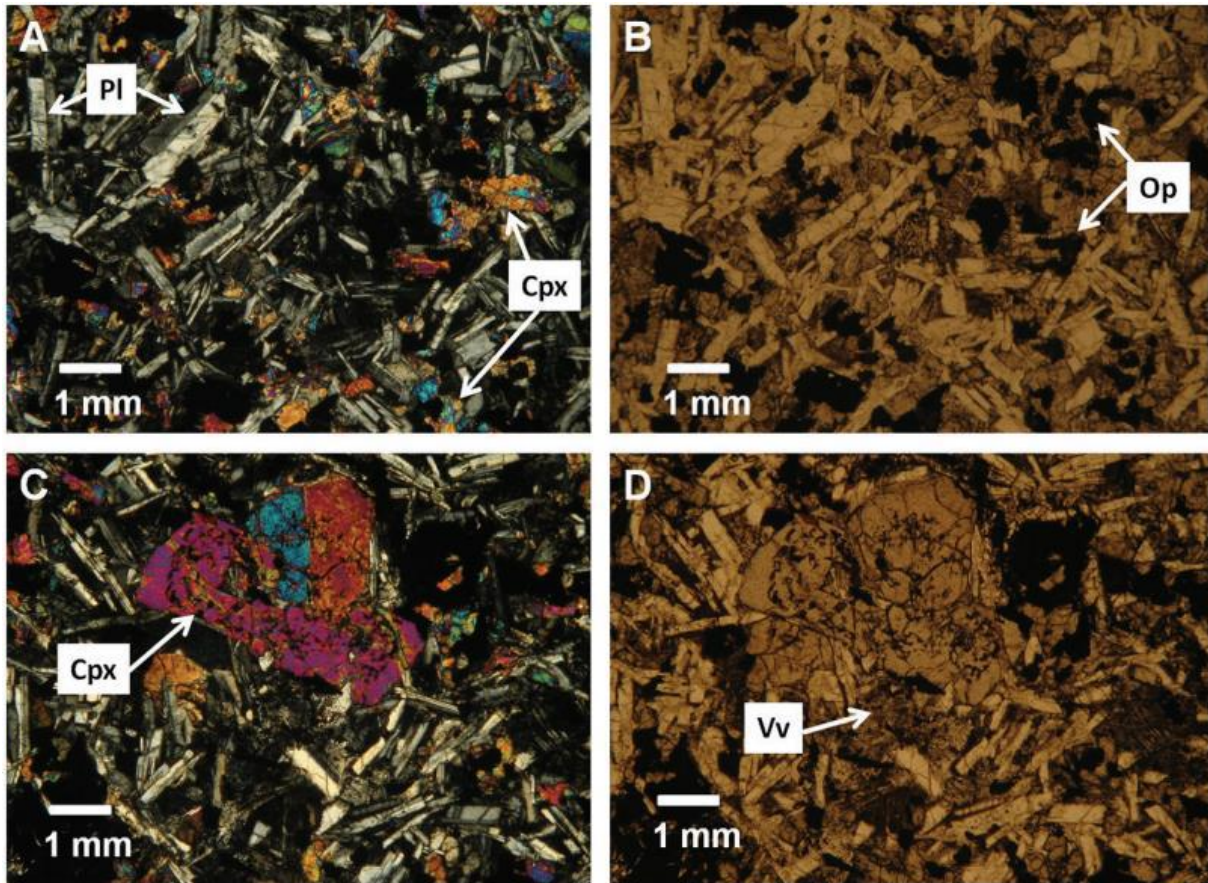


Figura 5.7: Fotomicrografias do basalto encontrado no Triângulo Mineiro (nível inferior ao depósito), nicóis cruzados. (A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio (Pl), clinopiroxênio (Cpx) e vidro vulcânico (Vv); (B) Mesma imagem anterior, evidenciando os minerais opacos xenomórficos (Op); (C) Detalhe dos fenocristais de piroxênio; (D) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados. Fonte: Dias et al., (2019).

Já o nível superior do depósito apresentou maior quantidade de cavidades, vesículas preenchidas por argilominerais, principalmente esmectitas. A mineralogia é a mesma que o nível inferior, porém apresenta minerais secundários decorrentes de alteração hidrotermal como óxidos/hidróxidos de ferro e esmectita (Figura 5.8) (DIAS *et al.*, 2019).

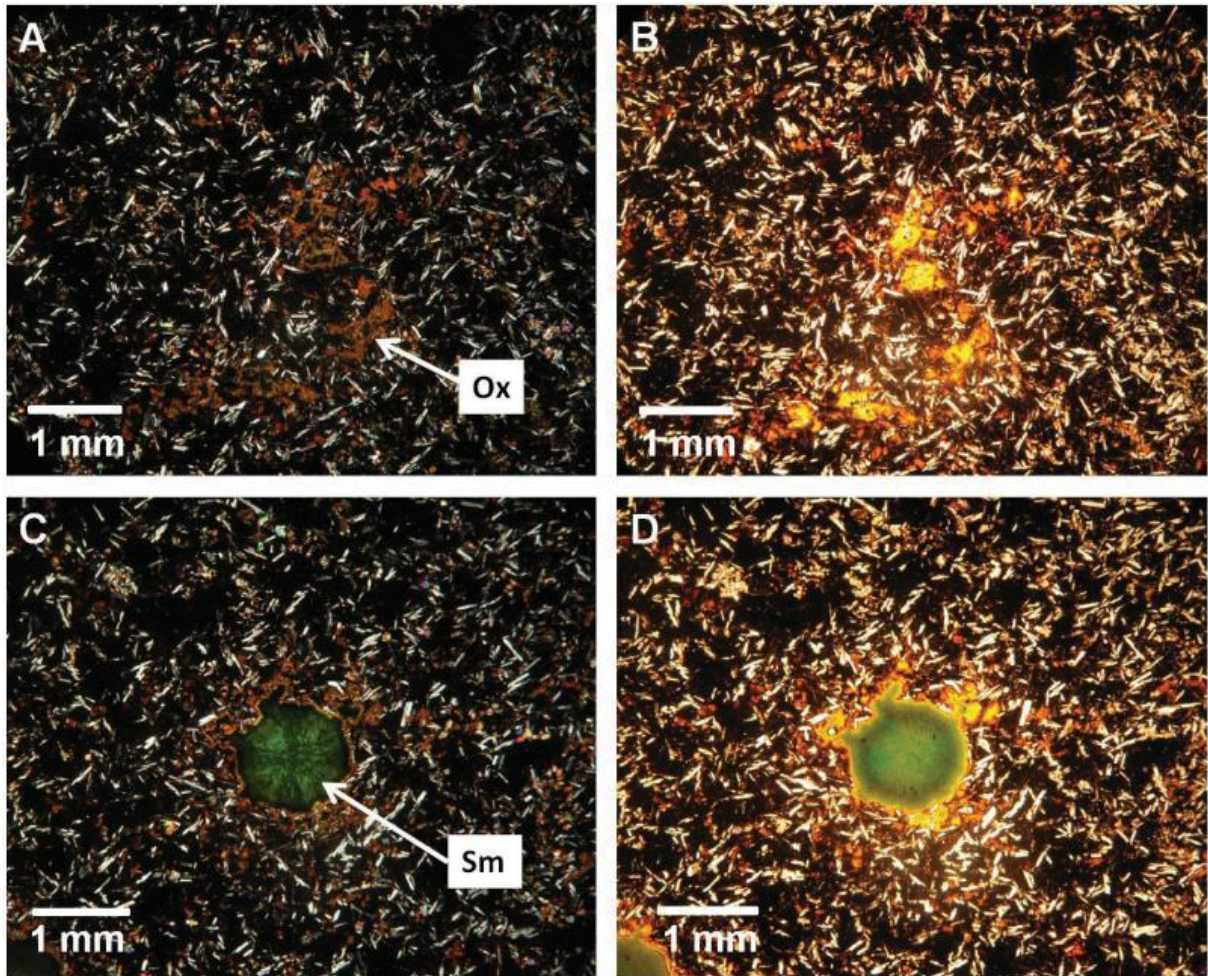


Figura 5.8: Fotomicrografias do basalto (nível superior ao depósito). (A) Aspecto geral da matriz da rocha, composta por plagioclásio, clinopiroxênio e vidro vulcânico, além de óxidos/hidróxidos de ferro (Ox) secundários nos interstícios da matriz, nicóis cruzados; (B) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados; (C) Cavidade preenchida por esmectita (Sm), nicóis cruzados; (D) Mesma imagem anterior, nicóis descruzados. Fonte: Dias et al., (2019).

5.4.1.2. Tipo Pitanga

Costa (2015) classificou estratigraficamente e geoquimicamente esse tipo de basalto construindo um modelo (Figura 5.9), mostrando as seções dos derrames que encontrou na região de Itaipu, Paraná. Dentre os derrames, o tipo Pitanga aparece intercalado com o tipo Paranapanema.

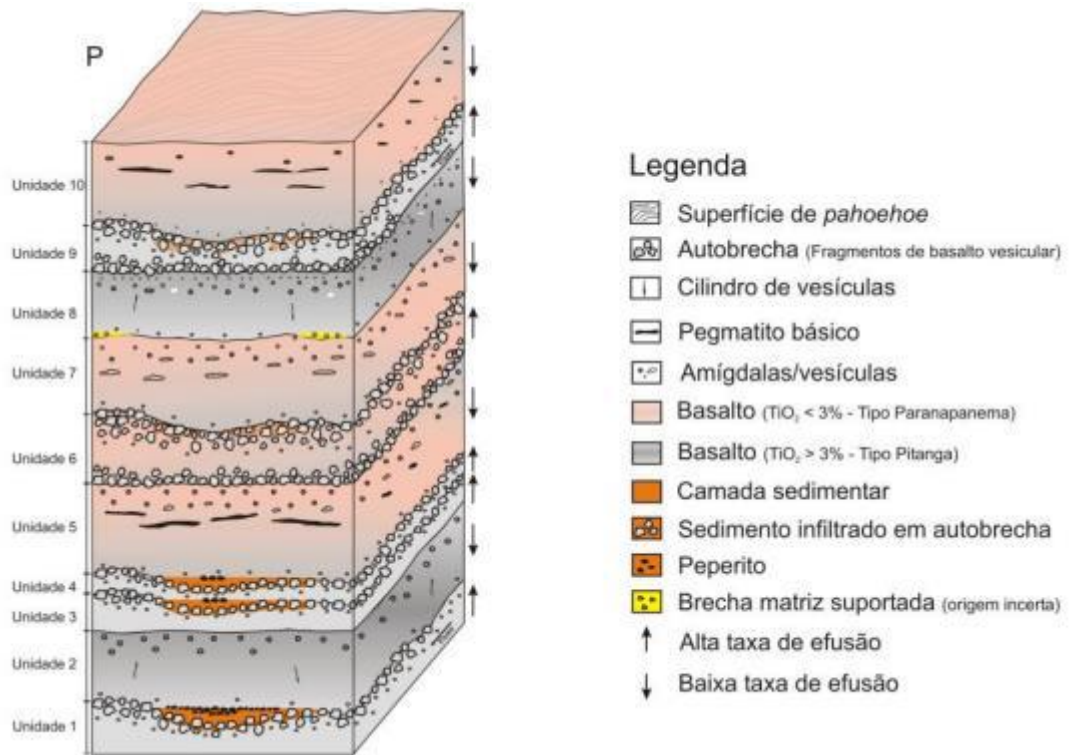


Figura 5.9: Seção colunar dos derrames na região de Itaipu, Paraná. Fonte: Costa (2015).

Costa (2015) observou esse tipo de derrame na região de Itaipu, Paraná. O afloramento da unidade 8 possui espessura de 13 a 19 metros, apresentando topo composto por basalto alterado, com textura afanítica, cinza rosado, rico em amígdalas e vesículas, que muitas vezes formam zonas amigdaloidais horizontais (Figura 5.10).

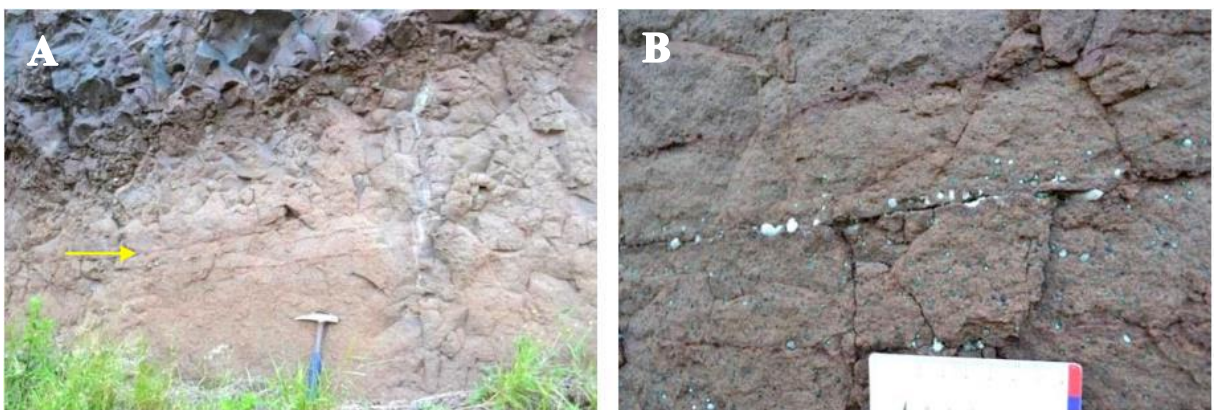


Figura 5.10: Afloramento da unidade 8 - basalto tipo Pitanga. (A) Crosta superior composta por basalto afanítico, amigdaloidal, intensamente alterado, com zonas amigdaloidais horizontais (seta amarela); (B) Detalhe para a zona amigdaloidal arredondadas. Fonte: Modificado de Costa (2015).

O topo é intergranular, composto por 40-55% de plagioclásio (variando de 0,3-0,5 mm), 25-40% de clinopiroxênio (< 0,2 mm) e 10-30% de minerais opacos imersos na matriz vítrea. As amígdalas possuem de 2 a 5 mm de diâmetro, são arredondas esféricas preenchidas por clorita, carbonato, quartzo e zeólita. As amígdalas e vesículas são arredondadas com diâmetro médio variando de 5 a 2 mm, localmente ocorrem achatadas na horizontal de tamanho até 15 cm, e são preenchidas por quartzo e celadonita. Fraturas irregulares ocorrem na porção superior preenchidas pelo mesmo material das amígdalas (Figura 5.11) (COSTA, 2015).

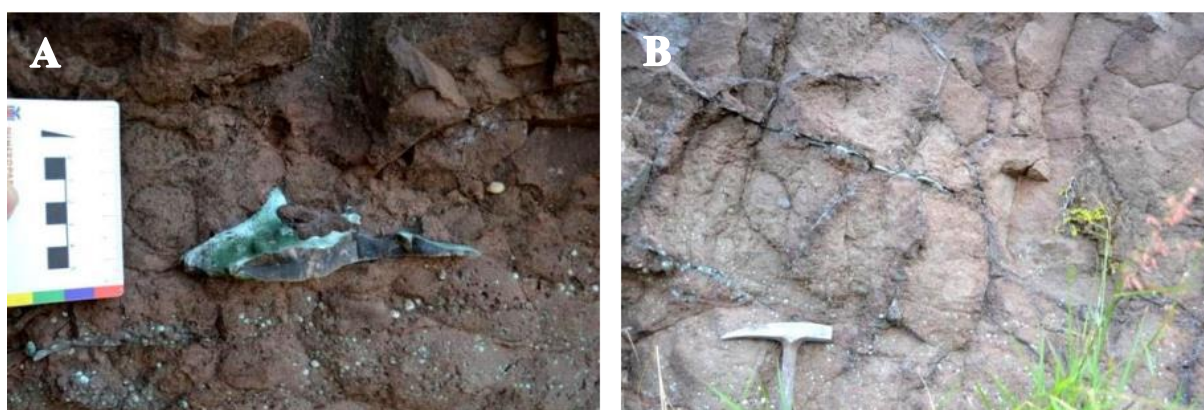


Figura 5.11: Afloramento da unidade 8 - basalto tipo Pitanga. (A) Amígdala achatada e alongada de aproximadamente 15 cm de comprimento, preenchida por quartzo e celadonita. Ocorre acima de uma zona amigdaloidal horizontal; (B) Fraturas irregulares na crosta superior amigdaloidal alterada. Observa-se o aumento no diâmetro das amígdalas com a profundidade. Fonte: Modificado de Costa (2015).

O núcleo do afloramento é composto por basalto cinza escuro rosado, de textura fanerítica fina, rico em pequenas cavidades irregulares angulosas preenchidas por celadonita. Também é composto por cavidades diktitaxíticas, composto por 40-50% de plagioclásio (média 0,5 mm), 30-35% de piroxênio (0,4 mm), traços de olivina e minerais opacos e 15% de vidro vulcânico intersticial. Já a base é composta por basalto afanítico, vesicular/amigdaloidal em contato irregular bem-marcado com outra unidade. As amígdalas/vesículas são orientadas e alongadas na horizontal. A base é composta por fenocristais de plagioclásio (1,2 mm) e de piroxênio (0,7 mm). A matriz é composta por 60-40% de plagioclásio (média 0,5-0,3 mm), 35-45% de clinopiroxênio (variando de 0,4-0,1 mm), 5-10% de minerais opacos e até 10% de vidro vulcânico intersticial (Figuras 5.12 e 5.13) (COSTA, 2015).

Petrograficamente, o basalto possui fácies amigdaloidal de topo, seguido por fácies com textura diktitaxítica, fácies maciça no núcleo e base pouco vesicular.

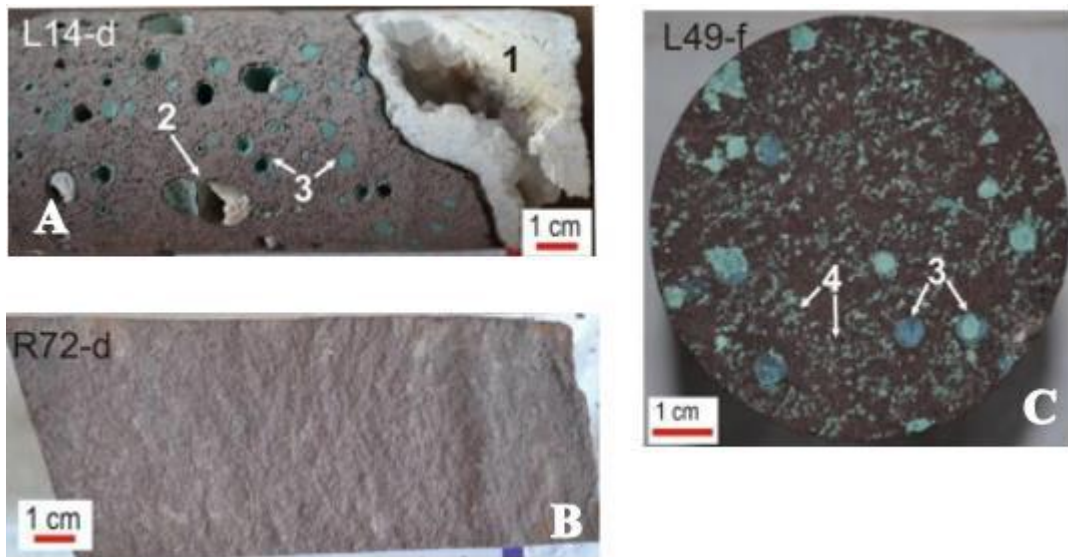


Figura 5.12: (A) Basalto amigdaloidal/vesicular do topo da unidade 8, com cavidades de diferentes tamanhos (1) 8cm, (2) 2cm e (3) 0,5cm; (B) Basalto cinza rosado, maciço e afanítico do núcleo da unidade 8; (C) cavidades menores que 0,2cm. Fonte: Modificado de Costa (2015).

