

Trabalho de Conclusão de Curso  
Curso de Graduação em Geologia

POTENCIAL DE SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub> NAS ROCHAS  
BASÁLTICAS DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA GERAL NO ESTADO DE SÃO  
PAULO

Thaís Naomi Matsui

Prof. Dr. Didier Gastmans (orientador)

MSc. Carolina Stager Quaggio (co-orientadora)

Rio Claro – SP  
2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Campus de Rio Claro

THAÍS NAOMI MATSUI

POTENCIAL DE SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub> NAS  
ROCHAS BASÁLTICAS DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA  
GERAL NO ESTADO DE SÃO PAULO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual  
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção  
do grau de Geólogo.

Rio Claro - SP

2022

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| M434p | <p>Matsui, Thaís Naomi</p> <p>Potencial de sequestro geológico de CO<sub>2</sub> nas rochas basálticas do Sistema Aquífero Serra Geral no Estado de São Paulo / Thaís Naomi Matsui. -- Rio Claro, 2022</p> <p>68 p. : il., tabs., fotos, mapas</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Geologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro</p> <p>Orientador: Didier Gastmans</p> <p>Coorientadora: Carolina Stager Quaggio</p> <p>1. Basalto. 2. Injeção de CO<sub>2</sub>. 3. Modelagem geoquímica. 4. Pressão de CO<sub>2</sub>. I. Título.</p> |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

THAÍS NAOMI MATSUI

POTENCIAL DE SEQUESTRO GEOLÓGICO DE CO<sub>2</sub> NAS  
ROCHAS BASÁLTICAS DO SISTEMA AQUÍFERO SERRA  
GERAL NO ESTADO DE SÃO PAULO

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas - Campus de Rio Claro,  
da Universidade Estadual Paulista Júlio  
de Mesquita Filho, para obtenção do grau  
de Geólogo.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Didier Gastmans (orientador)

MSc. Carolina Stager Quaggio (co-orientadora)

Roberto Eduardo Kirchheim

Marina Lunardi

Rio Claro, 17 de março de 2022.



Assinatura do(a) aluno(a)



assinatura do(a) orientador(a)



assinatura do(a) coorientador(a)

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Nair Arai Matsui e Carlos Shun Matsui por sempre me apoiarem nas minhas escolhas e desafios. Agradeço por terem me ajudado a chegar até aqui e acreditado em mim ao ter escolhido este curso. Aos meus tios, Eirson Sussumu Takuno e Tsuneko Matsui, que me deram muito suporte desde o meu ingresso na universidade até agora. Ao meu primo, Leonardo Shin Matsui, pelas conversas e discussões nos encontros de família, que sempre foram muito divertidas.

Ao Professor Dr. Didier Gastmans, pelo apoio e pelas orientações dadas durante o desenvolvimento deste trabalho e pela sua paciência nestes quase três anos de orientação.

Ao PRH-ANP, pelo financiamento à esta pesquisa dentro do setor de óleo e gás e ao curso oferecido pelo mesmo.

À MSc. Carolina Stager Quaggio, pelas sugestões e auxílios dados na parte de geoquímica de águas subterrâneas.

Aos meus amigos, João Vitor Neves e Gabriel Golfetti, pela companhia e conselhos dados durante a realização deste trabalho.

## RESUMO

O aumento da emissão de gases poluentes, em especial de CO<sub>2</sub>, proveniente de combustíveis fósseis, tem gerado muita preocupação aos governos de diversos países, incluindo o Brasil. Com isso, a busca por meios de se reduzir as concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera tem aumentado, e uma das formas mais estudadas está relacionada ao sequestro de CO<sub>2</sub> em aquíferos basálticos, como o projeto implantado na Islândia, pelo projeto Carbfix. No Brasil, este tema ainda é pouco estudado, especialmente quando se considera a extensão dos derrames basálticos associados ao Sistema Aquífero Serra Geral (SASG). Considerando que os basaltos são rochas ricas em minerais com cátions divalentes, como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, os quais são essenciais para a precipitação de minerais carbonáticos, estas rochas podem representar um ótimo ambiente para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. O presente estudo teve como objetivo simular a potencialidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em rochas basálticas da Formação Serra Geral no estado de São Paulo, por meio da realização de simulações de modelagem geoquímica. Para tanto, foi utilizado o *software* Geochemist Workbench, e as simulações realizadas em duas fases: a primeira a fase de injeção de CO<sub>2</sub> e, a segunda, a fase de pós-injeção, onde foram observadas as mudanças hidroquímicas das águas e a precipitação de minerais carbonáticos. Estas simulações foram realizadas em cinco amostras representativas de grupos hidroquímicos previamente definidos. Os principais minerais formados após as simulações, foram a calcita e a saponita-Ca. Ao comparar as águas antes e depois das simulações, observou-se que houve um alto consumo dos cátions divalentes para a formação dos minerais secundários. O potencial de sequestro de CO<sub>2</sub> no SASG é alto, pois cerca de 98% do CO<sub>2</sub> injetado na fase inicial foi completamente consumido para a formação de minerais secundários. Os resultados obtidos neste trabalho, apesar de serem preliminares, podem contribuir para o melhor entendimento da interação água-rocha-CO<sub>2</sub> em basaltos.

Palavras-chave: Basalto. Injeção de CO<sub>2</sub>. Modelagem geoquímica. Pressão de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Increasing emission of polluting gases, especially CO<sub>2</sub>, derived from fossil fuels, has caused a lot of concern to many countries' governments, including Brazil. Thereby, the search for means to reduce CO<sub>2</sub> concentrations in the atmosphere has increased, and one of the most studied methods is related to carbon sequestration on basaltic aquifers, such as the Carbfix project developed in Iceland. In Brazil, this subject still needs further research, especially taking into consideration the extension of flood basalts associated with the Serra Geral Aquifer System (SGAS). Considering that basalts are rocks rich in divalent cations, such as Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup>, which are essential for carbonate minerals precipitation, these rocks can represent a great environment for storing CO<sub>2</sub>. The current study objective, was to simulate the geological storage potential of CO<sub>2</sub> in basaltic rocks of Serra Geral Formation in the state of São Paulo, through geochemical modelling simulations. To do so, simulations were carried out on the software Geochemist Workbench, and divided in two phases: the first, was the CO<sub>2</sub> – injection phase, and the second, the post-injection phase, in which hydrochemical changes in water and precipitation of carbonate minerals were monitored. Those simulations were performed on five representative samples from previously defined hydrochemical groups. The main minerals formed after the simulations were calcite and saponite-Ca. When comparing waters from before and after the simulations, a high consumption of the divalent cations was observed, due to the formation of secondary minerals. Carbon sequestration potential in the SGAS is high, as, approximately, 98% of CO<sub>2</sub> injected on the first phase was completely consumed through the precipitation of the secondary minerals. The results obtained in this study, though preliminary, can contribute to a better understanding of the water-rock-CO<sub>2</sub> interaction in basalts.

Keywords: Basalt. CO<sub>2</sub> injection. Geochemical modelling. CO<sub>2</sub> pressure.

## SUMÁRIO

|             |                                                                               |           |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                       | <b>5</b>  |
| <b>1.1.</b> | <b>Objetivos .....</b>                                                        | <b>6</b>  |
| <b>2.</b>   | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>                                            | <b>7</b>  |
| <b>2.1.</b> | <b>Contexto Geológico Regional da Formação Serra Geral .....</b>              | <b>7</b>  |
| 2.1.1.      | <i>Evolução Tectonoestratigráfica da Bacia Sedimentar do Paraná.....</i>      | <i>7</i>  |
| 2.1.2.      | <i>Formação Serra Geral.....</i>                                              | <i>9</i>  |
| <b>2.2.</b> | <b>Contexto Hidrogeológico .....</b>                                          | <b>11</b> |
| <b>2.3.</b> | <b>Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub> .....</b>                        | <b>12</b> |
| 2.3.1.      | <i>Mecanismos de armazenamento de CO<sub>2</sub>.....</i>                     | <i>13</i> |
| 2.3.2.      | <i>Armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos basálticos.....</i> | <i>14</i> |
| <b>2.4.</b> | <b>Modelagem Geoquímica .....</b>                                             | <b>17</b> |
| 2.4.1.      | <i>Modelos geoquímicos.....</i>                                               | <i>17</i> |
| 2.4.1.1.    | <i>Modelo de Especiação-Saturação em Meio Aquoso .....</i>                    | <i>18</i> |
| 2.4.1.2.    | <i>Modelos de Transferência de Massa.....</i>                                 | <i>18</i> |
| 2.4.1.3.    | <i>Modelos de Transporte Reativo.....</i>                                     | <i>19</i> |
| <b>3.</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....</b>                                  | <b>20</b> |
| <b>3.1.</b> | <b>Localização e Fisiografia .....</b>                                        | <b>20</b> |
| <b>3.2.</b> | <b>Contexto Geológico Local .....</b>                                         | <b>21</b> |
| 3.2.1.      | <i>Formação Serra Geral.....</i>                                              | <i>21</i> |
| 3.2.2.      | <i>Grupo Bauru .....</i>                                                      | <i>22</i> |
| <b>3.3.</b> | <b>Contexto Hidrogeológico Local.....</b>                                     | <b>23</b> |
| 3.3.1.      | <i>Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) .....</i>                              | <i>23</i> |
| 3.3.2.      | <i>Sistema Aquífero Bauru.....</i>                                            | <i>24</i> |
| <b>4.</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                              | <b>25</b> |
| <b>4.1.</b> | <b>Base de dados .....</b>                                                    | <b>26</b> |
| <b>4.2.</b> | <b>Classificação Hidroquímica das Águas Subterrâneas .....</b>                | <b>27</b> |
| <b>4.3.</b> | <b>Geometria do Aquífero.....</b>                                             | <b>27</b> |
| <b>4.4.</b> | <b>Modelagem Geoquímica .....</b>                                             | <b>28</b> |
| 4.4.1.      | <i>Fases da Modelagem Geoquímica.....</i>                                     | <i>28</i> |

|                                                                                                                                    |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4.1.1. Fase de injeção de CO <sub>2</sub> .....                                                                                  | 29        |
| 4.4.1.2. Fase de pós-injeção de CO <sub>2</sub> .....                                                                              | 29        |
| 4.4.1.3. Análise de Sensibilidade do Modelo .....                                                                                  | 29        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                                                                            | <b>30</b> |
| <b>5.1. Classificação Hidroquímica.....</b>                                                                                        | <b>30</b> |
| <b>5.2. Amostras Representativas .....</b>                                                                                         | <b>32</b> |
| <b>5.3. Modelo Conceitual.....</b>                                                                                                 | <b>34</b> |
| 5.3.1. Geometria do Aquífero .....                                                                                                 | 35        |
| 5.3.2. Definição do Volume de Basalto.....                                                                                         | 36        |
| 5.3.3. Pressões de CO <sub>2</sub> definidas.....                                                                                  | 37        |
| 5.3.4. Relações Iônicas e Índices de Saturação.....                                                                                | 38        |
| <b>5.4. Modelagem Geoquímica .....</b>                                                                                             | <b>40</b> |
| 5.4.1. Fase de injeção de CO <sub>2</sub> .....                                                                                    | 40        |
| 5.4.2. Fase de pós-injeção de CO <sub>2</sub> .....                                                                                | 41        |
| 5.4.2.1. Variação nos parâmetros das amostras representativas.....                                                                 | 41        |
| 5.4.2.2. Cinética mineral .....                                                                                                    | 44        |
| 5.4.3. Análise de Sensibilidade do Modelo .....                                                                                    | 46        |
| <b>5.5. Estimativa de massa de CO<sub>2</sub> sequestrado .....</b>                                                                | <b>52</b> |
| <b>6. CONCLUSÃO.....</b>                                                                                                           | <b>55</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                                                            | <b>57</b> |
| <b>APÊNDICE A – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 2.....</b> | <b>65</b> |
| <b>APÊNDICE B – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 3.....</b> | <b>66</b> |
| <b>APÊNDICE C – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 4.....</b> | <b>67</b> |
| <b>APÊNDICE D – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 5.....</b> | <b>68</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

Boa parte das mudanças observadas nos padrões climáticos estão diretamente associados a um aumento considerável nas concentrações de CO<sub>2</sub> na atmosfera, derivados especialmente da queima de combustíveis fósseis. Segundo projeções, esse aumento poderia ocasionar um incremento de até 3°C, se as concentrações de CO<sub>2</sub> ultrapassarem 550 ppm na atmosfera (GISLASON et al., 2014a; GISLASON et al., 2014b; IPCC, 2018, dentre outros).

As projeções realizadas até o ano de 2100, mostram que o aumento da temperatura global, que pode ser superior a 3°C, relativos aos níveis pré-industriais, afetará processos envolvidos na desertificação, na degradação do solo e na segurança alimentar. A mudança na dinâmica destes processos pode causar sérios riscos em diversos setores socioeconômicos, como por exemplo, nos setores alimentício, de infraestrutura, saúde humana e do ecossistema (IPCC, 2020).

Ainda que a queima de combustíveis fósseis não represente a única causa do crescimento das emissões de CO<sub>2</sub>, ela continua sendo a principal fonte antropogênica, com emissões totalizando mais de 80% de toda a contribuição das emissões (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020). Trata-se, portanto, de uma preocupação crescente tanto dos governos, quanto das grandes empresas petrolíferas ao redor do mundo, em como realizar a mitigação dessas emissões, seja por meio de campanhas que visem a diminuição das emissões, seja por meio da possibilidade de fixar esse CO<sub>2</sub> em outros reservatórios.

A viabilidade de diferentes técnicas para a fixação do carbono deve ser avaliada a partir da análise do ciclo global do carbono e seus tempos de residência em diferentes reservatórios. Nesse sentido, os reservatórios subterrâneos têm se apresentado como uma das soluções mais promissoras, pois possibilita, por meio do armazenamento geológico do CO<sub>2</sub>, uma estocagem segura por longos períodos (GISLASON et al., 2014b). O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em rochas basálticas comprova-se ser mais eficaz, devido à sua maior reatividade (SNÆBJÖRNSDÓTTIR et al. 2018; MATTER et al., 2009; GISLASON et al., 2010).

A ocorrência de extensos derrames basálticos, associados à Província Magmática do Paraná (PMP), na porção centro-sul do continente Sul-Americano,

oferece uma excelente oportunidade para estudos geoquímicos relacionados à possibilidade de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (gerados pela queima de combustíveis fósseis) no Sistema Aquífero Serra Geral, uma vez que ela constitui uma das maiores manifestações ígneas vulcânicas de caráter básico em áreas continentais. Esta Província está associada à derrames e rochas intrusivas (*sills* e diques) de caráter básico, que se estendem sobre a área de ocorrência da Bacia Sedimentar do Paraná e adjacências, com espessuras que podem alcançar até 2.000 metros e médias de 650 metros (ZALÁN et al., 1986).

Apesar da existência de inúmeros estudos e grupos de pesquisa devotados ao tema ao redor do mundo, no Brasil, poucos estudos foram realizados com esse objetivo, sendo que apenas recentemente Navarro (2021) realizou estudos sobre a petrofísica e geoquímica do reservatório basáltico do município de Colômbia (SP), com o intuito de observar se os derrames basálticos da Formação Serra Geral são favoráveis para o armazenamento e sequestro de CO<sub>2</sub>. Dessa maneira, justifica-se a realização de um estudo em escala regional com o objetivo de se avaliar por meio de modelos geoquímicos a capacidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> nas rochas basálticas da Formação Serra Geral.

### **1.1. Objetivos**

O presente estudo teve por objetivo principal avaliar o potencial geoquímico de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, no SASG no estado de São Paulo, a partir de simulações geoquímicas baseadas em dados hidroquímicos existentes. Como objetivos secundários podem ser citados:

- a) Definição de áreas mais propícias ao armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> no SASG no estado de São Paulo, com base em simulações geoquímicas;
- b) Definição das condições geoquímicas do reservatório, e quais seriam os impactos nessas condições em função da injeção de CO<sub>2</sub>;
- c) Indicação de volumes de CO<sub>2</sub> passíveis de serem armazenados.

## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Este capítulo apresenta a revisão bibliográfica dos temas pertinentes ao trabalho realizado, englobando o contexto geológico e hidrogeológico da região de estudo, aspectos conceituais e teóricos a respeito do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, além de conceitos básicos da modelagem geoquímica.

### **2.1. Contexto Geológico Regional da Formação Serra Geral**

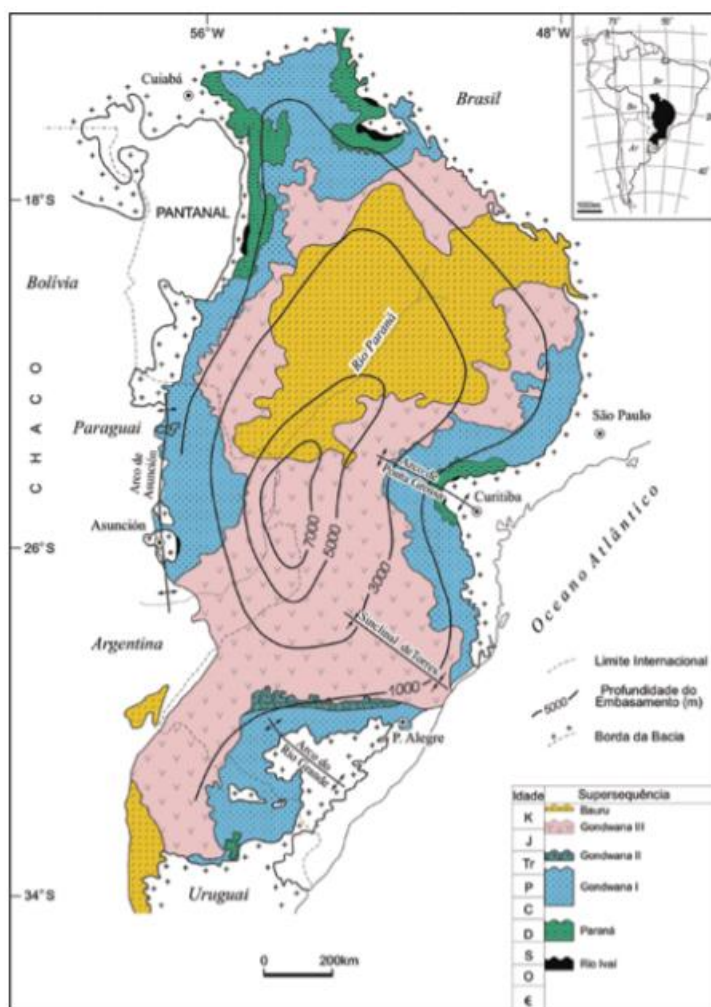
A área de estudo está situada no contexto geológico da Bacia Sedimentar do Paraná, que constitui uma bacia intracratônica, com sequências vulcano-sedimentares, que podem alcançar mais de 7 mil metros de espessura, localizada na porção centro-leste da América do Sul e extensão total aproximada de 1.500.000 km<sup>2</sup>. Ela compreende, além do território sul do Brasil, o nordeste da Argentina, leste do Paraguai e norte do Uruguai (Figura 1). A bacia possui um formato oval com eixo maior N-S, com contorno atual definido por limites erosivos (Milani et al, 2007).

#### ***2.1.1. Evolução Tectonoestratigráfica da Bacia Sedimentar do Paraná***

O arcabouço estrutural da Bacia do Paraná teve sua origem a partir de um rifte Neo-Ordoviciano, evoluindo para uma típica bacia intracratônica (ÁVILA 2017). Milani (1997) dividiu a Bacia do Paraná, estratigraficamente em seis Supersequências deposicionais na forma de pacotes rochosos, delimitados por superfícies de discordâncias de caráter inter-regional: Rio Avaí (Ordoviciano-Siluriano), Paraná (Devoniano), Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), Gondwana II (Meso a Neotriássico), Gondwana III (Neojurássico-Eocretáceo) e Bauru (Neocretáceo) (Figura 1). As três primeiras Supersequências são caracterizadas por sucessões sedimentares, que definem os ciclos transgressivo-regressivo durante o Paleozóico. As outras unidades estão relacionadas à sedimentos continentais com rochas ígneas associadas.

A Bacia do Paraná originou-se a partir de depressões alongadas de direção NE-SW (MILANI, 1997), relacionadas a estruturação do embasamento. Os sedimentos da Supersequência Rio Avaí (Ordoviciano-Siluriano), foram acomodados nos espaços criados pela reativação das zonas de fraqueza do embasamento. O topo deste estrato é marcado por uma superfície de inundação máxima e sua exposição subaérea contribuiu para sua erosão, definindo uma discordância neossiluriana (MILANI, 1997). Após a descontinuidade neossiluriana, a subsidência da bacia foi retomada, acumulando-se a Supersequência Paraná, caracterizada por um ciclo transgressivo. A ocorrência de diversos eventos erosivos definiu a discordância neodevoniana.

Figura 1 - Mapa geológico simplificado com isópacas da Bacia do Paraná com destaque para as Supersequências Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, II, III e Bauru.



Fonte: Milani (2004)

Sobre esta discordância, depositou-se a Supersequência Gondwana I, com o Grupo Itararé em sua base. Segundo Milani (1997), esta sequência foi marcada por um completo ciclo transgressivo-regressivo, originado da invasão e posterior saída do

Panthalassa do Gondwana. Sua base é marcada pelos depósitos sedimentares glacio-marinhos transgressivos do Grupo Itararé, além de rochas de ambiente deltaico, marinho e litorâneo da Formação Rio Bonito e depósitos marinhos da Formação Palermo. Após a deposição destes sedimentos, seguiu-se um período de relativa estabilidade tectônica, de regime regressivo e marcado por um ciclo de subsidência, caracterizado pelo Grupo Passa Dois (Formação Irati). O fim desse pacote se dá pela continentalização dos sistemas deposicionais na Formação Rio da Rasto.

O Triássico é marcado pela deposição dos sedimentos flúvio-lacustres englobados na Supersequência Gondwana II, com ocorrência restrita no Rio Grande do Sul, pela Formação Santa Maria, numa bacia do tipo gráben. Sobre essa superfície, acumulou-se os estratos do Gondwana III, composta pelos arenitos quartzosos de dunas eólicas da Formação Botucatu, e os derrames basálticos da Formação Serra Geral. A Formação Serra Geral está relacionada ao rompimento do mega continente Gondwana e à abertura do oceano Atlântico Sul, com o vulcanismo fissural. Este magmatismo marcou o fim dos eventos de sedimentação extensiva no interior do continente (MILANI et al. 2007).

