

Estudo do comportamento físico-químico de rochas carbonáticas sob injeção de CO₂ super-crítico

Deodório Barbosa de Souza
UFPE, Recife, Brasil, deodoriobs@gmail.com

Analice Lima Amorim
UFPE, Recife, Brasil, analicelima@hotmail.com

Leonardo José do Nascimento Guimarães
UFPE, Recife, Brasil, leonardo@lmcg.ufpe.br

RESUMO: Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas para reduzir as emissões de dióxido de carbono, um dos gases apontados como causadores do aquecimento global. Dentre elas, o armazenamento geológico de CO₂ é uma promissora tecnologia para o sequestro desse gás e esta vem sendo utilizada em campo com cautela devido à necessidade de avaliar a integridades das rochas envolvidas e as condições de temperatura e pressão às quais estão submetidas. Esta pesquisa consistiu em avaliar, através de experimentos de laboratório, as modificações físicas e químicas ocorridas em rochas carbonáticas quando submetidas à injeção de CO₂, sob condições supercríticas de pressão e temperatura do CO₂. Os experimentos foram realizados em um reator de alta pressão, avaliando as alterações post-mortem ocorridas na rocha. A partir dos experimentos foi possível identificar que, houve um aumento na porosidade da amostra em cerca de 10 %, bem como a dissolução parcial e precipitação dos minerais, identificados pela acidificação do pH da água e análise mineralógica, respectivamente. Os resultados obtidos nestes experimentos podem servir como auxílio na análise de viabilidade ambiental do armazenamento geológico do CO₂ em reservatórios, visto que as reações geoquímicas entre o CO₂ e as rochas carbonáticas podem alterar diversas propriedades da rocha, como a permeabilidade e a porosidade, que por sua vez, devem influenciar na capacidade efetiva de armazenamento de CO₂ nas formações geológicas.

PALAVRAS-CHAVE: Injeção de CO₂, Interação rocha-fluido, Rocha Carbonática.

1 INTRODUÇÃO

O cenário mundial de produção de energia tem sofrido transformações devido às pressões exercidas pela necessidade de preservação das condições ambientais, uma vez que, as principais tecnologias utilizadas atualmente para a produção de energia tem como consequência a emissão de gases de efeito estufa (GEE). Adicionalmente, com a instituição da Política Nacional sobre Mudanças do Clima (Lei Nº 12.817 / 2009), que consiste na redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa em relação as suas diferentes

fontes, as empresas precisaram estabelecer objetivos e metas para a redução de emissões de GEE, sem restringir a expansão produtiva. Como um exemplo nacional tem-se a PETROBRAS, que inicialmente em 2008 evitou a emissão de 680 mil toneladas de CO₂ e através da utilização de tecnologias limpas e estratégias de armazenamento geológico de CO₂, busca continuar reduzindo gradativamente a emissão de CO₂ para a atmosfera. Com a descoberta das camadas do pré-sal, novas técnicas para a redução das emissões de CO₂ estão sendo desenvolvidas, visto que a exploração e produção de petróleo nestes

reservatórios proporcionará a emissão anual de milhões de toneladas de CO₂, devido a ocorrência de concentração de 3 a 4 vezes a mais de CO₂ nos campos do pós-sal, em relação aos reservatórios explorados atualmente (PETROBRÁS, 2008).

A extração de petróleo em reservatórios profundos tem a previsão de grande produção (direta ou indireta) de CO₂, que não deveria ser emitido para a atmosfera por força da política e normas ambientais aplicadas nas empresas de gerenciamento de reservatório. Assim, existe a necessidade de estudar e desenvolver novas tecnologias e atividades para a redução de emissões desse gás, tais como o uso mais eficiente da energia, substituição dos combustíveis fósseis por outros com menor conteúdo de carbono, utilização de soluções energéticas que façam o emprego de fontes de energia renováveis e até o armazenamento do CO₂ em formações geológicas (IPCC, 2005).