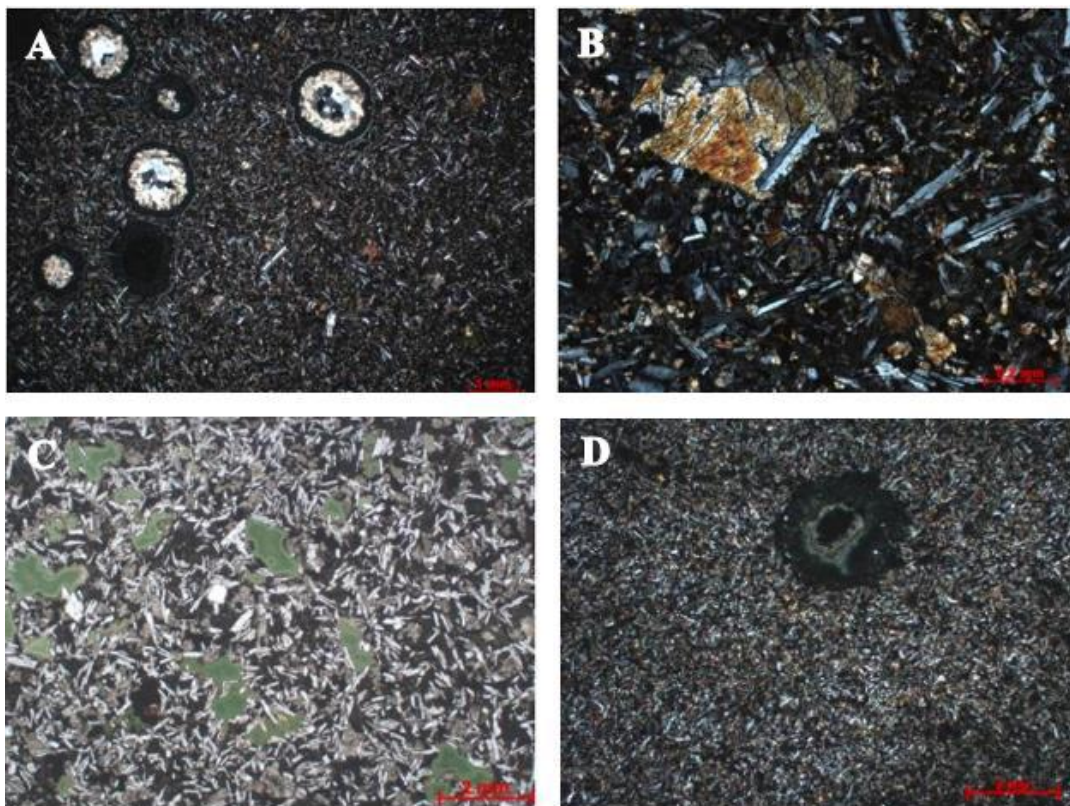


Figura 5.13: Basalto da unidade 8, nicóis cruzados. (A) Basalto hipocrystalino amigdaloidal do topo; (B) cristais euédricos de plagioclásio e subédricos de clinopiroxênio no basalto hipocrystalino amigdaloidal; (C) basalto do núcleo hipohialino com cavidades dikitaxíticas preenchidas por celadonita; (D) basalto da base equigranular fino, hipohialino e amigdaloidal. Fonte: Modificado de Costa (2015).

Fernandes *et al.*, (2010) descreveram a seção colunar (Figura 5.14) dos derrames de basalto do Grupo Serra Geral na área de Ribeirão Preto, distrito de Bonfim Paulista (SP). Foram identificados quatro tipos de derrames do tipo Pitanga, classificados como B1, B2, B3 e B4 da base para o topo. B1 apresenta uma zona vesicular muito espessa ou duas zonas vesiculares e geodos frequentemente alongados na horizontal, com base inferior planar e topos irregulares. B2 exhibe fenocristais milimétricos de piroxênio e possui a porção superior com até dois níveis vesiculares. B3 é diferente dos demais por indicar a porção basal colunada e superior de entablamento e por ser mais espessa. B4 ocorre localmente na parte SE na região de Bonfim Paulista e apresenta cavidades irregulares que podem estar preenchidas por carbonato, fraturas subverticais e podem apresentar colunas. Os basaltos B1, B2 e B3 são de altoTi, compatíveis com o tipo Pitanga. Além disso, a análise estratigráfica mostrou a presença de arenitos e brechas (hidráulica e pseudoepiperito). As brechas hidráulicas ocorrem pelo acúmulo heterogêneo de fluidos como líquidos hidrotermais (oriundos de B3) e água subterrânea, produzindo alteração intempérica. Já os pseudoepiperitos são formados pela deposição da areia sobre basaltos, condicionando uma mistura de fragmentos da superfície do basalto com a areia (Jerram & Stollhofen, 2002).

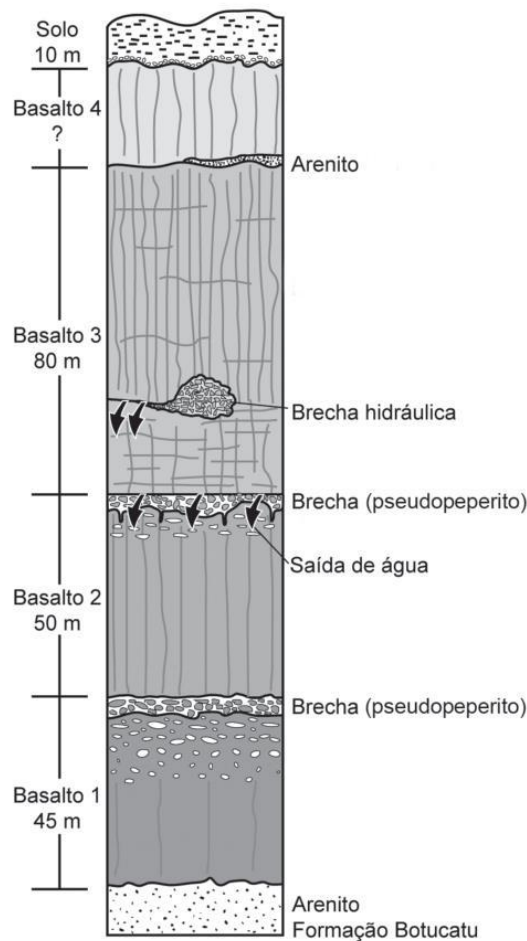


Figura 5.14: Seção colunar dos derrames de basaltos do Grupo Serra Geral na região de Bonfim Paulista. Fonte: Fernandes *et al.*, (2010).

Machado *et al.*, (2009) definiu algumas amostras do tipo Pitanga nos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, observando que esse tipo possui o enriquecimento em TiO_2 e empobrecimento em SiO_2 , como deferido por Peate *et al.*, (1992), em relação com as rochas do tipo Ribeira. Além disso, as rochas do tipo Pitanga ocorrem na forma de diques e soleiras cortando os sedimentos paleozóicos da Bacia do Paraná, como em diques cortando rochas metamórficas pré-cambrianas da Faixa Brasília.

5.4.1.3. Tipo Paranapanema

Costa (2015) observou esse tipo de derrame na região de Itaipu, Paraná. O afloramento possui espessura de 23 a 33 metros, apresentando topo composto por basalto cinza acastanhado,

afanítico, com presença de megavesículas, podendo chegar até 15 cm no eixo maior. (Figura 5.15). Já o núcleo se apresenta maciço e a base pouco vesicular (Figura 5.16).



Figura 5.15: Topo do basalto Paranapanema com megavesículas (até 15 cm) alongadas e deformadas. Fonte: Costa (2015).

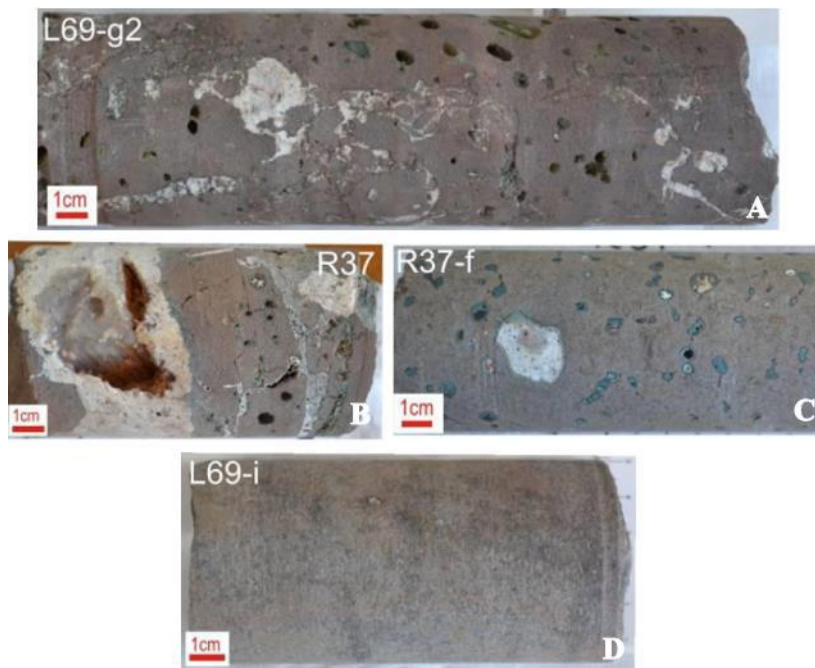


Figura 5.16: (A) basalto vesicular/amigdaloidal da unidade 7 com cimentação da porosidade primária por carbonato e zeólita; (B) drusa preenchida por zeólita no topo da unidade 7; (C) basalto amigdaloidal, com amígdalas totalmente a parcialmente preenchidas por carbonato e celadonita. (E) basalto afanítico, maciço cinza médio da base/núcleo da unidade 7. Fonte: Modificado de Costa (2015).

O topo apresenta fácies vesicular/amigdaloidal, com cavidades arredondadas, deformadas, alongadas e muitas vezes ligadas por fraturas. As amígdalas são preenchidas por celadonita, calcita e zeólita. O tamanho das amígdalas e vesículas variam de 3 mm a 15 cm. Podem ocorrer, localmente, drusas e fraturas cimentadas preenchidas por carbonato e zeólita e fraturas. As vesículas aumentam em direção à porção central da zona vesiculada, na qual ocorrem as megavesículas. A partir dessa zona ocorre a diminuição do tamanho e concentração de vesículas até o núcleo do derrame (COSTA, 2015).

O núcleo é caracterizado por basalto fanerítico fino, variando de amigdaloidal a maciço (Figura 5.17). É pouco fraturado, porém localmente ocorrem planos de falhas subverticais com estrias sub-horizontais (COSTA, 2015).



Figura 5.17: Basalto da unidade 7 – tipo Paranapanema em afloramento. Topo com textura “rugosa” indicando região vesicular/amigdaloidal, enquanto a base apresenta textura “lisa” evidenciando a textura maciça. Fonte: Costa (2015).

Petrograficamente, se trata de um basalto inequigranular hipohialino no topo que evolui até holocristalino em direção ao núcleo. As amígdalas presentes variam até 10 mm e estão preenchidas por quartzo, zeólita e celadonita. Também são frequentes as cavidades

dikitaxíticas preenchidas por celadonita e argilominerais. A mineralogia do basalto é composta por fenocristais de plagioclásio (até 2,4 mm), 45-60% de plagioclásio, 40-50% de piroxênio (0,3 a < 0,1 mm), 5-10% de minerais opacos. Na porção superior há até 20% de vidro vulcânico oxidado (Figura 5.18) (COSTA, 2015).

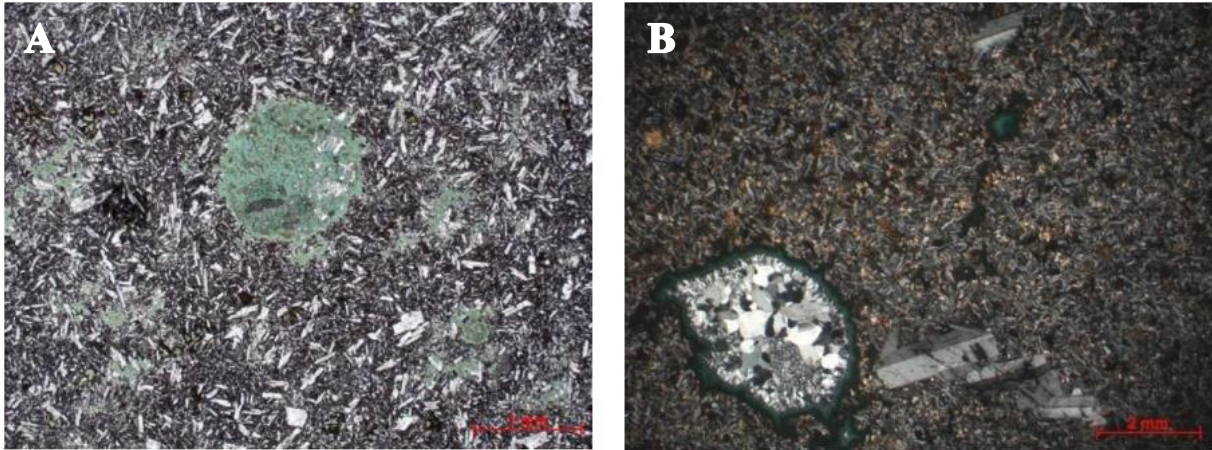


Figura 5.18: (A) Basalto amigdaloidal com texturas intersertal e diktitaxítica do topo da unidade 7 – tipo Paranapanema, nicóis paralelos; (B) Basalto inequigranular subofítica com amígdala preenchida por celadonita e quartzo, nicóis cruzados. Fonte: Modificado de Costa (2015).

Costa (2015) indicou que o tipo Paranapanema ocorre intercalado com o Pitanga (Figura 4.9) e que possui como característica marcante a presença de pegmatitos básicos, que se distinguem da rocha encaixante (basalto) pelo aumento da granulação. Os pegmatitos básicos são centimétricos, distribuídos na porção superior do núcleo do derrame.

5.4.1.4. Tipo Ribeira

Machado *et al.*, (2009) observaram que o tipo Ribeira ocorre na forma de derrames na porção ocidental da PEIP e descreveram algumas amostras de basalto dos estados de Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, caracterizados como tipo Pitanga e tipo Ribeira. O basalto do tipo Ribeira foi observado em afloramento apresentando fraturas e estava associado a diques de areia (originados pela fluidização dos sedimentos inconsolidados) (Figura 5.19).

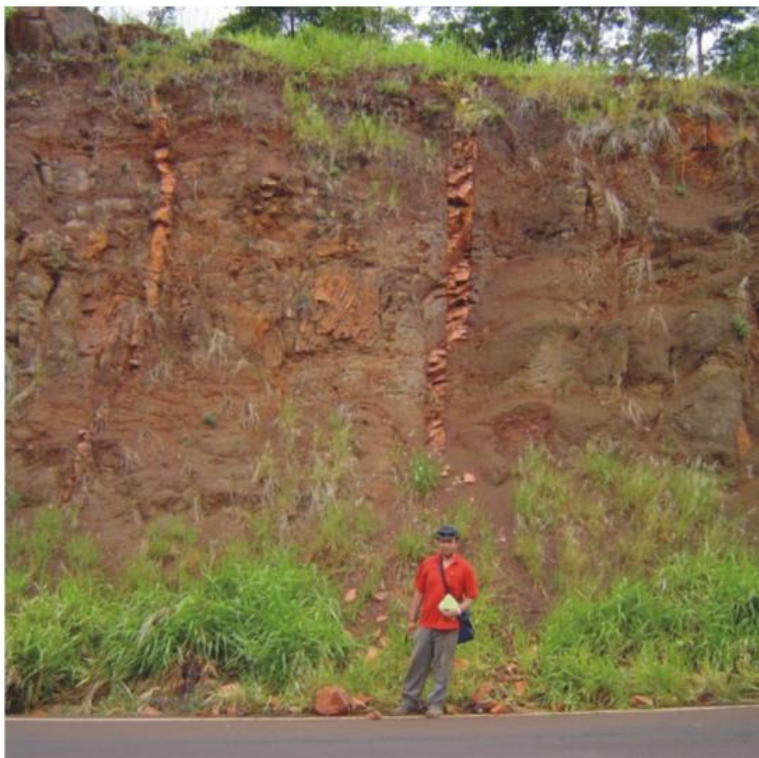


Figura 5.19: Afloramento do basalto tipo Ribeira com diques de arenitos gerados por fluidização. Fonte: Machado *et al.*, (2009).

Os basaltos da área do estudo de Machado *et al.*, (2009) são cinzas com tons esverdeados e avermelhados, apresentando diferentes graus de alteração da rocha. Também foi observado ocorrência de minerais nos planos de fraturas horizontais e verticais. Apresentavam textura hipo ou holocristalinas com granulação fina (0,1 a 1 mm), subfanerítica e hipidiomórfica, apresentando estrutura maciça, principalmente. Foi verificada a presença de amígdalas em alguns afloramentos perto de Campo Grande – Mato Grosso do Sul, as quais estavam preenchidas por minerais secundários como celadonita, serpentina, calcita, quartzo, calcedônia e ágata.

A mineralogia dos basaltos do tipo Ribeira constitui 40%-55% de plagioclásio (labradorita-andesina), 19%-40% de augita e até 2% de pigeonita, 2%-10% de magnetita/ilmenita, 1,5% de olivina e 1,5% de apatita. Além disso, a mesóstase (solidificação da última fração magmática nos espaços entre os minerais já cristalizados, sendo vítreo ou microgranular – Teixeira, 2013) representa até 31% da rocha (MACHADO *et al.*, 2009).

Prado (2015) observou a presença de augita, anortita, magnetita e pigeonita (em alguns casos) na composição mineralógica das rochas estudada do tipo Ribeira.

5.4.1.5. Esmeralda

É a unidade mais superior da sequência de baixo TiO_2 do Grupo Serra Geral. Segundo Rossetti *et al.*, (2018) a espessura varia de 25 a 300 metros na porção nordeste, na divisa do Rio Grande Sul com Santa Catarina. A unidade Esmeralda cobre os riolitos do tipo Palmas e localmente as rochas basálticas da porção norte da unidade Gramado (dividida nesse trabalho em Formação Torres e Formação Vale do Sol). Além disso, o afloramento possui crosta vesicular basal e superior formada por vesículas esféricas e núcleo maciço (Figuras 5.20 e 5.21). Esses basaltos são afaníticos e inequigranulares de cor preta, com a presença de microlitos de plagioclásio aciculares a esqueléticos, augita e óxidos de Fe com matriz vítrea.

As amostras do trabalho de Rossetti *et al.*, (2018) também apontam baixo teor de SiO_2 (49,25 – 50,40 wt%) e apresentam valores ligeiramente mais elevados de TiO_2 (0,2 wt%), quando comparadas a unidade Gramado (Formação Torres).