De acordo com Milani et al. (2007), com o fim das atividades vulcânicas e definidos os ajustes isostáticos, foi estabelecida uma depressão sobre o pacote basáltico, com a deposição da Supersequência Bauru. Sua sedimentação ocorreu em condições semiáridas, com rochas sedimentares eólicas, fluviais e aluviais.

#### *2.1.2. Formação Serra Geral*

A Formação Serra Geral está inserida na Supersequência Gondwana III, juntamente aos arenitos eólicos da Formação Botucatu (MILANI et al. 2007), sobrepostos pelos arenitos continentais do Grupo Bauru. Os derrames basálticos estão inseridos na Província Magmática do Paraná (PMP), que constitui umas das maiores manifestações vulcânicas de rochas básicas no continente, cobrindo praticamente toda a região meridional do Brasil, partes do Paraguai, Uruguai e Argentina (MILANI et al. 2007).

Datações  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  indicam que o pico da atividade vulcânica deu-se entre 133 e 132 Ma, iniciando-se na porção sul da Bacia, estendendo-se posteriormente em direção ao norte (Renne et al. 1992, 1996). Seus derrames podem alcançar cerca de 2000 m de espessura em direção ao centro da Bacia do Paraná, na região do Pontal do Paranapanema (SP) (MILANI et al., 2007).

Cerca de 97% de todo o volume magmático da Formação Serra Geral é formado por rochas básicas-intermediárias, enquanto as ácidas dos tipos Palmas e Chapecó representam apenas 2,5% e 0,5% (NARDY et al., 2002), respectivamente. As rochas ácidas encontram-se restritas na região sul do Brasil. As rochas básicas-intermediárias são constituídas por basaltos, andesitos basaltos e andesitos toleíticos, e possuem em sua mineralogia principal, plagioclásio (43%), augita (24%), pigeonita (11%), olivina (1%), quartzo (0,5%), opacos, como magnetita e ilmenita (7%) e apatita (0,5%). Ao longo da bacia, ocorre uma diferenciação das rochas básicas-intermediárias em termos de conteúdo de  $\text{TiO}_2$  (BELLIENI et al. 1984), sendo que na porção norte dominam as rochas enriquecidas em  $\text{TiO}_2$ . O vidro vulcânico representa uma grande porcentagem no volume total da rocha, com cerca de 40%. As rochas ácidas são classificadas como riodacitos e riolitos (NARDY et al. 2002). Estas rochas não são significativas em volume no norte da província, pois os basaltos toleíticos de alto-Ti são mais jovens que os riodacitos, como reconhecido por Janasi et al. (2007) na região de Piraju e Ourinhos.

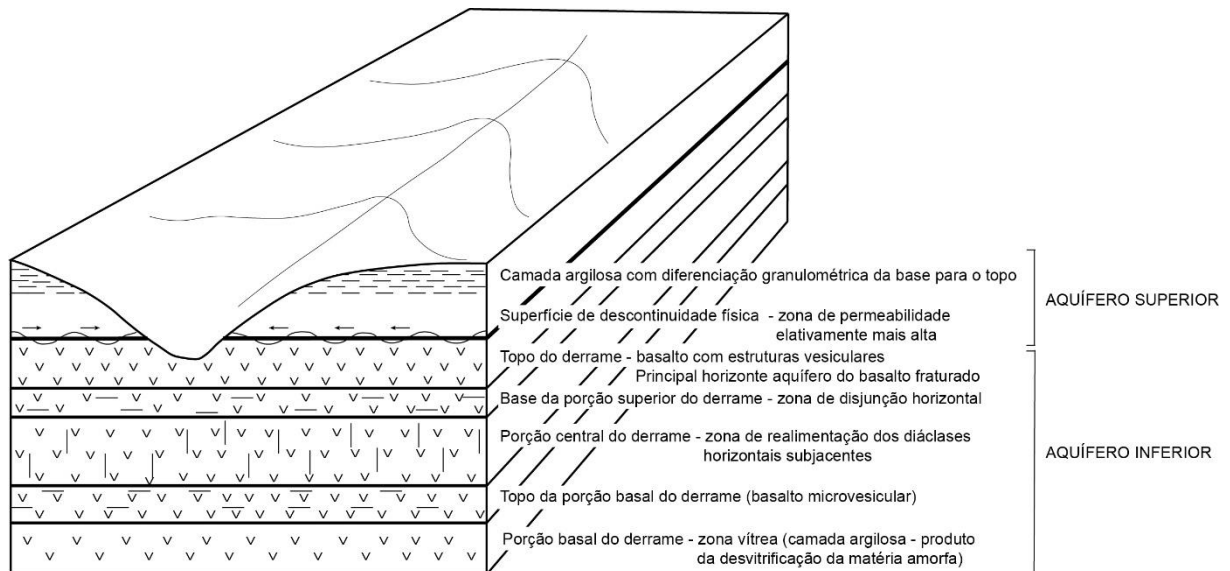
Leinz (1949) descreveu inicialmente o zoneamento vertical dos derrames basálticos, que os caracterizou como sendo subdivididos em: 1) base com vidro vulcânico e basalto com fraturas horizontais; 2) porção central do derrame, com fraturamento vertical originado por resfriamento; e 3) topo com uma zona de fraturamento horizontal e uma zona amidaloidal. O autor observou que as zonas de baixa declividade dos degraus dos derrames basálticos são caracterizados por zonas vesiculares e fraturas horizontais, onde a erosão avança na horizontal. As regiões de maior declividade dos derrames correspondem às fraturas verticais e à um basalto mais denso. Posteriormente, outros autores como Guidicini & Campos (1968) descreveram zoneamentos semelhantes.

## 2.2. Contexto Hidrogeológico

Estes derrames basálticos da Formação Serra Geral compõem o arcabouço geológico do reservatório de águas subterrâneas denominado Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), uma importante unidade hidrogeológica responsável pelo abastecimento de água em inúmeras localidades da região central do Estado de São Paulo.

A circulação das águas subterrâneas nesse aquífero foi explicada inicialmente por Rebouças & Fraga (1988), que propuseram um modelo hidrogeológico embasado nas descrições e no modelo genético dos derrames de Leinz (1949), que exemplifica a estruturação interna dos derrames de basalto, que subdivide cada derrame em duas unidades, uma de topo e outra de base (Figura 2). Essas unidades são muito permeáveis e delimitadas por descontinuidades físicas. Dessa forma, elas representam a zona preferencial de circulação de água subterrânea, devido a presença de estruturas vesiculares e fraturamentos horizontais.

Figura 2 - Modelo simplificado de ocorrência de água subterrânea no Aquífero Serra Geral



Fonte: Modificado de FRAGA (1986)

A composição hidroquímica das águas do Aquífero Serra Geral varia regionalmente, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação hidroquímica das águas do SASG em território brasileiro

| Estado                            | Classificação hidroquímica das águas do SASG                              |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Mato Grosso do Sul <sup>(1)</sup> | Bicarbonatada cálcica e magnesiânica; e<br>Bicarbonatada cálcica e sódica |
| Paraná <sup>(2)</sup>             | Bicarbonatada cálcica e sódica                                            |
| Rio Grande do Sul <sup>(3)</sup>  | Bicarbonatada cálcica e magnesiânica                                      |
| Santa Catarina <sup>(4)</sup>     | Bicarbonatada magnesiânica cálcica e sódica<br>magnesianas                |
| São Paulo <sup>(5)</sup>          | Bicarbonatada cálcica e cálcio-magnesiânica                               |

Fonte: <sup>(1)</sup> LASTORIA (2002); <sup>(2)</sup> ATHAYDE et al. (2007); <sup>(3)</sup> REGINATO et al. (2012); <sup>(4)</sup> ALMEIDA (2004); <sup>(5)</sup> DAEE (1974, 1976) e GASTMANS et al. (2016).

Em relação à composição e características das águas do Aquífero Serra Geral no Estado de São Paulo, elas apresentam baixa condutividade elétrica e baixos sólidos totais dissolvidos (TDS). São geralmente classificadas como bicarbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas (DAEE, 1974 e 1976; GASTMANS et al. 2016). Gastmans et al. (2013) as classificaram como bicarbonatadas cálcicas-magnesianas e sódicas, em razão dos processos de dissolução dos minerais das rochas. Com a constante dissolução dos minerais dos basaltos, a calcita precipita após atingir a saturação. Conforme a saturação da calcita é alcançada, as concentrações de cálcio na solução diminuem, permitindo o aumento de sódio na mesma, por troca iônica (GASTMANS et al., 2016).

### 2.3. Armazenamento Geológico de CO<sub>2</sub>

O desenvolvimento das técnicas de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> (CCS ou *Carbon Capture Storage*) teve início nos anos 70, no Texas, Estados Unidos, com projetos de recuperação terciária de óleo (CO<sub>2</sub>-EOR ou *Enhanced Oil Recovery*) em campos maduros ou depletados (EMBERLEY et al., 2004, BROWN et al., 2017), que envolviam a injeção de CO<sub>2</sub> nos campos de óleo, de modo a melhorar sua recuperação.

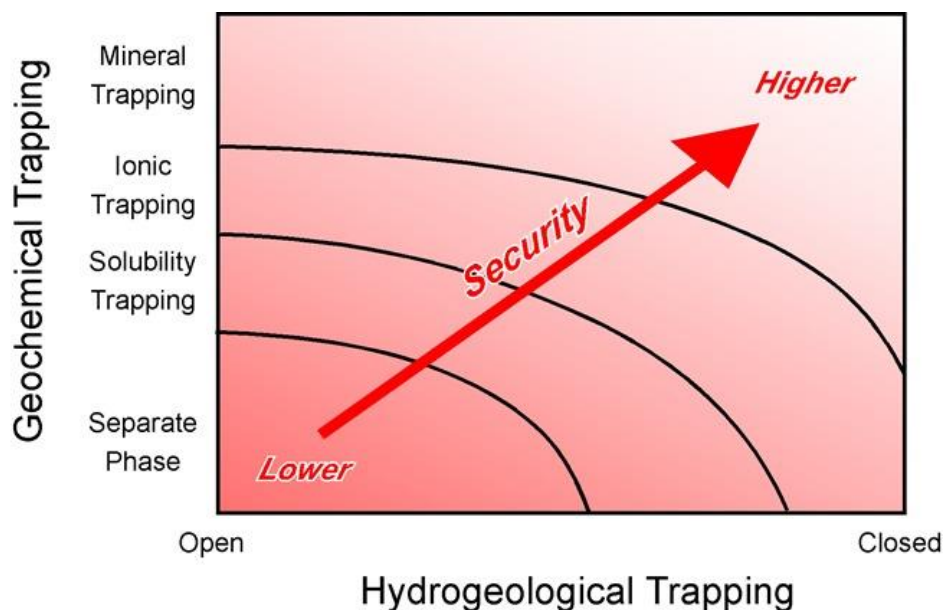
Desde então, iniciaram-se várias pesquisas a respeito de sequestro de CO<sub>2</sub> em aquíferos. A maior parte dos projetos de armazenamento estão associados à recuperação terciária de óleo em reservatórios salinos ou em camadas de carvão para

a recuperação de metano (ECBM ou *Enhanced Coal Bed Methane*) (MAZZOTTI et al. 2008), a partir da injeção de CO<sub>2</sub> em estado supercrítico. Um fluido no estado supercrítico representa qualquer fluido que esteja acima de sua temperatura e pressão crítica, onde não existe mais a distinção entre as fases líquida e gasosa.

### 2.3.1. Mecanismos de armazenamento de CO<sub>2</sub>

A segurança da metodologia a ser empregada em projetos de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> está diretamente relacionada à forma com a qual o CO<sub>2</sub> irá permanecer imobilizado, envolvendo uma combinação dos possíveis mecanismos de trapeamento: o geoquímico e o físico (Figura 3, IPCC, 2005).

Figura 3 - Modelos de aprisionamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios subterrâneos e a segurança associada



Fonte: Modificada de EMBERLEY et al. (2004)

Na Figura 3, pode-se observar que a forma de trapeamento de CO<sub>2</sub> mais segura é dentro da estrutura dos minerais. O trapeamento físico estratigráfico e estrutural é o mecanismo mais simples e mais utilizado nos campos petrolíferos e camadas de carvão (IGLESIAS et al. 2018). Devido à baixa densidade do CO<sub>2</sub>, a probabilidade de que ele escape para a atmosfera é muito alta. Sua efetividade depende de camadas espessas, pouco permeáveis, como as de folhelhos e sal (trapeamento estratigráfico),

e também de dobras e falhas de rochas (trapeamento estrutural) que agem como barreiras de migração ascendente (IPCC, 2005).

O trapeamento hidrodinâmico é muito efetivo em formações salinas que possuem camadas de baixa permeabilidade, mas possuem longos períodos de tempo e distância para o transporte do fluido (IPCC, 2005). Nos casos em que existe uma grande distância entre o ponto de injeção e o final da camada confinante, o CO<sub>2</sub> e o fluido podem ser trapeados residualmente nas estruturas, por milhares de anos (BACHU et al. 1994).

O trapeamento químico por solubilidade é caracterizado pela dissolução do CO<sub>2</sub> injetado na água de formação. A solubilidade do CO<sub>2</sub> depende de fatores como, salinidade, temperatura e pressão da água de formação. Uma vez que o CO<sub>2</sub> se encontra solúvel, ele não consegue ascender, devido à inexistência da força de empuxo. A dissolução de CO<sub>2</sub> diminui o pH da solução e, conforme a rocha se dissolve, a partir de reações de dissolução dos minerais com a solução ácida do CO<sub>2</sub>, são liberados cátions divalentes, seguido do aumento do pH. Finalmente, uma parte desses cátions levam à precipitação de minerais carbonáticos, caracterizando o trapeamento mineral, que representa o mecanismo de armazenamento geológico mais eficiente (GUNTER et al. 1993).

### *2.3.2. Armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> em aquíferos basálticos*

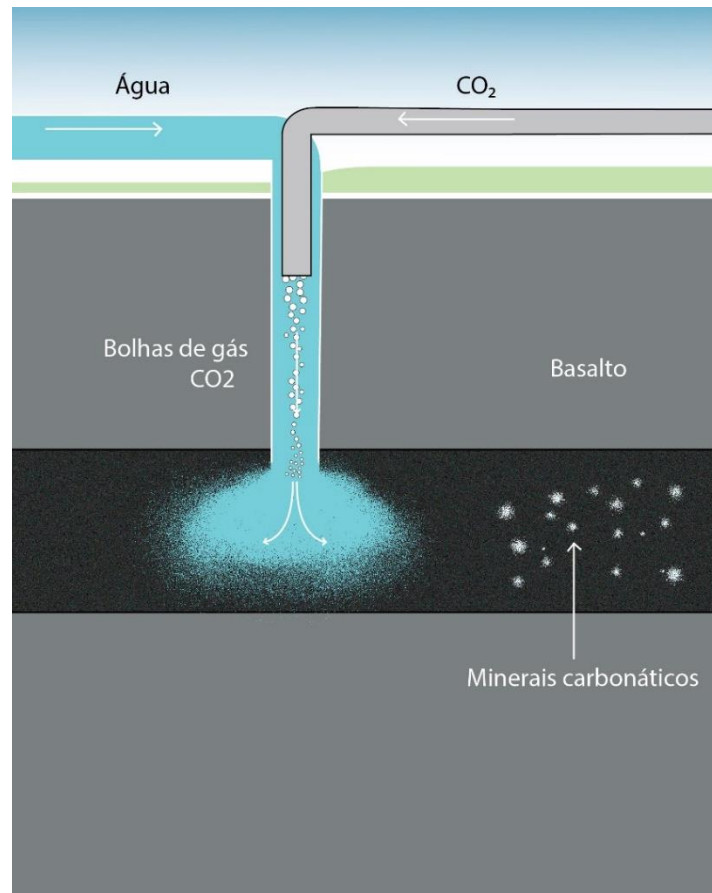
Como mencionado anteriormente, a maioria dos projetos de armazenamento de carbono estão relacionados à injeção do CO<sub>2</sub> na forma supercrítica em bacias sedimentares, como no estudo realizado por Iglesias et al. (2018). Os autores avaliaram o potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub> supercrítico em arenitos da Bacia de Denver, nos Estados Unidos. Entretanto, estudos apontam a baixa cinética dessas reações de carbonatação, que podem levar dezenas de milhares de anos para ocorrer, além da ausência de quantidades significativas de cálcio, magnésio e ferro nessas rochas, fazendo com que as quantidades de carbono fixado sejam baixas (GILFILLAN et al. 2009). Uma das alternativas encontradas foi a injeção de CO<sub>2</sub> em rochas basálticas, que além de ricas em cátions divalentes, são extremamente reativas

(MATTER et al., 2009; GISLASON et al. 2010), como atualmente explorado pelo projeto CarbFix, na Islândia (ARADÓTTIR et al. 2012).

O projeto CarbFix foi fundado em 2006 pela *Reykjavík Energy*, Universidade da Islândia, CNRS em Toulouse, e pelo *Earth Institute*, da Universidade de Columbia. O objetivo do projeto foi imitar e acelerar um processo natural, do qual o CO<sub>2</sub> dissolvido e as formações de rocha reativas interagem para a formação de minerais carbonáticos termodinamicamente estáveis, que proporcionam um ambiente ideal para o armazenamento de CO<sub>2</sub>. O projeto piloto foi realizado em 2012, onde 175 toneladas de CO<sub>2</sub> puro foi dissolvido e injetado à 500 m de profundidade à 35°C além de 73 toneladas de uma mistura de gás de 75% CO<sub>2</sub> e 25% H<sub>2</sub>S, sob as mesmas condições no *Carbix pilot injection site*. Os resultados deste projeto confirmaram a rápida mineralização do CO<sub>2</sub> injetado (CARBFIX, 2022).

Em estudos anteriores, McGrail et al. (2006) demonstraram o potencial da rápida precipitação de carbonato em basaltos continentais dos Estados Unidos e da Índia, em razão de sua alta reatividade. Além disso, o potencial de injeção de CO<sub>2</sub> em basaltos de fundo oceânico é alto, devido à grande espessura e extensão da placa (GOLDBERG et al. 2008). Entre as vantagens de se injetar CO<sub>2</sub> nos basaltos, podem-se citar que: cerca de 25% de peso do basalto é formado por cálcio, magnésio e óxidos de ferro (SCHAEF et al. 2010; ALFREDSSON et al. 2013); os basaltos são muito mais reativos que as rochas sedimentares siliclásticas, pois possuem cátions divalentes prontos para reagirem com o CO<sub>2</sub> injetado, formando os carbonatos (GISLASON et al. 2010; MCGRAIL et al. 2012; SCHAEF et al. 2010). Além disso, cerca de 8% dos continentes são formados por rochas basálticas, como os derrames de basaltos continentais (CFBs) (MCGRAIL et al. 2006).

O CO<sub>2</sub> é dissolvido em água durante a sua injeção nos basaltos (Figura 4). Dessa forma, o CO<sub>2</sub> não permanecerá como bolhas não dissolvidas na água, impossibilitando-o de retornar à superfície. O trapeamento por solubilidade ocorre em instantes, e o carbono estará trapeado nos minerais em questão de anos (GISLASON et al. 2014, SNÆBJÖRNSDÓTTIR et al. 2014).

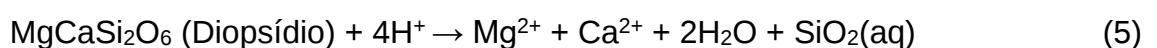
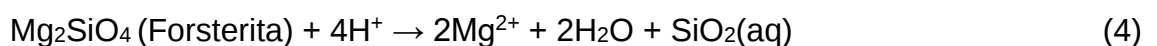
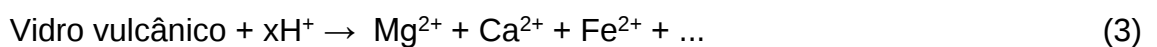
Figura 4 – Armazenamento de CO<sub>2</sub> em rochas basálticas

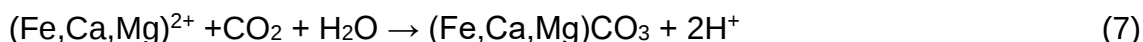
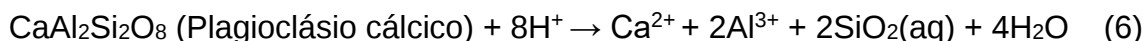
Fonte: Modificado de GISLASON et al. (2014)

A injeção de CO<sub>2</sub> nos aquíferos leva à sua dissolução na água (Equação 1). O produto desta reação é o ácido carbônico, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que se dissocia com o aumento das reações de dissolução dos minerais da rocha, aumentando o pH e transformando-o em bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) (Equação 2):



O baixo pH inicial torna a água reativa e os íons de H<sup>+</sup> reagem com os minerais do basalto e do vidro vulcânico, que contêm cátions divalentes, como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, considerando uma composição típica de um basalto. Gislason et al. (2014) apresentam as seguintes equações de dissolução (Eqs. 3 a 6):





As taxas de dissolução dos minerais do basalto e do vidro vulcânico (Equações 3-6) dependem diretamente do pH. Com a dissolução dos minerais da rocha, o  $\text{H}^+$  é consumido, liberando os cátions divalentes para a precipitação de minerais carbonáticos, de acordo com a Eq.7.

## 2.4. Modelagem Geoquímica

Aplicações envolvendo modelagem geoquímica tiveram início na década de 60, com o trabalho de Garrels & Thompson (1962), a partir de cálculos que são hoje conhecidos como “modelo de equilíbrio”. Posteriormente, Garrels & Mackenzie (1967), retiravam pequenas alíquotas de uma água em equilíbrio e calculavam repetidas vezes o modelo de equilíbrio da mesma. Dessa forma, conseguiram simular o fenômeno da evaporação. Esse procedimento de transferência de massa com um modelo em equilíbrio, é conhecido como modelo de caminho de reação (*reaction path*). Helgeson (1968) utilizou *softwares* de computador para resolver problemas relacionados a modelos de equilíbrio e de caminho de reação. Posteriormente, diversos autores começaram a fazer uso deste recurso com o progresso do desenvolvimento de novos *softwares*.

### 2.4.1. Modelos geoquímicos

Os modelos geoquímicos são a base da modelagem geoquímica, pelos quais são realizadas simulações envolvendo diversos parâmetros, sistemas e processos.

Os modelos geoquímicos podem ser subdivididos em: especiação-saturação em meio aquoso; transferência de massa e; transporte reativo (HELLWEGGER, 2008; CRAWFORD, 1999; JENNE, 1981; ZHU, 2009).

