



ISSN: 1980-900X (online)

# CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE CO<sub>2</sub>: UMA REVISÃO DAS TECNOLOGIAS EXISTENTES, CARBONATAÇÃO *in situ* DE BASALTOS E AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DO GRUPO SERRA GERAL COMO RESERVATÓRIO DE CO<sub>2</sub>

CARBON CAPTURE AND STORAGE: A REVIEW ABOUT CURRENT TECHNOLOGIES, in situ CARBONATATION OF BASALTS, AND THE EVALUATION OF THE SERRA GERAL GROUP AS A POTENTIAL CO<sub>2</sub> RESERVOIR

#### Gustavo Kenji Lacerda ORITA<sup>1,2</sup>, Vinícius Godoi Pereira da CRUZ<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências, Avenida Bento Gonçalves 9500. Porto Alegre - RS. Brasil. <sup>2</sup>Universitat de Barcelona, Departament de Mineralogia, Petrologia i Geologia Aplicada, Barcelona - Espanha. <sup>3</sup>Centre for Ore deposits and Earth Sciences (CODES), University of Tasmania. E-mails: gklacerda@ub.edu; kenji.orita@yahoo.com.br; vinigpcruz@gmail.com

#### Introdução

CCS- Captura, Transporte e Armazenamento de CO<sub>2</sub> O uso de reservatórios geológicos para armazenamento de CO<sub>2</sub> Carbonatação *in-situ* de basaltos Exemplos de experimentos Carbfix Project, Islândia Columbia River Basalt, Estados Unidos da América O Grupo Serra Geral como potencial reservatório de CO<sub>2</sub> Considerações finais Agradecimentos Referências

**RESUMO** - A busca por tecnologias capazes de mitigar os efeitos do aquecimento global é cada vez mais necessária frente aos riscos ecológicos iminentes associados a um clima global mais quente. As tecnologias de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage* – *CCS*) são atualmente os métodos mais promissores para a transição entre as emissões antropogênicas atuais de CO<sub>2</sub> e um cenário de emissões nulas. Formações geológicas são meios utilizados para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, e, portanto, tem-se aumentado a busca por potenciais reservatórios e tecnologias que os desenvolvam. Rochas sedimentares reservatórios de hidrocarbonetos são atualmente as litologias mais utilizadas para armazenamento de CO<sub>2</sub> antropogênico, devido suas porosidades significativas e a frequente associação com armadilhas estruturais que garantem o aprisionamento. Entretanto, são promissores os esforços e potencial de desenvolvimento de tecnologias para o armazenamento de CO<sub>2</sub> de larga escala em rochas máficas/ultramáficas. Este trabalho procura contribuir com uma publicação didática e em português acerca dos princípios associados às CCS e do uso de formações geológicas, em especial rochas máficas/ultramáficas, como reservatórios de CO<sub>2</sub>. Para isso, realizamos uma síntese dos principais estudos publicados acerca do tema e abordamos o potencial preliminar da Grupo Serra Geral como reservatório de CO<sub>2</sub> antropogênico. **Palavras-chave:** Captura e armazenamento de carbono. Aquecimento global. CO<sub>2</sub>. Basaltos. Grupo Serra Geral.

**ABSTRACT** - The search for technologies capable of mitigating the effects of global warming is increasingly needed, given the imminence of the ecological risks associated with a global climate. Technologies of carbon capture and storage (*Carbon Capture and Storage – CCS*) are currently a promising method for the transition between current CO<sub>2</sub> anthropogenic emissions to a scenario of net zero emissions. Rock formations are utilized to store CO<sub>2</sub>, and therefore there is increasing research for potential reservoirs and technologies for their development. Sedimentary hydrocarbon-reservoir rocks are currently the most common type used to store CO<sub>2</sub>, due to their significant porosity and their frequent association with structural traps that can seal the stored CO<sub>2</sub>. Nevertheless, there is an on-going effort aimed at developing technologies that can explore the potential for the large-scale use of ultramafic/mafic rocks with significant porosity as CO<sub>2</sub> reservoirs. This study seeks to contribute with a publication in Portuguese language that presents the CCS technologies and the use of geological formations, especially basaltic rocks, as a potential reservoir for anthropogenic CO<sub>2</sub> storage. In order to achieve that, we reviewed important publications on the theme and discussed the preliminar potential of the Serra Geral Group as a CO<sub>2</sub> reservoir.