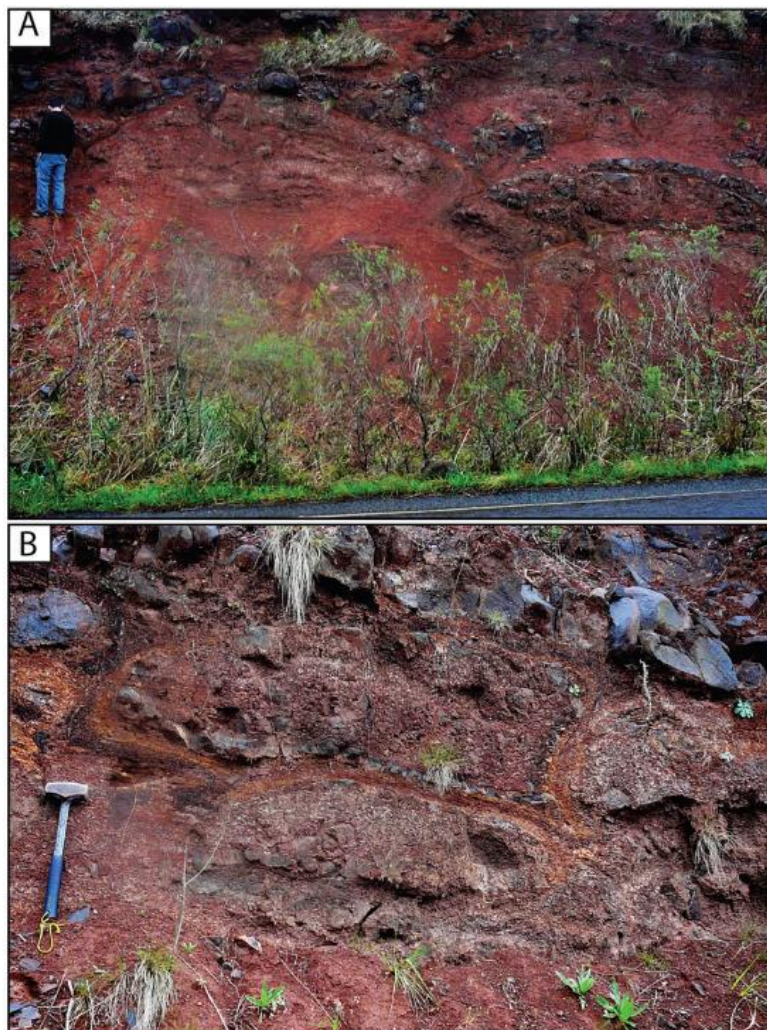


Figura 5.20: Fácies de lava do tipo Esmeralda. (A) Lobos de lavas métricos com crostas superiores e inferiores e núcleo maciço. (B) Pequenos lobos com margem alterada. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018).

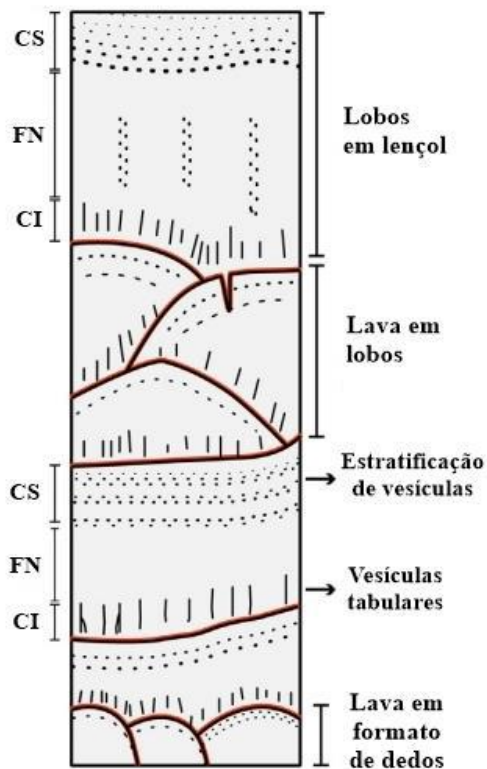


Figura 5.21: Seção colunar esquemática da unidade tipo Esmeralda. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018).

5.4.1.6. Tipo Gramado

Rossetti *et al.*, (2018) propôs que o tipo Gramado seja dividido em Formações Torres e Vale do Sol, já que as unidades se diferem em arquitetura, estruturas, texturas e composição.

A Formação Torres é quimicamente mais primitiva e está acima, estratigraficamente, dos arenitos eólicos da Formação Botucatu (Figura 5.22), possuindo um contato acentuado e intercalações entre basalto e arenito. A espessura dessa unidade pode ser de 100 a 290 metros. Foram observados também perto desses contatos a presença de peperitos (JERRAM & STOLLHOFEN, 2002). Além disso, foi estudada a arquitetura de fácies, sendo observadas: (i) uma estrutura interna com crosta inferior apresentando vesículas de tubos; (ii) um núcleo maciço com estruturas de segregação de vesículas em formato de cilindro e em lençol; e (iii) uma crosta superior vesicular que diminui de tamanho da base para o topo (Figura 5.21).

A análise petrográfica mostrou que são basaltos com textura inequigranular ou textura porfírica, em relação aos fenocristais de plagioclásio. Possui granulação fina a média, possuindo plagioclásio, augita, óxidos de ferro e olivina (na maioria dos casos substituída por minerais secundários) em sua composição (Figura 5.23).



Figura 5.23: Afloramento do contato entre os arenitos da Formação Botucatu e a Formação Torres. Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018).

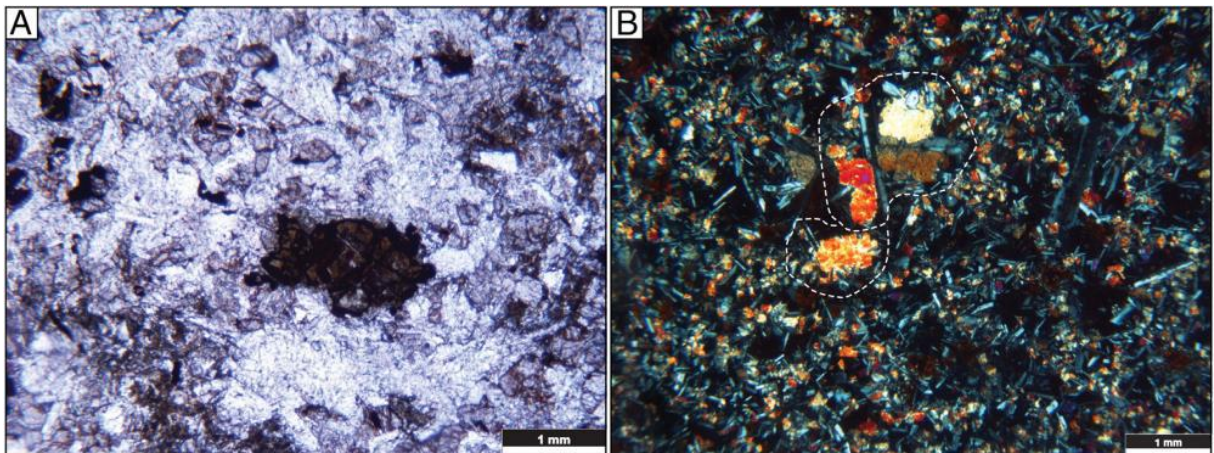


Figura 5.22: Petrografia da Formação Torres. (A) Fenocristais de olivina alterados para iddingsita no basalto, nicóis paralelos; (B) basalto de granulação fina com cristais de augita e plagioclásio, textura subofítica (linha tracejada), nicóis cruzados. Fonte: Rossetti et al., (2018).

A Formação Vale do Sol (FVS) é caracterizada pela composição basáltica e andesítica, cobrindo a Formação Torres. Acima da Formação FVS, está a Formação Palmas, que apresenta estruturas tabulares e composição dacítica a riolítica. A espessura da FVS pode atingir a espessura máxima de 500 metros. O contato da FVS com a Formação Torres é uma superfície

não erosiva, marcada, geralmente, por um leito arenoso e que é considerada um marco regional evidenciado pela mudança de arquitetura e mudança na composição química das rochas basálticas (Figura 5.24).



Figura 5.24: Afloramento do contato entre a Formação Torres com Formação Vale do Sol. Fonte: Rossetti et al., (2018).

A arquitetura de fácies apresenta: uma base vesicular (esféricas ou esticadas) lisa afanítica, núcleo maciço afanítico com disjunção colunar em algumas áreas, crosta vesicular superior e um topo escoriáceo, brechado (Figura 5.25). Petrograficamente, o núcleo é formado por basalto-andesito inequigranular a porfiríticos com textura microcristalina formada por plagioclásio, augita, pigeonita e Ti-magnetita. Já a porção superior é afanítica e rica em microlitos de plagioclásio com a presença de vesículas (Figura 5.26).

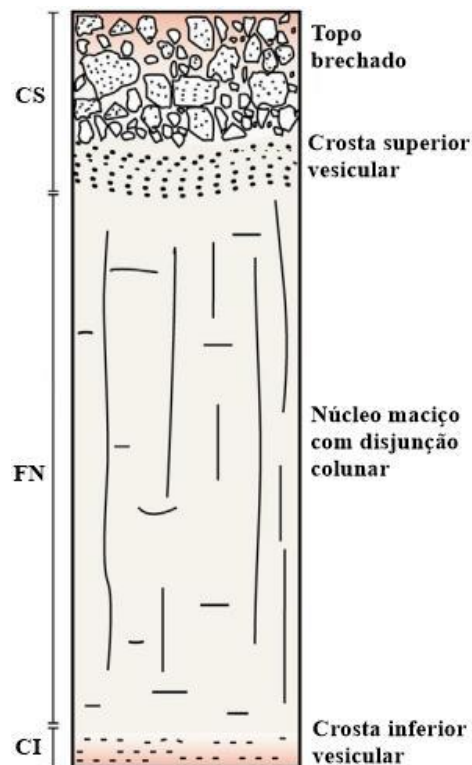


Figura 5.25: Seção colunar esquemática da Formação Vale do Sol. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti et al., (2018).

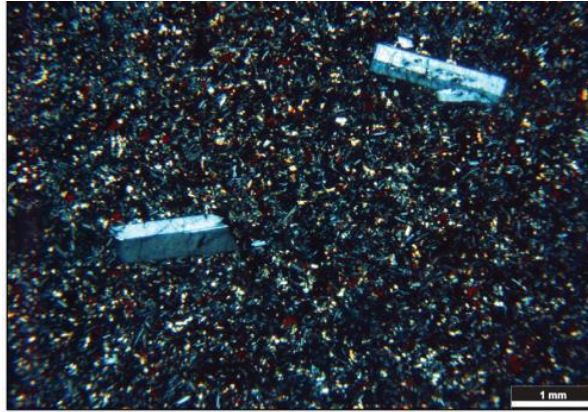


Figura 5.26: Andesito basalto com pórfiros de plagioclásio da Formação Vale do Sol, nicóis cruzados. Fonte: Rossetti et al., (2018).

O Quadro 5.3 mostra as principais características de todas as unidades básicas

Quadro 5.3: Compilação das características de cada unidade das rochas básicas do Grupo Serra Geral. Fonte: A autora.

	Alto Ti			Baixo Ti			
	Urubici	Pitanga	Paranapanema	Ribeira	Esmeralda	Gramado	
						Torres	Vale do Sol
Mineralogia	Plagioclásio, Clinopiroxênio férrico, vidro vulcânico e opacos	Plagioclásio, piroxênio, vidro vulcânico e opacos	Plagioclásio, piroxênio, vidro vulcânico e opacos	Plagioclásio, piroxênio, magnetita, ilmenita, olivina e apatita	Plagioclásio, piroxênio, óxidos de ferro	Plagioclásio, augita e pigeonita, óxidos de ferro e olivina (substituída)	Plagioclásio, augita e pigeonita, Ti-magnetita
Topo	Basalto vesicular com amígdalas preenchidas por argilominerais (esmectitas)	Basalto alterado rico em amígdalas e vesículas	Basalto vesicular/amigdaloidal - podem ser preenchidas, cavidades ligadas a fraturas, megavesículas	Basalto alterado com vesículas – podem ser preenchidas por minerais secundários	Basalto vesicular com vesículas esféricas	Basalto vesicular com as vesículas diminuindo da base para o topo	Basalto vesicular com estrutura escoriácea
Núcleo	X	Basalto maciço com presença com pequenas cavidades	Basalto maciço	Basalto maciço	Basalto maciço	Basalto maciço com estrutura de segregação de vesículas	Basalto maciço com disjunção colunar
Base	Basalto fraturado alterado (cavidades preenchidas por quartzo)	Basalto vesicular/amigdaloidal, as vesículas estão orientadas na horizontal	Basalto amigdaloidal	Basalto maciço	Basalto vesicular com vesículas esféricas	Basalto vesicular com vesículas em formas de tubo	Basalto vesicular

5.4.2. ROCHAS ÁCIDAS

5.4.2.1. Palmas

A área total ocupada pelas rochas ácidas da Bacia do Paraná é de 64.000 km² e volume de pelo menos 15.300 km³. Cerca de 2,5% representam o volume total do Grupo Serra Geral. Desse volume, a Formação Palmas representa 2% (NARDY *et al.*, 2002 e 2008), ocorrendo nas porções superiores ou intercalada com os andesitos basálticos da Formação Vale do Sol, realçando o contraste litológico entre eles (Figura 5.27). Rossetti *et al.*, (2018) observou que na Formação Palmas, há uma porção basal bandada com vesículas alongadas em zonas dobradas por fluxo, um núcleo maciço ou com disjunção colunar de granulação fina com textura granofírica, podendo ser encontradas autobrechas, localmente, uma porção superior vesicular e um topo composto por obsidiana (Figura 5.28). Além disso, observou petrograficamente que essas rochas são inequigranulares ou porfiríticas com fenocristais (2 – 3 mm) e microfenocristais (0,1 – 0,5mm) de plagioclásio, possuindo plagioclásio e pigeonita como fases minerais mais comuns. A matriz é formada por vidro, quartzo e K-feldspato, que ocorre raramente como fenocristais, estando quase sempre alterado ou substituído por albita. A fase acessória é composta especialmente por óxidos de ferro (Figura 5.29).



Figura 5.27: Contato entre a Formação Vale do Sol e a Formação Palmas. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018).

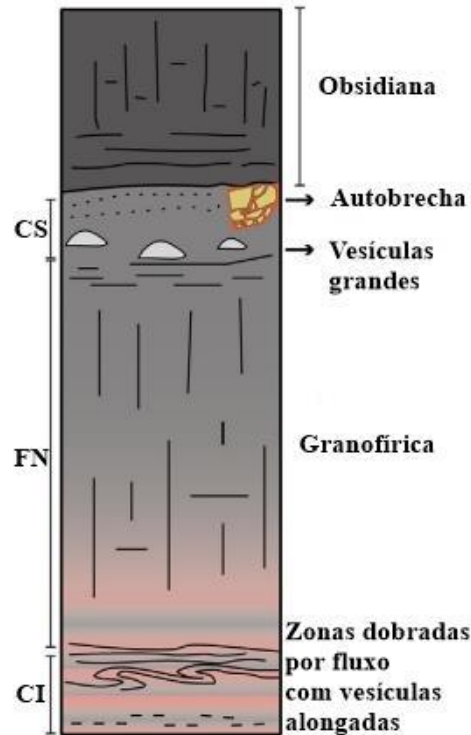


Figura 5.288: Seção colunar esquemática da Formação Palmas. CS – crosta superior; FN – fluxo do núcleo; CI – crosta inferior. Fonte: Modificado de Rossetti *et al.*, (2018).

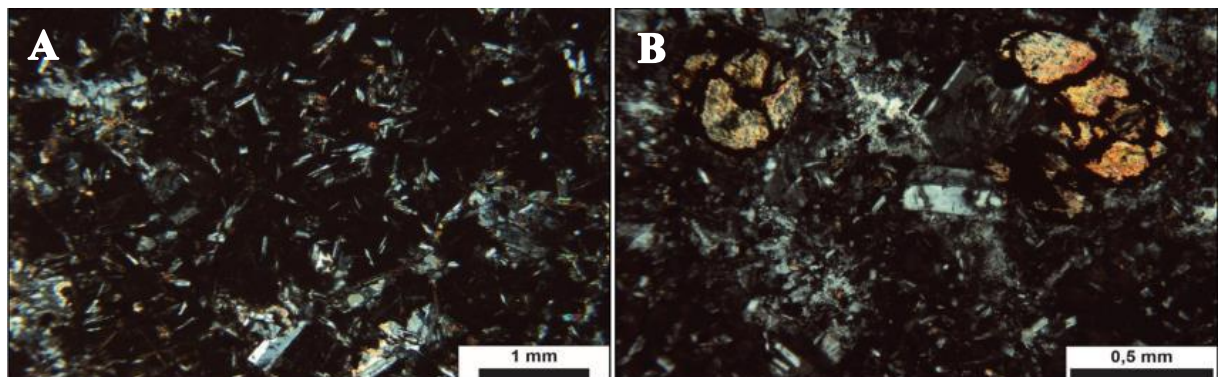


Figura 5.29: Petrografia da Formação Palmas. (A) microfeno cristais de plagioclásio em matriz vítrea em dacito, nicóis cruzados; (B) feno cristais de piroxênio alterado, textura gráfica de K-feldspato e quartzo em dacito, nicóis cruzados. Fonte: Rossetti *et al.*, (2018)

Segundo Rossetti *et al.*, (2021), a Formação Palmas foi dividida em subgrupos com base na geoquímica de elementos maiores, traços e na distribuição estratigráfica (NARDY *et al.*, 2008; POLO *et al.*, 2018): (1) Caxias do sul – mais abundante da Formação Palmas, dacitos que se sobrepõem a Formação Vale do Sol e sendo cobertos pelo subgrupo Santa Maria, possuindo uma área de 16.000 km² (PEATE, 1997); (2) Jacuí; (3) Anita Garibaldi – ocorre em uma área de 4.486 km²; (4) Santa Maria – riolitos que cobrem 12.300 km²; (5) Clevelandia; (6) Barros Cassal.

5.4.2.2. Chapecó

Os dacitos da Formação Chapecó são volumetricamente menores, cerca de 0,5% do volume total do Grupo Serra Geral, sendo que o volume ocupado rochas ácidas da Bacia do Paraná é de pelo menos 15.300 km³. Estão associados aos basaltos de altoTi, ocorrendo na porção inferior dessa sequência e sobre a porção superior da sequência de baixoTi (tipo Esmeralda ou tipo Palmas) (JANASI *et al.*, 2011). Além disso, a Formação Chapecó pode ser dividida, com base na porcentagem de Ti, em: Ourinhos (baixoTi), Guarapuava (altoTi) (PEATE *et al.*, 1997) e Tamarana (médioTi) (NARDY *et al.*, 2008).

Nardy *et al.*, (2008) classificaram a Formação Chapecó como rochas porfiríticas, de textura vitrofírica, com cerca de 24% de plagioclásio (até 2 cm de comprimento) (Figura 5.30) em uma matriz de coloração cinza clara a acastanhada (indicação de alteração). Os fenocristais são euédricos de andesina e a matriz é composta por 4,5% de augita, 2,2% de pigeonita, 3,7% de magnetita e 1,7% de apatita envolvidos por uma trama de quartzo e feldspato alcalino.

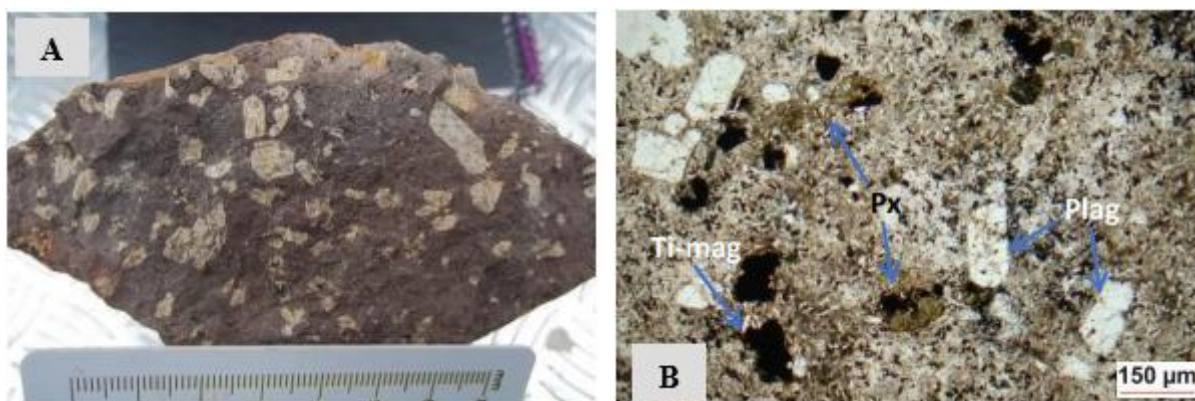


Figura 5.30: Formação Chapecó. (A) Amostra de mão dom textura porfirítica; (B) Textura porfirítica com fenocristais de plagioclásio, piroxênio e Ti-mag, nicol cruzado. Fonte: Vieira (2017).