#### 2.4.1.1. Modelo de Especiação-Saturação em Meio Aquoso

Os modelos de especiação-saturação em meio aquoso são empregados para obter um panorama geral sobre as características de uma determinada solução, onde são calculados o balanço de carga, índice de saturação dos minerais, atividades iônicas individuais, a concentração molar de cada componente, entre outros parâmetros. Um exemplo de utilização deste modelo pode ser representado pelo estudo de Gastmans et al. (2016), que realizaram a especiação das amostras de poços do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), onde foram considerados diversos parâmetros para estudo.

O índice de saturação (IS) dos minerais é um parâmetro chave nas análises geoquímicas e tem como função, indicar o quão longe a solução está do equilíbrio termodinâmico de um determinado mineral. Este parâmetro é definido pela Fórmula 1:

$$IS = \log \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (1)$$

onde, *IAP* é o Produto de Atividade Iônica e *K<sub>sp</sub>* é a constante de equilíbrio.

IS < 0, indica que a solução está insaturada e o mineral tende a se dissolver;

IS = 0, indica que a solução está saturada e em equilíbrio com o mineral;

IS > 0, indica que a solução está supersaturada e o mineral tende a se precipitar.

#### 2.4.1.2. Modelos de Transferência de Massa

Os modelos de transferência de massa são subdivididos em modelagem inversa e direta. A modelagem inversa (balanço de massa) utiliza a composição química da água e a estequiometria dos minerais conhecidos para determinar mudanças na mesma ao longo de um caminho de fluxo. Por outro lado, a modelagem direta ou caminho de reação (*reaction path modeling*) prevê resultados baseados em reações hipotéticas (PLUMMER, 1984). Na modelagem direta, a cada etapa da reação, ocorre

a especiação da solução, índices de saturação, além da precipitação ou dissolução de minerais secundários. Para isso, utilizam-se taxas cinéticas que determinam a proporção dos reagentes na reação.

Marini (2007) utilizou o modelo de transferência de massa, onde observou uma redução drástica na porosidade de aquíferos de derrames basálticos após a injeção de CO<sub>2</sub>.

#### 2.4.1.3. Modelos de Transporte Reativo

Nesses tipos de modelos, são levados em consideração processos de transporte de massa, como advecção, dispersão e difusão. Grande parte das modelagens geoquímicas em sistemas geológicos requerem processos de transporte de massa, como em modelos de sequestro geológico de carbono (ZHU, 2009). Porém, é necessária muita atenção na utilização deste modelo, pois é necessário a coleta de muitos dados de campo. Zhu (2009) comenta ainda que, muitas vezes, o maior desafio é a caracterização e a representação das condições de heterogeneidade e limites num sistema geológico.

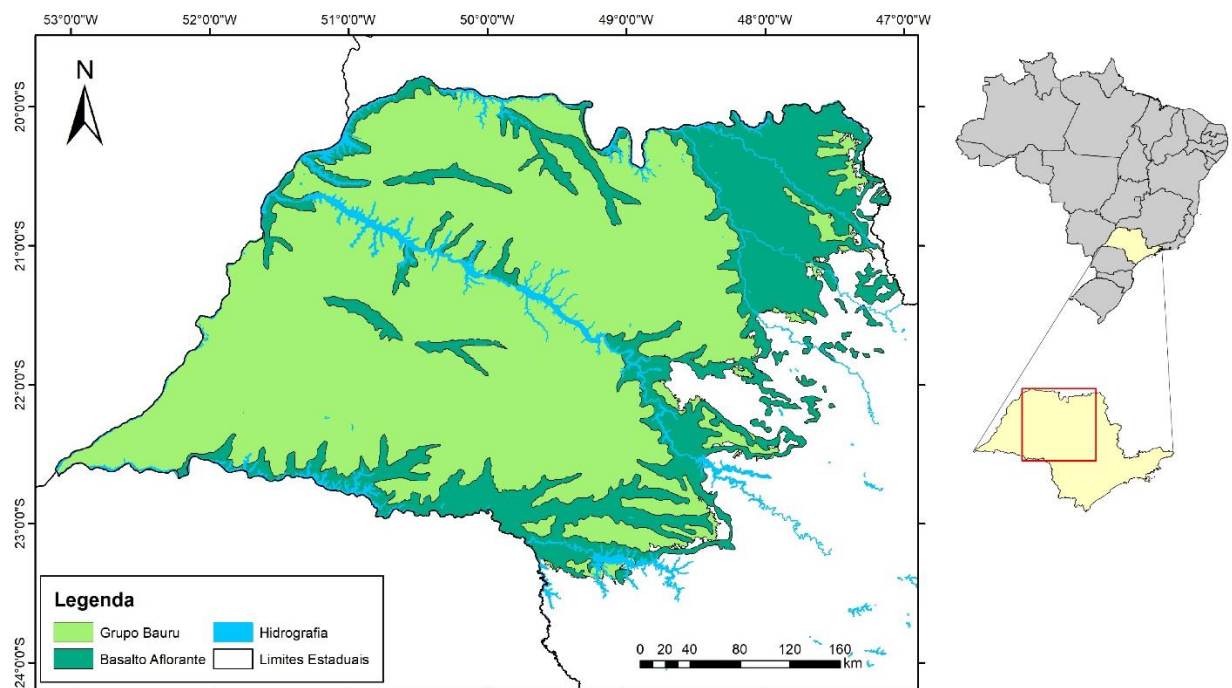
Liu et al. (2019) utilizaram a modelagem de transporte reativo para avaliar a eficiência da carbonatação e distribuição do CO<sub>2</sub> nos poros e nas estruturas fraturadas, sob condições relevantes à injeção de CO<sub>2</sub> em basaltos alterados e não-alterados.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1. Localização e Fisiografia

A área de estudo ocupa toda a porção centro-norte do estado de São Paulo, região de ocorrência dos basaltos da Formação Serra Geral, seja aflorando em superfície, ou recoberto pelos sedimentos do Grupo Bauru (Figura 5).

Figura 5 – Mapa de localização da área de estudo



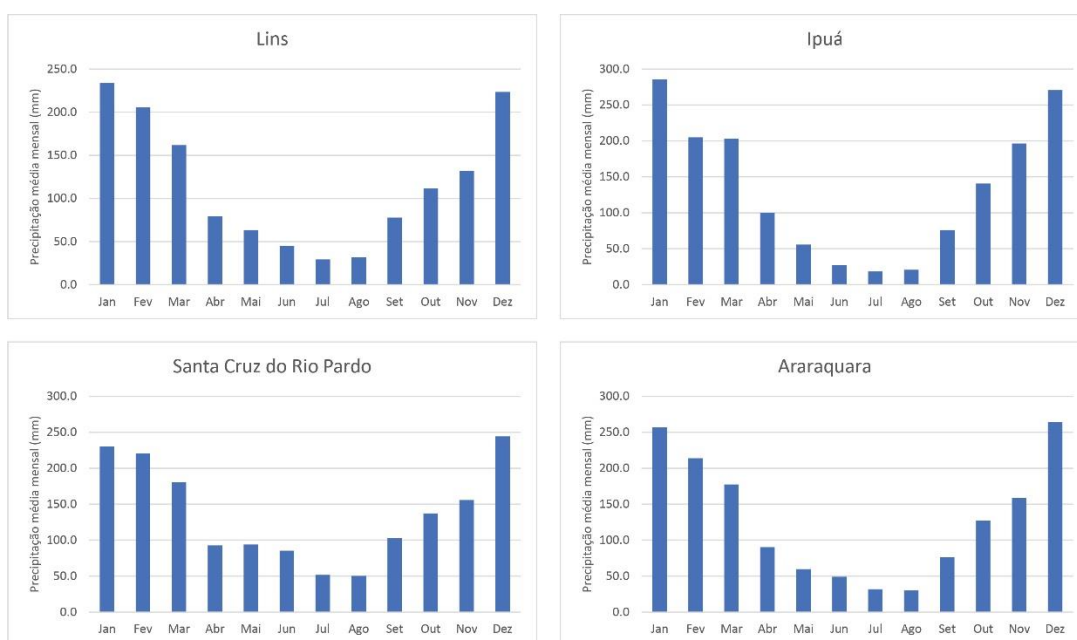
Fonte: Autor (2021)

O clima da região de estudo, de acordo com a classificação de Köppen-Geiger, é do tipo Aw – clima de savana tropical. Na porção mais sul da região, o clima é classificado como Am – clima de monção tropical. Os dados de volume de precipitação média mensais do noroeste do estado foram compilados a partir de quatro estações pluviométricas de municípios escolhidos aleatoriamente na área de estudo, a saber: Lins (região central), Ipuã (região nordeste), Santa Cruz do Rio Pardo (região sul) e Araraquara (região sudoeste) (DAEE, 2021).

Segundo os dados do Departamento de Águas e Energia (DAEE), considerando uma série histórica de 1970-2000 (Figura 6), o município de Santa Cruz do Rio Pardo apresenta maiores volumes de precipitação nos meses de maio a setembro. Por outro

lado, o município de Ipuã, localizado à nordeste da área de estudo, apresenta os maiores volumes de precipitação entre os meses de novembro a janeiro (cerca de 280 mm) comparado aos outros municípios (entre 230 mm e 250 mm).

Figura 6 – Média de precipitação dos municípios de Lins, Ipuã, Santa Cruz do Rio Pardo e Araraquara de uma série histórica de 1970-2000.



Fonte: DAEE (2021)

Em relação ao contexto geomorfológico, a área de estudo está inserida na unidade geomorfológica do Planalto Ocidental Paulista, da Bacia Sedimentar do Paraná. Seu relevo é levemente ondulado, com colinas baixas e amplas e topos aplainados (ROSS & MOROZ, 2011). O Planalto Ocidental Paulista encontra-se essencialmente sobre as rochas areníticas do Grupo Bauru.

## 3.2. Contexto Geológico Local

### 3.2.1. Formação Serra Geral

Os derrames basálticos no Estado de São Paulo afloram na parte superior das escarpas das cuestas basálticas e dos morros testemunhos (IPT, 1981), principalmente nas áreas sul e nordeste da região de ocorrência da Formação Serra

Geral (Figura 5). De acordo com Fernandes et al. (2010), os basaltos na região de Ribeirão Preto possuem coloração cinza escuro a esverdeado e textura afanítica, até fanerítica fina. Nos derrames mais espessos, a parte central é mais maciça, microcristalina, fraturada por juntas subverticais. Encontram-se arenitos *intertraps* intercalados entre os derrames.

Fernandes et al. (2010) descreveram derrames basálticos na região de Ribeirão Preto, com espessuras que oscilam entre 40 m, ao longo de drenagens, até 240 m, no topo de colinas. Além disso, caracterizam estes derrames como *sheet lobes*, definidas pela colocação contínua e rápida sobre superfícies planas com baixos mergulhos, típicas de províncias de *flood basalt* (SELF, 1998).

### 3.2.2. Grupo Bauru

O Grupo Bauru está inserido na Supersequência Bauru (Neocretáceo) de Milani et al. (2007), depositada sob os derrames basálticos da Formação Serra Geral em condições semi-áridas a desérticas. No Estado de São Paulo, ele abrange uma área de 102.000 km<sup>2</sup>, correspondendo a cerca de 40% da área estadual (Figura 5). Soares et al. (1980) definiu a primeira subdivisão estratigráfica do Grupo Bauru, subdividindo-o nas formações Caiuá, Santo Anastácio, Adamantina e Marília. Posteriormente, Paula e Silva (2003) e Paula e Silva et al. (2005) incluíram as formações Araçatuba, Pirapozinho e Birigui à subdivisão de Soares et al. (1980). Barcelos (1984) adota para a Formação Adamantina, o membro Araçatuba, caracterizado por sequências pelíticas e psamíticas, com coloração verde oliva pálido e rosa acinzentado.

De acordo com Soares et al. (1980), a Formação Caiuá é representada por arenitos muito finos a médios, com estratificação cruzada de grande porte. A Formação Santo Anastácio é constituída de arenitos de granulação de muito fina a média, com pouca matriz e pobres em estruturas sedimentares. A Formação Marília é formada por arenitos grosseiros e conglomeráticos, com espessura média entre 1 e 2 metros, maciços (SOARES et al. 1980) e ocorre na porção centro-sul do Estado. A Formação Adamantina, na porção oeste do Estado, é caracterizada por arenitos de granulação fina a muito fina, de cor rosa a castanho, com espessura entre 2 a 20

metros. Podem encontrar-se alternados com bancos de lamitos, siltitos e arenitos lamíticos avermelhados a cinza-castanhos (SOARES et al. 1980).

### **3.3. Contexto Hidrogeológico Local**

#### **3.3.1. Sistema Aquífero Serra Geral (SASG)**

O Sistema Aquífero Serra Geral (SASG) representa um aquífero fraturado, que corresponde aos basaltos da Formação Serra Geral. Devido à alta presença de estruturas como falhas, fraturas e juntas, suas características hidrogeológicas são bastante variáveis e representam condições aquíferas restritas. Dessa forma, os valores mais elevados de permeabilidade (m/dia) e transmissividade aparente ( $\text{m}^2/\text{dia}$ ) estão relacionados à estas estruturas (Giampá & Souza, 1982). Giampá & Souza (1982) realizaram estudos em diferentes municípios de São Paulo para observar essa variação. No município de Maracá, eles constataram uma vazão específica de 22,72  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}$  e no município de São Manoel, por exemplo, uma vazão específica de 62  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}$ . Estes valores estão relacionados diretamente à presença de falhas. Por outro lado, vazões específicas entre 0,08 a 7,69  $\text{m}^3/\text{h}/\text{m}$ , estão num contexto de falhas e fraturas inferidas a alinhamentos secundários.

Segundo estudos realizados pelo DAEE (1976), foram observados valores de transmissividade muito baixas (1 a 9  $\text{m}^2/\text{d}$ ) ou muito altas (100 a 200  $\text{m}^2/\text{d}$ ). No Mapa Hidrogeológico do Brasil ao Milionésimo (CPRM, 2015), estão apresentados diferentes taxas de produção do SASG. As regiões de maior produtividade estão relacionadas aos derrames basálticos fraturados, com o desenvolvimento de um espesso manto de intemperismo. Já, as regiões de baixa produtividade estão relacionadas à derrames basálticos pouco fraturados e com manto de intemperismo pouco desenvolvido.

Em relação às características hidroquímicas, as águas são classificadas, predominantemente, como bicarbonatadas cálcicas e cálcio-magnesianas (DAEE, 1974 e 1976). Segundo Gastmans et al. (2017), os Sólidos Totais Dissolvidos (TDS)

variam de 1,35 a 8,28 mmol/L, a condutividade elétrica de 48,3 a 413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e valores de pH entre 6,4 a 10,2.

### 3.3.2. Sistema Aquífero Bauru

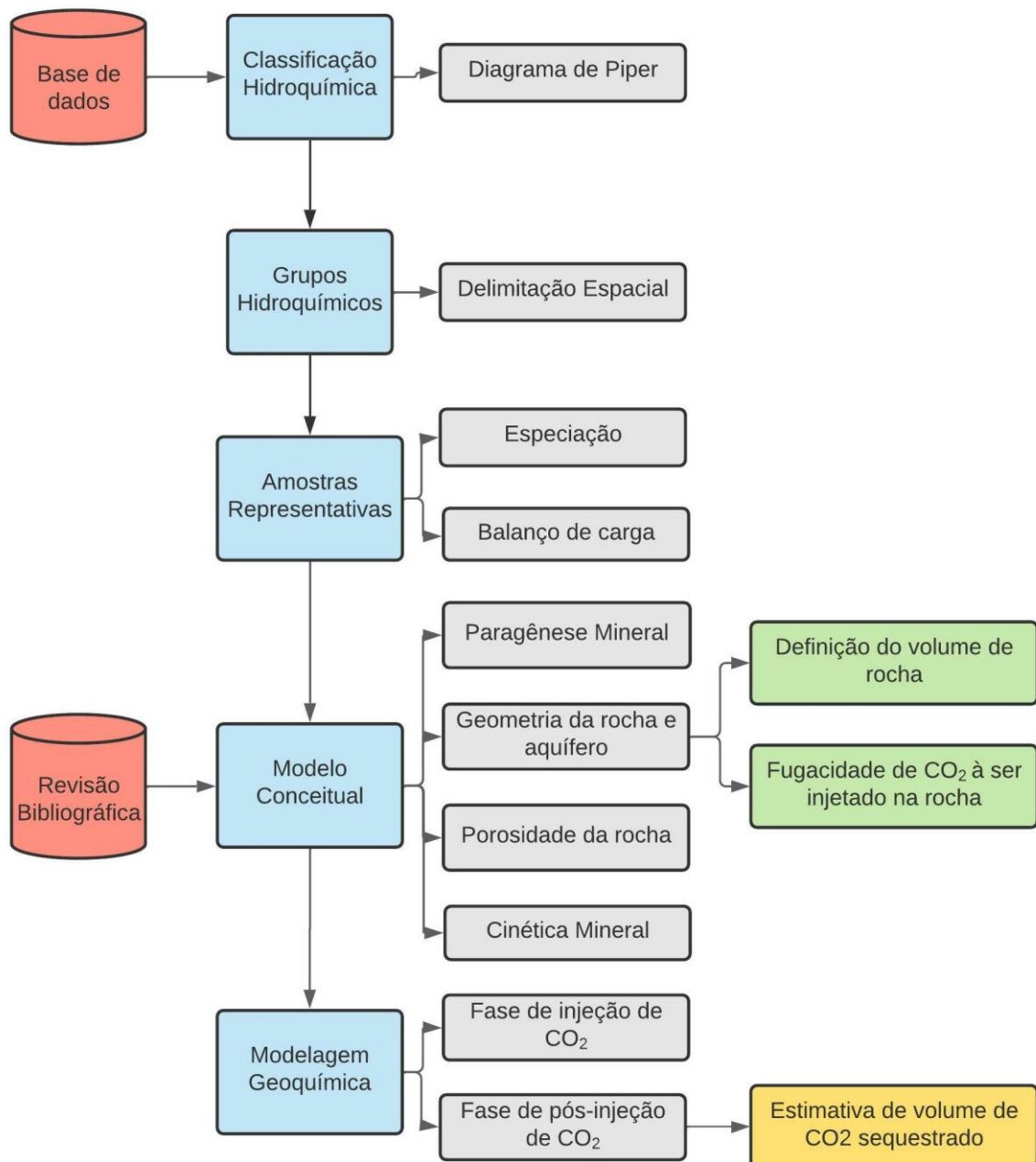
No Estado de São Paulo, o Sistema Aquífero Bauru é subdividido em duas unidades hidroestratigráficas (DAEE, 1979): Bauru Médio/Superior e Bauru Inferior/Caiuá. O primeiro, é definido como uma unidade hidrogeológica contínua, livre a semiconfinada, com extensão regional. A vazão dos poços é variável, com o topo e a camada intermediária variando entre 3 e 20  $\text{m}^3/\text{h}$ , e a porção mais basal, entre 20 e 50  $\text{m}^3/\text{h}$ . A média da vazão dos poços nessa unidade é de 8  $\text{m}^3/\text{h}$  (DAEE, 2005). O aquífero Bauru Inferior/Cauá está localizado no extremo sudoeste do estado, caracterizando-se como uma unidade porosa, contínua, uniforme, livre a localmente confinada e com boa permeabilidade. A vazão destes poços é superior, variando de 20 a 200  $\text{m}^3/\text{h}$ , com média de 30  $\text{m}^3/\text{h}$  (DAEE, 2005).

Segundo Campos (1993), Barison (2003) e Chang et al. (2016), as águas do Grupo Bauru são hidroquimicamente classificadas como bicarbonatadas cálcicas nas áreas de planaltos e espigões, e bicarbonatadas cálcio-magnesianas nas regiões dos vales. O pH dessas águas varia de acordo com as unidades aquíferas do SAB, entre 6,2 a 7,52 e, em relação à condutividade elétrica, seus valores variam de 81,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 195,5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (CHANG et al. 2016).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

No fluxograma abaixo (Figura 7), estão representadas as etapas de elaboração do trabalho.

Figura 7 – Fluxograma das etapas de elaboração do trabalho.

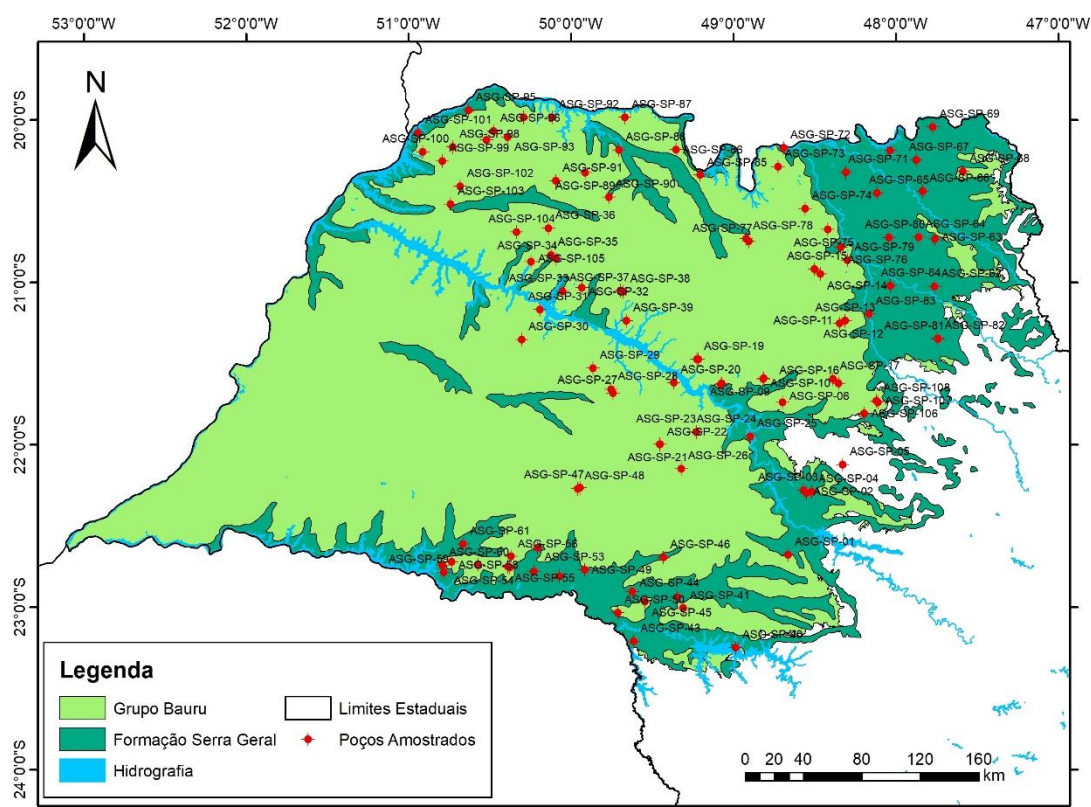


Fonte: Autor (2022)

#### 4.1. Base de dados

A base de dados utilizada para a realização das simulações, objeto desse estudo, é constituída por laudos de análises químicas de águas subterrâneas coletadas em poços perfurados no SASG durante o Projeto FAPESP nº 2021/ 00241-5 HIDROGEOQUÍMICA E HIDROGEOLOGIA ISOTÓPICA DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO AQUÍFERO SERRA GERAL NO ESTADO DE SÃO PAULO, coordenado pelo Prof. Dr. Didier Gastmans (GASTMANS et al. 2013), na região noroeste do Estado de São Paulo (Figura 8). Estes dados do Projeto FAPESP, apesar de terem sido publicados em artigos (GASTMANS et al. 2013, 2016, 2017), não haviam sido utilizados, até o momento, para a realização de simulações geoquímicas visando avaliar a potencialidade do SASG para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Figura 8 – Mapa da localização dos poços amostrados



Fonte: Autor (2021)

A base de dados é constituída por 108 laudos analíticos, contendo medições de parâmetros de campo (pH, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido), além de informações referentes às concentrações de cátions e ânions principais. A

alcalinidade foi determinada por titulação; os ânions:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$  determinados por cromatografia de íons, enquanto as concentrações dos cátions:  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $SiO_2$ , por meio de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma e argônio induzido (ICP-AES).