Diferentemente de alguns reservatórios, o do pré-sal, por ser uma camada mais profunda e antiga, apresenta uma mistura de hidrocarbonetos com elevado teor desse gás, podendo ter uma concentração entre 3 e 4 vezes superior a dos campos do pós-sal. A sua exploração e produção em tempos de aquecimento global e redução de emissão de gases de efeito estufa deve ser advinda do desenvolvimento de novas técnicas para a redução das emissões de CO₂, evitando assim uma liberação anual de milhões de toneladas equivalentes de carbono (LINS., et al, 2012).

O armazenamento geológico de CO₂ em um reservatório pode causar reações geoquímicas, tais como: precipitação, dissolução, cimentação entre outros fenômenos capazes de influenciar a permeabilidade e porosidade da rocha, aumentando ou diminuindo sua capacidade de reter CO₂.

Para que o armazenamento de CO₂ seja considerado uma tecnologia eficaz, o mesmo deve ser estocado por centenas ou milhares de anos. Formações geológicas profundas de rochas sedimentares, tais como campos de petróleos maduros ou depletados e aquíferos com alta salinidade são os alvos preferenciais para o armazenamento de carbono em larga escala, por apresentarem grande capacidade de

estocagem e pela ampla ocorrência em escala global (SBRISSA e KETZER, 2009; KETZER *et al.*, 2010).

A injeção em larga escala do CO₂ e outros gases em reservatórios geológicos pode induzir a uma complexa interação de fluxo multifásico, difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas. Quando o CO₂ é injetado em formações geológicas, tem-se ao menos o deslocamento dos fluidos contidos nos poros dessa formação, podendo ser miscível ou imiscível no fluido originalmente existente. Todos os processos envolvidos dependem principalmente da reatividade do CO₂ nas condições de temperatura e pressão às quais está submetido. Em condições normais de temperatura e pressão, o CO₂ apresenta densidade de 1.872kg/m³, sendo seu ponto crítico na temperatura de 31,1°C e pressão de 72,83 atm. Nas condições acima do ponto crítico, o CO₂ é considerado um fluido supercrítico, ou seja, apresenta densidade de um líquido e volume de um gás, porém, é bem mais reativo que nas condições normais (LINS., et al, 2012).

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar as modificações físicas e químicas ocorridas no meio poroso das rochas carbonáticas, verificando as mudanças na porosidade e consequentemente na permeabilidade. Para isso, foram realizados ensaios de laboratório utilizando reatores de alta pressão, onde a rocha foi colocada em contato com o CO₂ em estado supercrítico. Os reatores utilizados neste trabalho foram desenhados e construídos na Universidade Federal de Pernambuco.

2 METODOLOGIA

Os experimentos de laboratório que visa avaliar através de, as modificações físicas e químicas ocorridas em rochas carbonáticas quando submetidas à injeção de CO₂, sob condições supercríticas de pressão e temperatura do CO₂, foram executados em (1) Coleta, caracterização e preparação das amostras e (2) Ensaio de injeção de CO₂ com reator de alta pressão.

2.1 Coleta, caracterização e preparação das amostras

As amostras de rochas carbonáticas utilizadas nos ensaios de injeção de CO₂ foram coletadas a partir de afloramentos geológicos na região de Tambaba, PB (Formação Tambaba) e testemunhos de poços rasos perfurados e executados com sondagem rorativa e testemunhagem contínua para análises geotécnicas na região de Suape, PE.

A seleção e análise das amostras de rocha foram realizadas nos laboratórios de laminação de rochas e de Catodoluminescência do DGEO-UFPE. Primeiramente foram retirados corpos de prova das rochas coletadas (Figura 1), seguido do corte em pedaços formando cilindros de 4 cm de largura por 5 cm de altura visando a padronização das amostras a serem ensaiadas.