Keywords: Carbon Capture and Storage. Global warming. CO<sub>2</sub>. Basalts. Serra Geral Group.

#### **INTRODUÇÃO**

O aquecimento global poderá ser o maior desafio que a humanidade enfrentará no decorrer do século XXI. Desde sua criação em 1988, o 'Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas' (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) vem publicando de maneira intermitente diversos relatórios que visam sintetizar o conhecimento existente sobre as causas e efeitos das mudanças climáticas (https://www.ipcc.ch/reports/). Ano após ano estes relatórios preveem um cenário de rápido aumento na temperatura média global, causado majoritariamente pelo aumento na concentração de gases causadores do efeito-estufa (ver IPCC,

2014 para uma síntese). O efeito-estufa é um fenômeno natural da atmosfera terrestre em que gases como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>2</sub>, absorvem e conservam parte da radiação solar que é refletida da superfície da Terra para o espaço, resultando em um aumento da temperatura média da atmosfera (Peters & Darling, 1985; Schneider, 1989). Este fenômeno representa um dos principais componentes no equilíbrio térmico da atmosfera terrestre e é um dos responsáveis por manter temperaturas habitáveis no planeta. Entretanto, o efeito-estufa tem se intensificado exponencialmente desde a Revolução Industrial devido a emissão antropogênica de CO<sub>2</sub> pela queima de combustíveis fósseis, somado a outras causas como desflorestamento/agropecuária (Baccini et al., 2012; Karstensen et al., 2013) e liberação de metano (Badr et al., 1991; Johnson & Johnson, 1995; Moumen et al., 2016). O rápido aumento na concentração de CO2 atmosférico desde o início da Revolução Industrial não tem precedentes no registro geológico, saltando de ~280 ppm em

1850 para ~420 ppm após a primeira década do século XXI (Figura 1; Kidder & Worsley 2012; IPCC, 2014; Hashimoto, 2019). Para contextualizar tal fenômeno em uma escala geológica de tempo, a emissão antropogênica de CO<sub>2</sub>, devido somente a queima de combustíveis fósseis, é capaz de superar em um intervalo de séculos o total de CO<sub>2</sub> liberado pelos maiores episódios vulcânicos da Terra (as chamadas Large Igneous Provinces - LIPs) ao longo de 10 000-100 000 anos ou mais (Kidder & Worsley 2012). Dada a sensibilidade dos sistemas naturais e humanos, o cenário de um rápido aumento na temperatura média global traz consigo previsões catastróficas para diversos ecossistemas terrestres e sociedades modernas, como mudanças na circulação oceânica e na incidência de furacões (Toggweiler & Russel, 2008; Elsner & Jagger, 2009); e desalojamento/migração forçada de populações que vivem em regiões costeiras devido à elevação do nível médio dos oceanos (Alley et al., 2005; Bogardi & Warner, 2008; Warner et al., 2010; Kartiki, 2011).



**Figura 1** - Concentrações atmosféricas de alguns gases efeito-estufa como  $CO_2$  (verde),  $CH_2$  (laranja) e  $N_2O$  (vermelho). Pontos representam dados obtidos a partir de análises de testemunhos de gelos enquanto as linhas contínuas representam medições diretas da atmosfera. (traduzido de IPCC, 2014).

A partir desse cenário, esforços internacionais para conter e reduzir as emissões antropogênicas de CO<sub>2</sub> estão cada ano mais presentes dentro do cenário político e econômico. O Acordo de Paris, assinado em 2015 durante a Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, foi um marco para esse enfrentamento, onde 195 países se comprometeram a seguirem um plano para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e de outros gases de efeito estufa, e estabelecendo em 2 °C o aumento máximo na temperatura média global (relativo à temperatura Pré-Revolução Industrial, cerca de 0,6 °C menor que a atual (Anderson et al., 2016; Streck et al., 2016). Apesar das reduções recordes nas emissões de CO<sub>2</sub> no ano de 2020, devido à redução pela demanda global de energia causada pela pandemia de Covid-19, as previsões da Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency* – IEA) indicam que as taxas voltarão a crescer em 2021 subindo para aproximadamente 3,6 x  $10^{10}$  toneladas (t) no ano de 2027, passando longe de cumprir as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris (IEA, 2020).