#### 4.2. Classificação Hidroquímica das Águas Subterrâneas

Para a definição hidroquímica das águas subterrâneas do SASG, foram utilizadas 95 das 108 amostras da base de dados inicial (GASTMANS et al. 2013). As amostras foram classificadas de acordo com suas fácies hidroquímicas, com a utilização do *software* Diagrammes (SIMLER, 2015), por meio do diagrama de Piper. Com as amostras já classificadas, estas foram delimitadas espacialmente com o uso de polígonos no *software* ArcGis.

As amostras contidas em cada polígono formaram grupos de amostras com fácies hidroquímicas comuns. A mediana (calculada com o *software* BioEstat) dos parâmetros das amostras de cada grupo, resultou na definição de amostras representativas. Para cada amostra representativa, foi realizada sua especiação a partir dos *softwares* PHREEQC (PARKHUST & APPELO, 1999) e Geochemist's Workbench (GWB™).

Foi realizado o balanço de carga das amostras representativas, com o intuito de observar se elas se encontravam eletricamente neutras.

#### 4.3. Geometria do Aquífero

Para o cálculo do volume de basalto presente em cada polígono, foram utilizados dados de poços do Projeto Aquífero Guarani (OEA, 2009). A partir da espessura dos basaltos obtida destes poços, foi construído um mapa de isópacas da Formação Serra Geral para a área de estudo. Com o mapa de isópacas, foi calculado o volume de basalto em cada polígono, utilizando a ferramenta *Surface Volume*, do *software*

ArcGis. Por fim, foi calculado a espessura média do basalto nos polígonos, a partir do histograma do *raster*, do ArcGis.

#### 4.4. Modelagem Geoquímica

O *software* Geochemist's Workbench (GWB™) versão 15.0 foi utilizado para a modelagem cinética da interação CO<sub>2</sub>-água-rocha. O *software* GBW é um pacote comercial de reações geoquímicas e modelagem de transporte que consiste em diversos módulos para a solução de problemas geoquímicos. Os módulos utilizados no presente trabalho foram o *SpecE8* e o *React*. O módulo *SpecE8* é um modelo de especiação de sistema fechado, onde não ocorre troca de massa entre os sistemas de interesse e o ambiente.

O módulo *React* é um modelo de sistema aberto, no qual o sistema realiza troca de massa ou energia com o ambiente. Para modelar um caminho de reação (*reaction path*), é necessário que se tenha um sistema inicial, como uma amostra especiada. Mudanças de temperatura, Eh, pH, fugacidade, concentrações minerais e etc, causam uma mudança composicional do sistema inicial. Isso permite a previsão de mudanças na química do fluido e na composição do mineral ao longo do caminho de reação (*reaction path*).

##### 4.4.1. Fases da Modelagem Geoquímica

A modelagem foi subdividida em duas fases: 1) a fase de injeção de CO<sub>2</sub> e, 2) a fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>. Além disso, ao final destas simulações, realizou-se uma análise de sensibilidade do modelo. As fases foram realizadas para as cinco amostras representativas.

#### 4.4.1.1. Fase de injeção de CO<sub>2</sub>

Nesta fase, para simular o efeito de injeção de CO<sub>2</sub> no sistema, utilizou-se o modelo de *sliding* CO<sub>2</sub> nas amostras representativas. O tempo de injeção de CO<sub>2</sub> estimado para as simulações foi de 100 dias. Para cada amostra, A pressão de CO<sub>2</sub> foi elevada à pressão máxima sem os minerais presentes no sistema.

#### 4.4.1.2. Fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>

Os resultados obtidos na fase anterior foram reutilizados nesta fase de pós-injeção, com os minerais do SASG até que todo o CO<sub>2</sub> fosse consumido. Aqui, foram consideradas as cinéticas dos minerais para a simulação da titulação destes nas amostras com o CO<sub>2</sub>, considerando uma porosidade constante. O intervalo de tempo definido nesta etapa foi o tempo máximo necessário para que o CO<sub>2</sub> fosse consumido durante a simulação.

#### 4.4.1.3. Análise de Sensibilidade do Modelo

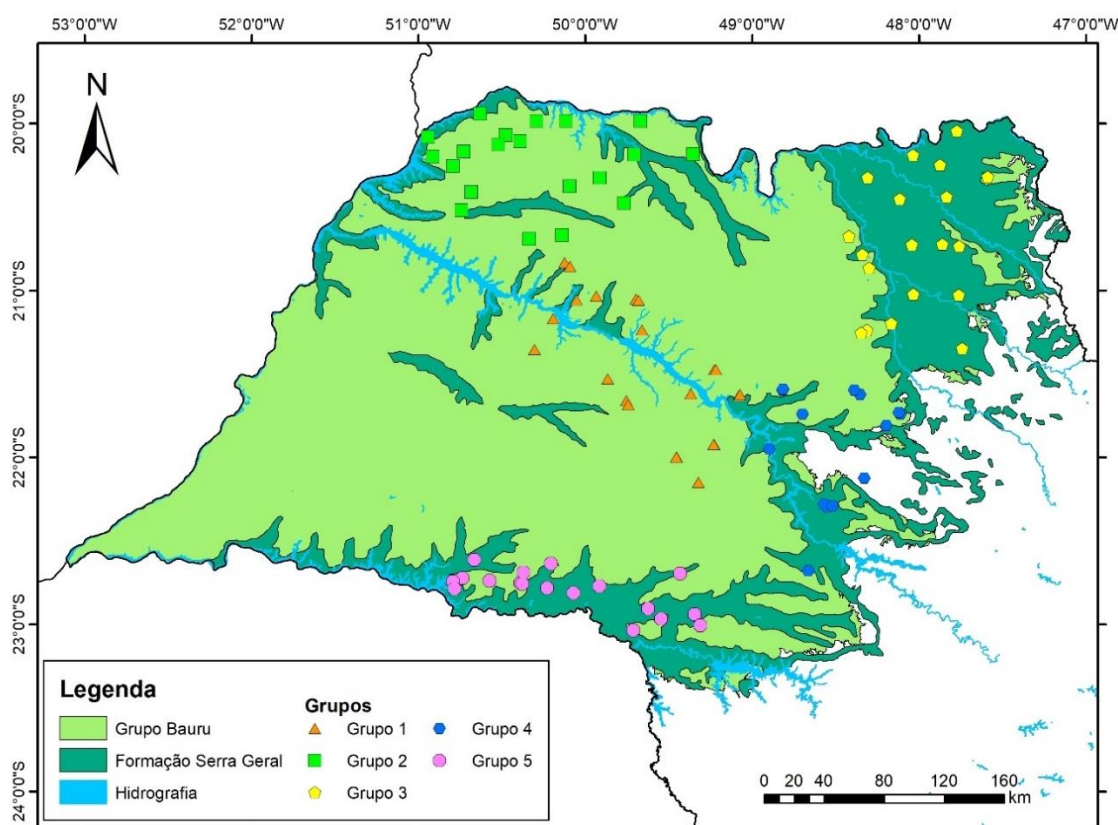
Esta etapa teve como finalidade, observar o comportamento do sistema quando submetido a variações nos valores de porosidade efetiva nas cinco amostras representativas, que não foram medidas diretamente. Ao invés de definir o valor de porosidade nos parâmetros da simulação, optou-se por definir volumes inertes da rocha.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Classificação Hidroquímica

Em função da localização das amostras, foram definidas cinco grandes regiões de amostras, a saber: na região central, ao longo da calha do Rio Tietê, as amostras do Grupo 1; à noroeste, onde o SASG é recoberto pelo SAB, as amostras do Grupo 2; na faixa de afloramentos localizadas na porção nordeste do Estado de São Paulo, as amostras do Grupo 3; as amostras do Grupo 4, estão situadas na porção central da faixa de afloramentos, ao longo do curso médio do Rio Tietê e, finalmente, as amostras do Grupo 5, concentradas na porção sul do estado, ao longo do vale do Rio Paranapanema (Figura 9).

Figura 9 – Localização dos grupos hidroquímicos na região de estudo.

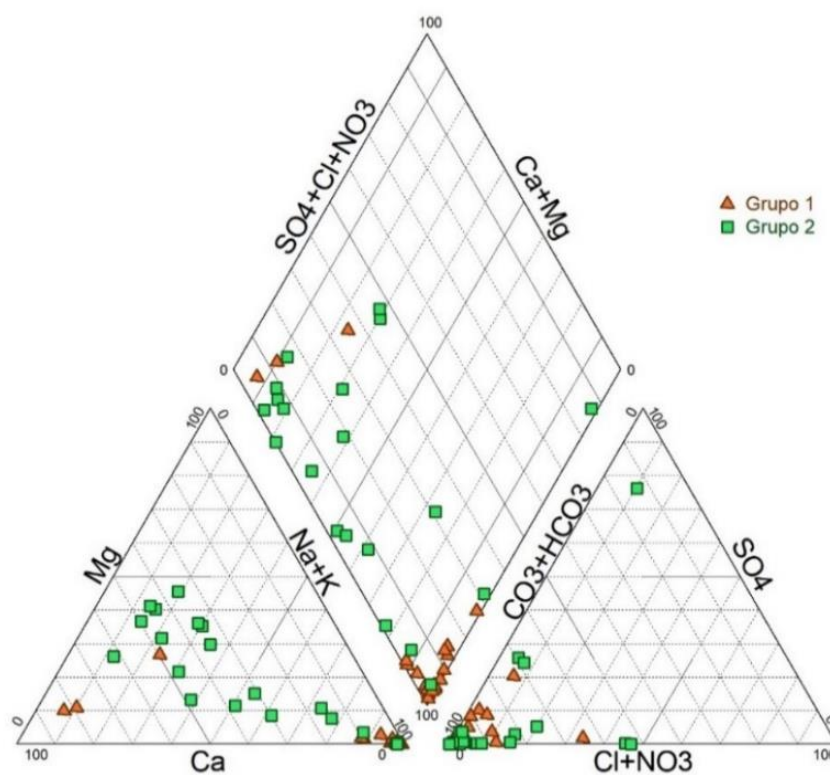


Fonte: Autor (2021)

As águas do Grupo 1 foram classificadas predominantemente como bicarbonatadas sódicas (86%), seguida por bicarbonatadas cálcicas (14%). As águas

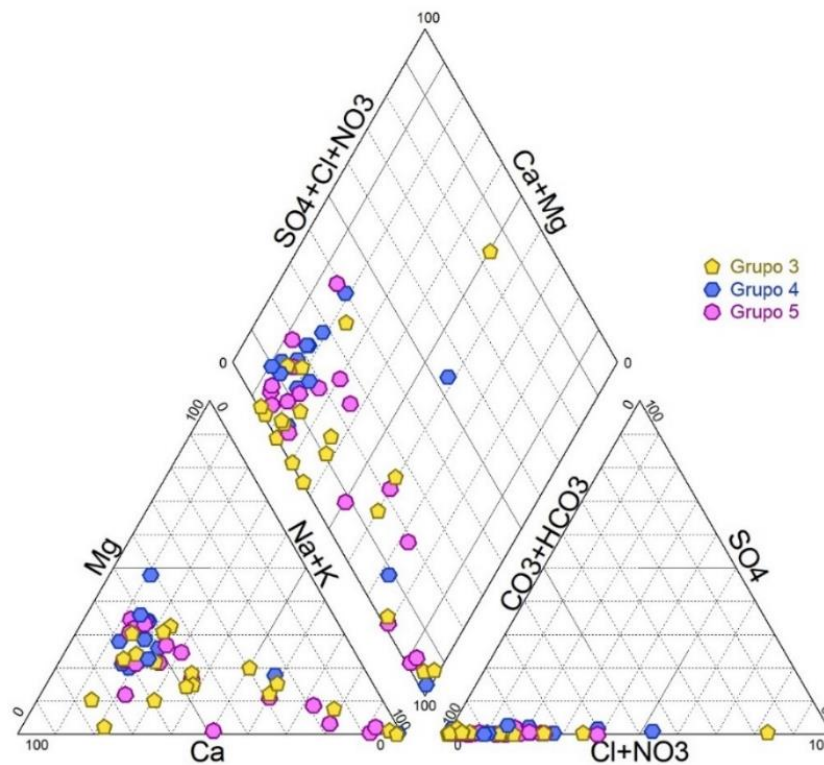
do Grupo 2 foram classificadas como mistas, com 55% das amostras sendo bicarbonatadas cálcicas, 40% bicarbonatadas sódicas e 5% sulfatadas sódicas (Figura 10). 68% das amostras do Grupo 3 são classificadas como bicarbonatadas cálcicas, 26% como bicarbonatadas sódicas e 6% como cloretadas sódicas. Em relação as águas do Grupo 4, estas foram classificadas predominantemente como bicarbonatadas cálcicas (85%), seguidas por bicarbonatadas sódicas (15%) e cloretadas sódicas (1%). Para as águas do Grupo 5, as amostras foram classificadas como bicarbonatadas cálcicas (67%) e bicarbonatadas sódicas (33%) (Figura 11).

Figura 10 – Diagrama de Piper para as amostras dos grupos 1 e 2



Fonte: Autor (2021)

Figura 11 – Diagrama de Piper para as amostras dos grupos 3,4 e 5.



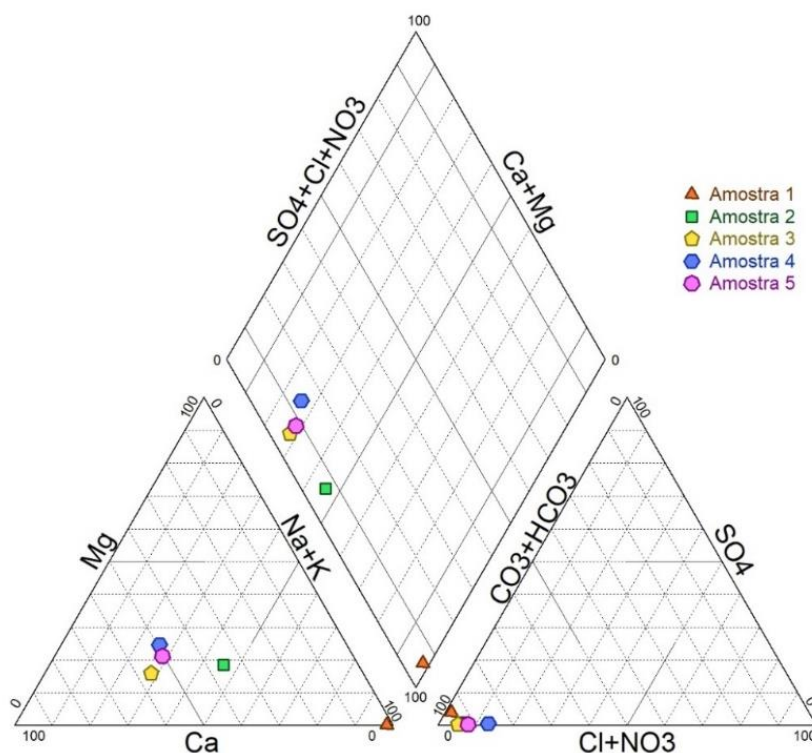
Fonte: Autor (2021)

## 5.2. Amostras Representativas

As fácies hidroquímicas das amostras representativas foram apresentadas no diagrama de Piper (Figura 12). O número das amostras e dos grupos são relacionáveis, ou seja, a amostra 1 representa o Grupo 1. Além disso, os valores hidroquímicos de cada amostra foram compilados na Tabela 2.

O balanço de carga realizado para as amostras sintéticas indicou erros analíticos que variaram entre 0,56% e 0,95%, situando-se dentro da normalidade.

Figura 12 – Diagrama de Piper das amostras representativas



Fonte: Autor (2021)

Tabela 2 - Valores de tendência central dos dados hidroquímicos das amostras representativas.

| Amostra | pH   | Temp. | HCO <sub>3</sub> | Na    | K    | F    | Cl   | NO <sub>3</sub> | SO <sub>4</sub> | Al    | Ca    | Fe    | Mg   | Si    | Sr   | OD   |
|---------|------|-------|------------------|-------|------|------|------|-----------------|-----------------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|
|         |      | °C    |                  |       |      |      |      |                 | mg/L            |       |       |       |      |       |      |      |
| 1       | 9.75 | 26.9  | 131.9            | 78.8  | 0.19 | 0.19 | 1.41 | 0.04            | 4.31            | 0.005 | 1.17  | 0.005 | 0.05 | 17.85 | 0.03 | 2.44 |
| 2       | 8.15 | 26.5  | 118.85           | 22.15 | 1.40 | 0.16 | 2.35 | 3.18            | 0.87            | 0.005 | 15.55 | 0.005 | 4.89 | 19.05 | 0.22 | 2.74 |
| 3       | 7.7  | 25.3  | 62.8             | 5.38  | 1.59 | 0.09 | 0.63 | 2.4             | 0.16            | 0.005 | 11    | 0.005 | 1.90 | 12.4  | 0.09 | 4.23 |
| 4       | 7.35 | 24.9  | 79.55            | 8.875 | 1.82 | 0.09 | 2.80 | 7.32            | 0.335           | 0.005 | 16.4  | 0.005 | 4.98 | 21.35 | 0.18 | 4.39 |
| 5       | 7.8  | 24.5  | 73.95            | 8.015 | 0.59 | 0.06 | 1.68 | 3.49            | 0.17            | 0.005 | 13    | 0.005 | 3.30 | 19.3  | 0.05 | 2.05 |

Fonte: Autor (2021)

A partir da análise dos valores apresentados na Tabela 2 e nos diagramas de Piper (Figuras 9 e 10), confirmou-se que o Grupo 1 possui características mais distintas em relação aos outros grupos, com valores maiores de pH e alcalinidade. Além disso, é possível verificar um zoneamento hidroquímico de águas bicarbonatadas cálcicas nas margens nordeste, sudeste e sul da área de estudo, representados pelos Grupos 3, 4 e 5. As amostras do Grupo 2 compreendem amostras

bicarbonatadas cálcicas, sódicas e uma pequena porcentagem de sulfatadas sódicas, apresentando assim, valores intermediários em comparação aos demais grupos. Entretanto, a amostra representativa deste grupo apresentou uma composição mais cálcica, situando-se no grupo das bicarbonatadas cálcicas (Figura 11).

### 5.3. Modelo Conceitual

Para a caracterização do modelo geoquímico, foi considerado um sistema fechado em equilíbrio sob temperatura constante, com minerais do basalto do SASG, águas de formação e pressão de CO<sub>2</sub>. Estes componentes representam as espécies iniciais do modelo geoquímico e atribuem um ponto inicial para que os modelos de *reaction-path* (sistemas abertos) causem mudanças no equilíbrio do sistema (BETHKE, 2008). Definido o sistema de equilíbrio, o módulo *React* foi utilizado para a modelagem cinética, a fim de observar a dissolução e precipitação de minerais conforme o CO<sub>2</sub> foi sendo adicionado ao sistema.

Foi levado em consideração a variação de CO<sub>2</sub> durante as interações água-rocha-CO<sub>2</sub>. Do ponto de vista geoquímico, a variação da concentração de CO<sub>2</sub> e seu efeito nas reações foram estudados no contexto de variação da fugacidade de CO<sub>2</sub> ( $f\text{CO}_2$ ). A pressão de CO<sub>2</sub> máxima utilizada para cada amostra sintética (amostra representativa) variou conforme a espessura média de basalto da área, considerando sua pressão hidrostática respectiva.

Para caracterizar as condições do aquífero, foi necessário calcular as massas dos minerais do basalto. Neste trabalho, foi considerado um basalto de composição simplificada, com apenas anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) e diopsídio (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). O diopsídio foi utilizado no lugar da augita, pois apresenta composição química semelhante ao último e este não existe no banco de dados do *software* GWB. Primeiramente, é necessário inserir a massa e volume de rocha e sua porosidade para prosseguir com a simulação. O volume base de basalto utilizado para todas as simulações foi 10.000 cm<sup>3</sup>. Esse valor foi obtido arbitrariamente apenas para funcionar como uma base e, numa etapa seguinte, inserir o volume real de basalto de cada área.

A partir do volume base do basalto, foi calculado a massa de rocha. O volume de rocha foi convertido em massa assumindo uma densidade de  $2,9 \text{ g/cm}^3$ . A massa de cada mineral foi obtida pelo produto do total de massa de rocha e seu peso percentual relativo, obtido por análise XRD (FERNANDES et al. 2010). Os estudos de porosidade dos derrames basálticos do SASG são escassos. Rossetti et al. (2019) apresentaram valores de porosidade efetiva de 0,4% a 7,4% para os basaltos maciços do interior do derrame. Para os basaltos vesiculares do topo do derrame, as porosidades efetivas obtidas foram de 3,4% a 26,6%. Dessa forma, foi considerado para o presente trabalho, uma porosidade efetiva média de 10%.