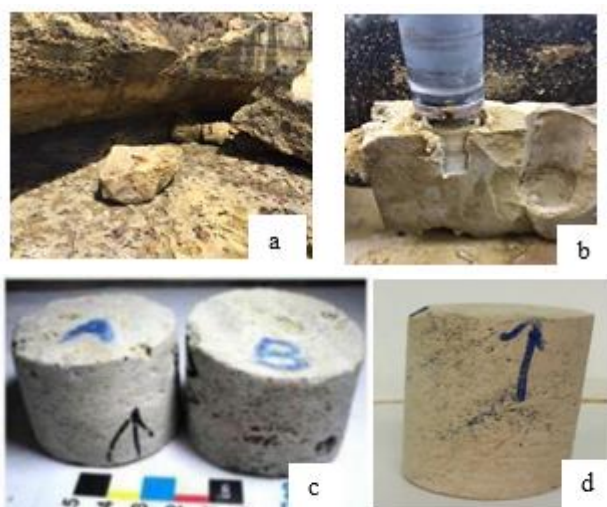


Figura 1. (a) Parte da formação Gramame onde a amostra foi coletada; (b) Extração do corpo de prova a ser ensaiado; (c) aspecto dos corpos de teste, com aproximadamente 4 cm de diâmetro e 5 cm de altura, do testemunho coletado em Suape e (d) aspecto dos corpos de teste, com aproximadamente 4 cm de diâmetro e 5 cm de altura, do testemunho coletado em Tambaba.

Cada corpo de teste foi cortado formando meias-canais, para as quais se deu encaminhamentos diferentes: (1) execução de lâminas delgadas para análises petrográficas, (2) análises mineralógicas e (3) execução do ensaio de injeção de CO₂. Após o ensaio de CO₂, também foram realizadas a preparação de lâminas delgadas no corpo de teste e análises

mineralógicas, com o intuito de comparar com a rocha original.

2.2 Ensaio de injeção de CO₂ com reator de alta pressão

Os experimentos de injeção de CO₂ permitiram estudar o comportamento do sistema de interação rocha-fluido sob condições supercríticas de temperatura e pressão, avaliando as alterações ocorridas em rochas carbonáticas naturais devido ao fenômeno difusivo de transporte reativo. Para realização dos ensaios de injeção de CO₂ foi necessário instrumentar, adaptar e montar uma célula de inox para suportar altas pressões e temperaturas (Figura 2). Desta forma, foi construído um reator de aço inoxidável AISI 304 com volume de 250 ml que permite o contato direto da rocha com fluidos gasosos como o CO₂ em altas pressões. Sendo também instalado um manômetro e sistema de controle automático de temperatura, permitindo assim o fluido estar no estado gasoso ou supercrítico (gás com densidade de um líquido), dependendo das condições pré-determinadas para o ensaio.

Amostras de rochas naturais carbonáticas coletadas em campo, com peso de aproximadamente 80g, foram utilizadas para realização destes ensaios. Essa amostra foi cortada e colocada na célula juntamente com 100 mL de água destilada, pressurizados com CO₂ (99,9% de pureza) até a pressão de 8,5 MPa e 75°C. O tempo de duração dos experimentos foi de 10, 20 e 30 dias, objetivando acompanhar a frente de dissolução e/ou precipitação no meio poroso ao longo do tempo. As amostras antes e após os ensaios foram submetidas a ensaios de umidade e analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para observar possíveis modificações nas estruturas originais.

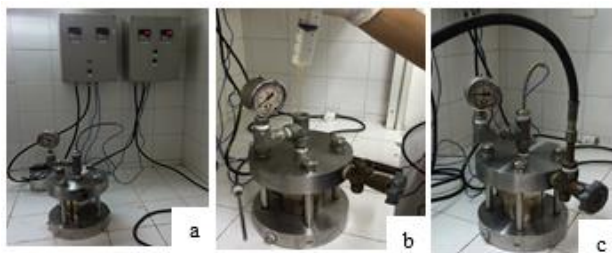


Figura 2. (a) Célula de aço inoxidável para altas pressões com sistema de controle de temperatura e medição de pressão; (b) Injeção de 100 ml de água destilada na célula para realização do ensaio; (c) Pressurização de CO₂ para realização do ensaio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise petrográfica da rocha original antes do ensaio de injeção de CO₂