Nardy *et al.*, (2008) observaram também que a Formação Chapecó possui uma base composta por intervalos de basalto maciço, com diaclasamento horizontal e vesicular/amigdaloidal. Possui também zonas de bracha epiclástica, linhas de fluxo contorcidas e acamamento ígneo horizontal. O núcleo é composto por uma zona maciça com diaclasamento vertical e uma zona de bandamento ígneo. Já a porção superior é caracterizada por intervalos de zonas amigdaloidal, acamamento ígneo horizontal, linhas de fluxo contorcidas, brechas autoclásticas, amigdaloidal e por basalto hipohialino negro (Figura 5.31).

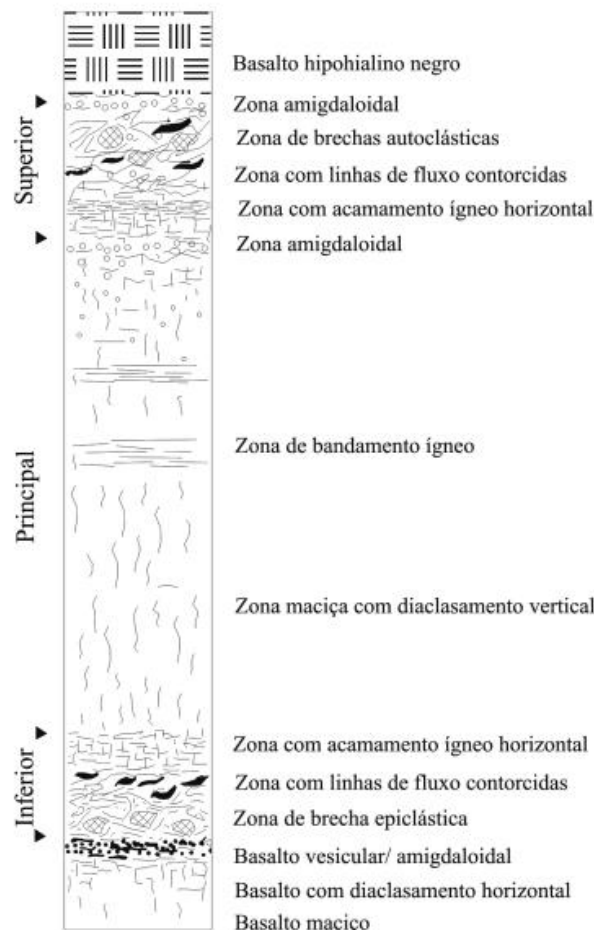


Figura 5.31: Seção colunar esquemática da Formação Chapecó. Fonte: Nardy *et al.*, (2008).

5.5. Propriedades petrofísicas do Grupo Serra Geral

A petrofísica das rochas vulcânicas é controlada, principalmente, pela estrutura, composição mineral, processos de alteração (diagenéticos e hidrotermais), compactação, resfriamento. Além disso, a saturação e a composição dos fluidos, tamanho, geometria e a distribuição dos poros modificam as propriedades das rochas (ROSSETTI *et al.*, 2019).

Rossetti *et al.*, (2019), notaram que as rochas do Grupo Serra Geral possuem propriedades petrofísicas heterogêneas porque são rochas com diferentes processos de formação e litofácies, variando de basalto a riolito. As rochas basálticas possuem porosidade variando de 0,3 a 28,3% (as porosidades mais altas se encontram nos topos brechados) e densidade de 1,9 g/cm³ (amostra alterada) a 2,9 g/cm³ em rocha holocristalina maciça.

As velocidades acústicas são diretamente proporcionais a densidade e inversamente proporcionais a porosidade. Para as rochas basálticas, as velocidades variam de 2,9 a 5,9 kms⁻¹ para V_P (ondas P) e 1,8 a 3,8 kms⁻¹ para V_S (ondas S) (ROSSETTI *et al.*, 2019).

5.5.1. Porosidade

Barreto *et al.*, (2017) observaram que a porosidade e a permeabilidade das rochas ígneas se desenvolvem de diferentes maneiras como: (1) processos primários de exsolução de voláteis, associados principalmente a rocha extrusiva; (2) processos secundários, particularmente alteração hidrotermal; (3) fraturamento por resfriamento ou meteorização. Além disso, a porosidade e a permeabilidade podem estar relacionadas com as estruturas de segregação ricas em vesículas nas rochas basálticas do Grupo Serra Geral.

A porosidade primária corresponde as vesículas preservadas que estão vazias ou parcialmente preenchidas por minerais secundários. Barreto *et al.*, (2017) observaram que a estimativa média é de 4,5% para porosidade primária. Esses poros apresentam formas esféricas, alongadas e irregulares (0,4 – 6,4 mm) com rara ligação entre eles (Figura 5.32a e 5.32b). Algumas vesículas estão rodeadas por quartzo e celadonita, enquanto outras estão parcialmente preenchidas por zeólitas (BARRETO *et al.*, 2017).

A porosidade secundária observada no estudo de Barreto *et al.*, (2017) corresponde a 6,7% do volume das rochas analisadas. E é dividida em: (1) intracristalina em rede; (2) móldica associada; (3) espongiforme; (4) de cavernas; (5) drusa; (6) intra-fragmento; (7) intra-matriz; (8) intra-cimento; (9) de fratura de cristal; (10) de fratura de rocha; (11) de fratura de resfriamento.

A porosidade intracristalina em rede (~ 3,3%) gera cavidades minúsculas (0,03 – 0,009 mm) distribuídas no centro dos cristais de plagioclásio ou cavidades grandes (0,03 – 0,22 mm) distribuídas aleatoriamente (Figura 5.32c). A porosidade móldica (~ 0,1%) se desenvolve quando os fenocristais de plagioclásio foram quase completamente dissolvidos para gerar espaços com tamanhos variando de 0,31mm (Figura 5.32d). A porosidade espongiforme (~ 1,2%) ocorre por meio da dissolução inicial da mesóstase e precipitação de minerais secundários em cavidades, produzindo poros irregulares não conectados (0,09 – 0,19 mm) (Figura 5.32e). A porosidade tipo cavernas (~0,6%) ocorre quando os poros são de maior diâmetro (0,74 – 1,9 mm) do que o tipo espongiforme (Figura 5.32f). A porosidade em drusa (~ 0,1%) representa a dissolução inicial dos fenocristais de augita e precipitação de minerais secundários como óxido de ferro, gerando pequenos poros (0,06 – 0,31mm) (Figura 5.32g). A porosidade intra-fragmento (~ 0,4%) é formada por dissolução de fragmentos de basalto vítreo, gerando poros (0,78 – 1,2 mm) (Figura 5.32h). A porosidade intra-matriz (~ 0,3%) é gerada pela dissolução da matriz basáltica e precipitação de minerais secundários, com poros variando de 0,3 a 1,2 mm (Figura 5.32h). A porosidade intra-cimento (~ 0,2%) forma pequenos poros

(0,15 – 0,53 mm) que são criados pela dissolução completa dos cimentos de carbonato entre os cristais (Figura 5.32i). A porosidade de fratura de cristal (~ 0,2%) ocorre quando os cristais de olivina, que foram alterados, são removidos mecanicamente para gerar poros de 0,15 mm (Figura 5.32j). A porosidade de fratura de rocha (~ 0,1%) são gerados pelos planos de fratura (Figura 5.32k). A fratura de resfriamento (~ 0,1%) representa uma rede de fraturas na mesóstase (Figura 5.32l) (BARRETO *et al.*, 2017).

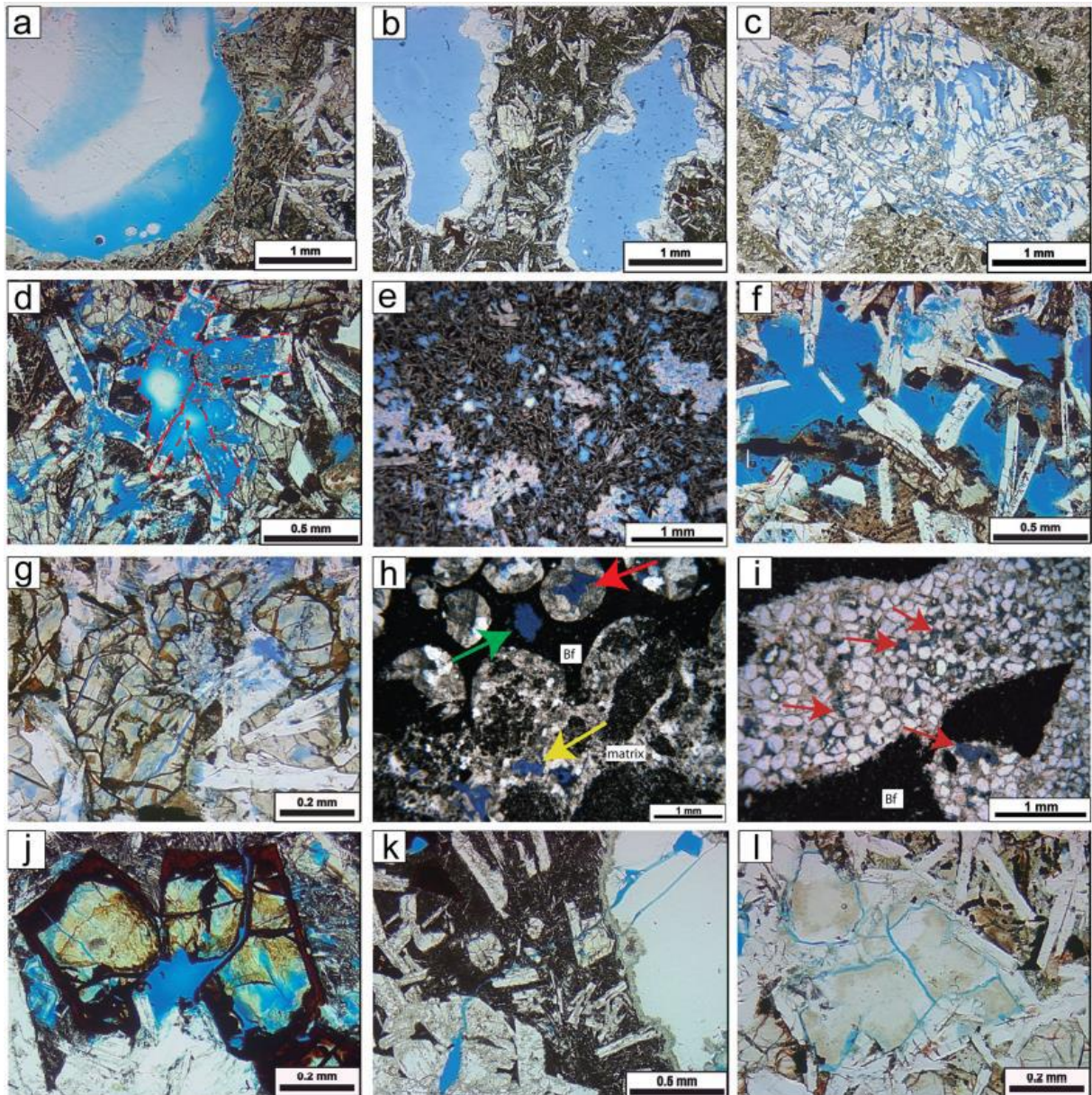


Figura 5.32: (a e b) poros primários vesiculares com formas esféricas e alongadas; (c) porosidade intracristalina em rede, com cavidades distribuídas no centro dos cristais de plagioclásio; (d) móldico em plagioclásio (linha vermelha tracejada indicando o formato original do cristal); (e) esponjiforme; (f) tipo cavernas; (g) drusa; (h) intra-fragmento (seta verde), intra-matriz (seta amarela) e vesicular (seta vermelha); (i) intra-cimento (setas vermelhas); (j) fratura de cristal em olivina; (k) fratura tectônica; (l) fratura por resfriamento. Bf: Fragmento de basalto. Fonte: Barreto *et al.*, (2017).

Para Rossetti *et al.*, (2019) a porosidade primária é formada durante a ascensão do magma até a superfície, incluindo vesículas formadas por desgaseificação do magma, espaço poroso intra-fragmento formado por autobrechas e fraturas de resfriamento. Já a porosidade secundária é formada por processos posteriores a solidificação do magma, envolvendo processos como alteração (diagenéticos e/ou hidrotermais), dissolução de cristais, matriz e fraturamento tectônico.

Rossetti *et al.*, (2019) descreveram a porosidade por unidades do Grupo Serra Geral. Para Formação Torres foi observado que a porosidade alcança, em média, 6,8% na porção inferior, ocorrendo na forma de vesículas de tubos alongados, que são parciais ou completamente preenchidos por zeólita e celadonita. Os núcleos possuem as porosidades mais baixas, inferiores a 3%. A crosta superior é altamente vesicular e fraturada, sendo caracterizada por altos valores de porosidade que variam entre 3,4 e 26,6% (média de 12,3%). Na crosta vesicular superior as porosidades mais baixas ocorrem tipicamente onde os minerais secundários preenchem o espaço poroso original (as amígdalas). As vesículas esféricas (0,5 – 2,5 mm) representam os poros mais abundantes, concentrados na porção superior da unidade, sendo, na maioria das vezes, preenchidas por zeólitas (Figura 5.33A). Além disso, as cavidades inter cristalinas (Figura 5.33B) também contribuem para a porosidade primária. Já a porosidade secundária é composta por microfraturas e dissolução de cristais (em textura de rede), principalmente em núcleos dos fenocristais de plagioclásio (Figura 5.33C).

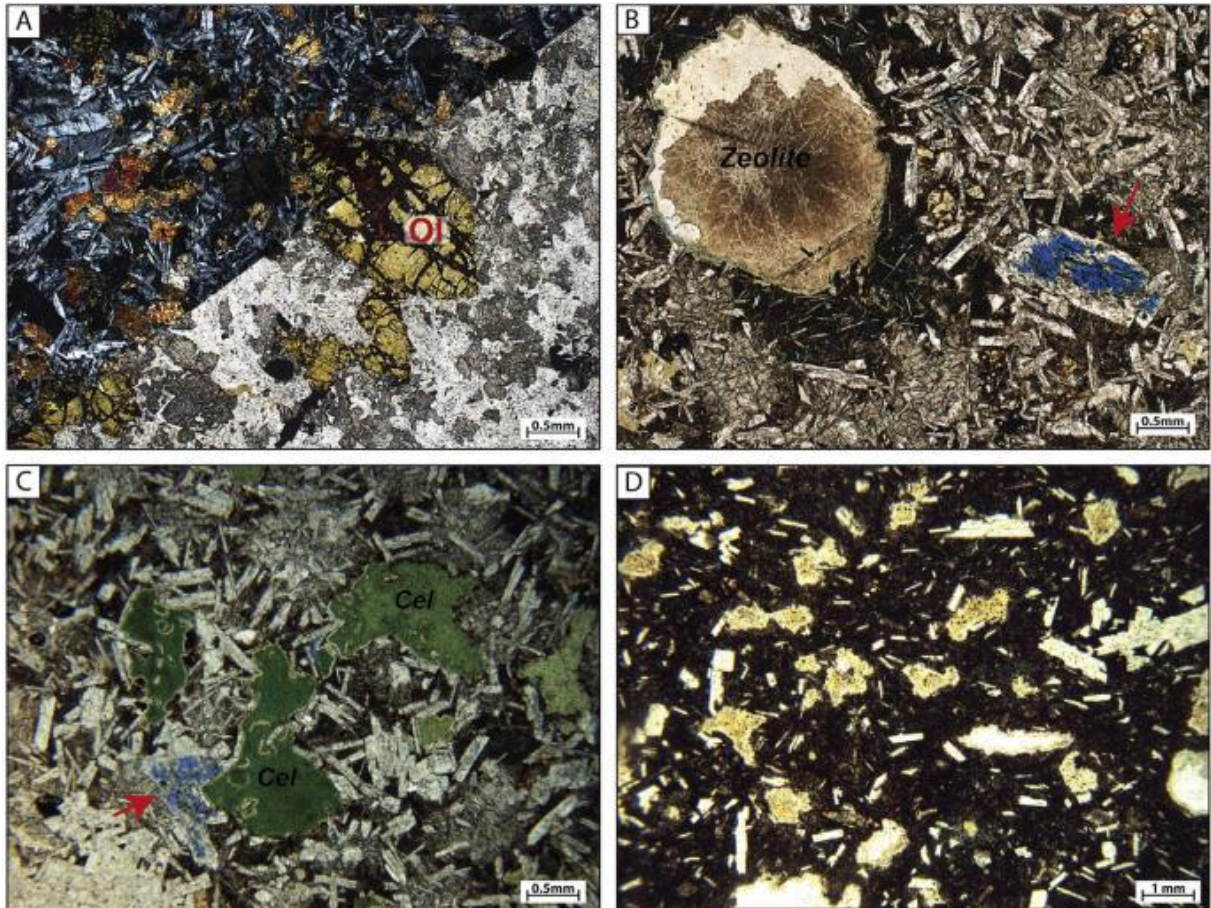


Figura 5.29: (A) basalto olivina porfirítica na porção do núcleo da Formação Torres; (B) basalto vesicular com porosidade primária preenchido por zeólita e porosidade secundária formada pela dissolução de fenocristais de plagioclásio da Formação Torres; (C) poros intercristalinos preenchidos por celadonita e poros secundários por dissolução de cristais (seta vermelha) no núcleo da Formação Torres; (D) poros irregulares preenchidos por argilominerais da porção superior da Formação Torres. Fonte: Rossetti *et al.*, (2019).

Para a Formação Vale do Sol, Rossetti *et al.*, (2019) apontaram que a porosidade varia de 0,03% (no núcleo maciço) a 28,3% (na porção superior). A crosta inferior tem vesículas esféricas espalhadas (2 - 5 mm) e estão, localmente, esticadas horizontalmente, possuindo uma porosidade de 0,8 a 15,6%. No núcleo maciço a porosidade é em média < 5% (0,4 - 7,4%), e os poros ocorrem como cavidades intercristalinas, quase sempre preenchidas com esmectitas. Mesmo com a alta densidade de vesículas primárias, a porosidade medida é baixa na crosta superior, variando de 1 a 4%. Porém, isso ocorre devido ao grande tamanho das vesículas (1 - 6 cm).

Para as rochas ácidas, o núcleo possui porosidade, variando de 1,1 - 9,4%. A amostra de dacito vesicular apresentou uma porosidade de 9,9% (ROSSETTI *et al.*, 2019).

5.5.2. Velocidades Acústicas

As velocidades acústicas são diretamente proporcionais a densidade e inversamente proporcionais a porosidade. Levando em consideração as rochas do Grupo Serra Geral, as velocidades mais baixas serão em rochas com altas porosidades (presença de vesículas, cavidades, fraturas) e as velocidades mais altas ocorrem em rochas com baixas porosidades (maciça).

Segundo Rossetti *et al.*, (2019) as velocidades variam também com espessura e estruturas presentes nas rochas. Para a Formação Torres, a porção inferior apresentou velocidades de 4 a 4,8 kms-1 para V_P e 2,5 a 3,4 kms-1 para V_S . No núcleo, as velocidades atingiram um valor de 2,6 a 3,5 kms-1 para V_P e 4,1 a 5,9 kms-1 para V_S . Já a porção superior indicou as velocidades mais baixas de 3,2 a 5 kms-1 para V_P e 1,9 a 3,8 kms-1 para V_S (Figura X).

Para a Formação Vale do Sol, a crosta inferior indicou velocidades de 4,9 kms-1 para V_P e 2,8 kms-1 para V_S . No núcleo, as velocidades atingiram um valor de 4,9 a 5,9 kms-1 para V_P e 3,0 a 3,4 kms-1 para V_S . A porção superior indicou as velocidades de 5,4 kms-1 para V_P e 3,1 kms-1 para V_S (Figura 5.34).