Além disso, foram realizadas três simulações considerando um volume inerte, ou seja, o volume do sistema que não sofre reação, quando a porosidade do mesmo não é estabelecida. Foram estabelecidos volumes inertes máximos, intermediários e mínimos para as simulações, de  $1500 \text{ cm}^3$ ,  $1100 \text{ cm}^3$  e  $800 \text{ cm}^3$ , respectivamente.

As simulações cinéticas do módulo *React* exigiam a inserção das superfícies de área específica e taxas constantes de cada mineral (Tabela 3).

Tabela 3 – Volume de minerais, cinética dos minerais e superfície de área específica para a modelagem geoquímica.

| Mineral                                                | Volume Mineral | Superfície de área específica | log k                                |
|--------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------|--------------------------------------|
|                                                        | kg             | $\text{cm}^2/\text{g}$        | ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ ) |
| Anortita $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ | 15.07          | 225 <sup>(1)</sup>            | -11.27 <sup>(2)</sup>                |
| Diopsídio $(\text{CaMgSi}_2\text{O}_6)$                | 9.73           | 34 <sup>(1)</sup>             | -11.11 <sup>(3)</sup>                |

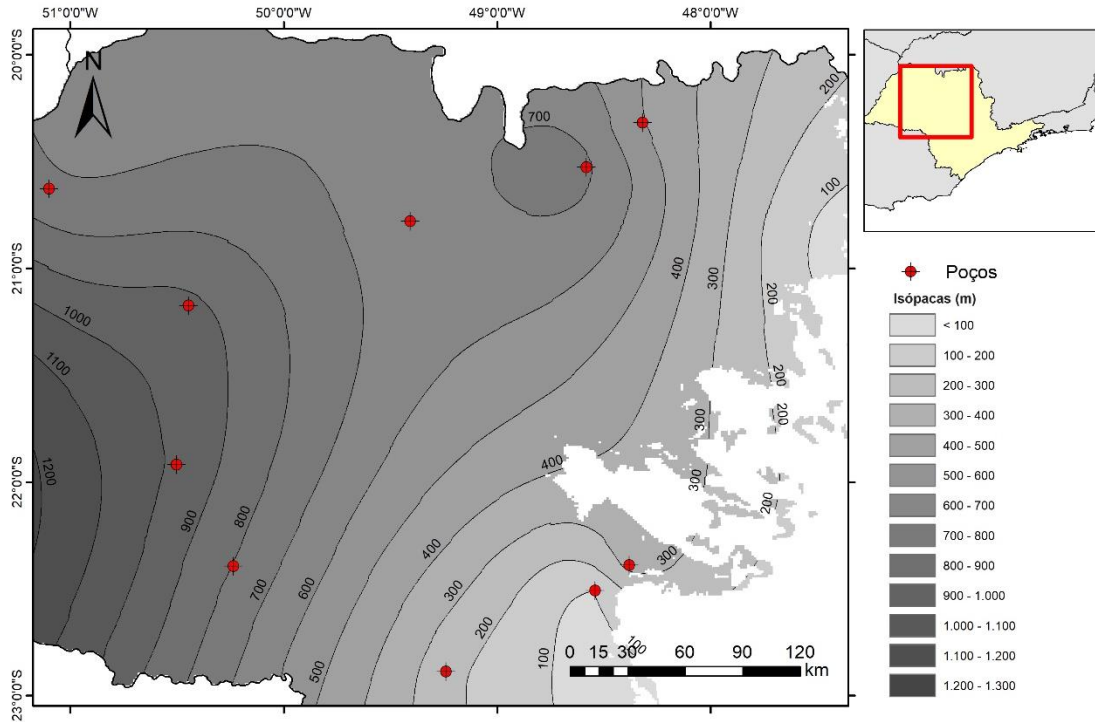
Fonte: <sup>(1)</sup>MENEFEE et al. (2017); <sup>(2)</sup> AMRHEIN & SUAREZ (1992); <sup>(3)</sup>PALANDRI & KHARAKA (2004)

### 5.3.1. Geometria do Aquífero

A partir do mapa de isópacas da Formação Serra Geral (Figura 13), observou-se que a espessura do basalto na área de estudo, varia aproximadamente de 100 a 900 metros. O aumento da espessura dos basaltos de leste à oeste está relacionado à subsidência paleozoica. Dessa forma, as maiores espessuras de derrames e *sills* estão localizados na porção central da bacia, onde ocorreu a maior subsidência.

(ALMEIDA, 1987). As regiões de maior espessura podem indicar uma maior capacidade de sequestro de CO<sub>2</sub>.

Figura 13 – Mapa de Isópacas da Formação Serra Geral

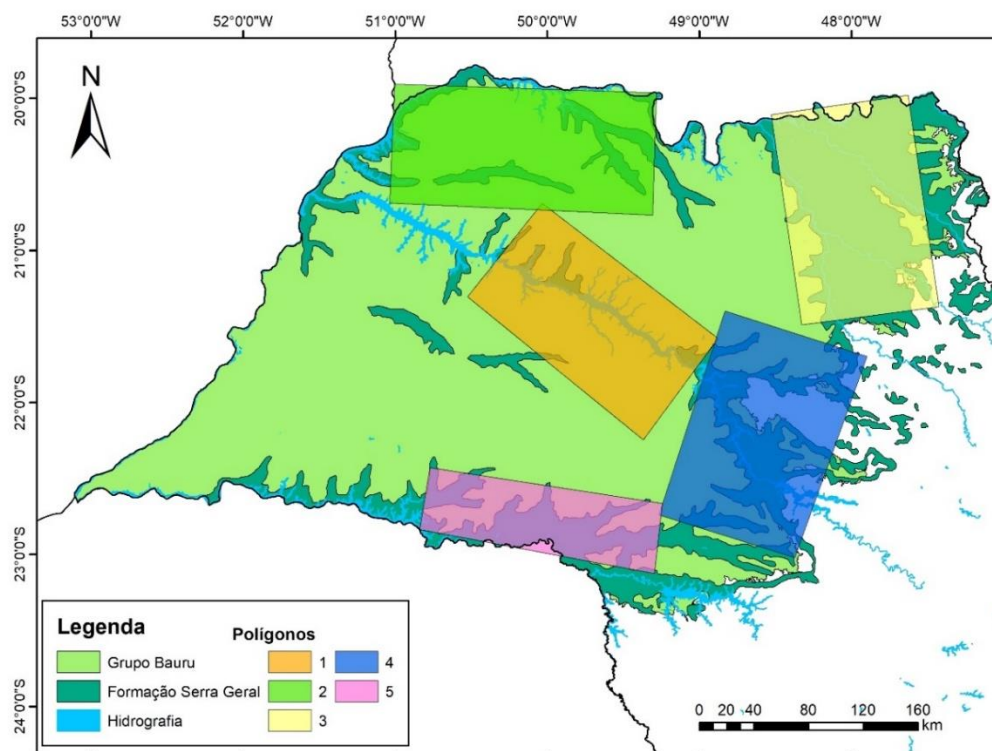


Fonte: Poços obtidos do Projeto Aquífero Guarani (OEA, 2019)

### 5.3.2. Definição do Volume de Basalto

A dimensão dos polígonos que foram utilizados para compreender as amostras de um determinado grupo diferiram entre si. Os grupos que possuíam amostras mais espaçadas entre si obtiveram um polígono de maior área em relação aos grupos com amostras mais próximas (Figura 14). O volume e a espessura média de basalto que foram utilizados em cada grupo estão representados na Tabela 4. O volume das rochas dos grupos variou entre 4443 e 10609 km<sup>3</sup> e a espessura média, entre 345 e 697 m.

Figura 14 – Localização dos polígonos dos grupos hidroquímicos



Fonte: Autor (2021)

Tabela 4: Valores de volume e espessura média para cada grupo

| Grupo | Volume          | Espessura média |
|-------|-----------------|-----------------|
|       | km <sup>3</sup> | m               |
| 1     | 9266            | 697             |
| 2     | 10609           | 683             |
| 3     | 4443            | 345             |
| 4     | 4492            | 298             |
| 5     | 4702            | 628             |

Fonte: Autor (2021)

### 5.3.3. Pressões de CO<sub>2</sub> definidas

Os valores de pressão de CO<sub>2</sub> para cada amostra representativa estão representados na Tabela 5. Estes valores foram definidos a partir da média da pressão hidrostática máxima dos poços de cada grupo (Figura 9). A pressão de CO<sub>2</sub> foi definida

como fugacidade de CO<sub>2</sub> ( $f\text{CO}_2$ ). A fugacidade consiste numa função termodinâmica utilizada em reações que envolvam gases reais e misturas.

Tabela 5: Valores de fugacidade de CO<sub>2</sub> utilizados para cada amostra representativa

| Amostras Representativas | Fugacidade de CO <sub>2</sub> (bar) |
|--------------------------|-------------------------------------|
| 1                        | 69,7                                |
| 2                        | 68,3                                |
| 3                        | 34,5                                |
| 4                        | 29,8                                |
| 5                        | 62,8                                |

Fonte: Autor (2021)

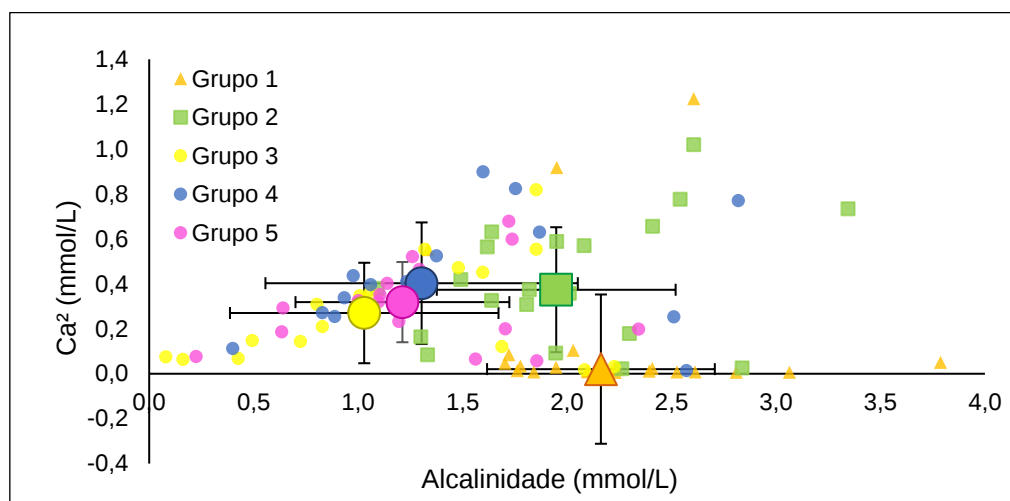
#### 5.3.4. Relações Iônicas e Índices de Saturação

Foram observadas as relações entre os cátions Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> com a alcalinidade, além dos desvios padrões das amostras representativas (Figuras 15 e 16). Os símbolos maiores nas figuras, representam as amostras representativas de cada grupo. As amostras 3, 4 e 5, que possuem maior concentração de cálcio, apresentam uma correlação maior com a alcalinidade. Por outro lado, a amostra 1, por apresentar baixíssima concentração de cálcio, demonstra um comportamento contrário às outras, diminuindo os níveis de cálcio conforme o aumento da alcalinidade (Figura 15).

O comportamento do sódio com a alcalinidade é inverso em relação ao do cálcio (Figura 16). Em razão da amostra representativa 1 apresentar maior concentração de sódio, seus valores aumentam conforme a alcalinidade.

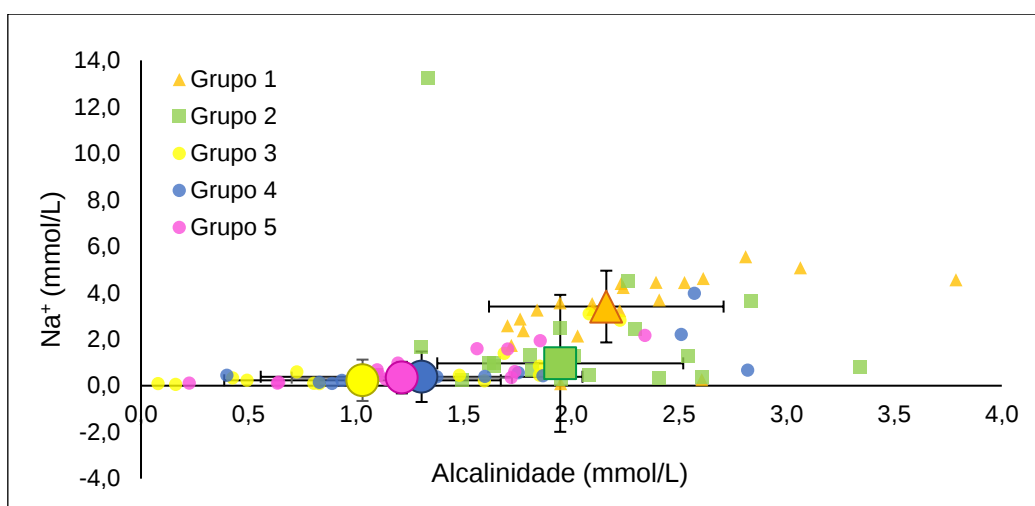
Na Tabela 6, estão representados os índices de saturação das espécies minerais de maior importância para a simulação de sequestro geológico de CO<sub>2</sub> das amostras representativas. Observa-se que três das cinco amostras apresentam-se levemente insaturadas em relação à calcita. Aquelas que se encontram mais próximas à saturação, exibem maiores concentrações de alcalinidade (Tabela 2). Todas as amostras apresentam-se insaturadas em relação à dolomita. Em relação à calcedônia e ao quartzo, as amostras encontram-se saturadas e levemente insaturadas, que pode ser explicada pela presença de veios de sílica, preenchendo fraturas (JANASI et al. 2007; MACHADO et al. 2007).

Figura 15 – Gráfico de correlação entre Cálcio x Alcalinidade com desvio padrão das amostras representativas



Fonte: Autor (2021)

Figura 16 – Gráfico de correlação entre Sódio x Alcalinidade com desvio padrão das amostras representativas



Fonte: Autor (2021)

Tabela 6 – Índice de Saturação dos minerais das amostras representativas

| Amostra | IS Calcita | IS Dolomita | IS Calcedônia | IS Quartzo |
|---------|------------|-------------|---------------|------------|
| 1       | 0.16       | -0.62       | -0.29         | 0.14       |
| 2       | 0.05       | -0.04       | 0.03          | 0.45       |
| 3       | -0.8       | -2          | -0.14         | 0.29       |
| 4       | -0.9       | -1.97       | 0.10          | 0.53       |
| 5       | -0.58      | -1.41       | 0.06          | 0.49       |

Fonte: Autor (2021)

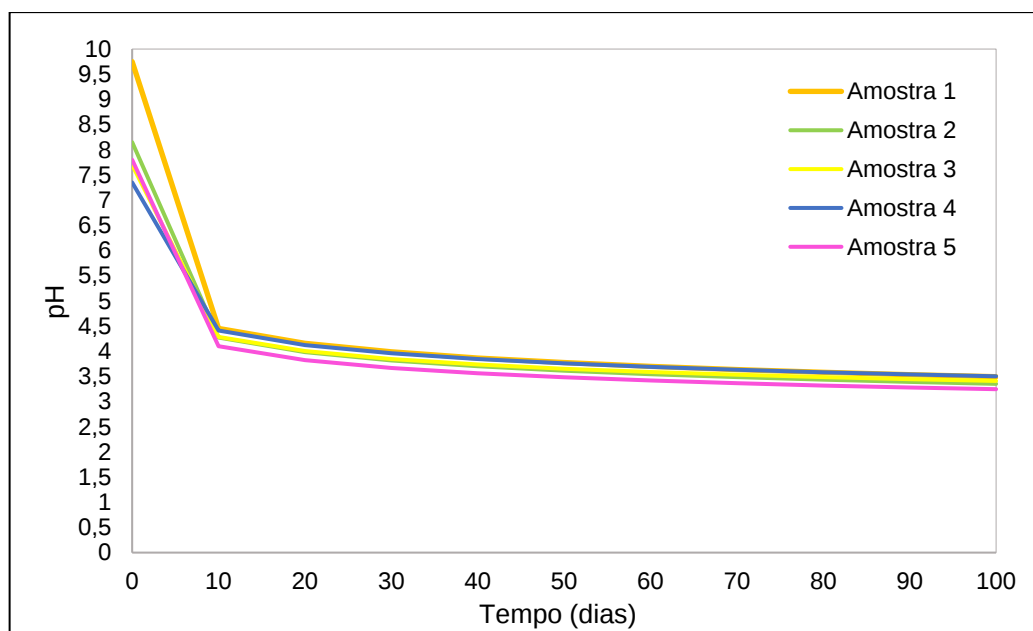
## 5.4. Modelagem Geoquímica

### 5.4.1. Fase de injeção de CO<sub>2</sub>

Nesta fase, para cada amostra representativa, a  $f\text{CO}_2$  foi elevada ao seu valor máximo, conforme a Tabela 5. As áreas em que as espessuras de basalto são maiores, apresentaram maiores valores para a  $f\text{CO}_2$ , alcançando pressão de 69,7 bar. Valores mais elevados de  $f\text{CO}_2$  fornecem uma maior concentração de CO<sub>2</sub> aquoso.

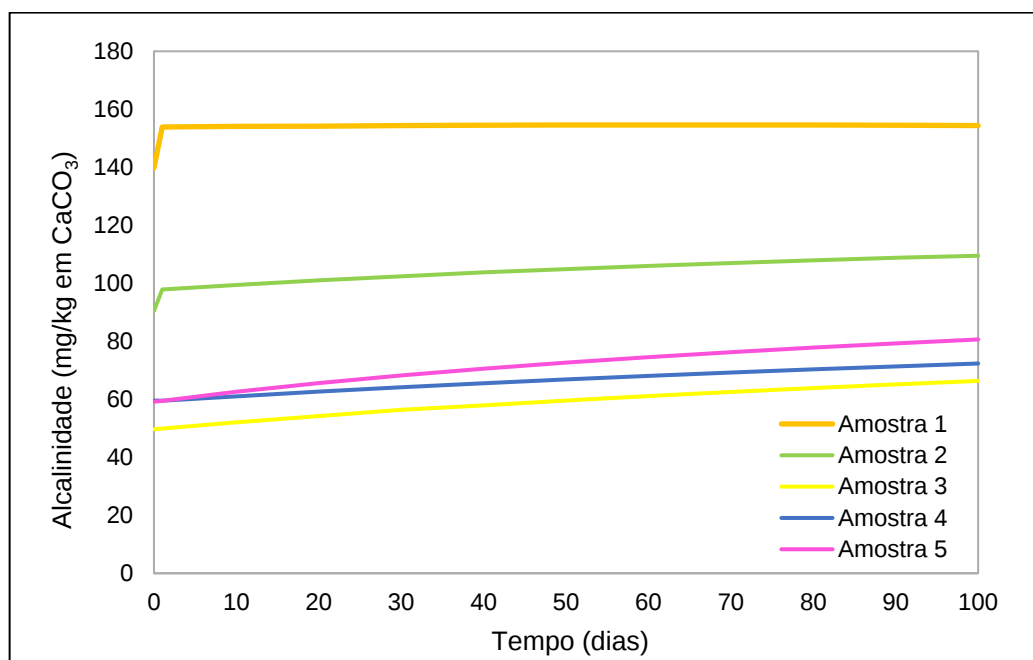
O aumento de CO<sub>2</sub> na solução resultou numa rápida diminuição do pH das amostras, que variaram entre 3,24 e 3,51 (Figura 17). As amostras representativas 3, 4 e 5 apresentaram um maior aumento percentual na alcalinidade em relação às amostras 1 e 2 (Figura 18). Este maior aumento pode estar relacionado à característica hidroquímica destas três amostras mais cálcicas.

Figura 17 – Gráfico de pH x Tempo das simulações realizadas para as cinco amostras representativas na fase de injeção de CO<sub>2</sub>



Fonte: Autor (2021)

Figura 18 – Gráfico de Alcalinidade x Tempo das simulações realizadas para as cinco amostras representativas na fase de injeção de  $\text{CO}_2$



Fonte: Autor (2021)

#### 5.4.2. Fase de pós-injeção de $\text{CO}_2$

Anterior às simulações, foi definido para cada amostra, o intervalo de tempo necessário para que uma grande porção do  $\text{CO}_2$  injetado na fase anterior fosse consumido. Determinou-se um intervalo de tempo necessário para o consumo de  $\text{CO}_2$  de 170 anos para as amostras 1, 2 e 5, as quais possuíam maior fugacidade de  $\text{CO}_2$ . Para a amostra 3, foi definido um intervalo de tempo de 80 anos e, para a amostra 4, um intervalo de 100 anos.

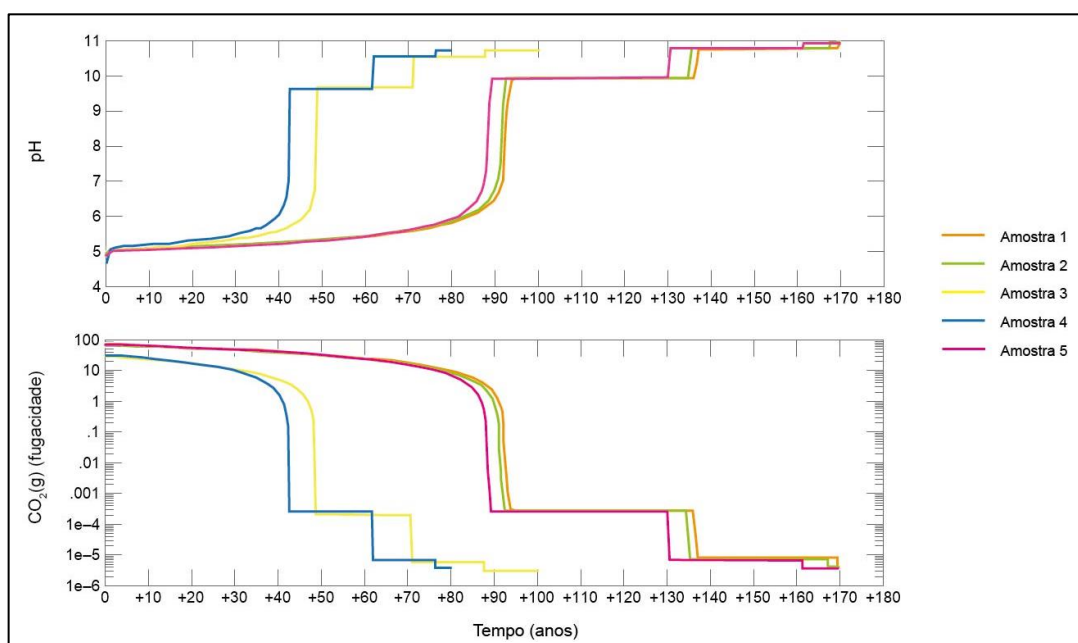
##### 5.4.2.1. Variação nos parâmetros das amostras representativas

As simulações realizadas para as cinco amostras representativas apresentaram comportamentos semelhantes. Dessa forma, foram utilizados, como representação, os resultados das simulações da amostra 1. No tópico de Cinética Mineral, os

resultados das amostras representativas 2, 3, 4 e 5, no sistema com porosidade de 10%, são apresentados no Apêndice A.