Os resultados a seguir correspondem a rocha original coletada na região de Suape-PE que corresponde a um dolomito com um relativo conteúdo de minerais siliciclásticos, alguns cristais de quartzo e feldspatos potássicos (figura 3a). Também foi possível avaliar na análise petrográfica das lâminas delgadas uma distribuição variável da porosidade entre 8 a 20%. Essa porosidade do tipo vugular também foi observada a olho nu nos testemunhos, assim como os cristais de minerais siliciclásticos que compunham a estrutura da rocha (Figuras 3b). Apesar das análises de micrografias indicarem que a matriz da rocha foi composta por cristais de dolomita, a observação sob a CL mostra que os cristais de dolomita foram alterados, tendo sido em boa parte substituídos por cimento calcítico, o que é conhecido como de dolomitização, ou calcitização tardia da dolomita (Figura 3c e 3d). Considerando ainda uma avaliação sob a CL verifica-se que os cristais de quartzo se mostram marrons e os cristais de feldspato potássico mostram a coloração azul claro (Figura 3d).

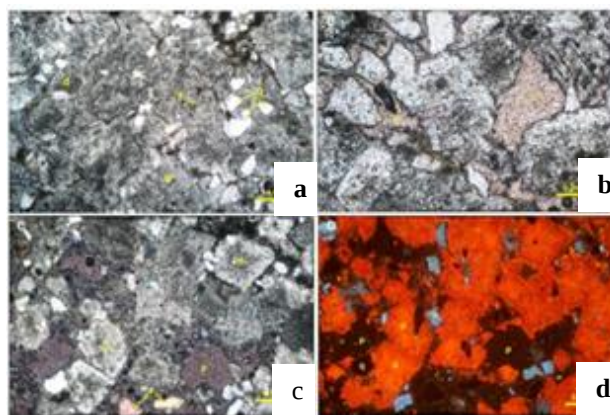


Figura 3. Micrografias obtidas com luz transmitida (LT) e com catodoluminescência (CL). a) composição da matriz da rocha; b) distribuição da porosidade; c) e d) mesma região observada com LT e com CL, mostrando a existência de porosidade intergranular e a calcitização dos cristais de dolomita (d = dolomita, q = quartzo, p = poros, f = feldspatos potássios).

Ja na formação Tambaba, as amostras são compostas por calcita e dolomita como minerais essenciais, e quartzo e feldspatos como minerais acessórios, enquanto que grãos de aragonita ocorrem raramente.

Os cristais de calcita são cristais romboédricos com dimensões que chegam a atingir 20µm. Tratando-se de cimento esparítico. Os cristais exibem cores cinza e cores brancas a nicóis paralelos, sendo os cristais brancos característicos de recristalização mineral (figura 4).

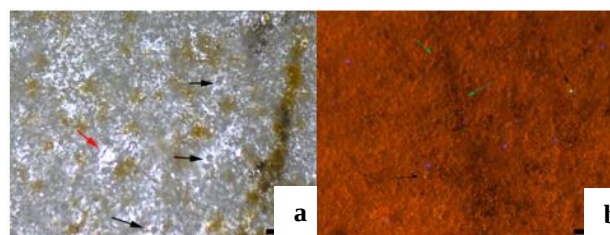


Figura 4: a) fotomicrografia a nicóis paralelos. A seta vermelha aponta um cristal de calcita recristalizada e as setas escuras indicam cristais de dolomita rodeados por cristais de calcita esparítica. A imagem também mostra porções oxidadas da rocha; b) Imagem CL com luminescência de maior intensidade do lado esquerdo, indicando um menor grau de recristalização, quando comparado ao lado direito, que mostra um menor intensidade de luminescência, e assim, um maior grau de recristalização. As setas verdes indicam pequenos cristais de dolomita enquanto que as setas escuras indicam grãos de aragonita. Os cristais que apresentam cores azuis são cristais de quartzo e feldspato.

3.2 Análise petrográfica da rocha após o ensaio de injeção de CO₂

Para a amostra ensaiada após 10 dias da injeção de CO₂, não foram observadas modificações significativas na estrutura da rocha, assim como não foram observadas variações na porosidade em relação à rocha original, conforme apresentado na Figura 5. Além disso, também foi possível observar cristais de tamanho similar na matriz sólida do meio poroso, indicando algum grau de substituição da dolomita.