Considerando que a diminuição na emissão de CO<sub>2</sub> antropogênico é o principal fator para a mitigação do aquecimento global, existe um estímulo para a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias que possam promover a redução da emissão e/ou remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera. As chamadas *Carbon Capture and Storage* (CCS –

'Captura e armazenamento de carbono' em tradução livre) são um conjunto de tecnologias que tem como finalidade capturar CO<sub>2</sub> e armazená-lo em reservatórios seguros, impedindo que estes se dissipem pela atmosfera terrestre e, portanto, reduzindo a emissão/concentração total de CO<sub>2</sub> na atmosfera (Gibbins & Chalmers, 2008; Boot-Handford et al., 2013; Oelkers et al., 2008; Matter & Kelemen, 2009; Scott et al., 2012; IEA, 2020; Snæbjörnsdóttir et al., 2020). Apesar do potencial das CCS na atenuação das emissões de CO<sub>2</sub> ser reconhecido há décadas, a sua implementação em usinas ou plantas industriais tem sido feita de maneira lenta (IEA, 2020). Desde 2017 o interesse em CCS tem se renovado com o anúncio de planos para construção de mais de 30 instalações integradas para a aplicação da técnica, majoritariamente nos Estados Unidos da América e na Europa (IEA, 2020). A IEA (International Energy Agency) aponta as CCS como um componente essencial

#### CCS- CAPTURA, TRANSPORTE E ARMAZENAMENTO DE CO2

O conjunto de tecnologias conhecido coletivamente como 'Captura, Transporte e Armazenamento de Carbono' (CCS) podem ser entendidas como compostas por três partes: (1) A captura de CO<sub>2</sub> de grandes fontes de emissão como usina termelétricas ou instalações industriais; (2) A compressão e o transporte do CO2 capturado através de gasodutos, barcos ou caminhões etc.; (3) A injeção deste CO<sub>2</sub> em reservatórios geológicos com as condições apropriadas para garantir o aprisionamento por longos períodos de tempo (Figura 2) (Gíslason et al., 2008; Boot-Handford et al., 2013; Matter et al., 2016; IEA, 2020; Snæbjörnsdóttir et al., 2020). A captura de CO<sub>2</sub> refere-se ao processo de obtenção de uma fase rica em CO<sub>2</sub> a partir de outras fases mais diluídas. Por ser uma etapa comum em diversos processos industriais, a aplicação de tecnologias para separação e obtenção de uma fase rica em CO<sub>2</sub> já são bastante difundidas. A etapa de captura é geralmente a mais custosa na aplicação de CCS e seu custo pode variar de 15 u\$/t a mais de 100 u\$/t dependendo da concentração inicial de CO2 e da concentração final desejada (IEA, 2020). Na maioria dos casos, após o processo de "captura", a fase rica em CO<sub>2</sub> tem que ser transportada até seu local de armazenamento. Já o método mais comum e mais barato para o transporte de CO<sub>2</sub> por longas distâncias em continentes é através de gasodutos especializados, existindo uma rede de para atingirmos uma emissão total nula de CO<sub>2</sub> no futuro.

Este trabalho busca apresentar as principais tecnologias de CCS existentes, expondo e discutindo algumas de suas aplicações atuais, com foco no armazenamento de CO2 em reservatórios geológicos. Nesse enfoque, procuramos apresentar o método de armazenamento de CO2 em reservatórios basálticos através do processo de carbonatação, discutindo seu potencial e suas limitações. Também realizamos uma avaliação do potencial dos basaltos do Grupo Serra Geral como potenciais reservatórios para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por carbonatação, comparando os seus parâmetros fundamentais com os basaltos utilizados nos experimentos apresentados. Desta forma, esse texto busca apresentar estes temas na forma de uma publicação didática e em língua portuguesa, visando ampliar o acesso e fomentar o debate sobre estratégias para lidar com o aquecimento global.

aproximadamente 6000 km de gasodutos de CO<sub>2</sub> somente nos Estados Unidos da América, que são majoritariamente utilizados em operações recuperação de óleo (EOR) pela indústria do Petróleo (Koornneef et al., 2010). Por fim, a etapa de armazenamento refere-se ao processo de injetar o CO<sub>2</sub> capturado em formações geológicas adequadas (*i.e.*, reservatórios geológicos), com o intuito de isolá-los da atmosfera.