A interação dos minerais com as amostras resultou no aumento do pH da solução. Foram observados três pontos de alta variação de pH e  $f\text{CO}_2$  nas cinco amostras (Figura 19). Estes pontos de alta variação correspondem a mudanças na concentração das espécies aquosas causadas pela formação de novos minerais. A diminuição da  $f\text{CO}_2$  reflete no consumo de  $\text{HCO}_3^-$  pelas reações de precipitação de minerais carbonáticos.

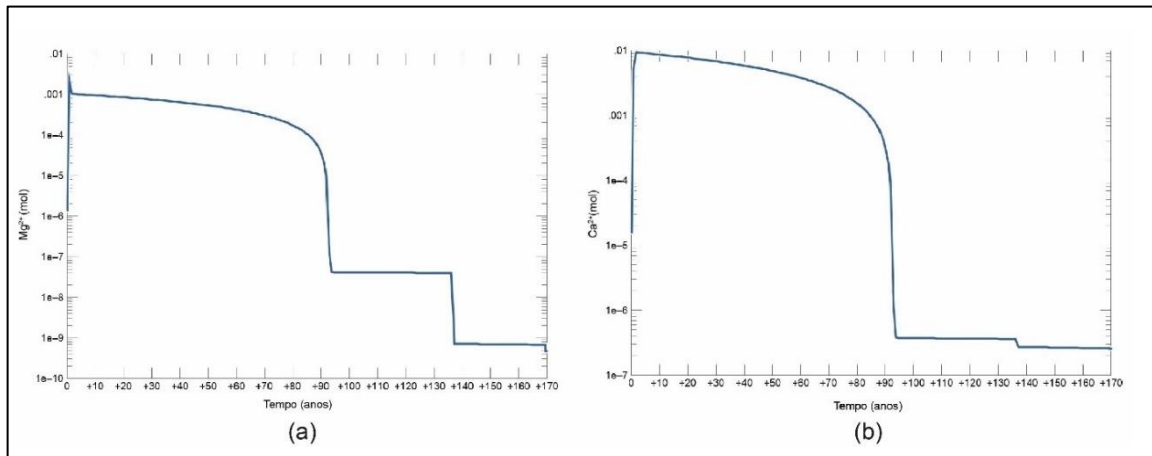
Figura 19 – Relação do pH e  $f\text{CO}_2$  ao longo das simulações.



Fonte: Autor (2021)

Nas Figuras 20a e 20b, podem ser observadas as variações das concentrações dos cátions  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  da amostra 1 no sistema ao longo do tempo. Os intervalos em que são observados uma diminuição nas suas concentrações, estão diretamente relacionados à dissolução e precipitação de minerais, como a anortita/diopsídio e a calcita, respectivamente.

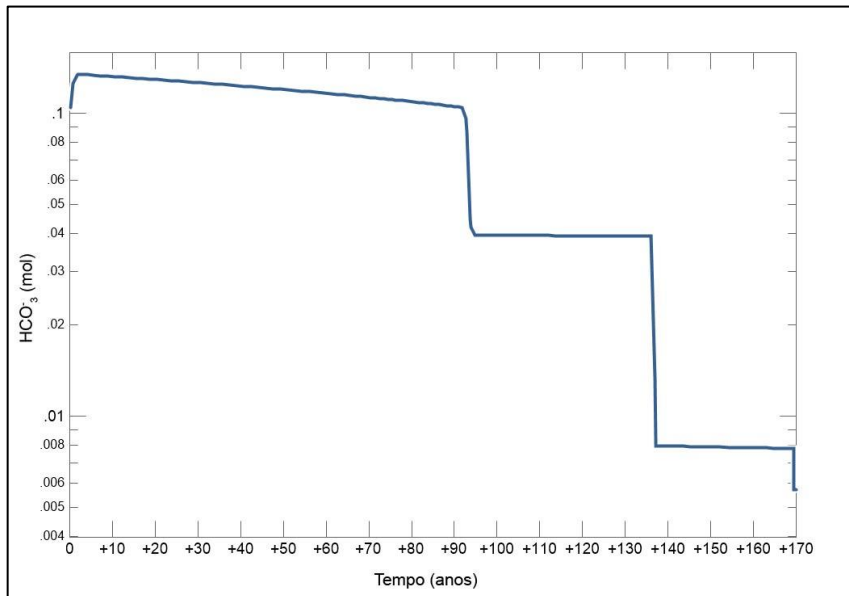
Figura 20 – (a) Variação da concentração do cátion  $Mg^{2+}$  ao longo da simulação da amostra 1. (b) Variação da concentração do cátion  $Ca^{2+}$  ao longo da simulação da amostra 1.



Fonte: Autor (2021)

A variação das concentrações de  $HCO_3^-$  (Figura 21) segue os mesmos padrões observados para os cátions  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ , com uma contínua diminuição na sua concentração, associada a precipitação constante de minerais carbonáticos.

Figura 21 – Variação da concentração de  $HCO_3^-$  ao longo da simulação da amostra 1.

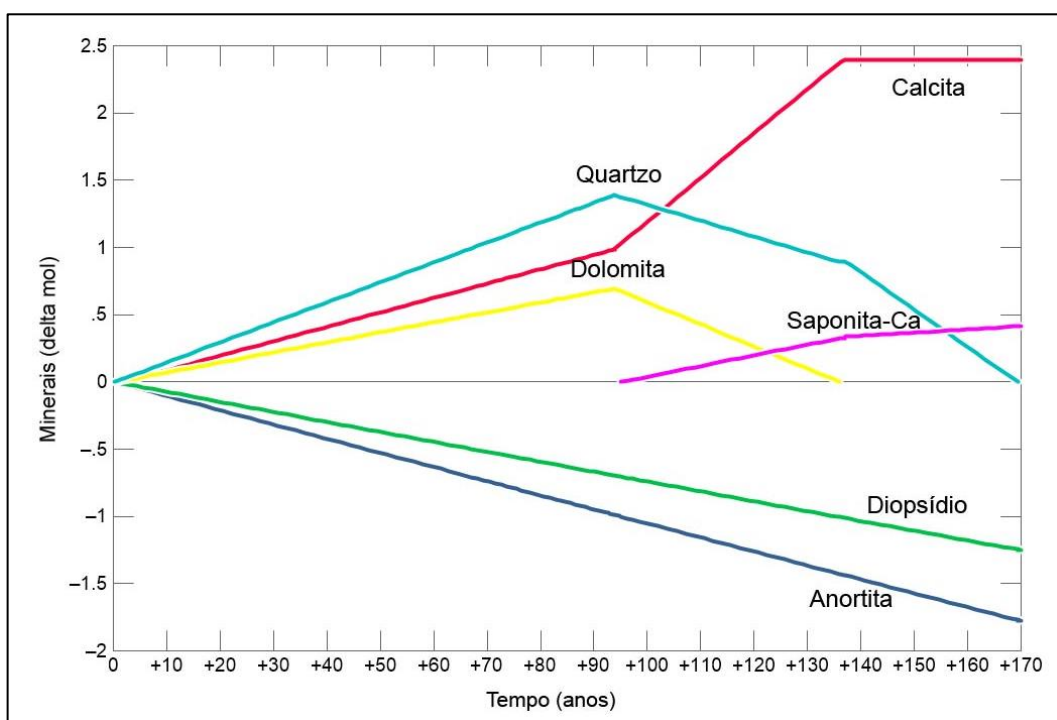


Fonte: Autor (2021)

#### 5.4.2.2. Cinética mineral

Conforme a Figura 22, pode-se observar que até aproximadamente 94 anos após a reação com os minerais representativos do basalto, a sílica aquosa, a calcita e a dolomita são formadas continuamente. Num momento seguinte, a dolomita começa a se dissolver e a calcita tem um aumento na taxa de precipitação. Neste mesmo intervalo de tempo, a contínua dissolução de silicatos (diopsídio e anortita), disponibiliza  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  na solução, que na simulação é representada pelo quartzo. Concomitantemente, a saponita-Ca, que até este intervalo de tempo não estava presente no sistema, começa a se precipitar.

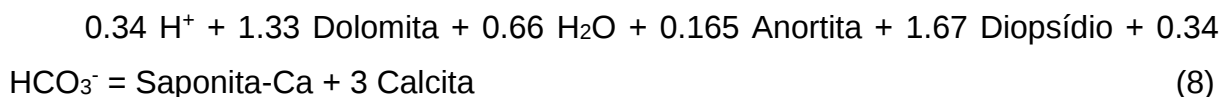
Figura 22 – Mudança na concentração dos principais minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% da amostra 1.



Fonte: Autor (2021)

A precipitação da dolomita está associada diretamente a diminuição nas concentrações de  $\text{Mg}^{2+}$  até o intervalo de tempo de 94 anos (Figura 20a). O intervalo seguinte até o próximo pico de queda de  $\text{Mg}^{2+}$  pode indicar a dissolução da dolomita e o início da formação da saponita-Ca.

A formação da saponita-Ca está relacionada com o início da dissolução da dolomita e do quartzo (Figura 22), podendo ser representada pela Equação 8.



O aumento na precipitação da calcita no intervalo entre 94 e 136 anos (Figura 22) sugere que, com a dissolução da dolomita, o  $\text{HCO}_3^-$  ficou disponível na solução para reagir com o cátion  $\text{Ca}^{2+}$ .

Os minerais reagentes iniciais (anortita e diopsídio) foram dissolvidos numa taxa constante até o final da simulação (Figura 22). Ao final da simulação, foi constatado que não houve muito consumo destes minerais em relação ao volume inicial. Para as amostras submetidas à uma simulação com intervalo de tempo de 170 anos (amostras 1, 2 e 5), o consumo de anortita foi de 3,31% e 3% de diopsídio. Para a amostra 3, o consumo de anortita foi de 2% e 1,8% de diopsídio. E para a amostra 4, o consumo de anortita foi de 1,6% e 1,5% de diopsídio do volume original.

Analizando os padrões de dissolução dos minerais, pode-se definir que a formação do quartzo, dolomita e calcita, são condizentes com uma dissolução congruente. Já, a formação da saponita-Ca e dos argilominerais, podem ser referidas como produtos de uma dissolução incongruente, ou seja, estes minerais se formaram a partir dos minerais dissolvidos nas reações congruentes.

Ao final da fase de pós-injeção de  $\text{CO}_2$ , foi obtida para cada amostra, uma assembleia mineral com concentrações distintas entre si (Tabela 7). Entre as amostras que foram submetidas à injeção de maior fugacidade de  $\text{CO}_2$  (Amostras 1, 2 e 5), a amostra 1 apresentou um maior volume de calcita precipitado. O volume de saponita-Ca foi similar em todas as amostras. Em relação à prehnita, observou-se que seu volume foi maior nas amostras bicarbonatadas cálcicas (Amostras 3, 4 e 5). Por fim, o volume final de argilominerais formado foi superior nas amostras mais sódicas (Amostras 1 e 2).

Tabela 7 – Concentração dos principais minerais formados ao final da fase de pós-injeção de  $\text{CO}_2$ .

| Amostras | Calcita |                 | Saponita-Ca |                 | Prenhita |                 | Caulinita |                 | Laumontita |                 |
|----------|---------|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|------------|-----------------|
|          | g       | cm <sup>3</sup> | g           | cm <sup>3</sup> | g        | cm <sup>3</sup> | g         | cm <sup>3</sup> | g          | cm <sup>3</sup> |
| 1        | 240     | 88,56           | 160,7       | 56,55           | 2,005    | 0,6824          | 296,1     | 114,2           | 259,6      | 114,6           |
| 2        | 237,4   | 87,59           | 160,7       | 56,55           | 9,274    | 3,156           | 294,8     | 113,7           | 255,4      | 112,7           |
| 3        | 124,6   | 45,96           | 94,91       | 33,4            | 48,94    | 16,66           | 161,1     | 62,12           | 126,1      | 55,63           |
| 4        | 108,8   | 40,16           | 76,09       | 26,78           | 14,42    | 4,908           | 136,7     | 52,72           | 115,3      | 50,85           |
| 5        | 229,2   | 84,59           | 160,6       | 56,54           | 31,57    | 10,74           | 288,2     | 111,1           | 242,7      | 107,1           |

Fonte: Autor (2021)

### 5.4.3. Análise de Sensibilidade do Modelo

A fim de se observar a sensibilidade do modelo às diferentes condições de porosidade, foram realizadas três simulações para cada amostra, considerando a mudança do volume inerte de rocha. A porosidade foi calculada automaticamente a partir do volume inerte atribuído para cada simulação. Na Tabela 8, estão representados os valores dos volumes inertes e porosidades respectivos utilizados em cada simulação. A simulação 1 é referente àquela primeiramente definida, com porosidade efetiva de 10%.

Tabela 8 – Valores de volumes inertes e suas respectivas porosidades calculadas para simulações realizadas para cada amostra representativa.

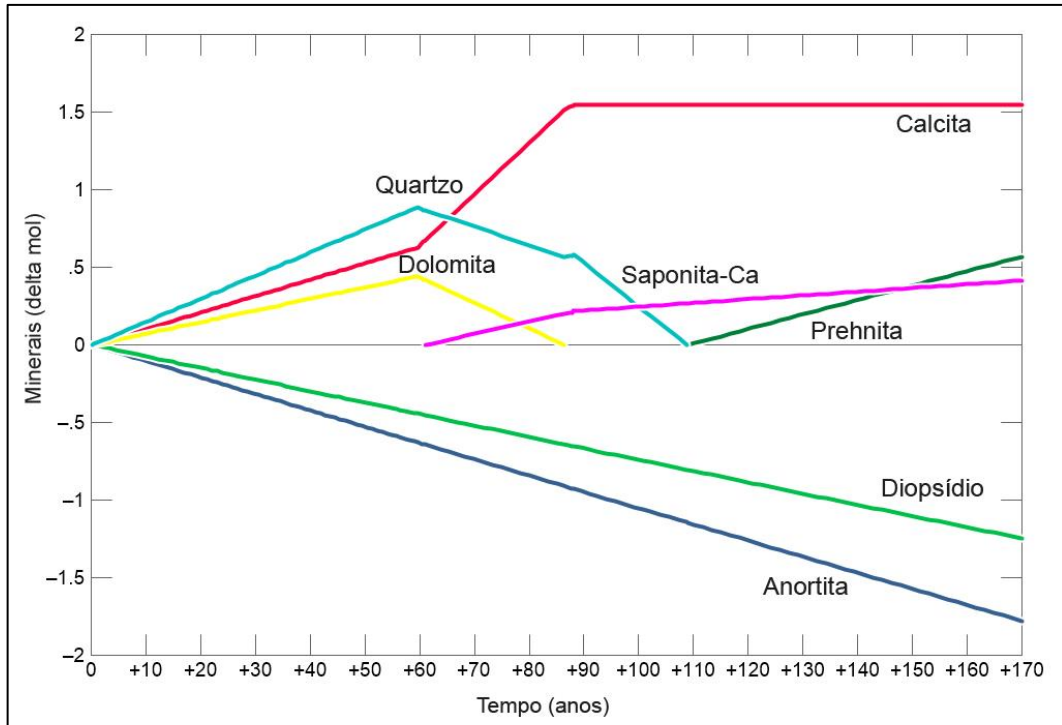
| Simulação | Volume inerte   | Porosidade calculada |
|-----------|-----------------|----------------------|
|           | cm <sup>3</sup> | %                    |
| 2         | 1500            | 3,19                 |
| 3         | 1100            | 7,19                 |
| 4         | 800             | 10,2                 |

Fonte: Autor (2021)

A mudança na concentração de minerais ao longo das simulações 2, 3 e 4, estão representadas nas Figuras 23-25. Pode-se observar que, após a dissolução da sílica aquosa, em aproximadamente, 110 anos, inicia-se a precipitação da prehnita.

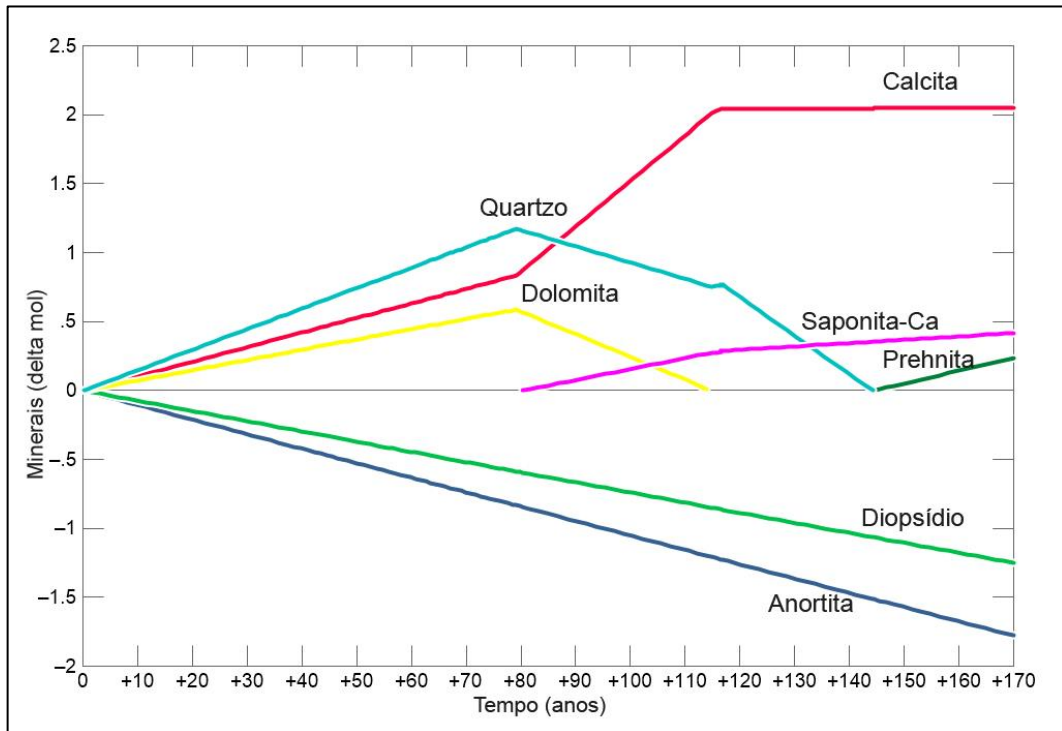
A partir das Figuras 23-25, observou-se que a concentração de prehnita aumenta conforme a diminuição da porosidade. Isso pode estar relacionado a uma maior concentração de sílica disponível no sistema. Ao se comparar as Figuras 22 e 23 entre si, é possível constatar que uma porosidade mais baixa do sistema resulta numa taxa de reação maior, pois existe uma menor superfície de contato.

Figura 23 – Precipitação e dissolução de minerais na simulação 2 da amostra 1.



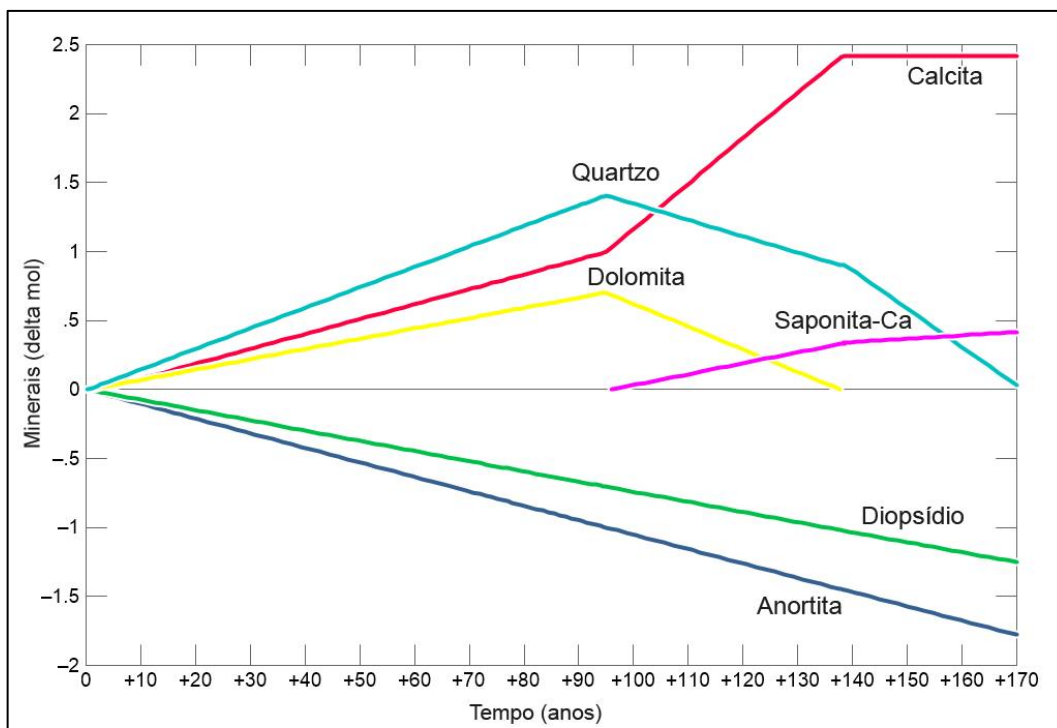
Fonte: Autor (2021)

Figura 24 – Precipitação e dissolução de minerais na simulação 3 da amostra 1.



Fonte: Autor (2021)

Figura 25 – Precipitação e dissolução de minerais na simulação 4 da amostra 1.



Fonte: Autor (2021)

Conforme o aumento da porosidade, de 3,19% até 10,2% (Figura 23 a 25), verifica-se um respectivo aumento na quantidade de reações químicas que ocorrem no sistema. Por esse motivo, as concentrações dos minerais formados são menores nas simulações com menor porosidade. Entretanto, ao comparar as concentrações de saponita-Ca da simulação 1 com as das demais (Tabelas 9, 10 e 11), observa-se que elas não diferem muito entre si, permanecendo constantes. Pode-se dizer então, que a porosidade não tem grande impacto na formação do mineral saponita-Ca.