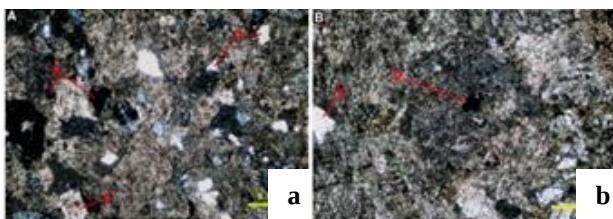


Figura 5. Diferentes cenários de micrografias obtidas com LT após de 10 dias de contato rocha-CO₂, onde A e B mostram a presença de cristais de dolomita e quartzo, além de pequenos poros. (d = dolomita, q = quartzo, p = poros).

Nos ensaios com o tempo de contato rocha-CO₂ de 20 dias foi possível visualizar através das lâminas um aumento estimado da porosidade em mais de 10% em relação à rocha original (Figura 6a). Ressalta-se que as análises visuais utilizadas para a determinação da porosidade e de alguns minerais podem variar localmente na amostra, sendo esses dados utilizados com maior cautela e não pode ser considerado de forma absoluta. Também foi observado, através da análise de CL, a formação de cimento de calcita (de cor amarela) preenchendo alguns poros da rocha (Figura 6b), podendo ser devido ao processo de dissolução seguido de uma reprecipitação provocado pela injeção de CO₂.

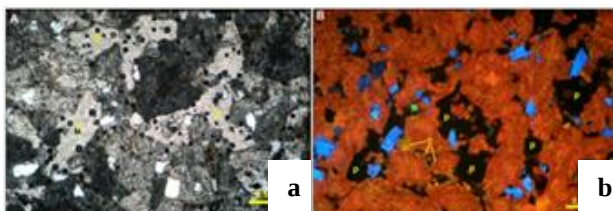


Figura 5. Micrografias obtidas com LT e CL após 20 dias de contato rocha-CO₂. a) e b) aumento da porosidade intergranular entre os cristais de dolomita; b) crescimento

de um cimento calcítico, pouco ferroso, em alguns espaços deixados pela dissolução ao redor de cristais de dolomita (p= poros, c= cimento calcítico).

O ensaio através da injeção CO₂ reagiu com água formando ácido carbônico. O ácido carbônico dissolve as rochas carbonáticas. Os fluidos dissolvidos geraram novos precipitados de calcita. Esses novos minerais formaram-se ao redor de cristais já existentes gerando um crescimento secundário ou um cimento esparítico. Os novos cristais começaram a nuclear-se na forma de pequenas projeções romboédricas com diferentes orientações ópticas. Desta forma, nas amostras de 30 dias, se observa que os cristais de dolomita são cristais euédricos com hábito romboédricos (figura 6a) facilmente identificados pela cor diferenciada do seu núcleo em relação às bordas esbranquiçadas. Os grãos siliciclásticos de quartzo e feldspato ocorrem dispersos no cimento esparítico, como pode ser visto na imagem de catodoluminescência (figura 6b).

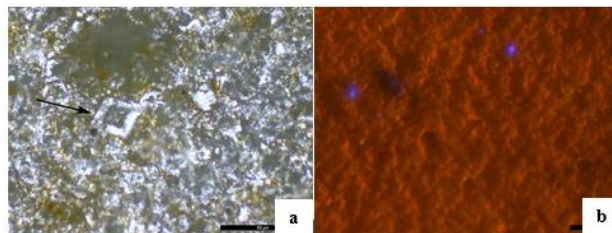


Figura 6: a) Cristal euédrico de dolomita, indicado por seta preta, com dimensões de aproximadamente 25µm. Cimento esparítico se destaca com cores esbranquiçadas; b) O cimento esparítico encontra-se bem caracterizado nas imagens de catodoluminescência (CL) exibindo luminescência alta e média refletindo o grau de recristalização diferenciado. Pontos azuis representam os grãos siliciclásticos de quartzo e feldspato.