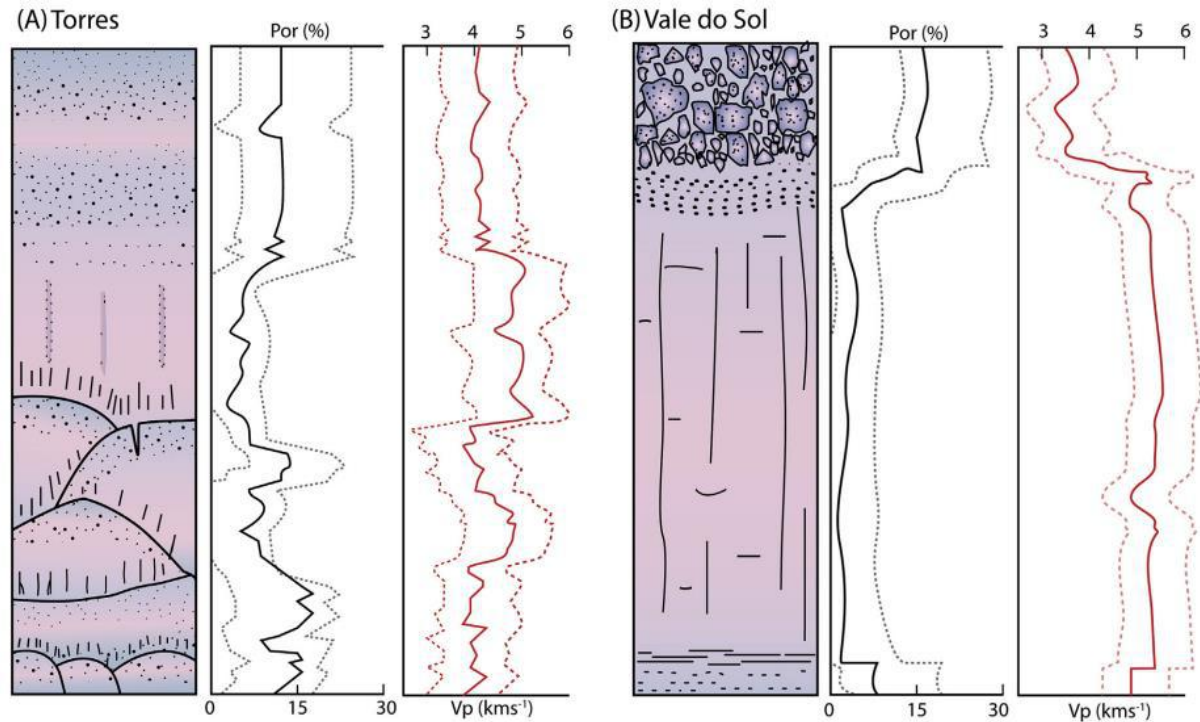


Figura 5.30: Seção vertical mostrando as variações petrofísicas da Formação Torres (A) e da Formação Vale do Sol (B). As linhas sólidas representam os valores médios e as linhas tracejadas os valores mínimos e máximos de porosidade (preto) e V_P (vermelho). Fonte: Rossetti et al., (2019).

Para as rochas ácidas, as velocidades são relativamente altas, variando de 4,4 a 5,6 kms^{-1} para V_P e 2,6 a 3,3 kms^{-1} para V_S na fácies maciças e 4,5 kms^{-1} para V_P e 2,5 kms^{-1} para V_S para fácies vesiculares.

5.5.3. Permeabilidade

A permeabilidade mede a habilidade da rocha de transmitir fluidos e é diretamente proporcional à porosidade (BARRETO *et al.*, 2017; ROSSETTI *et al.*, 2019). As rochas vulcânicas geralmente apresentam permeabilidade heterogênea, controlada pelas diferentes estruturas, fraturas, alteração da rocha. Os efeitos da compactação e do aumento da pressão de confinamento também são essenciais na análise da permeabilidade da rocha. Em geral, a permeabilidade diminui com o aumento da pressão efetiva (ROSSETTI *et al.*, 2019). Para porosidades inferiores a 15%, a permeabilidade é baixa, enquanto para porosidades superiores a 15%, a permeabilidade é alta e os poros são fortemente conectados (HEAP & KENNEDY, 2016; ROSETTI *et al.*, 2019).

Para as Formações Torres, Vale do Sol, a permeabilidade vai aumentar da fácies maciças (núcleo), para as fácies da porção inferior até a fácies da porção superior, com maior porosidade.

Para a maioria das rochas vulcânicas, incluindo as rochas com porosidade relativamente alta (> 15%), a permeabilidade é de < 1 mD. Amostras de basaltos vesiculares da Formação Torres apresentaram permeabilidade variando de 2 a 416 mD (ROSSETTI *et al.*, 2019). Os fluxos nas rochas basálticas do Grupo Serra Geral são muito alterados, pela variação de fácies, por contatos marcados (controlados pelo resfriamento das lavas), criando uma barreira a permeabilidade para a percolação de fluidos (ROSSETTI *et al.*, 2019).

Para as amostras de basaltos do Grupo Serra Geral, analisadas por Rossetti *et al.*, (2019), os valores baixos de permeabilidade foram relacionados com à intensa precipitação de minerais secundários, que reduzem a conectividade entre os poros. Já a presença de microfraturas e grandes vesículas, podem aumentar significamente a permeabilidade nessas rochas.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Análise do Grupo Serra Geral para potencial armazenamento de CO₂

O Grupo Serra Geral pode ter potencial para armazenamento de CO₂ devido algumas características. Geograficamente, possui uma área de 917.000 km² e volume de pelo menos 600.000 km³, sendo considerado um grupo de grande extensão. Além disso está localizado próximo de grandes focos de emissão de CO₂ do país (Figura 1.1).

Geologicamente, o Grupo Serra Geral é constituído por sucessões vulcânicas que registram magmatismo bimodal com predominância de basaltos e andesi-basaltos toleíticos, que constituem cerca de 90% das rochas da PEIP. Em menor proporção ocorrem andesitos e rochas de composição dacítica e riodacítica toleíticos (MARQUES & ERNESTO, 2004). Os basalto-toleítos são os alvos porque dispõem de composição rica em silicatos ferromagnesianos (olivina, piroxênio, podendo ter anfibólio e biotita), baixa porcentagem de SiO₂ e por apresentar boa porosidade (presença de vesículas, amígdalas, fraturas), variando de 0,3 a 28,3% (ROSSETTI *et al.*, 2019). As unidades Urubici, Pitanga, Paranapanema, Ribeira, Esmeralda e Gramado são melhores alvos que as unidades Chapecó e Palmas por conterem maior porcentagem de silicatos ferromagnesianos e menor porcentagem de SiO₂. Essas características são importantíssimas para as reações de carbonatação porque a quantidade desses silicatos ferromagnesianos vão definir a quantidade de minerais carbonáticos precipitados, aumentando o aprisionamento de CO₂.

Orita *et al.*, (2022) comparam os basalto-toleítos do Grupo Serra Geral com o Columbia River Basalt Group, que fazem parte do projeto de armazenamento de CO₂ em rocha ígnea, conhecido como Projeto Wallula. Já no projeto CarbFix, as rochas basálticas são classificadas como olivina toleítos, possuindo menos porcentagem de SiO₂ e logo mais reativa. O Quadro 6.1 mostra essa comparação das rochas, apresentando os cátions mais importantes para a reação de carbonatação.

Quadro 6.1: Comparação entre as composições de rocha total dos basaltos do Grupo Serra Geral, Columbia River Basalt e da região de Hellisheidi. Fonte: Orita *et al.*, (2022).

Óxidos (wt%)	Grupo Serra Geral (Peate et al., 1992)	Grand Ronde Basalt, Columbia River (Capraelli & Reidel, 2004)	Sistema vulcânico Hellisheidi (Alfredsson et al., 2013)
SiO ₂	50,21 - 53,68	51,73 - 55,70	45,60 - 49,15
TiO ₂	1,43 - 3,74	1,77 - 2,79	1,56 - 3,46
Al ₂ O ₅	4,26 - 14,56	13,12 - 15,03	12,64 - 15,11
Fe ₂ O ₃ (t)	12,64 - 15,19	10,47 - 13,50	11,62 - 14,45
MnO	0,17 - 0,22	0,185 - 0,23	0,18 - 0,25
MgO	4,36 - 5,62	3,16 - 5,89	4,06 - 8,48
CaO	8,19 - 10,06	6,81 - 9,76	8,22 - 12,03
Na ₂ O	2,49 - 2,92	3,24 - 3,44	1,50 - 2,17
K ₂ O	0,79 - 1,71	0,7 - 1,76	0,11 - 0,57
P ₂ O ₅	0,20 - 0,46	0,26 - 0,48	0,11 - 0,47

Para a análise de porosidade e permeabilidade, é importante salientar que o Grupo Serra Geral possui bom potencial para reservatório geológico, tendo em vista que acomoda o Sistema Aquífero Serra Geral (SASG). A porosidade varia de 0,3 a 28,3% (ROSSETTI *et al.*, 2019), sendo o topo e base dos derrames de basalto os locais de maior porosidade. Em Hellisheidi, os derrames possuem porosidade variando de 5 a 40%, sendo os maiores valores no topo e na base dos derrames (ALFREDSSON *et al.*, 2013).

Orita *et al.*, (2022) sinalizaram que o local de injeção de CO₂ no Grupo Serra Geral, deve seguir, como referência, as propriedades hidrogeológicas dos reservatórios escolhidos para primeiras injeções no projeto CarbFix. O local deve ser em uma porção que o SASG seja isolado dos aquíferos superficiais e distante de áreas de recargas, evitando um possível vazamento de CO₂ para superfície ou dissolução de carbonatos por águas meteóricas. Além disso, a hidrogeoquímica do SASG é um fator controlador nas reações de carbonatação, assim como as águas de formação controlam os reservatórios do CarbFix. O Quadro 6.2 compara o valor do pH e concentrações de Ca⁺² e Mg⁺² das águas do SASG e das águas de formação utilizadas no projeto CarbFix, na área de Hellisheidi.

Quadro 6.2: Comparação entre a concentração de cálcio e magnésio e o valor de pH para águas de formação do reservatório utilizado no projeto CarbFix e algumas águas de formação do SASG. Fonte: Orita *et al.*, (2022).

	Hellisheidi - CarbFix (Alfredsson et al., 2013)*	SASG - Região do Paraná (Athayde & Athayde, 2015)	SASG - Região do Rio Grande do Sul (Reginato et al., 2013)**
Ca	0,124 - 0,162 mmol/L	0,3 - 0,475 mmol/L	0,272 - 0,472 mmol/L
Mg	0,124 - 0,313 mmol/L	0,095 - 0,215 mmol/L	0,312 - 0,583mmol/L
Ph	8,79 - 8,87	8 - 8,4	7,2 - 8,2

* Valores relativos ao poço fonte da água (HN-1) e ao poço onde os fluidos ricos em CO₂ foram injetados (HN-2).

** Valores relativos aos locais onde o SASG não possui conexão com outros aquíferos.

Mesmo que haja semelhanças entre os projetos Wallula, CarbFix e o Grupo Serra Geral, ainda é preciso muito estudo para entender melhor as características dos basaltos Serra Geral e efeitos da injeção de CO₂ nesse grupo, principalmente para entender a reatividade química em condições prováveis de armazenamento de CO₂, considerando o contexto geológico - estratigrafia, tectônica, mineralogia e geoquímica do Grupo Serra Geral.

6.2. Estudo de caso – Armazenamento de CO₂ no Grupo Serra Geral, no município de Colômbia (SP)

Navarro (2021) apresentou a avaliação da área de Colômbia (SP) e a identificação de intervalos para possível armazenamento de carbono. Para isso, foi feita uma caracterização petrofísica e geoquímica, gerando um modelo conceitual e indicando 4 horizontes distintos na área de estudo, apontando o melhor horizonte para armazenar CO₂.

Foram utilizados dados relativos de dois poços para captação de água subterrânea do Sistema Aquífero Guarani, localizados na região sul do município Colômbia (SP). Os intervalos dos derrames, baseados em dados de perfilagem, estão entre 350m e 1038m no poço SAG-P2 e entre 360m e 1020m no poço SAG-P3.

A caracterização petrofísica dos basaltos do Serra Geral foi feita utilizando dados de resistividade elétrica, sônico e raios gama, executados por meio de perfilagem geofísica de poço.

As resistividades usadas foram a resistividade aparente (*Short Normal – SN*) e a resistividade profunda de indução (*Deep Induction Resistivity – DIR*), que são diferentes por usarem princípios físicos distintos. A SN e DIR são dependentes da resistividade da formação, da matriz rochosa e saturação de fluidos. Para os basaltos a resistividade é considerada muito alta. O uso de perfil de resistividade é muito útil em basaltos saturados, porque delimitam e

identificam o interior do derrame (basalto maciço, que possui resistividade elétrica elevada, maior que 1.000 ohm-m) e topos do derrame (possui maior porosidade, podendo ficar saturado em água, pelo preenchimento dos poros, refletindo baixos valores de resistividade elétrica) (NAVARRO, 2021).

O perfil sônico varia em função do litotipo, dependendo da porosidade, textura e tipo de fluido que preenche os poros da formação. A velocidade de propagação das ondas é mais rápida em rochas, do que em líquidos e gases (presente nos poros), logo a redução da velocidade, no mesmo litotipo, está relacionada a aumento de porosidade. Em derrames basálticos, o comportamento das ondas possui elevados contrastes entre as zonas de interior e de topo dos derrames. A zona maciça possui baixo perfil sônico (tempo de trânsito) e a zona vesicular ou argilosa possui alto perfil sônico (tempo de trânsito) (NAVARRO, 2021).

O perfil de raios gama quantifica e detecta a radiação emitida por potássio (^{40}K), tório (^{232}Th) e urânio (^{238}U). Em derrames basálticos, ajuda na delimitação de intervalos argilosos presentes no topo de derrames intemperizados (BUCKLEY & OLIVER, 1990).

Estimativas de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica foram feitas, sendo a permeabilidade estimada por valores de porosidade obtidos nos poços analisados. Também foi feita uma análise química por fluorescência de raios-X, analisando a distribuição vertical das concentrações de Ca, Mg e Fe_{total} ao longo dos derrames basálticos.

A interpretação dos perfis de resistividade (SN e DIR), raios gama total (GR) e sônico (DT) identificou quatro litofácies principais que ocorrem verticalmente ao longo dos perfis dos poços (Figura 6.1 e 6.2): basalto maciço, basalto alterado, basalto vesicular e horizonte argiloso (NAVARRO, 2021).

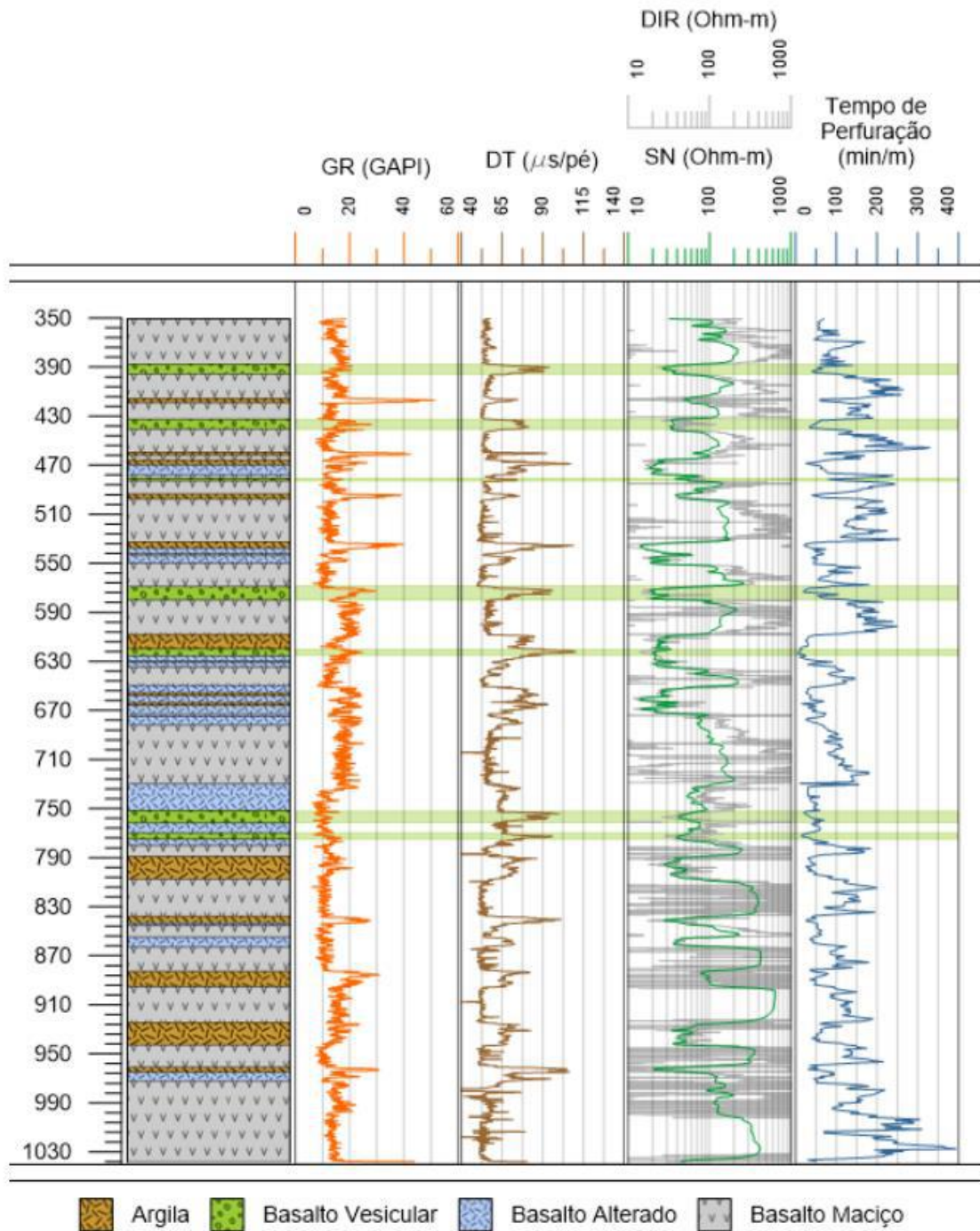


Figura 6.1: Perfis geofísicos de raios gama total (GR), sônico (DT), resistividade elétrica (DIR e SN), e tempos de perfuração registrados para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P2. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021).