Em consequência da diminuição da porosidade, a precipitação da calcita e dos argilominerais é menor. Nas Tabelas 7, 9, 10 e 11, constatam-se que a concentração de prehnita é maior nas amostras bicarbonatadas cálcicas. Conforme a diminuição da porosidade da rocha, seus valores aumentam drasticamente.

Tabela 9 – Concentração dos principais minerais formados ao final da fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub> na simulação 2.

| Amostras | Calcita |                 | Saponita-Ca |                 | Prehnita |                 | Caulinita |                 | Laumontita |                 |
|----------|---------|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|------------|-----------------|
|          | g       | cm <sup>3</sup> | g           | cm <sup>3</sup> | g        | cm <sup>3</sup> | g         | cm <sup>3</sup> | g          | cm <sup>3</sup> |
| 1        | 155,1   | 57,22           | 160,1       | 56,35           | 234,8    | 79,89           | 223,8     | 86,27           | 125,8      | 55,50           |
| 2        | 153,4   | 56,60           | 160,1       | 56,36           | 239,5    | 81,49           | 223,3     | 86,08           | 123,1      | 54,29           |
| 3        | 81,39   | 30,04           | 94,62       | 33,30           | 167,3    | 56,92           | 124,3     | 47,93           | 58,01      | 25,59           |
| 4        | 71,50   | 26,38           | 75,84       | 26,69           | 117,5    | 39,98           | 105,3     | 40,61           | 54,66      | 24,11           |
| 5        | 150,0   | 55,36           | 160,1       | 56,35           | 253,6    | 86,29           | 223,7     | 86,25           | 106,7      | 47,06           |

Fonte: Autor (2021)

Tabela 10 – Concentração dos principais minerais formados ao final da fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub> na simulação 3.

| Amostras | Calcita |                 | Saponita-Ca |                 | Prehnita |                 | Caulinita |                 | Laumontita |                 |
|----------|---------|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|------------|-----------------|
|          | g       | cm <sup>3</sup> | g           | cm <sup>3</sup> | g        | cm <sup>3</sup> | g         | cm <sup>3</sup> | g          | cm <sup>3</sup> |
| 1        | 205,1   | 75,67           | 160,4       | 56,47           | 97,77    | 33,27           | 266,3     | 102,7           | 204,5      | 90,22           |
| 2        | 202,8   | 74,85           | 160,5       | 56,47           | 104,0    | 35,39           | 265,4     | 102,3           | 200,9      | 88,62           |
| 3        | 106,7   | 39,37           | 94,79       | 33,36           | 97,95    | 33,33           | 145,9     | 56,24           | 97,80      | 43,15           |
| 4        | 93,26   | 34,41           | 75,98       | 26,74           | 57,15    | 19,45           | 123,4     | 47,58           | 90,57      | 39,96           |
| 5        | 196,0   | 72,31           | 160,4       | 56,46           | 123,0    | 41,84           | 259,9     | 100,2           | 189,8      | 83,73           |

Fonte: Autor (2021)

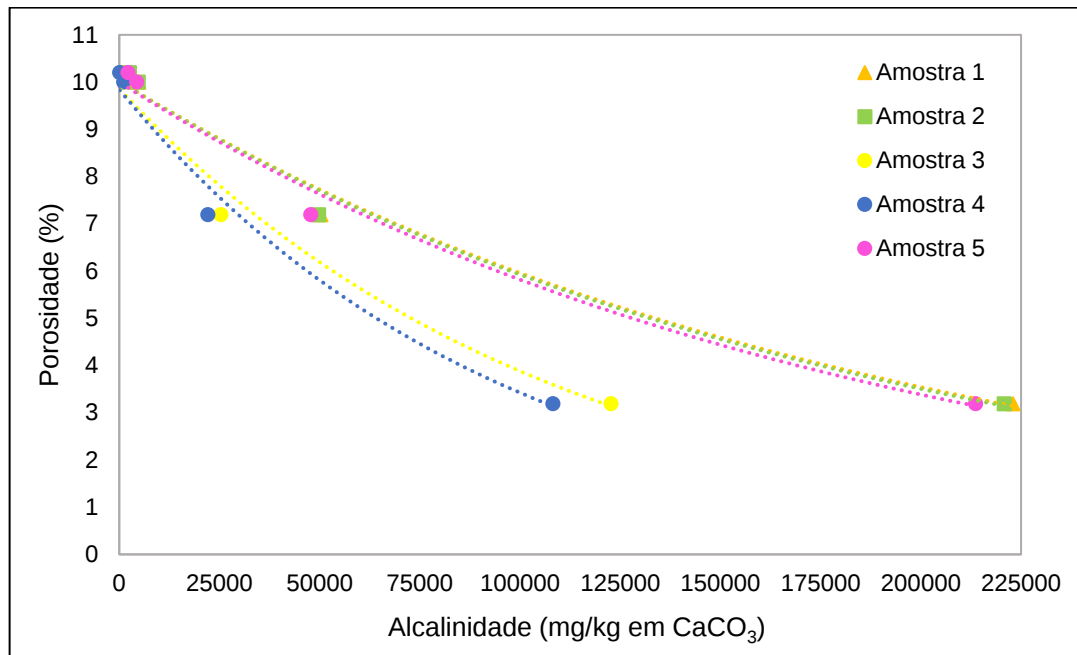
Tabela 11 – Concentração dos principais minerais formados ao final da fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub> na simulação 4.

| Amostras | Calcita |                 | Saponita-Ca |                 | Prehnita |                 | Caulinita |                 | Laumontita |                 |
|----------|---------|-----------------|-------------|-----------------|----------|-----------------|-----------|-----------------|------------|-----------------|
|          | g       | cm <sup>3</sup> | g           | cm <sup>3</sup> | g        | cm <sup>3</sup> | g         | cm <sup>3</sup> | g          | cm <sup>3</sup> |
| 1        | 242,3   | 89,39           | 160,7       | 56,56           | -        | -               | 300,8     | 116,0           | 253,6      | 111,9           |
| 2        | 239,7   | 88,46           | 160,7       | 56,56           | 2,797    | 0,95            | 296,9     | 114,4           | 259,2      | 114,3           |
| 3        | 125,8   | 46,42           | 94,92       | 33,41           | 45,49    | 15,48           | 162,2     | 62,53           | 128,1      | 56,53           |
| 4        | 109,9   | 40,57           | 76,10       | 26,78           | 11,35    | 3,863           | 137,7     | 53,08           | 117,1      | 51,66           |
| 5        | 231,5   | 85,43           | 160,7       | 56,54           | 25,33    | 8,618           | 290,1     | 111,8           | 246,3      | 108,7           |

Fonte: Autor (2021)

A partir das simulações, foi observado que a alcalinidade das soluções aumenta conforme a diminuição da porosidade (Figura 26), demonstrando que as amostras 1, 2 e 5 possuem maior capacidade de reter a alcalinidade na forma aquosa. As linhas de tendência da Figura 26 são exponenciais. Foram calculados os coeficientes de determinação,  $R^2$ , a partir das linhas de tendências das amostras representativas nas quatro simulações. Para as amostras 1 e 2, o valor de  $R^2$  foi de 0,9876; para a amostra 3, o  $R^2$  foi de 0,9833; para a amostra 4, o coeficiente de determinação foi igual a 0,9839 e, para a amostra 5, o  $R^2$  foi igual a 0,9874.

Figura 26 – Relação entre porosidade (%) e alcalinidade (mg/kg em  $\text{CaCO}_3$ ) das quatro simulações realizadas nas amostras representativas.



Fonte: Autor (2021)

Analisando-se os resultados da simulação 2 em todas as amostras com porosidade de 3,19%, observa-se que a alcalinidade em  $\text{CaCO}_3$  é muito superior em relação à simulação 1 (Quadro 1). O aumento da porosidade da rocha implica numa maior precipitação de minerais carbonáticos. Além disso, uma maior superfície de contato, em razão de porosidades mais elevadas, permite o maior consumo de  $\text{HCO}_3^-$  do fluido.

Quadro 1 – Valores de alcalinidade (g/kg em  $\text{CaCO}_3$ ) nas diferentes simulações para cada amostra representativa.

| Amostra | Simulação | Alcalinidade (g/kg $\text{CaCO}_3$ ) |
|---------|-----------|--------------------------------------|
| 1       | 1         | 4892,22                              |
|         | 2         | 222987,85                            |
|         | 3         | 50326,74                             |
|         | 4         | 2647,81                              |
| 2       | 1         | 4735,45                              |
|         | 2         | 220789,32                            |
|         | 3         | 49714,6                              |
|         | 4         | 2514,77                              |
| 3       | 1         | 1440,64                              |
|         | 2         | 122707,39                            |
|         | 3         | 25410,7                              |
|         | 4         | 275,74                               |
| 4       | 1         | 1141,22                              |
|         | 2         | 108215,76                            |
|         | 3         | 22120,85                             |
|         | 4         | 126,31                               |
| 5       | 1         | 4354,32                              |
|         | 2         | 213702,24                            |
|         | 3         | 47812,85                             |
|         | 4         | 2210,08                              |

Fonte: Autor (2021)

No Quadro 2, podem ser observados os valores de porosidades iniciais e finais das amostras nas quatro simulações. Nas simulações em sistemas mais porosos, como nas simulações 1 e 4, pode-se verificar que ocorre maior preenchimento dos poros pelos minerais secundários. Além disso, nas amostras mais sódicas, a porcentagem de preenchimento dos poros é relativamente maior em relação às cálcicas.

As amostras 1, 2 e 5, que foram submetidas à uma pressão mais elevada de  $\text{CO}_2$ , tiveram um intervalo de tempo maior de reação com os minerais da rocha na fase de pós-injeção de  $\text{CO}_2$ . Isso permitiu uma maior precipitação de minerais secundários, diminuindo a porosidade da rocha. Além da diferença hidroquímica destas amostras, um importante parâmetro que contribuiu para a diferença de suas porosidades finais foi a alcalinidade. Valores mais elevados de alcalinidade permitem que mais minerais carbonáticos sejam precipitados. Conforme explicado por GASTMANS (2013), as amostras do SASG com alta concentração de sódio e

alcalinidade refletem um processo de troca iônica e possivelmente uma contaminação pelas águas provenientes do SAG.

Quadro 2 – Valores de porosidade inicial e final das amostras representativas nas quatro simulações.

| Amostra | Simulação | Porosidade (%) |       |
|---------|-----------|----------------|-------|
|         |           | Início         | Fim   |
| 1       | 1         | 10%            | 8,77% |
|         | 2         | 3,19%          | 2,34% |
|         | 3         | 7,19%          | 6,12% |
|         | 4         | 10,20%         | 8,95% |
| 2       | 1         | 10%            | 8,78% |
|         | 2         | 3,19%          | 2,34% |
|         | 3         | 7,19%          | 6,13% |
|         | 4         | 10,20%         | 8,96% |
| 3       | 1         | 10%            | 9,34% |
|         | 2         | 3,19%          | 2,73% |
|         | 3         | 7,19%          | 6,62% |
|         | 4         | 10,20%         | 9,52% |
| 4       | 1         | 10%            | 9,44% |
|         | 2         | 3,19%          | 2,81% |
|         | 3         | 7,19%          | 6,70% |
|         | 4         | 10,20%         | 9,62% |
| 5       | 1         | 10%            | 8,81% |
|         | 2         | 3,19%          | 2,37% |
|         | 3         | 7,19%          | 6,16% |
|         | 4         | 10,20%         | 8,99% |

Fonte: Autor (2021)

### 5.5. Estimativa de massa de CO<sub>2</sub> sequestrado

Conforme a Figura 19, pode-se observar que em todas as amostras, a pressão de CO<sub>2</sub> consumida em relação àquela injetada é quase 100%. Dessa forma, os volumes passíveis de serem armazenados em cada grupo são aqueles inicialmente definidos no modelo conceitual.

Para as simulações realizadas durante o trabalho, foi definido um volume padrão de 10.000 cm<sup>3</sup> de rocha. Levando em consideração um cenário mais próximo à realidade, foram compilados na Tabela 12, as massas de CO<sub>2</sub> possíveis de serem injetadas em cada polígono, considerando a porosidade de 10%, de acordo com seu volume estimado anteriormente. É importante ressaltar que, para cada injeção de CO<sub>2</sub>

no aquífero, seria injetado a pressão de CO<sub>2</sub> referente à pressão hidrostática de cada poço. Injetar uma pressão superior àquela definida durante as simulações, poderia resultar num escape de gás para fora do aquífero.

Tabela 12 – Massa de CO<sub>2</sub> em toneladas possíveis de serem injetada em cada polígono e seu respectivo volume.

| Polígono | Volume (km <sup>3</sup> ) | Massa de CO <sub>2</sub> (t) |
|----------|---------------------------|------------------------------|
| 1        | 9266                      | $9,9806 \times 10^{16}$      |
| 2        | 10609                     | $1,1301 \times 10^{17}$      |
| 3        | 4443                      | $2,4612 \times 10^{16}$      |
| 4        | 4492                      | $2,1701 \times 10^{16}$      |
| 5        | 4702                      | $4,8329 \times 10^{16}$      |

Fonte: Autor (2021)

Do volume de CO<sub>2</sub> inicialmente injetado no aquífero, foi observado que, aproximadamente, 98% dele é precipitado na forma de calcita e, 2% permanecem na forma aquosa como CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dessa forma, pode-se conferir uma alta eficácia deste método.

Na amostra 1, por exemplo, foram injetados 2,448 mol/L de CO<sub>2</sub>. Ao final da fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>, a soma das espécies carbonáticas aquosas foi de 0,0598 mol/L e o total mineral precipitado, em CaCO<sub>3</sub>, foi de 2,398 mol. A soma das espécies aquosas e minerais resultou em 2,458 mol, representando 0,01 mol extra em relação ao injetado inicialmente. Essa diferença no número de mols pode ser função da diferença de densidade do fluido conforme o avanço da simulação. Na fase de injeção de CO<sub>2</sub>, a densidade do fluido era de 1,064 g/cm<sup>3</sup> e, ao final da fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>, a densidade do mesmo era de 0,998 g/cm<sup>3</sup>. Após aplicar correções do número de mols das espécies da fase de pós-injeção, obteve-se um erro final de 0,009 mol.

Na Tabela 13, estão definidos os valores em mol de CO<sub>2</sub> injetado em cada amostra e precipitado na forma de calcita. A partir destes valores, pode-se observar que quanto maior o número de mols injetado de CO<sub>2</sub>, menor é porcentagem precipitada em calcita.

Tabela 13 – Relação em mols de CO<sub>2</sub> injetado e calcita precipitada para cada amostra representativa.

| <b>Amostra representativa</b> | <b>CO<sub>2</sub> injetado</b> | <b>Calcita precipitada</b> |
|-------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
|                               | <b>mol</b>                     |                            |
| 1                             | 2,448                          | 2,398                      |
| 2                             | 2,421                          | 2,372                      |
| 3                             | 1,259                          | 1,244                      |
| 4                             | 1,098                          | 1,087                      |
| 5                             | 2,336                          | 2,290                      |

Fonte: Autor (2021)

Apesar das amostras que foram submetidas a uma maior pressão de CO<sub>2</sub> obtiveram uma menor porcentagem de calcita precipitada, estas ainda representam aquelas com maior potencial de armazenamento de CO<sub>2</sub>. O polígono 2 (Figura 15), por apresentar maior volume de rocha, seria a área mais propícia para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>.

Em razão dos volumes de basalto considerados para cada um dos blocos serem muito altos, a composição química inicial das amostras de água não teve uma influência relevante na potencialidade de sequestro de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, a potencialidade do sequestro de CO<sub>2</sub> estaria diretamente relacionada ao volume de rocha. O que indica que zonas com maior potencial de sequestro geológico de CO<sub>2</sub> são aquelas localizadas na porção oeste do estado, próximas a calha do Rio Paraná.

## 6. CONCLUSÃO

O presente trabalho procurou entender o potencial de injeção de CO<sub>2</sub> nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Serra Geral (SASG), num cenário de crescente emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, a partir do uso da modelagem geoquímica.

Para a avaliação do potencial geoquímico de armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> nas águas subterrâneas do SASG, no estado de São Paulo, foram definidos três objetivos secundários. Em relação ao primeiro objetivo, as áreas consideradas mais propícias para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> foram aquelas onde foi possível armazenar uma pressão maior de CO<sub>2</sub> num maior volume de rocha, sendo estas as áreas dos polígonos 1 e 2, conforme a Figura 15, na porção oeste do estado, próximas a calha do Rio Paraná. Para o segundo objetivo, foram definidas as condições do reservatório, com base na classificação hidroquímica das águas subterrâneas, volume de basalto da Formação Serra Geral e a pressão hidrostática dos poços do SASG. Em relação ao terceiro objetivo secundário, a pressão de CO<sub>2</sub> passível de ser armazenada no SASG pode ser considerada aquela inicialmente injetada no basalto, pois ao final da simulação, 98% do mesmo foi consumido para a formação de minerais secundários.

A modelagem geoquímica, realizada a partir do *software* GWB, foi dividida em duas fases: 1) fase de injeção de CO<sub>2</sub> e; 2) fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>. Durante a fase de injeção de CO<sub>2</sub>, o pH das amostras representativas diminuiu em, aproximadamente, 4 unidades de pH, que sugere a dissolução do CO<sub>2</sub> nas amostras e a formação de ácido carbônico. Na fase de pós-injeção de CO<sub>2</sub>, ocorre a dissolução dos minerais inicialmente definidos na simulação, anortita e diopsídio. Durante a simulação, observou-se que não houve uma alta dissolução destes minerais.

Na fase de pós-injeção, a calcita, seguida pela saponita-Ca, foram os minerais que tiveram maior precipitação. À longo prazo, observou-se que quase todo o CO<sub>2</sub> que foi injetado nas amostras na fase inicial, foi consumido. Cerca de 98% do CO<sub>2</sub> foi armazenado na fase mineral como calcita e, 2% na fase dissolvida, como CO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Dessa forma, as áreas com maior potencial para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> são as dos polígonos 1 e 2, que apresentam maior volume de rocha, 9266 km<sup>3</sup> e

10609 km<sup>3</sup> e maior volume de CO<sub>2</sub> passível de ser injetado, 69,7 e 68,3 bar, respectivamente. Nestes polígonos, as massas passíveis de serem injetadas são  $9,9806 \times 10^{16}$  t e  $1,1301 \times 10^{17}$  t, respectivamente.

Considerando as porcentagens de CO<sub>2</sub> que são armazenadas na fase mineral, definiu-se para os polígonos 1 e 2,  $9,7759 \times 10^{16}$  t e  $1,1071 \times 10^{17}$  t de calcita precipitada, respectivamente.

Em vista da relevância do assunto deste trabalho e das informações coletadas até o momento, sugere-se como tópico a ser estudado nesta linha de pesquisa, a influência do vidro vulcânico na simulação de injeção de CO<sub>2</sub> em aquíferos basálticos. No *software* Geochemist's Workbench, o vidro vulcânico não está presente em sua base de dados termodinâmica, porém é possível adicioná-lo a partir de óxidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALFREDSSON, H. A.; OELKERS, E. H.; HARDARSSON, B. S.; 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. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.11.019>>.
- ALMEIDA, C. A. S. **Hidroggeoquímica e vulnerabilidade dos aquíferos Serra Geral e Guarani na área de influência dos reservatórios de Itá e Machadinho, SC-RS**. Dissertação de Mestrado. CFH - Universidade Federal de Santa Catarina, 309 p. 2004.
- ALMEIDA, F. F. M. DE. Distribuição Regional E Relações Tectônicas Do Magmatismo Pós-Paleozoico No Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 17, n. 1, p. 325–349, 1987.
- AMRHEIN, C.; SUAREZ, D. L. Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 1815–1826, 1992.
- ARADÓTTIR, E. S. P.; SONNENTHAL, E. L.; BJÖRNSSON, G.; JÓNSSON, H. Multidimensional reactive transport modeling of CO<sub>2</sub> mineral sequestration in basalts at the Hellisheidi geothermal field, Iceland. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 24–40, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.006>>.
- ATHAYDE, G. B.; MÜLLER, C. V.; ROSA FILHO, E. F.; HINDI, E. C. Estudo sobre os tipos das águas do Aquífero Serra Geral, no município de Marechal Cândido Rondon - PR. 2007. **Revista Brasileira de Águas Subterrâneas**, v. 21, n. 1, p. 111-122, 2007.
- ÁVILA, R. Bacia do Paraná: Sumário Geológico e Setores em Oferta. **13ª Rodada: Licitações de Petróleo e Gás**, p. 18, 2017.
- BACHU, S.; GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>: Hydrodynamic and mineral trapping. **Energy Conversion and Management**, v. 35, n. 4, p. 269–279, 1994.
- BARISON, R. M. **Estudo hidrogeoquímico da porção meridional do Sistema Aquífero Bauru no Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Geociências) Rio Claro, IGCE-UNESP. 2003
- BARCELOS, J.H. **Reconstrução paleogeográfica da sedimentação do Grupo Bauru baseada na sua redefinição estratigráfica parcial em território paulista e no estudo preliminar fora do Estado de São Paulo**. Tese (Livre Docência em Geologia) Rio Claro, IGCE-UNESP. 1984.
- BELLIENI, G.; COMÍN, P.; MARQUES, L.; et al. High- and low-TiO<sub>2</sub> flood basalts from the Paraná plateau (Brasil): Petrology and geochemical aspects bearing on thier

mantle origin. **Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen**, v. 150, n. June 2016, p. 273–306, 1984.

BETHKE, C.M. **Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling**. 2. ed. Cambridge University Press: Cambridge, 2008.

BROWN, K.; WHITTAKER, S.; WILSON, M.; et al. The history and development of the IEA GHG Weyburn-Midale CO<sub>2</sub> Monitoring and Storage Project in Saskatchewan, Canada (the world largest CO<sub>2</sub> for EOR and CCS program). **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 3–9, 2017. Southwest Petroleum University. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petlm.2016.12.002>>.

CAMPOS, H. C. N. S. **Caracterização e cartografia das províncias hidrogeoquímicas do estado de São Paulo**. 181 f. Tese (Doutorado em geoquímica e geotectônica) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44134/tde02092013-101042/pt-br.php>>.

CPRM – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. (2015). Mapa Hidrogeológico do Brasil ao Milionésimo. 1:1.000.000.

CARBFIX. Our Story. Acessado em 10/01/2022. Disponível em: <<https://www.carbfix.com/our-story>>.

CRAWFORD, J. **Geochemical Modelling – A Review of Current Capabilities and Future Directions**. Department of Chemical Engineering and Technology , Stockholm. p. 42. 1999.