Foram avaliados difratogramas obtidos com as análises mineralógicas das rochas antes e após os ensaios de injeção de CO₂, e foi possível identificar um pico dominante referente a um provável composto de minerais de carbonato formado por dolomita e ankerita. Outros picos importantes correspondendo aos minerais de quartzo e minerais dos grupos dos filossilicatos, como por exemplo plagioclásios e feldspatos, também foram observados. Alguns dos minerais identificados nas análises mineralógicas também foram constatados na visualização das

lâminas, como a dolomita e feldspatos potássios, possivelmente por apresentar uma maior predominância. No entanto, a presença da ankerita só foi verificada na avaliação mineralógica. Na avaliação dos difratogramas referentes às duas amostras que sofreram a injeção do CO₂, verificou-se uma diminuição do pico correspondente ao composto dolomita e ankerita, possivelmente devido à dissolução dos minerais carbonáticos ser afetada preferencialmente pelo processo da injeção de CO₂. Como refletido nos difratogramas, a Figura 7 mostra uma diminuição na porcentagem em peso relativo de minerais carbonáticos (dolomita/ankerita) em ambos os intervalos de tempo analisados e um correspondente aumento na proporção de minerais incluídos no grupo ‘não identificados’, referente aos feldspatos e plagioclásio, além de minerais traço. Também foi verificado um aumento na quantidade de oxihidróxidos após a injeção do CO₂, podendo ser devido à presença da ankerita, cuja composição química é CaO (28,01%), MgO (10,07%), FeO (17,95%) e CO₂ (43,97%) ou Ca(Fe, Mg, Mn)(CO₃)₂ (ROBERTS et al., 1990).

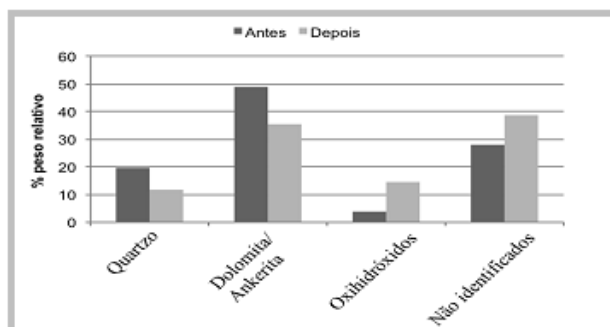


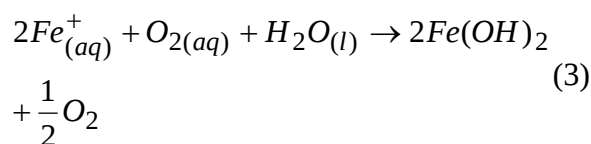
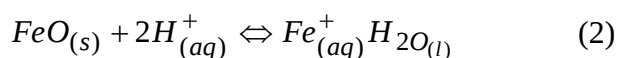
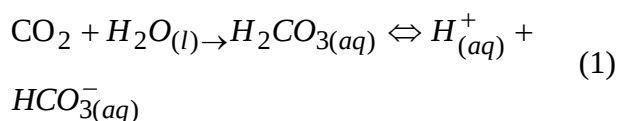
Figura 7: Gráfico com a distribuição comparativa em peso relativo dos principais minerais presentes nas duas amostras analisadas. Com base nos picos dos difratogramas analisados foi possível observar a redução do composto dolomita/ankerita e o aumento dos oxihidróxidos.

Assim, a injeção de CO₂ em água sob pressão alterou o equilíbrio dos íons de carbonato da solução, tornando-a levemente ácida. Da forma como o experimento foi executado, concentrações e tempo de reação, não foi possível alterar o conteúdo de minerais silicáticos, o que exigiria uma redução muito

maior no pH, e um tempo de reação também mais longo.

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

A equação 1 descreve a acidificação da água através da injeção de CO₂. Esta acidificação pode ter sido reforçada devido às altas pressões utilizadas. A equação 2 descreve a dissolução do óxido de Fe (FeO) associado ao conteúdo de ankerita, que produz íons dissolvidos de Fe²⁺. A equação 3 ilustra o retorno para um pH mais neutro (básico) e a reoxidação do Fe²⁺ para formar oxihidróxido de ferro Fe(OH)₂.