#### Atualmente existem 21 instalações ao redor do mundo que empregam cadeias de CCS em suas operações, as quais coletivamente retiram até 4 x 10<sup>6</sup> t de CO<sub>2</sub> por ano. Aproximadamente dois terços destas instalações capturam o CO2 de plantas de processamento de gás natural com o restante sendo capturado em indústrias como a de fertilizante e aço, por exemplo. A maior parte do CO<sub>2</sub> capturado atualmente é armazenado em campos depletados de hidrocarbonetos como consequência da aplicação de técnicas de EOR (Lake, 1989). A EOR é uma técnica desenvolvida pela indústria do petróleo que visa estender a extração de petróleo em reservatórios que se encontram em fases finais de exploração. A técnica consiste, sinteticamente, na injeção de gases dentro dos reservatórios, que forçam e 'expulsam' moléculas de hidrocarbonetos remanescentes dos poros. Como grande parte dos gases injetados acaba permanecendo no reservatório, a injeção de CO<sub>2</sub> por EOR potencialmente pode ser

adaptada para uma técnica de armazenamento de CO<sub>2</sub>. Atualmente, a CO<sub>2</sub>-EOR é a técnica mais utilizada por plantas/indústrias que empregam uma cadeia de CCS em sua produção, contabilizando 16 das 21 unidades atualmente em operação (considerando apenas operações onde o CO<sub>2</sub> injetado provém de fontes 'antropogênicas', IEA, 2020).

Nas próximas seções discutiremos o uso de

reservatórios geológicos para o armazenamento de CO<sub>2</sub>, em especial a partir do método da carbonatação mineral *in-situ*. Para o leitor interessado em conhecer mais sobre os processos envolvidos nas outras etapas da cadeia de CCS, recomendamos os resumos disponíveis no relatório da *International Energy Agency* (2020) acerca do tema.



**Figura 2** - A cadeia de CCS é composta por três grandes etapas; A obtenção de uma fase rica em  $CO_2$  ('captura'), o transporte desta fase rica até seu local de armazenamento e a injeção dessa fase rica em reservatórios geológicos sob condições adequadas para garantir o armazenamento por longos períodos. Alternativamente o  $CO_2$ , capturado pode ser utilizado como matéria prima em processos industriais o que em alguns casos também garante seu isolamento da atmosfera. (figura traduzida e modificada de IEA, 2020).

#### O USO DE RESERVATÓRIOS GEOLÓGICOS PARA ARMAZENAMENTO DE CO2

O principal atributo necessário para que formações geológicas sejam capazes de armazenar  $CO_2$  é a presença de uma porosidade significativa, onde o CO<sub>2</sub> possa ser fisicamente 'acomodado' na formação. Além da porosidade, o reservatório geológico precisa apresentar condições físicoquímicas favoráveis ao aprisionamento do CO<sub>2</sub>, que em sua forma pura, tende a migrar de volta para superfície por conta de sua baixa densidade (Esposito & Benson, 2010; Bielicki et al., 2014; Matter et al., 2016). Por isso, após sua injeção em formações geológicas, o CO2 é comumente monitorado com o objetivo de garantir a eficácia do aprisionamento. Alguns processos e estruturas geológicas em especial podem servir para o aprisionamento do CO<sub>2</sub>, como a presença de rochas selantes com baixa permeabilidade, dissolução do CO<sub>2</sub> em águas subterrâneas, aprisionamento na 'garganta' dos poros, e a sua conversão para minerais de carbonato. Tais processos de aprisionamento são conhecidos respectivamente como aprisionamento estrutural/estratigráfico (Figura

3A), por solubilidade (Figura 3B), residual (Figura 4A) e mineral/carbonatação (Figura 4B) (Matter & Kelemen, 2009; Ajay et al., 2019; Snæbjörnsdóttir et al., 2020). O CO<sub>2</sub> pode ser injetado nos reservatórios geológicos de duas maneiras: puro, na forma de líquido, gás ou como CO<sub>2</sub> puro supercrítico, ou dissolvido em água. Quando injetado em sua forma pura o CO2 é inicialmente aprisionado por rochas impermeáveis adjacentes (estrutural/estratigráfico) ou em pequenos poros e com o passar do tempo (100's - 10 000's de anos) se dissolve na água dos lençóis freáticos, podendo formar carbonatos. Já o CO2 injetado dissolvido previamente em água já é inicialmente armazenado como solução, o que diminui significativamente o risco de um vazamento inicial. A mobilidade do CO2 no reservatório geológico, que é diretamente ligada ao risco de vazamento, diminui conforme o mecanismo de aprisionamento 'evolui' de estrutural para mineral e observa-se que é praticamente nula quando o CO2 injetado é mineralizado na forma