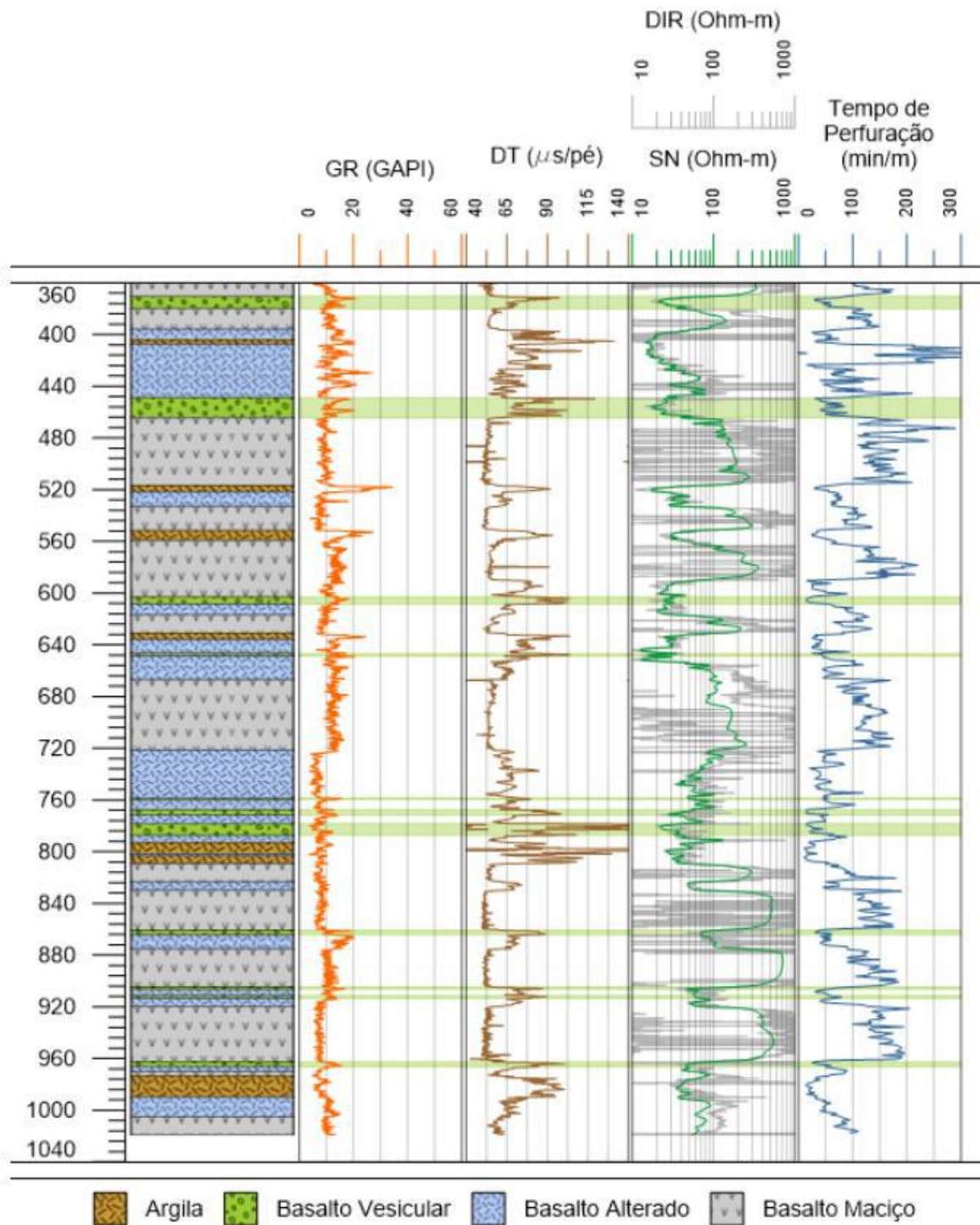


Figura 6.2: Perfis geofísicos de raios gama total (GR), sônico (DT), resistividade elétrica (DIR e SN), e tempos de perfuração registrados para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P3. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021).

Foi observado que as menores taxas de perfuração possuem relação com os intervalos mais porosos e que os maiores são relacionados a intervalos maciços. Para os valores de resistividade elétrica (SN e DIR) foi observado uma tendência crescente com o aumento de

profundidade. Já os valores de DT apresentaram uma tendência decrescente com a variação da profundidade. Com a redução de porosidade, o volume de fluido na formação é menor, resultando em valores de resistividade maiores e em menores valores de sônico, em horizontes com menor profundidade (NAVARRO, 2021).

O perfil GR apresentou duas assinaturas principais ao longo da sequência de derrames: uma de menores valores (< 10 GAPI – 15 GAPI) e outra de maiores valores (> 10 GAPI – 15 GAPI). Essa última é identificada no poço SAG-P2 nos intervalos de 570 m a 730 m e 855 m a 925 m com valores de gama > 15 GAPI – 20 GAPI. Já no poço SAG-P3 é identificada nos intervalos de 550 m a 720 m e 860 m a 915 m com valor de gama > 10 GAPI, não alcançando 20 GAPI. Os derrames com maiores valores de gama indicam extensão regional (superior a 100 km) (NAVARRO, 2021).

6.2.1. Basalto Maciço

O basalto maciço foi associado ao núcleo do derrame, caracterizado por basalto compacto, maciço, afanítico a subfanerítico de coloração cinza escura a preta. Há presença de fraturas, podendo estar relacionado a estruturas colunares ou entablatura. A média da espessura é de $22,45 \pm 16,7$ m (NAVARRO, 2021).

Esse horizonte exibiu elevados valores de resistividade elétrica (mediana de 165 ohm-m para SN e 604 ohm-m para DIR), maiores que os outros horizontes da sequência. Comparando com o basalto maciço do *Columbia River Basalt Group*, Zakharova *et al.*, (2012) registraram valores médios de DIR entre 200 ohm-m e 2.000 ohm-m, sendo uma variação menor que a reportada por Navarro (2021).

O perfil sônico apresentou mediana de $54 \mu\text{s}/\text{pé}$, que corresponde a V_P de $5,6$ km/s, menor valor comparando com os horizontes de basalto alterado, basalto vesicular e argila. Esses valores são coerentes com os apresentados por Rossetti *et al.*, (2019) para basalto maciço do Grupo Serra Geral, apresentando $57 \mu\text{s}/\text{pé}$ e V_P de $4,1$ km/s a $5,9$ km/s. Já Zakharova *et al.*, (2012) registraram valores similares para os basaltos maciços do *Columbia River Basalt Group*, com V_P de $5,5$ km/s a 6 km/s.

6.2.2. Basalto Alterado

O basalto alterado foi caracterizado de coloração cinza a ocre, com evidências de intemperismo químico e presença de argila cinza-acastanhada a marrom cobrindo os clastos. Os fragmentos de rocha presentes nesse horizonte possuem estruturação maciça ou vesicular,

sendo muito difícil a visualização das vesículas por conta do intemperismo. O basalto alterado apresentou espessura média de $9,6\pm 8,9$ m (NAVARRO, 2021). Em comparação com o *Columbia River Basalt Group*, Zakharova *et al.*, (2012) não apontaram a presença de basalto alterado.

Os dados de resistividade elétrica, apontaram mediana de 53 ohm-m para SN e 67 ohm-m para DIR. Para dados de sônico, a mediana apontou 67 $\mu\text{s}/\text{pé}$. A diminuição da resistividade elétrica e o aumento do tempo de trânsito comparando o basalto maciço com o basalto alterado, provavelmente está relacionado com o aumento de porosidade total e efetiva, promovida pelos processos intempéricos (NAVARRE-SITCHLER *et al.*, 2015).

Os dados de raios gama apontaram picos associados a porções com maiores teores de argila, porém a mediana de 11,3 GAPI e os valores de máximo e mínimo apontam similaridade com basalto maciço, indicando que o perfil raios gama não é tão eficiente quanto os perfis de resistividade elétrica e sônico (NAVARRO, 2021).

6.2.3. Basalto Vesicular

O basalto vesicular apresenta predominância de fragmentos de basaltos afanítico com vesículas e amígdalas, variando de 1 mm a 3 mm. Geralmente as amígdalas estão parcialmente ou totalmente preenchidas por calcita, celadonita e minerais do grupo das zeólitas. Esse horizonte ocorre no topo do derrame e às vezes não aparece por conta de ações do intemperismo ou erosão. A espessura média dos intervalos vesiculares é de $6,0\pm 3,9$ m e mediana de 5,3 m (NAVARRO, 2021).

Por apresentar maior porosidade, os valores de resistividade elétrica são baixos (mediana de 34 ohm-m para SN e 37 ohm-m para DIR) ao contrário dos elevados resultados de sônico (mediana de 81 $\mu\text{s}/\text{pé}$ e V_P de 3,6 km/s). Os valores de resistividade elétrica e sônico são mais elevados que o topo do *Columbia River Basalt Group* (10 ohm-m a 20 ohm-m e V_P de 2 km/s a 3 km/s, respectivamente) (ZAKHAROVA *et al.*, 2012).

Os perfis de raios gama indicaram que o basalto vesicular apresenta picos de intensidade menor que os níveis argilosos e possui mediana de 13,2 GAPI, que é relativamente maior que a dos basaltos maciços e alterados. Esse tipo de perfil foi útil para identificar e diferenciar o horizonte vesicular em um derrame basáltico porque apresenta intensidade de picos diferentes em relação às outras fácies vulcânicas (NAVARRO, 2021).

6.2.4. Horizonte Argiloso

O horizonte argiloso foi definido por alto teor de argila plástica, possuindo coloração variando de cinza e castanho com presença de fragmentos de basalto milimétricos e pouco angulosos (NAVARRO, 2021). Esse intervalo argiloso possui espessura média de $7,3 \pm 5,3$ m e é resultado de ação intempérica sofrido pelo derrame quando esteve exposto à superfície, porém nem todo topo de derrame apresenta esse horizonte argiloso, como no caso do *Columbia River Basalt Group* (ZAKHAROVA *et al.*, 2012).

Os horizontes argilosos possuem baixos valores de resistividade elétrica (mediana de 40 ohm-m para SN e 46 ohm-m para DIR), valor intermediário do resultado para os basaltos vesicular e alterado, mas inferior do que o basalto maciço. O perfil sônico apontou valores altos (mediana de $76 \mu\text{s/pé}$ e V_P de 4,0 km/s), estando entre os valores de basalto alterado e maciço, mas se diferenciando do basalto maciço (NAVARRO, 2021).

O perfil raios gama é bastante útil para diferenciar esse horizonte dos outros porque aponta um resultado (mediana de 15,6 GAPI) mais elevado do que as outras litologias, com picos bem definidos e contrastantes dentro de cada derrame.

Navarro (2021) estimou a porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica por meio de dados experimentais, resultando em perfis para os poços SAG-P2 e SAG P3 com distribuição de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica para cada fácies do derrame (Figuras 6.3 e 6.4).

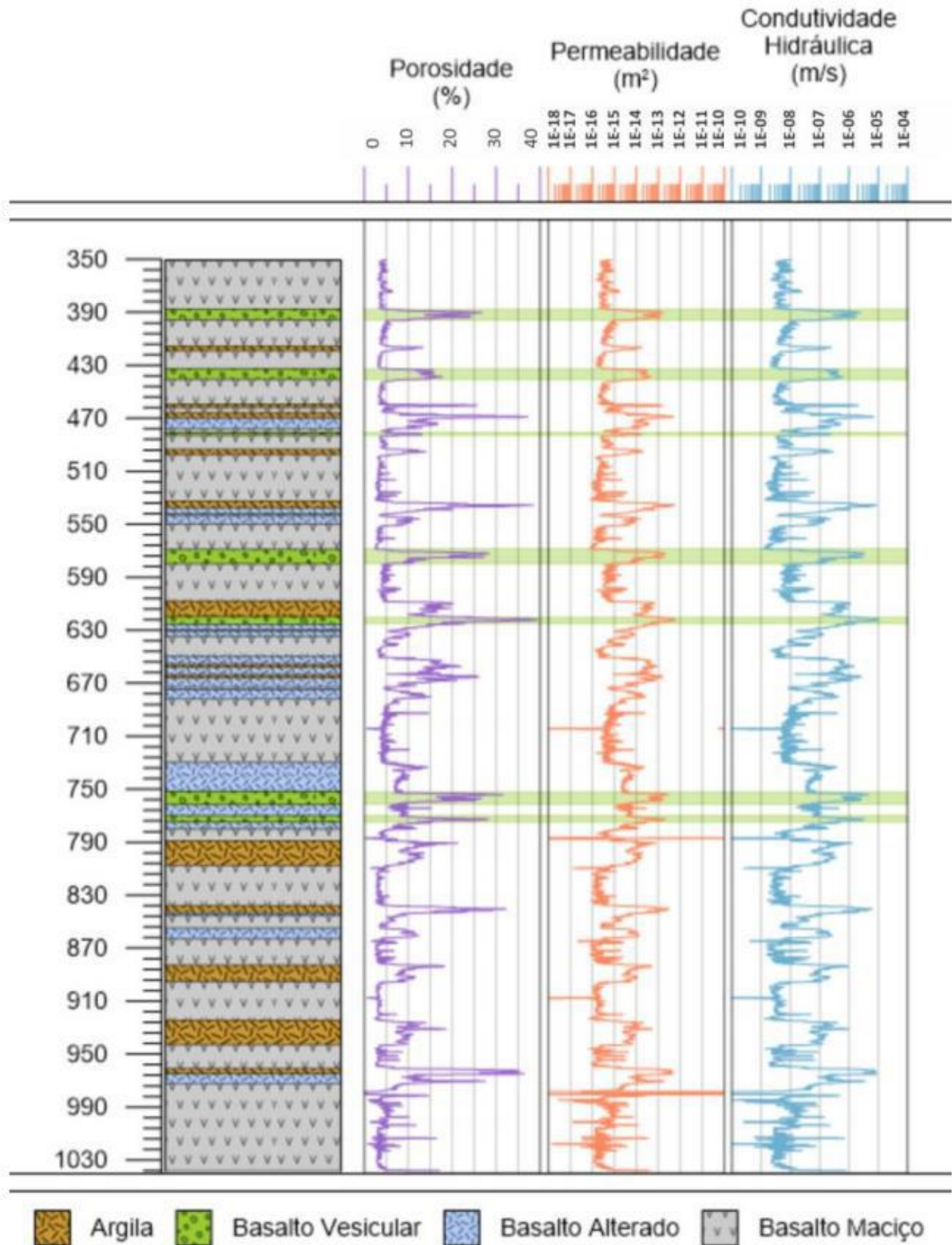


Figura 6.3: Perfis de valores estimados de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P2. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021).

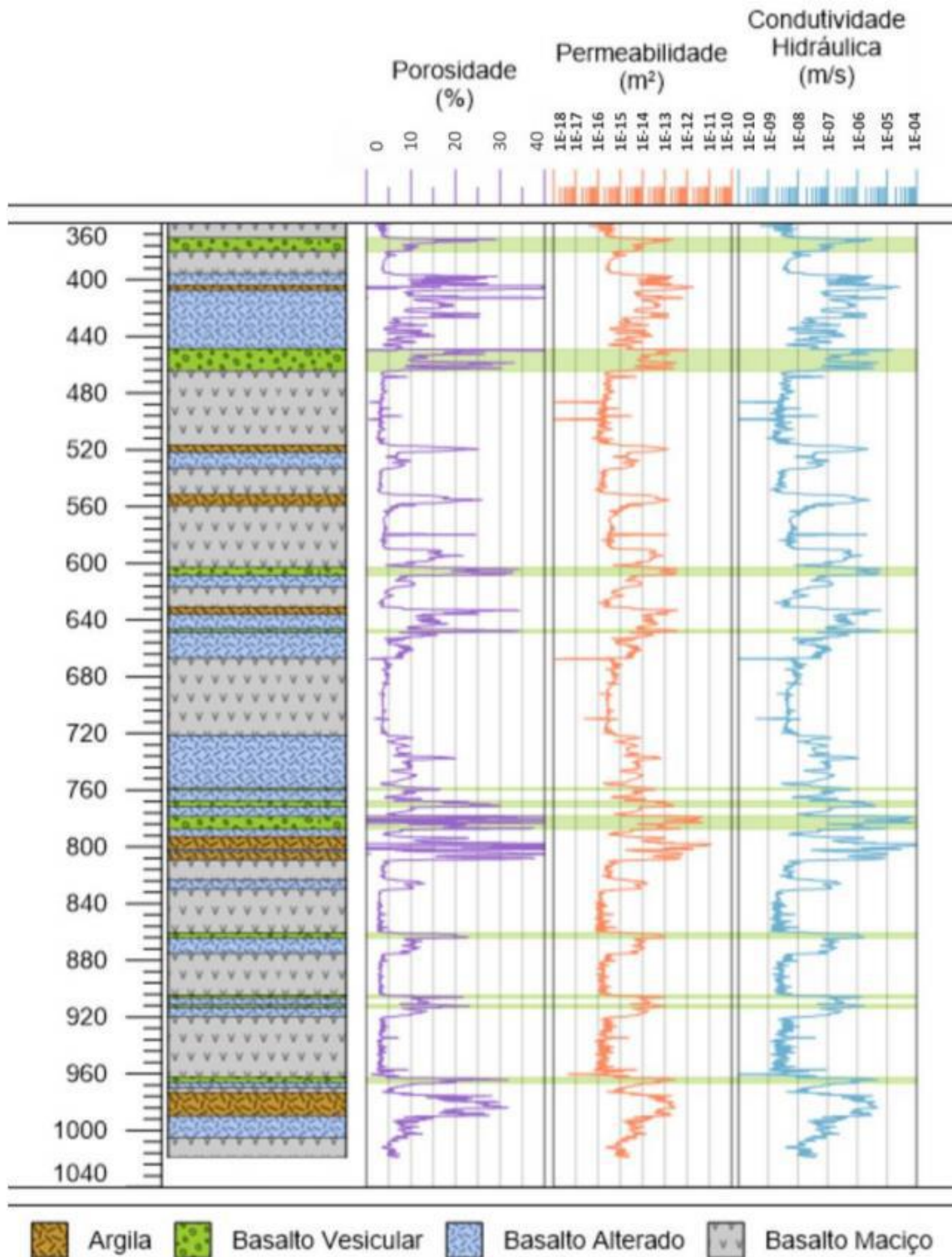


Figura 6.4: Perfis de valores estimados de porosidade, permeabilidade e condutividade hidráulica para cada intervalo de profundidade do poço SAG-P3. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021).

Levando em consideração as estimativas, a mediana da porosidade dos horizontes foram: 17,5% para basaltos vesiculares, 14,4% para intervalos argilosos, 9,34% para basaltos alterados e 3,76% para basaltos maciços. Com relação à permeabilidade, a mediana para os intervalos foram: $4,3 \times 10^{-14}$ m² (43,6 mD) para basaltos vesiculares, $2,3 \times 10^{-14}$ m² (23,3 mD) para os intervalos argilosos, $5,6 \times 10^{-15}$ m² (5,7 mD) para basaltos alterados e $2,9 \times 10^{-16}$ m² (0,3 mD) para basaltos maciços. Para condutividade hidráulica, a mediana obtida apontou valores de: $6,15 \times 10^{-7}$ m/s e $6,8 \times 10^{-7}$ m/s para basaltos vesiculares, $4,7 \times 10^{-7}$ m/s e $3,8 \times 10^{-7}$ m/s para horizontes argilosos, $9,4 \times 10^{-8}$ m/s e $9,1 \times 10^{-8}$ m/s para basaltos alterados e $5,45 \times 10^{-9}$ m/s e $4,7 \times 10^{-9}$ m/s para basaltos maciços. Em comparação, os derrames do *Columbia River Basalt Group* apresentaram condutividade hidráulica entre $8,1 \times 10^{-8}$ m/s e $1,1 \times 10^{-7}$ m/s para intervalos vesiculares e 1×10^{-13} m/s e 1×10^{-12} m/s para horizontes de basalto maciço (MCGRAIL *et al.*, 2009).

Navarro (2021) observou um padrão de alternância nos perfis (Figuras 6.3 e 6.4) de intervalos com valores altos de porosidade e permeabilidade (horizontes vesiculares e argilosos) e intervalos com baixa porosidade e permeabilidade (basaltos maciços e alterados). Esse padrão também foi observado nos derrames do *Columbia River Basalt Group* por Zakhárova *et al.*, (2012) e McGrail *et al.*, (2009). Segundo esses autores, esse padrão é favorável para armazenamento geológico de CO₂ porque os intervalos vesiculares, porosos e permeáveis atuam como reservatórios e os horizontes maciços como selantes, aprisionando o CO₂ no reservatório. O escape e migrações de CO₂ seriam dificultadas pela presença de sucessivos níveis de basalto maciço e pela baixa permeabilidade que possuem, armazenando boa parcela de CO₂ no trapeamento residual, contribuindo para que as reações de mineralização do CO₂ dissolvido ocorram antes de chegar à superfície (ZAKHAROVA *et al.*, 2012).

A análise de rocha total por fluorescência de raios-X do poço SAG-P2 foi feita para avaliar as distribuições das concentrações de Ca, Mg e Fe, que são elementos importantes para reações de carbonatação mineral. A Figura 6.5 mostra a distribuição desses elementos com relação as quatro fácies analisadas. Foi observado uma distribuição homogênea dos elementos ao longo do perfil, não sendo constatada nenhuma concentração em um determinado tipo de fácies, além da baixa concentração geral de Mg e alta de Fe (Quadro 6.3).