4 CONCLUSÕES

Foram realizados ensaios de injeção de CO₂ em rochas carbonáticas utilizando reatores de alta pressão, onde o CO₂ foi pressurizado até a pressão de 8,5 MPa a uma temperatura constante de 75°C. O tempo de duração dos ensaios foi de 10, 20 e 30 dias, objetivando acompanhar a frente de dissolução e/ou precipitação no meio poroso ao longo do tempo. As amostras antes e após os ensaios foram submetidas a ensaios de umidade e analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para observar possíveis modificações nas estruturas originais.

A amostra ensaiada após 10 dias da injeção de CO₂, não se observou modificações significativas na estrutura da rocha, assim como não foram observadas variações na porosidade em relação à rocha original. Além disso, também foi possível observar cristais de

tamanho similar na matriz sólida do meio poroso, indicando algum grau de substituição da dolomita.

Já a amostra com o tempo de contato rocha-CO₂ de 20 dias foi possível visualizar através das lâminas um aumento estimado da porosidade em mais de 10% em relação à rocha original. Também se observou, através da análise de CL, a formação de cimento de calcita preenchendo alguns poros da rocha, podendo ser devido ao processo de dissolução seguido de uma reprecipitação provocado pela injeção de CO₂.

Nas análises mineralógicas das rochas antes e após os ensaios de injeção de CO₂ foi possível identificar um pico dominante referente a um provável composto de minerais de carbonato formado por dolomita e ankerita. Outros picos importantes correspondendo aos minerais de quartzo e minerais dos grupos dos filossilicatos, como por exemplo plagioclásios e feldspatos, também foram observados. Na avaliação dos difratogramas referentes às duas amostras que sofreram a injeção do CO₂, verificou-se uma diminuição do pico correspondente ao composto dolomita e ankerita, possivelmente devido à dissolução dos minerais carbonáticos ser afetada preferencialmente pelo processo da injeção de CO₂. Também foi verificado um aumento na quantidade de oxihidróxidos após a injeção do CO₂.

Portanto, verificou-se que a injeção de CO₂ causou a dissolução parcial de minerais de carbonato através da acidificação da água contida nos poros em ambos os intervalos de tempo analisados.

Para verificar maiores alterações físicas e mineralógicas na estrutura da rocha submetida à injeção de CO₂, são necessários ensaios com um tempo maior de contato rocha-fluido, preferencialmente acima de 30 dias. Ensaios com uma duração prolongada são importantes para constatar a deteriorização da rocha devido à injeção de CO₂. Além disto, a partir dos resultados de ensaios com diferentes tempos de contato é possível avaliar as modificações no meio poroso e constatar a viabilidade do armazenamento de CO₂ neste tipo de rocha.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Lei nº 12.187. *Institui a Política Nacional de Mudanças Climáticas*. Diário Oficial da União, Brasília, p. 109, 29/12/2009.
- PETROBRÁS (2008). *Balanco Social e Ambiental 2008*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/minisite/ambiental/linkdownloads/downloads/pdf/BSA2008.pdf>> Acessado em 26/01/2012.
- ROBERTS, W.L., T.J. CAMPBELL, G.E. RAPP. *Encyclopedia of Minerals. 2nd Edition*. Van Nostrand Reinhold, New York. p. 979. 1990.
- IPCC. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 442. 2005.
- LINS, C.M.M.S., MELO, L.M.P., OLIVEIRA, A.D., FIRMO, A.L.B., GALINDO, K.B.T. (2012). *Analysis of the carbon dioxide (CO₂) injection on carbonate rocks*. Cientec. V4 (2): 84-91.
- SBRISSA, G. F. ; KETZER, J. M. M. Geoquímica e Integridade Mineralógica do Sistema CO₂-rocha-fluido em Reservatórios da Formação Rio Bonito Bacia do Paraná. In: *IV Mostra de pesquisa da pós-graduação*. Porto Alegre. Anais da IV Mostra de pesquisa da pós graduação, p.750-752. 2009.