**Figura 3** - (a) Mecanismo de armazenamento estrutural: após a injeção, o  $CO_2$  tende a migrar para a superfície, devido a impulsão causada pela sua diferença de densidade com os outros fluidos do reservatório. O  $CO_2$  migra através da rocha reservatório porosa até atingir a rocha seladora, que impede o  $CO_2$  de escapar do sistema. Esse processo de armazenamento é muito similar ao processo de acumulação de hidrocarbonetos em sistemas petrolíferos. (b) Armazenamento por solubilidade: ocorre pela dissolução do  $CO_2$ , em sua forma supercrítica ou gasosa, com a água intersticial reservatório, formando uma salmoura densa e saturada em  $CO_2$ . O  $CO_2$  deixa de ser uma fase separada ao se dissolver neste fluido, eliminando o efeito de impulsão que o mantinha no topo do reservatório. Com o tempo, a salmoura saturada em  $CO_2$  torna-se mais densa que os fluídos ao seu redor, afundando para as porções inferiores do reservatório, aumentando a segurança do armazenamento (Ajay et al., 2019).



**Figura 4 - (a) Armazenamento residual**: Durante a percolação do  $CO_2$  supercrítico em direção ao topo do reservatório, uma parte do  $CO_2$  fica retida em alguns poros devido a heterogeneidades capilares. A tensão superficial entre o  $CO_2$  e o fluido intersticial imobiliza e impede a continuação da percolação do  $CO_2$ . **(b) Armazenamento mineral**: ocorre com a conversão do  $CO_2$  para minerais de carbonato, através de reações diagenéticas na rocha reservatório. Tal processo é denominado de carbonatação e será o foco deste trabalho (Ajay et al., 2019).

de carbonatos (Figura 5, Snæbjörnsdóttir et al., 2020). O armazenamento por solução pode ser acelerado caso seja realizada a dissolução do CO<sub>2</sub>

em água antes da injeção, garantindo o armazenamento por solubilidade durante a injeção (Figura 5 B).



**Figura 5** - (**a**) Contribuição no armazenamento de  $CO_2$  para os diferentes tipos de mecanismos de armazenamento pelo tempo ao final do período de injeção. Conforme o armazenamento progride do estrutural para mineral, a segurança do processo também aumenta, diminuindo a dependência da eficácia da rocha seladora. (**b**) O armazenamento por solubilidade pode ser atingido instantaneamente se o  $CO_2$  for dissolvido previamente em água, e o mineral em um período curtíssimo de até 2 anos. Figura retirada e modificada de (Snæbjörnsdóttir et al., 2020).

Atualmente, os reservatórios geológicos mais utilizados para armazenamento de CO2 são rochas sedimentares porosas, em especial as rochas reservatórios em campos de hidrocarbonetos. Nestes casos o CO<sub>2</sub> costuma ser armazenado como consequência da aplicação de técnicas de EOR pela indústria do petróleo. Aquíferos salinos profundos (deep saline aquifers), encontrados em diversas bacias sedimentares continentais e marinhas, também são frequentemente utilizados como reservatórios geológicos de CO2 e apresentam maior potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub> em termos de volume quando comparados a rochas reservatórios em campos de petróleo (Celia et al., 2015; IEA, 2020; Snæbjörnsdóttir et al., 2020).

Além dos reservatórios sedimentares, recentemente tem-se explorado a possibilidade de armazenamento de CO<sub>2</sub> através da carbonatação mineral *in-situ* em rochas ultramáficas/máficas (Matter & Kelemen, 2009; Matter et al., 2016; Snæbjörnsdóttir et al., 2020). Essa possibilidade surgiu a partir da observação de que diversas formações geológicas possuem grandes quantidades de minerais de carbonato formados por processos geológicos, sendo consequentemente, reservatórios naturais de CO<sub>2</sub>. Omã, devido a processos de intemperismo, consome aproximadamente  $4x10^4$  t de CO<sub>2</sub> da atmosfera por ano (Kelemen & Matter, 2008).