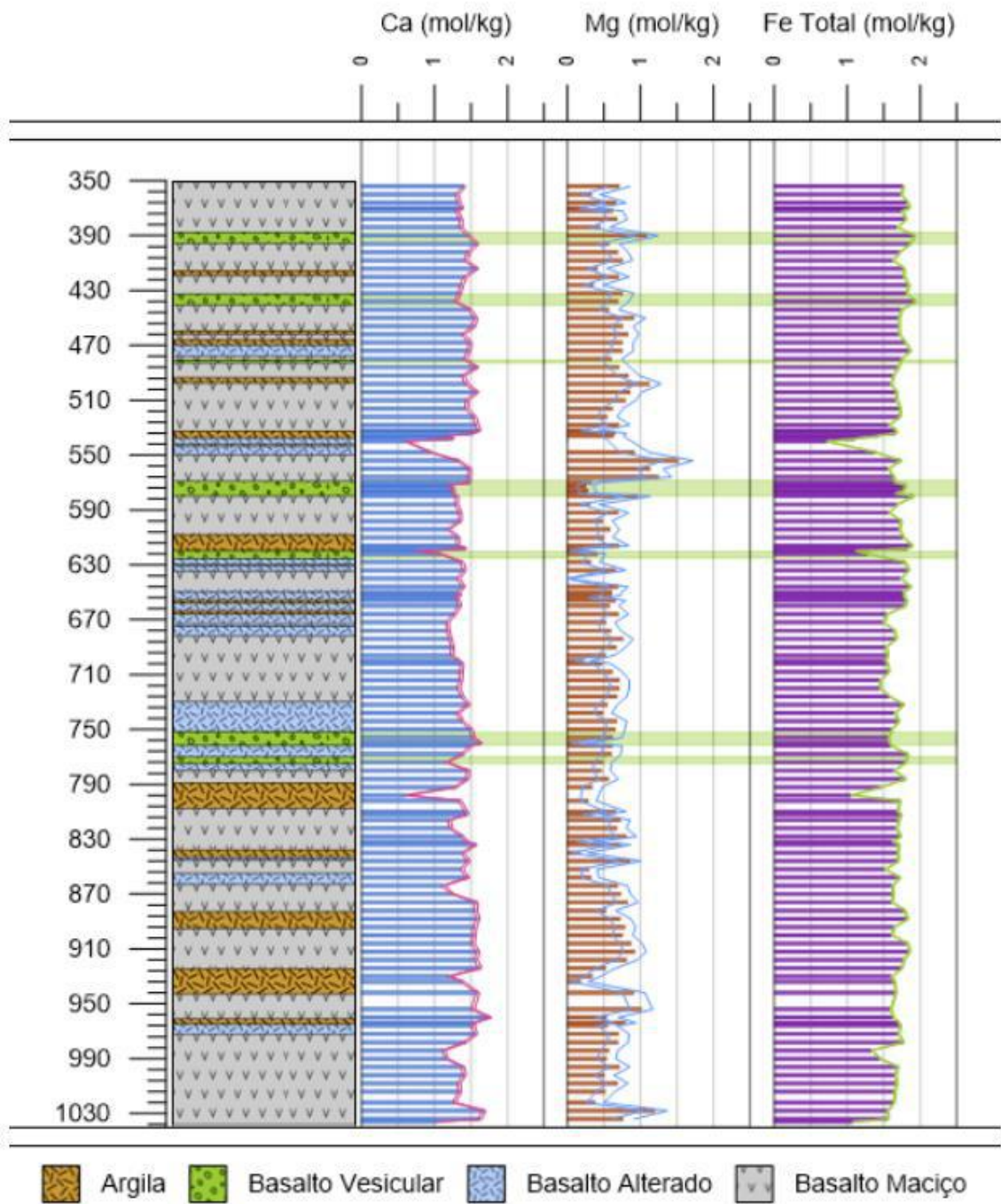


Figura 6.5: Concentrações de Ca, Mg e Fe total, considerando desvios padrões positivo e negativo representados pelas linhas rosa, azul e verde. Interpretação das litofácies interpretadas na esquerda. Fonte: Navarro (2021).

Quadro 6.3: Concentração de Ca, Mg e Fe nos 4 horizontes (argiloso, basalto vesicular, basalto alterado e basalto maciço). Fonte: Navarro (2021).

	Horizonte Argiloso	Basalto Vesicular	Basalto Alterado	Basalto Maciço
Ca	1,37 mol/kg	1,26 mol/kg	1,38 mol/kg	1,40 mol/kg
Mg	0,65 mol/kg	0,33 mol/kg	0,60 mol/kg	0,69 mol/kg
Fe	1,67 mol/kg	1,75 mol/kg	1,71 mol/kg	1,68 mol/kg

Os resultados obtidos por Navarro (2021) para basaltos do Grupo Serra Geral, possuem semelhança com os basaltos de Hellisheidi (Islândia) e com os derrames Columbia River Basalt Group. Para os basaltos de Hellisheidi, segundo Alfredsson *et al.*, (2013), a concentração de Ca, Mg e Fe variam de 1,5 mol/kg a 2,0 mol/kg, possuindo comportamento relativamente homogêneo. O mesmo ocorre com os derrames Columbia River Basalt Group (ZAKHAROVA *et al.*, 2012).

Navarro (2021) observou que devido a maiores concentrações de Ca e Fe em comparação ao Mg, provavelmente haverá uma predominância deles nas composições dos carbonatos precipitados, sendo resultado da reação de carbonatação, prevalecendo carbonatos do tipo siderita, ankerita, calcita ferrosa e calcita, com menores proporções de magnesita e dolomita associadas. Carneiro *et al.*, (2013) realizaram um experimento, por meio de análise em MEV-EDS de basalto do Grupo Serra Geral, indicando que o principal tipo de carbonato precipitado foi a calcita ferrosa.

Após toda a análise feita por Navarro (2021) foi constatado que os intervalos do topo dos derrames, principalmente compostos por basaltos vesiculares são os mais promissores para mineralização de CO₂ in situ. Além disso, foi gerado um modelo conceitual (Figura 6.6) com os horizontes descritos, sendo divididos em intervalos reservatório de CO₂ e intervalos selantes.

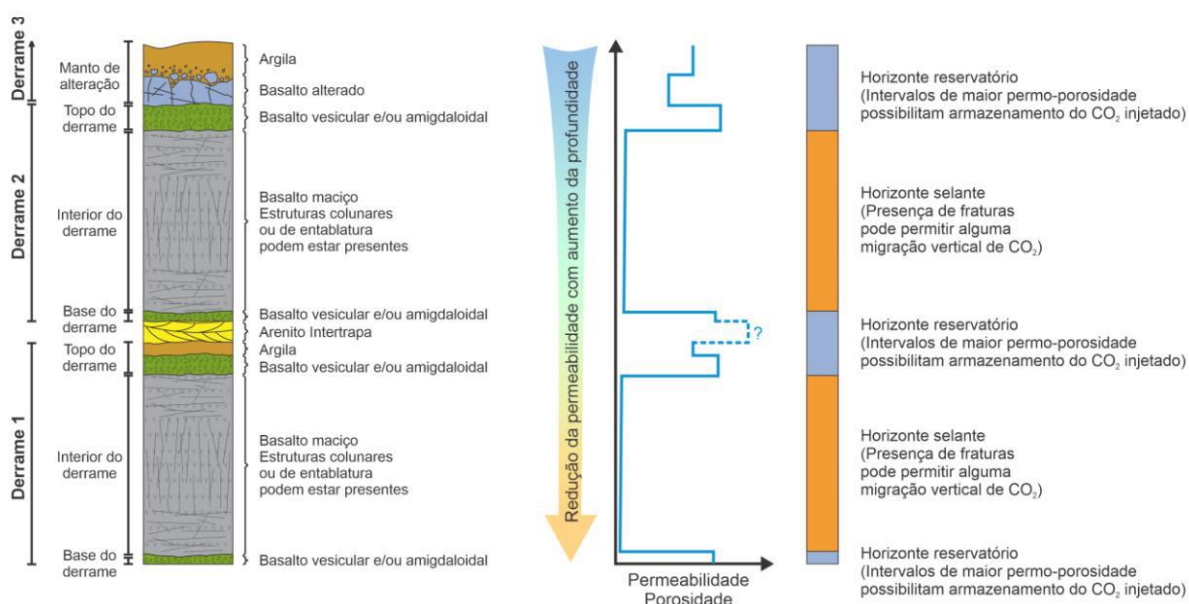


Figura 6.6: Modelo conceitual associando os horizontes dos derrames, variações de permeabilidade e porosidade e a divisão de horizontes reservatório de CO₂ e selante. Fonte: Navarro (2021).

O basalto vesicular é considerado principal alvo de injeção de CO₂ por possuir maiores valores de porosidade e condutividade hidráulica. Ademais, o baixo grau de cristalinidade do basalto vesicular e as concentrações de cátions bivalentes tornam o horizonte mais atrativo para armazenamento de CO₂ e mineralização de carbono in situ. O projeto Wallula é concentrado no horizonte vesicular do *Columbia River Basalt Group*, assegurando o potencial desse intervalo no Grupo Serra Geral (NAVARRO, 2021).

Como segundo alvo para injeção de CO₂, estão os horizontes argilosos e o basalto alterado, por possuírem porosidade de 15% e 10%, respectivamente. De acordo com Marieni & Oelkers (2018), os minerais secundários originados da alteração de basaltos da Islândia servem como fonte relevante de cátions bivalentes para o processo de mineralização de carbono in situ de CO₂ (NAVARRO, 2021).

O basalto maciço, definido por baixa porosidade e permeabilidade e maior espessura das camadas, faz com que esse horizonte se torne um candidato para selar a injeção de CO₂ nos outros intervalos. Vale ressaltar que as fraturas tectônicas, estruturas colunares e de entablatura que existem no basalto maciço, podem facilitar a migração vertical do CO₂, porém os baixos valores de porosidade e permeabilidade indicam que a migração seja lenta o bastante para o CO₂ reagir com o basalto, impedindo de chegar na superfície. Outros fatores que impediria que a migração fosse um problema é a espessura do basalto maciço e grande ocorrência dele na sucessão vertical dos derrames basálticos (NAVARRO, 2021).

O modelo conceitual também prevê uma redução gradual da porosidade e permeabilidade com aumento da profundidade, devido ao aumento da pressão litostática que ocorre junto com a variação de profundidade. Esse fator implica no efeito do sistema de armazenamento de CO₂, dos quais são: (A) aumento na eficiência dos selos (basalto maciço) conforme o aumento da profundidade, já que gradualmente há o fechamento de fraturas, reduzindo a permeabilidade e diminuindo a probabilidade de migração de CO₂ e escape para a superfície; (B) redução da porosidade efetiva nos reservatórios, diminuindo a capacidade de armazenar CO₂, gerada pelo fechamento de microfraturas nos horizontes de basalto vesicular, o que prejudica a conectividade entre as vesículas e/ou amígdalas (NAVARRO, 2021).

7. CONCLUSÃO

Com base na análise apresentada durante a 27ª Conferência das Partes (COP 27), ficou evidente que os níveis atuais de emissões de CO₂ representam uma ameaça significativa aos objetivos estabelecidos pelo Acordo de Paris. A projeção indica que o aquecimento global pode superar o limite de 1,5°C em apenas 9 anos e ultrapassar 2°C em 30 anos. Diante desse cenário preocupante, é crucial buscar soluções eficazes para reduzir as emissões de carbono.

Estudos mostram que a captura e o armazenamento de carbono (CCS) são tecnologias essenciais para reduzir as emissões de CO₂, atuando para a transição gradual entre a geração de energia por meio de combustível fóssil e geração de energias de baixo emissão de CO₂. Atualmente, existem projetos de CCS ativos ao redor do mundo, sendo indispensáveis a expansão da tecnologia para outros países para que as metas globais sejam atingidas. Nesse contexto, existem diversos tipos de reservatórios para a estocagem de CO₂, porém a mineralização de carbono in situ em rochas basálticas tem se mostrado uma opção promissora, com projetos (CarbFix e Wallula) relatando taxas significativas de mineralização do CO₂ injetado.

As rochas máficas são um grande alvo para armazenamento de CO₂ permanente porque: (i) tem ampla distribuição geográfica e ocorrem em grande quantidade ao redor do mundo; (ii) possuem alta concentração de silicatos ferromagnesianos, que ajudam nas reações, facilitando a mineralização de carbono; (iii) podem apresentar estruturas como vesículas e/ou amígdalas parcialmente preenchidas que aumentam a porosidade; (iv) apresentam composição mineralógica com boa reatividade com água, como o piroxênio e olivina (RAZA *et al.*, 2021). Além disso, os derrames basálticos podem atuar tanto como horizontes reservatórios quanto horizontes selantes, isso ocorre porque a maioria dos derrames basálticos possuem zonas vesiculares que podem funcionar como reservatórios e zonas maciças que podem ser selantes.

Levando em consideração as análises dos projetos de referência como CarbFix e Wallula, constata-se que a injeção de CO₂ dissolvido em água é melhor que a injeção de CO₂ supercrítico. Isso ocorre porque quando o CO₂ é dissolvido na água, promove diversas vantagens como: a diminuição do risco do vazamento, porque quando o CO₂ é dissolvido na água há a perda de fluatibilidade; aumento do trapeamento por solubilidade pelo fato da solução água+CO₂ ser mais densa que a água de formação; e aumento da dissolução com basalto e mineralização de CO₂.

No cenário nacional, a Província Paraná-Etendeka, inclui o Grupo Serra Geral no Brasil, apresentando um grande potencial teórico para o armazenamento de carbono. O entendimento

das diferentes unidades que compõe o Grupo Serra Geral apontou que as unidades básicas, de composição basálticas, são mais eficientes para estocagem de CO₂ que as unidades ácidas, por possuírem mais silicatos ferromagnesianos e menos porcentagem de sílica em sua composição. Logo, as unidades Urubici, Pitanga, Paranapanema, Ribeira, Esmeralda e Gramado são melhores alvos que as unidades Chapecó e Palmas.

Dentre as unidades básicas, a arquitetura de fácies das unidades como Pitanga, Paranapanema, Esmeralda e Gramado (Torres e Vale do Sol) possuem uma crosta superior rica em vesículas e/ou amígdalas e um núcleo maciço podendo ter estruturas colunares e de entablatura (NARDY *et al.*, 2008; FERNANDES *et al.*, 2010; COSTA, 2015; ROSSETTI *et al.*, 2018). A presença desses intervalos de basaltos vesiculares e basaltos maciços podem configurar modelo conceitual de reservatório e selo, respectivamente, explicado por Navarro (2021).

Segundo Navarro (2021), os basaltos vesiculares possuem textura afanítica e apresentam vesículas e amígdalas que estão parcialmente ou totalmente preenchidas por calcita, celadonita e minerais do grupo das zeólitas. Além disso, possuem mediana de 17,5% para porosidade, 43,6 mD para permeabilidade e $6,15 \times 10^{-07}$ m/s e $6,8 \times 10^{-07}$ m/s para condutividade hidráulica. Já os basaltos maciços são afaníticos a subfaneríticos, de coloração cinza escura a preta, com presença de fraturas, podendo estar relacionado a estruturas colunares ou entablatura. Possuem mediana de 3,76% para porosidade, 0,3mD para permeabilidade e $5,45 \times 10^{-09}$ m/s e $4,7 \times 10^{-09}$ m/s para condutividade hidráulica.

Considerando essas informações, este trabalho analisou a possibilidade de armazenamento de carbono na área do Grupo Serra Geral, na Bacia do Paraná. Segundo a revisão bibliográfica feita, os intervalos mais propícios para armazenamento visando a mineralização *in situ* de CO₂, são os topos vesiculares dos derrames basálticos devido a porosidade, permeabilidade, grau de cristalinidade, composição química e mineralógica.

Assim, espera-se que a revisão bibliográfica acerca do armazenamento de CO₂ em basaltos do Grupo Serra Geral seja usada para incentivar a pesquisa e desenvolvimento de projetos nessa área. Além de disseminar um assunto tão novo no Brasil, ressaltando a importância de encontrar soluções sustentáveis para enfrentar os desafios do aquecimento global.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJAYI, T; GOMES, J; BERA, A. A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. **Petroleum Science**, 16, 1028–1063. 2019.
- ALFREDSSON, H. A. et al. The geology and water chemistry of the Hellisheidi, SW-Iceland carbon storage site. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 399-418, 2013.
- AL HAMELI, F; BELHAJ, H; AL DHUHOORI, M. CO₂ Sequestration Overview in Geological Formations: Trapping Mechanisms Matrix Assessment. **Energies**, v. 15, n. 20, p. 7805, 2022.
- ANGUS, S. B; ARMSTRONG K.M. International Thermodynamic Tables of the Fluid State Volume 3. Carbon Dioxide. IUPAC Division of Physical Chemistry, Pergamon Press, London, pp. 266–359, 1973
- ARADÓTTIR, E. S. P. et al. CarbFix: a CCS pilot project imitating and accelerating natural CO₂ sequestration. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 1, n. 2, p. 105–118, 2011.
- ARADÓTTIR, E. S. P. et al. Multidimensional reactive transport modeling of CO₂ mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 24–40, 2012.
- ARIOLI, E.E.; LICHT, O.A.B. O Grupo Serra Geral no Estado do Paraná. Relatório Técnico. Curitiba: **Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR)**, v. 2, pp. 41, 2013.
- ATHAYDE, G. B.; ATHAYDE, C. V. M. Hidrogeologia do sistema aquífero serra geral no Estado do Paraná. **Águas Subterrâneas**, v. 29, n. 3, p. 315-333, 2015.
- BACHU, S.; DUSSEAULT, M. B. Underground injection of carbon dioxide in salt beds. **Developments in Water Science**, v. 52, p. 637-648, 2005.
- BACHU, S. et al. CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. **International journal of greenhouse gas control**, v. 1, n. 4, p. 430-443, 2007.
- BARRETO, C. J. S. et al. Primary vesicles, vesicle-rich segregation structures and recognition of primary and secondary porosities in lava flows from the Paraná igneous province, southern Brazil. **Bulletin of Volcanology**, v. 79, p. 1-17, 2017.
- BELLIENI, G. et al. High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen**, v. 150, n. 3, p. 273-306, 1984.
- BELLIENI, G. et al. Petrogenetic aspects of acid and basaltic lavas from the paraná plateau (Brazil): Geological, mineralogical and petrochemical relationships. **Journal of Petrology**, v. 27, n. 4, p. 915–944, 1986.
- BENSON, S. M.; COLE, D. R. CO₂ sequestration in deep sedimentary formations. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 325-331, 2008.

BOTELHO, F. V. C. **Análise numérica do comportamento mecânico do sal em poços de petróleo**. 2008. Tese de Doutorado. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, PUC-RJ.

BUCKLEY, D. K.; OLIVER, D. Geophysical logging of water exploration boreholes in the Deccan Traps, Central India. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 48, n. 1, p.153–161, 1990.

BURNSIDE, N. M.; NAYLOR, M. Review and implications of relative permeability of CO₂/brine systems and residual trapping of CO₂. **International Journal of greenhouse gas control**, v. 23, p. 1-11, 2014.

BUSCH, A. et al. On sorption and swelling of CO₂ in clays. **Geomechanics and Geophysics for Geo-energy and Geo-resources**, v. 2, p. 111-130, 2016.

BRYAN, S. E.; ERNST, R. E. Revised definition of large igneous provinces (LIPs). **Earth-Science Reviews**, v. 86, n. 1-4, p. 175-202, 2008.

CAPRARELLI, G.; REIDEL, S.P. Physical evolution of Grande Ronde Basalt magmas, Columbia River Basalt Group, north-western USA. **Mineralogy and Petrology**, v. 80, p. 1-25, 2004.

CARNEIRO, P. et al. Carbonatação do basalto e seu potencial uso no armazenamento de CO₂. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 10, n. 1, p. 43-49, 2013.