CHANG, K. H.; STRADIOTO, M. R.; SILVA, F. P. E. Tipos hidroquímicos do Sistema aquífero Bauru no Estado de São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v. 30, n. 2, p. 224, 2016.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. Banco de Dados Hidrológicos. **DAEE- Portal do Departamento de Águas e Energia Elétrica**, 2021. Disponível em: <<http://www.hidrologia.daee.sp.gov.br/>>. Acesso em: 23/11/21.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Síntese dos Planos de Bacia - Plano Estadual de Recursos Hídricos, 2004-2007**. São Paulo: DAEE/ Consórcio JMR-ENGEORPS (Relatório nº 1/2005). 2005.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA. **Estudo de águas subterrâneas, regiões administrativas 10 e 11: Presidente Prudente e Marília**. São Paulo: DAEE. v.1 e v.2, 1979.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estudo de Águas Subterrâneas, Região Administrativa 6 – Ribeirão Preto**. São Paulo: DAEE. Volume 2. 1974.

DEPARTAMENTO DE ÁGUAS E ENERGIA ELÉTRICA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estudos de Água Subterrânea – Regiões Administrativas 7, 8, 9 (Bauru, São José do Rio Preto, Araçatuba)**. São Paulo: DAEE. Volume 2. 286p. 1976.

EMBERLEY, S.; HUTCHEON, I.; SHEVALIER, M.; et al. Geochemical monitoring of fluid-rock interaction and CO<sub>2</sub> storage at the Weyburn CO<sub>2</sub>-injection enhanced oil recovery site, Saskatchewan, Canada. **Energy**, v. 29, n. 9–10, p. 1393–1401, 2004.

FERNANDES, A. J. J.; MALDANER, C. H.; SOBRINHO, J. M. A.; PRESSINOTTI, M. M. N.; WAHNFRIED, I. Estratigrafia dos Derrames de Basaltos da Formação Serra Geral ( Ribeirão Preto - SP ) Baseada na Geologia Física , Petrografia e Geoquímica Stratigraphy of the Basalt Flows of the Formação Serra Geral ( Ribeirão Preto - SP ). **Revista do Instituto de Geociências - USP**, v. 10, n. 2, p. 73–99, 2010.

FRAGA, C. G. Introdução ao zoneamento do sistema aquífero Serra Geral no Estado do Paraná. , p. 125, 1986. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44133/tde-14092015-162156/>>.

FRIEDLINGSTEIN, P.; O'SULLIVAN, M.; JONES, M.W.; et al. Global Carbon Budget 2020. **Earth Syst. Sci. Data**, v.12, p. 3269–3340, dec. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/essd-12-3269-2020>

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. Origin of the Chemical Compositions of Some Springs and Lakes. , , n. April, p. 222–242, 1967.

GARRELS, R. M.; THOMPSON, M. E. A chemical model for sea water at 25 degrees C and one atmosphere total pressure. **American Journal of Science**, 1962.

GASTMANS, D.; HUTCHEON, I.; MENEGÁRIO, A. A.; CHANG, H. K. Geochemical evolution of groundwater in a basaltic aquifer based on chemical and stable isotopic data: Case study from the Northeastern portion of Serra Geral Aquifer, São Paulo state (Brazil). **Journal of Hydrology**, v. 535, p. 598–611, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.016>>.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; HUTCHEON, I. Stable isotopes, carbon-14 and hydrochemical composition from a basaltic aquifer in São Paulo State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 4, 2017.

GASTMANS, D.; MENEGÁRIO, A. A.; MOURA, C. C. Hidrogeoquímica Das Águas Subterrâneas Do Aquífero Serra Geral Na Porção Centro Sul Do Estado De São Paulo. **Águas Subterrâneas**, v. 27, n. 3, p. 27–44, 2013.

GIAMPÁ, C. E. Q.; SOUZA, J. C. DE S. Potencial Aquífero dos Basaltos da Formação Serra Geral no Estado de São Paulo. . p.13, 1982.

GILFILLAN, S.M.V.; SHERWOOD LOLLAR, B.; HOLLAND, G.; et al. Solubility trapping in formation water as dominant CO<sub>2</sub> sink in natural gas fields. **Nature**, v. 458, p. 614–618, abril. 2009. Disponível em: <<http://doi:10.1038/nature07852>>.

GISLASON, S.R.; OELKERS, E.H. Carbon Storage in Basalt. **Science**; v. 344, p.373-374. 2014a. Disponível em: <<http://doi:10.1126/science.1250828>>.

GISLASON, S. R.; BROECKER, W. S.; GUNNLAUGSSON, E.; et al. Rapid solubility and mineral storage of CO<sub>2</sub> in basalt. **Energy Procedia**, v. 63, p. 4561–4574, 2014b. Elsevier B.V.

GISLASON, S. R.; WOLFF-BOENISCH, D.; STEFANSSON, A.; 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.

GOLDBERG, D. S.; TAKAHASHI, T.; SLAGLE, A. L. Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 29, p. 9920–9925, 2008.

GUIDICINI, G.; CAMPOS, J. O. Notas Sobre a Morfogenese Dos Derrames Basalticos. **Boletim da Sociedade Brasileira de Geologia**, v. 1, n. 17, p. 15–28, 1968.

GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H.; MCCANN, T. J. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich gases: Reaction design for added capacity. **Energy Conversion and Management**, v. 34, n. 9–11, p. 941–948, 1993.

HELGESON, H. C. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-I. Thermodynamic relations. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 32, n. 8, p. 853–877, 1968.

HELLWEGER, F. L. Biogeochemical Models. **Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set**, p. 386–396, 2008.

IGLESIAS, R. S.; KETZER, J. M.; MARASCHIN, A. J.; SBRISSA, G. Characterization and modeling of CO<sub>2</sub>-water-rock interactions in Hygiene Sandstones (Upper Cretaceous), Denver Basin, aimed for carbon dioxide geological storage. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 8, n. 4, p. 781–795, 2018.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS (IPT). Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. São Paulo, p. 94. 1981.

IPCC, 2019: Summary for Policymakers. In: Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems [P.R. Shukla, J. Skea, E. Calvo Buendia, V. Masson-Delmotte, H.- O. Pörtner, D. C. Roberts, P. Zhai, R. Slade, S. Connors, R. van Diemen, M. Ferrat, E. Haughey, S. Luz, S. Neogi, M. Pathak, J. Petzold, J. Portugal Pereira, P. Vyas, E. Huntley, K. Kissick, M. Belkacemi, J. Malley, (eds.)]. In press.

IPCC. Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening

the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson- Delmotte, V., et al. (eds.)]. 2018.

IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp. 2005.

JANASI, V. DE A.; NEGRI, F. DE A.; MONTANHEIRO, T. J.; et al. Geochemistry of the eocretacic basalt magmatism in the Piraju-Ourinhos region, SE Brazil, and implications to the stratigraphy of the Serra Geral Formation. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 01, p. 148–162, 2007.

JENNE, E. A. Geochemical Modeling: A Review. , p. 58, 1981. Disponível em: <[http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:12638293%0Ahttps://www.osti.gov/servlets/purl/6311070](http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:12638293%0Ahttps://www.osti.gov/servlets/purl/6311070)>.

LASTORIA, G. **Hidrogeologia da Formação Serra Geral no Estado de Mato Grosso do Sul**. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 150p. 2002.

LEINZ, V. Contribuição à geologia dos derrames basálticos do sul do Brasil. **Boletim FFCHL-USP**. Geologia, v. 103, n. 5, p. 1-103, 1949.

LIU, D.; AGARWAL, R.; LI, Y.; YANG, S. Reactive transport modeling of mineral carbonation in unaltered and basalts during CO<sub>2</sub> sequestration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. v. 85, p. 109-120. 2019.

MARINI, L.; Geological sequestration of carbon dioxide: Thermodynamics, kinetics and reaction path modeling. Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling 11. **Elsevier**, pp. 319-409. 2007.

MACHADO, F.B.; NARDY, A.J.R.; OLIVEIRA, M.A.F. Geologia e Aspectos Petrológicos das Rochas Intrusivas e Efusivas Mesozóicas de Parte da Borda Leste da Bacia do Paraná no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**. v.37(1), p. 64-80. 2007.

MATTER, J.M.; BROECKER, W.S.; STUTE, M.; et al. Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland. **Energy Procedia**, v.1, p. 3641-3646, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.160>>

MAZZOTTI, M.; PINI, R.; STORTI, G. Enhanced coalbed methane recovery. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, n. 3, p. 619-627, 2009.

MCGRAIL, B. P.; FREEMAN, C. J.; BROWN, C. F.; et al. Overcoming business model uncertainty in a carbon dioxide capture and sequestration project: Case study at the Boise White Paper Mill. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 91–102, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.03.009>>.

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

MENEFEE, A. H.; LI, P.; GIAMMAR, D. E.; ELLIS, B. R. Roles of Transport Limitations and Mineral Heterogeneity in Carbonation of Fractured Basalts. **Environmental Science and Technology**, v. 51, n. 16, p. 9352–9362, 2017.

MILANI, E. Comentários Sobre a Origem E a Evolução Tectônica Da Bacia Do Paraná. **GCSAM Livro prof. Almeida**, , n. November, p. cap XVI, 2004.

MILANI, E. J.; HENRIQUE, J.; MELO, G. DE; SOUZA, P. A. DE. Bacia do Paraná. 2007.

MILANI, E.J. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 255 p. 1997.

NARDY, A. J. R.; OLIVEIRA, M. A. F. de; et al. Geologia e estratigrafia da Formação Serra Geral. **Revista Geociências**, v. 21, n 2, p. 15-32, 2002.

NAVARRO, J. **Petrofísica e geoquímica de reservatório basáltico no município de Colômbia (SP): Condicionantes para captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> na Formação Serra Geral**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, 112 p. 2021.

ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS (OEA). Aquífero Guarani: programa estratégico de ações [Guarani Aquifer: strategic program of actions]. OEA: Washington, DC, 424 p. 2009.

PALANDRI, J.L., KHARAKA, Y.K. A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geology Survey, Open File Report 2004-1068. 2004.

PARKHURST, D.L.; APPELO, P. **User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation. speciation. batch-reaction. one-dimensional transport. and inverse geochemical calculations**, Denver. USGS, 310p. U.S. Geological Survey Water- Resources Investigations Report 99-4259, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.3133/wri994259>>.

PAULA E SILVA, F. **Geologia de subsuperfície e hidroestratigrafia do Grupo Bauru no Estado de São Paulo**. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. 166 p. 2003.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R. Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**. v. 35, n. 1, p. 77-88, 2005.

PLUMMER, L.N., Geochemical modeling: A comparison of forward and inverse methods, in Hitchon, B., and Wallick, E.I., eds., First Canadian/American Conference on Hydrogeology, Practical Applications of Ground Water Geochemistry: Worthington, Ohio, National Water Well Association, p. 149-177. 1984.

REBOUÇAS, A. D. C.; FRAGA, C. G. Hidrogeologia das rochas vulcânicas do Brasil. **Águas Subterrâneas**, 1988.

REGINATO, P. A. R.; AHLERT, S.; GILIOLI, K. C.; CEMIN, G. Caracterização hidrogeológica e hidroquímica do aquífero livre do manto de alteração da Formação Serra Geral, na bacia hidrográfica Taquari-Antas, região nordeste do estado do Rio Grande do Sul. *Ampli-Água*, Taubaté, v. 7, n. 2, p. 143- 162, 2012.

RENNE, P. R.; DECKART, K.; ERNESTO, M.; FÉRAUD, G.; PICCIRILLO, E. M. Age of the Ponta Grossa dike swarm (Brazil), and implications to Paraná flood volcanism. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 144, n. 1–2, p. 199–211, 1996.

RENNE, P. R.; ERNESTO, M.; PACCA, I. G.; et al. The age of Paraná flood volcanism, rifting of Gondwanaland, and the Jurassic-Cretaceous boundary. **Science**, v. 258, n. 5084, p. 975–979, 1992.

ROSSETTI, L. M. M. 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, n. 1, p. 111-114, 1999.

ROSS, J. L. S.; MOROZ, I. C. Mapa Geomorfológico do Estado de São Paulo. **Revista Do Departamento De Geografia**, v.10, p. 41-58. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.7154/RDG.1996.0010.0004>>.

SCHAEF, H. T.; MCGRIL, 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. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.10.009>>.

SELF, S. The Importance of Pahoehoe. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 26, p. 81–110, 1998.

SIMLER, R. Software “Diagrammes,” Laboratoire d’Hydrologie d’Avignon, Université d’Avignon et pays du Vaucluse, France. 2015. Disponível em: <<http://www.lha.univ-avignon.fr>>.

SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.; GISLASON, S. R.; GALECZKA, I. M.; OELKERS, E. H. Reaction path modelling of in-situ mineralisation of CO<sub>2</sub> at the CarbFix site at Hellisheidi, SW-Iceland. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 220, p. 348–366, 2018.

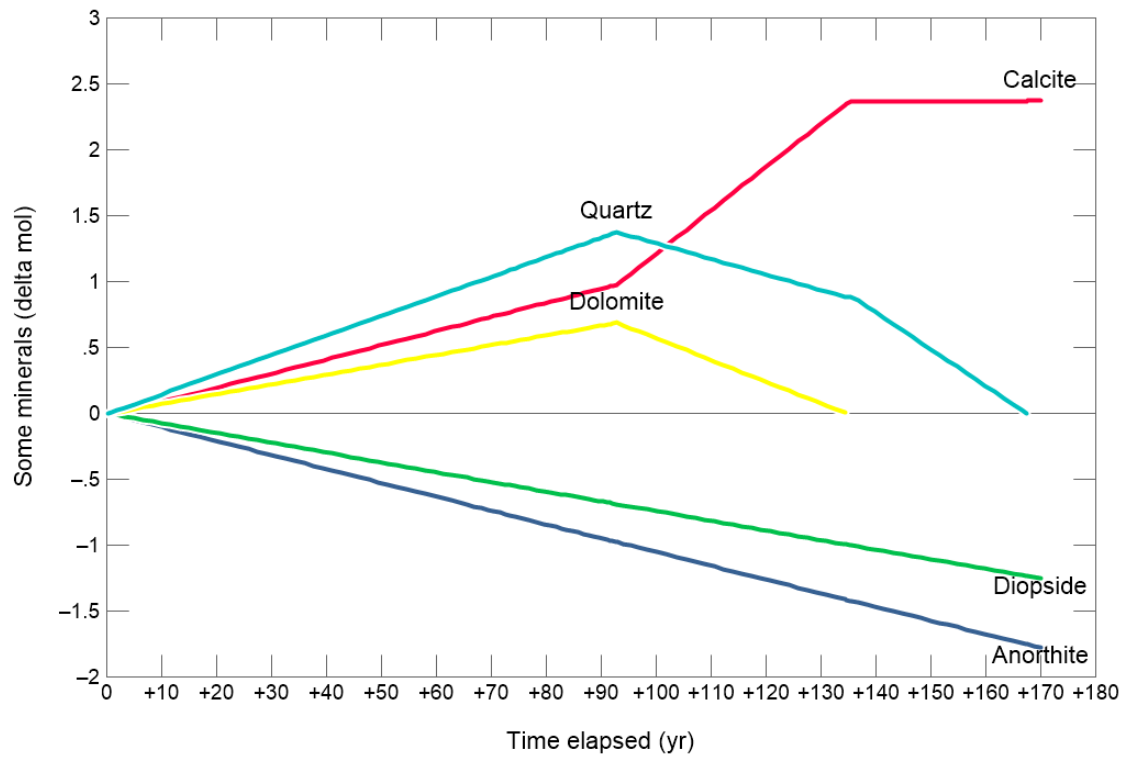
SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.; WIESE, F.; FRIDRIKSSON, T.; et al. CO<sub>2</sub> storage potential of basaltic rocks in Iceland and the oceanic Ridges. **Energy Procedia**, v. 63, p. 4585–4600, 2014. Elsevier B.V.

SOARES, P. C.; LANDIM, P. M. B.; FULFARO, V. J.; SOBREIRO NETO, A. F. Ensaio De Caracterização Estratigráfica Do Cretáceo No Estado De São Paulo: Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 10, n. 3, p. 177–185, 1980.

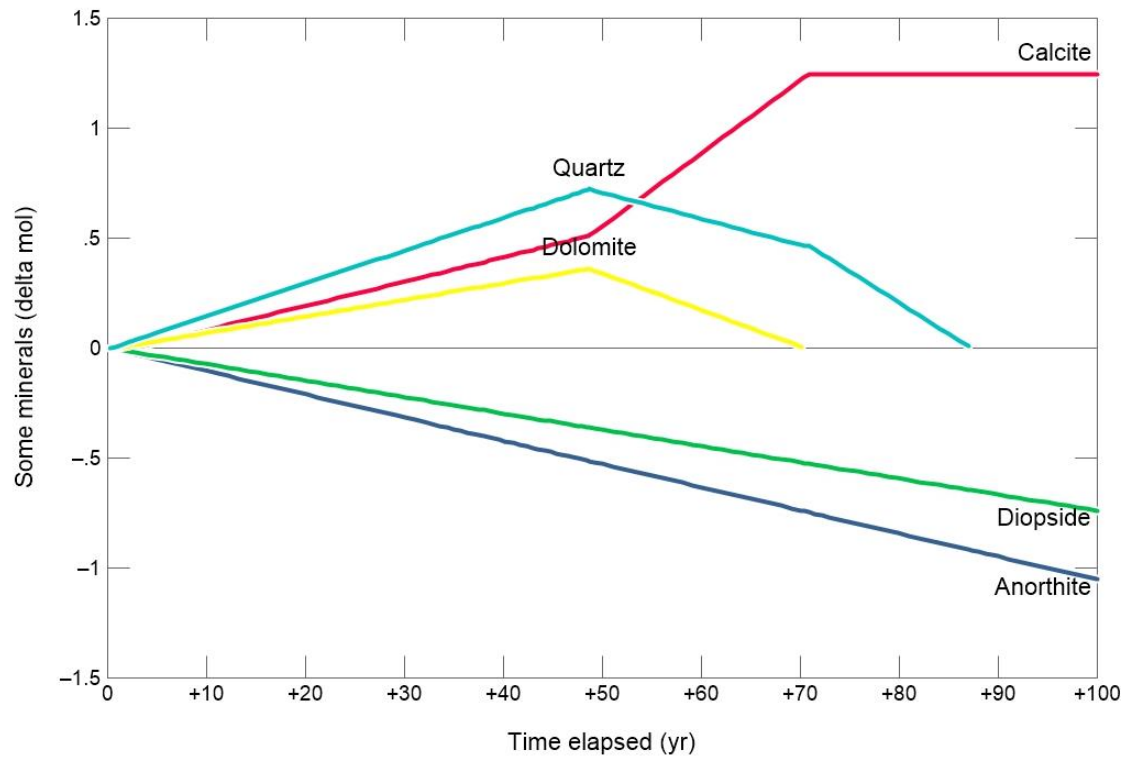
ZALÁN, P. V.; WOLF, S.; CONCEIÇÃO, J.C.J.; MARQUES, A.; ASTOLFI, M.A.M.; VIEIRA, I.S.; APPI, V.T.; ZANOTTO, O.A. Bacia do Paraná. In: RAJAGABAGLIA, G.P. & MILANI, E.J. **Origem e Evolução de Bacias Sedimentares**. Rio de Janeiro: Boletim Técnico da Petrobras, 415p, 1986.

ZHU, C. Geochemical modeling of reaction paths and geochemical reaction networks. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 70, n. June, p. 533–569, 2009.

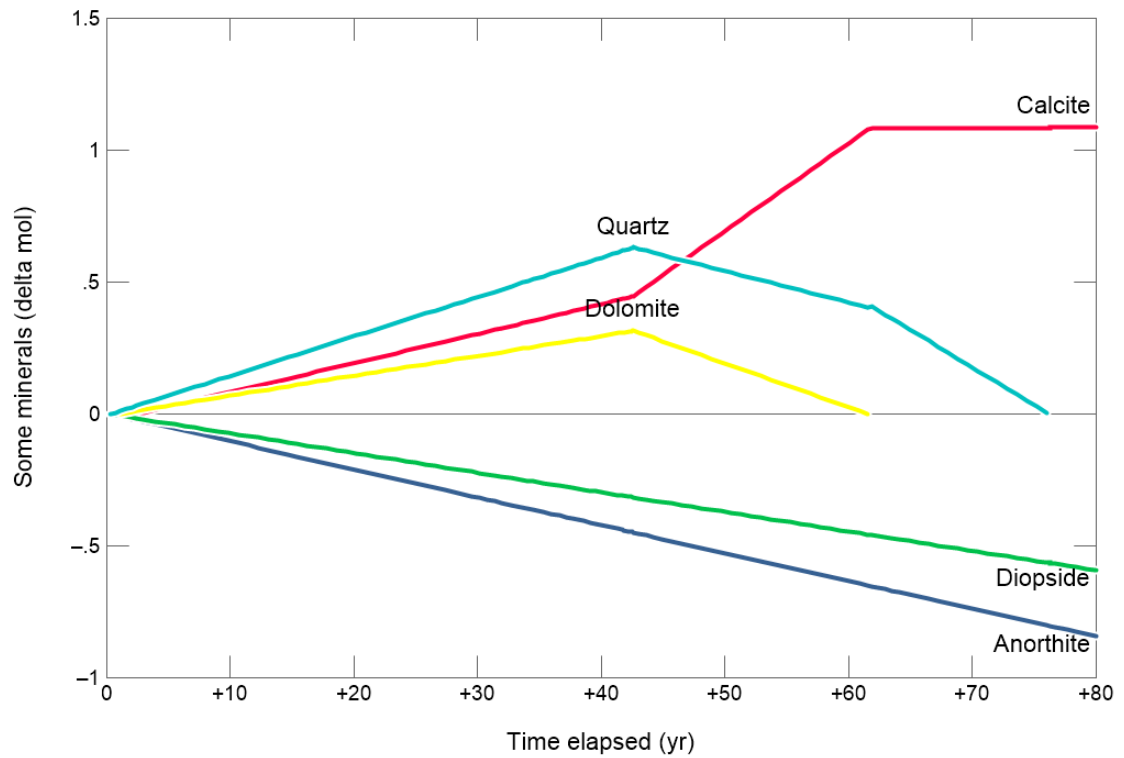
APÊNDICE A – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 2



APÊNDICE B – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 3



APÊNDICE C – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 4



APÊNDICE D – Precipitação e dissolução de minerais no sistema com porosidade efetiva de 10% - amostra representativa 5