O grande potencial de rochas máficas/ultramáficas em converter o CO<sub>2</sub> injetado para minerais de carbonato pode ser entendido a partir das reações de carbonatação, simplificadas aqui como:

 $\begin{aligned} &CO_{2(aq)} + H_2O = H_2CO_3 = HCO_3^- + H^+ = CO_3^{2-} + 2H^+ \quad (1) \\ &(Ca, Mg, Fe)^{2+} + HCO_3^- = (Ca, Mg, Fe)CO_3 + H^+ \quad (2) \\ &(Ca, Mg, Fe)^{2+} + CO_3^{2-} = (Ca, Mg, Fe)CO_3 \quad (3) \end{aligned}$ 

A reação (1) descreve a dissolução do  $CO_2$  e sua dissociação em íons de bicarbonato ( $HCO_3^{-}$ ) e carbonato ( $CO_3^{2-}$ ). A reação (2) e (3) descreve a combinação destes ânions de bicarbonato/ carbonato com íons de metais divalentes como  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e Fe<sup>2+</sup> resultando na formação de carbonatos.

A transformação de CO<sub>2</sub> para minerais de carbonato requer a combinação de ânions de  $HCO_3^{-7}/CO_3^{2-}$  com cátions divalentes como Ca<sup>2+</sup>,  $Mg^{2+}$  e Fe<sup>2+</sup>, e por isso a procura de rochas com alto potencial de liberação desses íons é um dos desafios para o armazenamento de CO<sub>2</sub> por carbonatação. Nota-se também que as reações (1) e (2) produzem íons H<sup>+</sup>, nas quais o consumo destes íons por outras reações químicas é neces-

Por exemplo, a carbonatação de peridotitos no

sário para que a carbonatação prossiga. Rochas sedimentares apresentam baixo potencial de carbonatação devido à pouca disponibilidade destes cátions e a baixa reatividade de seus constituintes.

Por isso, a injeção de  $CO_2$  em peridotitos e basaltos, que possuem alta concentração nesses elementos e são altamente reativos, apresentam um maior potencial para carbonatação mineral (Oelkers et al., 2008; Matter & Kelemen, 2009; Gíslason & Oelkers, 2014; Matter et al., 2016).

A possibilidade de usar rochas ultramáficas/ máficas como reservatórios geológicos de CO2 aumenta consideravelmente o volume e o número de potenciais reservatórios, o que consequentemente reduz os custos associados à implementação de cadeias de CCS. Além disso, a mineralização do CO2 injetado reduz significativamente o risco de vazamento, o que a longo prazo pode reduzir custos com monitoramento. Nota-se que contexto de aprisionamento de CO2 por carbonatação o termo in situ designa a carbonatação de formações geológicas enquanto o termo ex situ refere-se à formação de carbonatos em laboratórios. Atualmente, apenas a planta geotermal de Hellisheiði, na Islândia, emprega uma cadeia de CCS com o armazenamento por carbonatação

Basaltos são os tipos de rocha ígneas mais comuns na superfície da Terra, ocorrendo em grandes volumes (>0.1m/km<sup>3</sup>) na superfície dos continentes nas chamadas Províncias Basálticas Continentais (*Continental Flood Basalts* – CFBs, Figura 6), e em um volume ainda maior nas margens continentais de diversos países e nos assoalhos oceânicos (Self et al., 1998; Bryan & Ernst, 2008).

Basaltos são caracterizados quimicamente como um grupo de rochas ígneas básicas (< 52 wt% de SiO<sub>2</sub>) ricas em CaO ( $\sim$ 7 – 10 wt%), MgO ( $\sim$  5 – 6 wt%) e FeO ( $\sim$ 7 – 10 wt%) (Oelkers et al., 2008).

Devido a altas concentrações de CaO, MgO e FeO, e a grande reatividade de seus constituintes, os basaltos possuem alto potencial como reservatórios geológicos de carbono na forma de carbonatos. Este potencial é demonstrado pela própria natureza: apesar de cobrirem ~ 10% da superfície terrestre basaltos são responsáveis por ~ 33 % de todo o CO<sub>2</sub> retirado anualmente da atmosfera terrestre pelo processo de intemperismo (Dessert et al., 2003). Além do potencial químico, rochas basálticas também apresentam frequentemente porosidades altas o suficiente para mineral in-situ de rochas basálticas.