CIOCCARI, G. M.; MIZUSAKI, A. M. P. Sistemas petrolíferos atípicos nas bacias paleozoicas brasileiras—uma revisão. **Revista Geociências**, v. 38, n. 2, p. 367-390, 2019.

CLARK, D. E. et al. CarbFix2: CO₂ and H₂S mineralization during 3.5 years of continuous injection into basaltic rocks at more than 250°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2020.

COSTA, J. **Estratigrafia e geoquímica da sequência de lavas da Província Magmática do Paraná na região da Usina de Itaipu (PR)**. Tese de Doutorado. Curitiba: Setor de Ciências da Terra - UFPR, 2015.

DE MIN, A. et al. Insights into the petrogenesis of low-and high-Ti basalts: Stratigraphy and geochemistry of four lava sequences from the central Paraná basin. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 232-252, 2018.

DIAS, C. H. et al. Ocorrências de ametista em basaltos do Triângulo Mineiro (Minas Gerais): descrição e comparações com depósitos similares do Rio Grande do Sul. **Pesquisas em Geociências**, v. 46, n. 3, p. e0822-e0822, 2019.

FERNANDES, A. J. et al. Estratigrafia dos derrames de basaltos da Formação Serra Geral (Ribeirão Preto-SP) baseada na geologia física, petrografia e geoquímica. **Geologia USP. Série Científica**, v. 10, n. 2, p. 73-99, 2010.

FRANK, H. T; GOMES, M. E. B; FORMOSO, M. L. L. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. **Pesquisas em Geociências**, v. 36, n. 1, p. 49-57, 2009.

FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2022. **Earth System Science Data**, v. 14, n. 11, p. 4811–4900, 2022.

GADIKOTA, G. et al. Chemical and morphological changes during olivine carbonation for CO₂ storage in the presence of NaCl and NaHCO₃. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 10, p. 4679-4693, 2014.

GADIKOTA, G. et al. Carbonation of silicate minerals and industrial wastes and their potential use as sustainable construction materials. In: **Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion**. American Chemical Society, 2015. p. 295-322.

GAURINA-MEĐIMUREC, N.; MAVAR, K. Carbon capture and storage (CCS): geological sequestration of CO₂. **CO₂ Sequestration**, p. 1-21, 2019.

GILL, R.; FITTON, G. Igneous rocks and processes: a practical guide. **John Wiley & Sons**, 2011.

GISLASON, S. R. et al. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 3, p. 537-545, 2010.

GÍSLASON, S. R. et al. A brief history of CarbFix: Challenges and victories of the project's pilot phase. **Energy Procedia**, v. 146, p. 103-114, 2018.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **Global Status of CCS 2009**. Global CCS Institute, 2009.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **Global Status of CCS 2021**. Global CCS Institute, 2021.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **Global Status of CCS 2022**. Global CCS Institute, 2022.

GUDBRANDSSON, S. et al. An experimental study of crystalline basalt dissolution from 2pH11 and temperatures from 5 to 75°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, n. 19, p. 5496-5509, 2011

GUNNARSSON, I. et al. The rapid and cost-effective capture and subsurface mineral storage of carbon and sulfur at the CarbFix2 site. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 79, n. August, p. 117-126, 2018.

GYSI, A. P.; STEFÁNSSON, A. CO₂-water-basalt interaction. Low temperature experiments and implications for CO₂ sequestration into basalts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 81, p. 129-152, 2012.

HAN, W. S. **Evaluation of CO₂ trapping mechanisms at the SACROC northern platform: Site of 35 years of CO₂ injection**. Tese de Doutorado. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2008.

HEAP, M. J.; KENNEDY, B. M. Exploring the scale-dependent permeability of fractured andesite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 447, p. 139-150, 2016.

HOLZ, M. et al. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 29, n. 2, p. 381-399, 2010.

HUIJGEN, W. J. J. **Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: feasibility of enhanced natural weathering as a CO₂ emission reduction technology**. Wageningen University and Research, 2007.

IBGE, 2023. Disponível em: <https://atlascolar.ibge.gov.br/images/atlas/mapas_brasil/brasil_unidades_de_relevo.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2023. **Mapa: Unidades de Relevô**.

IGLAUER, S. **Dissolution trapping of carbon dioxide in reservoir formation brine-a carbon storage mechanism**. London, UK: INTECH Open Access Publisher, 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2011**, IEA, 2011.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World Energy Outlook 2021**, IEA, 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. The world has vast capacity to store CO₂: Net zero means we'll need it, IEA, Paris, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/commentaries/the-world-has-vast-capacity-to-store-co2-net-zero-means-we-ll-need-it>>. Acesso em: 09 jul. 2023.

IPCC. Climate Change 2001: The Scientific Basis. **Foreign Affairs**, v. 81, n. 1, p. 208, 2001.

IPCC. **IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage**. New York: Cambridge University Press, 2005

IPCC. **Global warming of 1.5 °C**. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2018

IPCC. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. *Interaction*, v.49, n. 4, p. 44-45, 2021.

JANASI, V. et al. The onset of flood basalt volcanism, Northern Paraná Basin, Brazil: A precise U–Pb baddeleyite/zircon age for a Chapecó-type dacite. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 302, n. 1-2, p. 147-153, 2011.

JERRAM, D. A.; STOLLHOFEN, H. Lava–sediment interaction in desert settings; are all peperite-like textures the result of magma–water interaction?. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 114, n. 1-2, p. 231-249, 2002.

JIANG, X. A review of physical modelling and numerical simulation of long-term geological storage of CO₂. **Applied energy**, v. 88, n. 11, p. 3557-3566, 2011.

JOHNSON, J. W.; NITAO, J. J.; KNAUSS, K. G. Reactive transport modelling of CO₂ storage in saline aquifers to elucidate fundamental processes, trapping mechanisms and sequestration partitioning. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 233, n. 1, p. 107-128, 2004.

KAYA, Y. et al. (Ed.). **Environment, energy, and economy: strategies for sustainability**. Tokyo: United Nations University Press, 1997.

KEIDEL, J. La geología de las sierras de la Provincia de Buenos Aires y sus relaciones con las montañas de Sud África y los Andes. Buenos Aires: **Anales del Ministério de Agricultura de la Nación**, Sección Geología, Mineralogía y Minería, IX, 3:1-78, 1926.

KELEKTSOGLU, K. Carbon Capture and Storage: A Review of Mineral Storage of CO₂ in Greece. **Sustainability**, v. 10, n. 12, p. 4400, dez. 2018.

KELEMEN, P. et al. An overview of the status and challenges of CO₂ storage in minerals and geological formations. **Frontiers in Climate**, v. 1, p. 9, 2019.

KETZER, J. M. M. et al. **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO₂**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2016.

KING, P. et al. Opportunities for underground geological storage of CO₂ in New Zealand-Report CCS-08/5-Onshore Taranaki Basin overview. **GNS Science Report**, v. 58, 2009.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. **Klimate der erde**. Gotha: verlag justus perthes. Wall-map 150cmx200cm, p. 91-102, 1928.

LAMBERT-LALITTE, S. **The road towards a sustainable energy for all**. MOOC Energy Transition, IFP School, p. 2-3, 2021.

MAAHS, R. et al. Sequence stratigraphy of fluvial to shallow-marine deposits: The case of the early Permian Rio Bonito Formation, Paraná Basin, southernmost Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 49, 2019.

MACHADO, F. B. **Geologia e aspectos petrológicos das rochas intrusivas e efusivas mesozóicas da borda leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2005.

MACHADO, F. B. et al. Geologia e litogeoquímica da Formação Serra Geral nos estados de Mato grosso e Mato Grosso do Sul. **Geociências**, p. 523-540, 2009.

MACHADO, B. et al. Supercritical fluid extraction using CO₂: main applications and future perspectives. **Separation Science and Technology**, v. 48, n. 18, p. 2741-2760, 2013.

MANTOVANI, M. S. M. et al. Trace element and strontium isotope constraints on the origin and evolution of Paraná continental flood basalts of Santa Catarina State (southern Brazil). **Journal of petrology**, v. 26, n. 1, p. 187-209, 1985.

MARIENI, C.; OELKERS, E. Carbon sequestration potential of altered mafic reservoirs. **Energy Procedia**, v. 146, p. 68-73, 2018.

MARQUES, L. S.; ERNESTO, M. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. **Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida**, p. 245-263, 2004.

MATTER, J. M. et al. Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3641-3646, 2009

MATTER, J. M.; KELEMEN, P. B. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 12, p. 837-841, 2009.

MATTER, J. M. et al. The CarbFix Pilot Project - Storing carbon dioxide in basalt. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5579-5585, 2011

MATTER, J. M. et al. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. **Science**, v. 352, n. 6291, p. 1312-1314, 2016.

MCGRAIL, B. et al. Use and Features of Basalt Formations for Geologic Sequestration. In: **Greenhouse Gas Control Technologies-6th International Conference**, p. 1637-1640, 2003.

MCGRAIL, B. P. et al. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. **Journal of Geophysical Research: Solid Earth**, v. 111, n. 12, p. 1–13, 2006.

MCGRAIL, B. P. et al. Preliminary Hydrogeologic Characterization Results from the Wallula Basalt Pilot Study. **PNWD-4129, Battell Pacific Northwest Division, Richland, Washington**, 2009.

MCGRAIL, B. P. et al. The Wallula basalt sequestration pilot project. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5653–5660, 2011.

MCGRAIL, B. P. et al. Injection and monitoring at the Wallula basalt pilot project. **Energy Procedia**, v. 63, p. 2939–2948, 2014.

MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da PETROBRAS**, v. 8, n.1, p. 69-82, 1994.

MILANI, E. J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 1 e 2, 1997. 235p. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1997.

MILANI, E. J. et al. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, n. 4, p. 473-484, 1998.

MILANI, E. J. et al. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências - Petrobrás**, v. 15, n. 2, p. 265–287, 2007.

MURADOV, N. Low-carbon production of hydrogen from fossil fuels. Em: **Compendium of Hydrogen Energy**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 489–522, 2015.

NALAWADE, S. P.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 1, p. 19-43, 2005.

NARDY, A. J. R. et al. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. **Geociências**, v. 21, n. 1, p. 15–32, 2002.

NARDY, A. J. R.; MACHADO, F. B.; DE OLIVEIRA, M. A. F. As rochas vulcânicas mesozóicas ácidas da Bacia do Paraná: litoestratigrafia e considerações geoquímico-estratigráficas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 38, n. 1, p. 178–195, 2008

NAVARRE-SITCHLER, A. et al. How porosity increases during incipient weathering of crystalline silicate rocks. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 80, n. 1, p. 331–354, 2015.

NAVARRO, J. Petrofísica e geoquímica de reservatório basáltico no município de Colômbia (SP): condicionantes para captura e armazenamento de CO₂ na Formação Serra Geral. Tese de Mestrado. UNESP2021.

OELKERS, E. H.; GISLASON, S. R.; MATTER, J. Mineral carbonation of CO₂. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 333–337, 2008.

ORITA, G. K. L. et al. Captura e Armazenamento de CO₂: Um revisão das tecnologias existentes, carbonatação in situ de basaltos e avaliação do potencial da formação Serra Geral como reservatório de CO₂. **Revista Geociências**, v. 41, n. 03, p. 779-795, 2022.

PACHECO, F. E. R. C. et al. Basaltic ring structures of the Serra Geral Formation at the southern Triângulo Mineiro, Água Vermelha region, Brazil. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 136-148, 2018.

PARK, A. A.; FAN, L. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22-23, p. 5241-5247, 2004.

PAUSTIAN, K. et al. CO₂ mitigation by agriculture: an overview. **Climatic change**, v. 40, p. 135-162, 1998.

PEATE, D. W. **Stratigraphy and petrogenesis of the Paraná continental flood basalts, southern Brazil**. Open University (United Kingdom), 1990.

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

PEATE, D. W. The Paraná-Etendeka Province. **Geophysical Monograph-American Geophysical Union**, v. 100, p. 217-246, 1997.

PEATE, D. W. et al. Petrogenesis and stratigraphy of the high-Ti/Y Urubici magma type in the Paraná flood basalt province and implications for the nature of ‘Dupal’-type mantle in the South Atlantic region. **Journal of Petrology**, v. 40, n. 3, p. 451-473, 1999

PICCIRILLO, E. M. et al. Continental Flood Volcanism from the Paraná Basin (Brazil). In: **Continental Flood Basalts.**, p. 195–238. Dordrecht: Springer-Science+Business Media B. V.,1988.

POGGE VON STRANDMANN, P. A. E. et al. Rapid CO₂ mineralisation into calcite at the CarbFix storage site quantified using calcium isotopes. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2019.

POLITES, E. et al. Exotic Carbonate Mineralization Recovered from a Deep Basalt Carbon Storage Demonstration. **Environmental Science & Technology**, v. 56, 27, 2022.

POLO, L. A. et al. Effusive silicic volcanism in the Paraná Magmatic Province, South Brazil: Evidence for locally-fed lava flows and domes from detailed field work. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 204-218, 2018.

POWELL, C. McA. Assembly of Gondwanaland-open fórum. In: **Gondwana 8: assembly, evolution and dispersal**. CRC Press/Balkema, 1993. p. 219-237.

PRADO, J. C. **Estratigrafia do vulcanismo mesozóico ácido da província magmática do Paraná**. Trabalho de Conclusão de Curso. São Paulo, 2015.

RAZA, A. et al. A screening criterion for selection of suitable CO₂ storage sites. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 28, p. 317-327, 2016.

RAZA, A. et al. Carbon mineralization and geological storage of CO₂ in basalt: Mechanisms and technical challenges. **Earth-Science Reviews**, v. 229, p. 104036, 2022.

REGINATO, P. A. R. Caracterização hidroquímica do sistema aquífero Serra Geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. **Águas Subterrâneas**, v. 27, n. 1, 2013.

REIDEL, S. P. Stratigraphy and petrogenesis of the Grande Ronde Basalt from the deep canyon country of Washington, Oregon, and Idaho. **Bulletin of the Geological Society of America**, v. 94, n. 4, p. 519–542, 1983.

REIDEL, S. P. et al. The Columbia River Basalt Group of western Idaho and eastern Washington—Dikes, vents, flows, and tectonics along the eastern margin of the flood basalt province, 2016.

RINGROSE, P. How to store CO₂ underground: Insights from early-mover CCS projects. Berlin/Heidelberg, Germany: **Springer International Publishing**, 2020.

ROSS, D. J; BUSTIN, R. M. The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. **Marine and petroleum Geology**, v. 26, n. 6, p. 916-927, 2009.

ROSSETTI, L. et al. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 355, p. 98-114, 2018.

ROSSETTI, L. et al. Evaluating petrophysical properties of volcano-sedimentary sequences: A case study in the Paraná-Etendeka Large Igneous Province. **Marine and Petroleum Geology**, v. 102, p. 638–656, 2019.

ROSSETTI, L. et al. Magmatic evolution of Low-Ti lavas in the southern Paraná-Etendeka Large Igneous Province. **Lithos**, v. 400, p. 106359, 2021.

SAADATPOOR, E; BRYANT, S.; SEPEHRNOORI, K. New trapping mechanism in carbon sequestration. **Transport in porous media**, v. 82, p. 3-17, 2010.

SANNA, A. et al. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 23, p. 8049-8080, 2014.

SANDALOW, D. et al. **Carbon Mineralization Roadmap Draft October 2021**. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (United States), 2021.

SCHAEF, H. T.; MCGRAIL, B. P. Dissolution of Columbia River Basalt under mildly acidic conditions as a function of temperature: Experimental results relevant to the geological sequestration of carbon dioxide. **Applied Geochemistry**, v. 24, n. 5, p. 980–987, 2009.

SCHAEF, H. T.; MCGRAIL, B. P.; OWEN, A. T. Carbonate mineralization of volcanic province basalts. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, n. 2, p. 249–261, 2010.

SCHAEF, H. T.; MCGRAIL, B. P.; OWEN, A. T. Basalt reactivity variability with reservoir depth in supercritical CO₂ and aqueous phases. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4977–4984, 2011.

SCHAEF, H. T.; MCGRAIL, B. P. CO₂ Utilization in Unconventional Reservoirs. In: **Proceedings of the 2016 Mastering the Subsurface through technology innovation and collaboration: Carbon storage and oil and natural gas technologies review meeting**, 2016.

SHUKLA, R. et al. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. **Fuel**, v. 89, n. 10, p. 2651–2664, 2010.

SIGFUSSON, B. et al. Solving the carbon-dioxide buoyancy challenge: The design and field testing of a dissolved CO₂ injection system. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 213–219, 2015.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. Ó. et al. CO₂ storage potential of basaltic rocks in Iceland and the oceanic ridges. **Energy Procedia**, v. 63, p. 4585–4600, 2014.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. et al. The chemistry and saturation states of subsurface fluids during the in situ mineralisation of CO₂ and H₂S at the CarbFix site in SW-Iceland. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 58, p. 87–102, 2017

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. et al. Reaction path modelling of in-situ mineralisation of CO₂ at the CarbFix site at Hellisheidi, SW-Iceland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 220, p. 348–366, 2018.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S. Ó. et al. Carbon dioxide storage through mineral carbonation. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 1, n. 2, p. 90–102, 2020.

SQUISATO, E. et al. Litogeoquímica e aspectos petrogenéticos dos basaltos da Província Magmática do Paraná na porção centro-norte do Estado de São Paulo. **Geociências**, v. 28, n. 1, p. 27–41, 2009.

SZABÓ, G.A. J.; BABINSKI, M.; TEIXEIRA, W. Rochas Ígneas. In: *Decifrando a terra*, p. 327–346, 2000.

TAKAYA, Y.; NAKAMURA, K.; KATO, Y. Geological, geochemical and social-scientific assessment of basaltic aquifers as potential storage sites for CO₂. **GEOCHEMICAL JOURNAL**, v. 47, n. 4, p. 385–396, 2013.

TEIR, S. **Fixation of carbon dioxide by producing carbonates from minerals and steelmaking slags**. [s.l.] Teknillinen korkeakoulu, 2008.

TEIXEIRA, A. Sales. **Geologia, petrologia e geocronologia do complexo acamadado lago grande: evidência para uma suíte magmática mineralizada a egp na província mineral de Carajás, Brasil.** 2013.

THE STAR. In Iceland, CO₂ sucked from the air is turned to rock. 2021. Disponível em: <<https://www.thestar.com.my/lifestyle/living/2021/11/09/in-iceland-co2-sucked-from-the-air-is-turned-to-rock>>. Acesso em: 15 de jul. 2023.

USGS, 2019. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/news/featured-story/making-minerals-how-growing-rocks-can-help-reduce-carbon-emissions>>. Acesso em: 22 nov. 2022. **Making Minerals-How Growing Rocks Can Help Reduce Carbon Emissions | U.S. Geological Survey.**

VIEIRA, N. M. M. **Petrologia e aspetos geoquímicos das rochas ácidas do tipo Palmas e Chapecó da Província Magmática do Paraná.** Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2017.

WHITE, Signe K. et al. Quantification of CO₂ mineralization at the Wallula Basalt Pilot project. **Environmental Science & Technology**, v. 54, n. 22, p. 14609-14616, 2020.

WIGAND, M. et al. Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. **Applied Geochemistry**, v. 23, n. 9, p. 2735–2745, 2008.

YADAV, S.; MEHRA, A. A review on ex situ mineral carbonation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 12202-12231, 2021.

ZAKHAROVA, N. V. et al. Petrophysical and geochemical properties of Columbia River flood basalt: Implications for carbon sequestration. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 13, n. 11, p. 1–22, 2012.

ZALÁN, P. V. et al. The Paraná Basin, Brazil. In: **AAPG Memoir 51: Interior Cratonic Basins.** Tulsa: AAPG, 1990. p. 681–708

ZHANG, Dongxiao; SONG, Juan. Mechanisms for geological carbon sequestration. **Procedia IUTAm**, v. 10, p. 319-327, 2014.