Uma das limitações potenciais do método de carbonatação *in situ* de rochas máficas é a possibilidade de um rápido preenchimento por mineralização obstruir a permeabilidade da rocha, limitando potencialmente a aplicação da técnica (Oelkers et al., 2008; Matter & Kelemen, 2009).

No entanto, Matter & Kelemen (2009) sugerem que tal limitação pode ser superada caso a precipitação de carbonato seja rápida o suficiente para induzir um processo de fraturamento do reservatório.

Outra possível limitação da aplicação da carbonatação mineral em larga escala seria o alto custo devido à grande demanda de água neces-ária no processo quando o  $CO_2$  é injetado dissolvido em água, o que é comumente feito para acelerar a carbonatação (Oelkers et al., 2008; Gíslason & Oelkers, 2014; Matter et al., 2016; IEA, 2020).

Nas próximas seções descreveremos o potencial dos basaltos como reservatório de CO<sub>2</sub> mineralizado e apresentaremos dois experimentos realizados com sucesso utilizando as técnicas e fundamentos aqui descritos. Por fim, analisamos preliminarmente o potencial da Província Ígnea Paraná-Etendeka como um potencial reservatório geológico de CO<sub>2</sub>.

#### CARBONATAÇÃO IN-SITU DE BASALTOS

que a reação de carbonatação ocorra em grandes volumes e com uma velocidade adequada.

Apesar da porosidade em basaltos ser normalmente menor do que em rochas reservatórios sedimentares, ela é bastante variável pois depende tanto de fatores primários, como as condições de erupção, quanto secundários, como por exemplo fraturamentos tectônicos. Rochas basálticas hospedam importantes aquíferos em diversos países (*e.g.*, aquíferos hospedados nos basaltos Serra Geral e Columbia River) o que reforça a boa porosidade que sequências basálticas podem possuir (Deolankar, 1980; Dafny & Gvirtzman, 2003; Burns et al., 2012; Gastmans et al., 2013).

Para que as reações de carbonatação possam ocorrer é necessária a dissolução das fases sólidas que formam as rochas basálticas, liberando os elementos Ca, Mg e Fe em sua forma iônica para reagir com os fluídos ricos em CO<sub>2</sub>.

Nos basaltos, esses elementos se encontram na forma de óxidos comumente hospedados em fases minerais como olivinas, piroxênio e plagioclásio ou ainda em uma fase sólida vítrea (*i.e.*, vidro vulcânico).



**Figura 6** - (a) Distribuição de algumas das Províncias Basálticas Continentais (modificado de Matter & Kelemen, 2009). Províncias Basálticas Continentais são enormes acumulações de basaltos e potencialmente importantes reservatórios de CO<sub>2</sub>. (b) Província Ígnea Paraná-Etendeka, Rio Grande do Sul, Brasil. (c) Derrames espessos de basaltos na Islândia similares aos derrames encontrados em outras Grandes Províncias Ígneas. Próximo a Borgarfjörður, leste da Islândia.

As taxas de dissolução de rochas basálticas variam significativamente dependendo da sua composição/fases sólidas e do pH e composição do fluido (*i.e.*, solvente; Munz et al., 2012; Snæbjörnsdóttir et al., 2020; Figura 7). Como as taxas de dissolução são geralmente menores do que as de precipitação de carbonatos, elas são o

principal fator controlador da velocidade de carbonatação no reservatório. Convenientemente, as principais fases sólidas que compõem rochas basálticas apresentam um aumento significativo nas taxas de dissolução na presença de fluidos ácidos, como é o caso dos fluídos aquosos ricos em CO<sub>2</sub> dissolvido.



Figura 7 - Variação das taxas de liberação de cálcio e magnésio (*i.e.* taxas de dissolução), para minerais e rochas máficas em função de mudanças no pH do fluido/solvente. Temperatura fixa em 25 °C. Modificado e traduzido de Snæbjörnsdóttir (2020).

Além disso, a dissolução das fases sólidas consome íons H<sup>+</sup>, o que também favorece o prosseguimento das reações de carbonatação descritas nas equações (1) e (2). As taxas de dissolução crescem com o aumento da superfície de contato entre o fluído e a rocha, que pode ser maximizada por fraturamento hidráulico durante a injeção de CO<sub>2</sub> ou pela escolha de formações especialmente porosas.

A temperatura também é um fator importante, na qual um aumento de 0 a 100 °C acelera em aproximadamente 4,5 - 60x as taxas de dissolução

#### **EXEMPLOS DE EXPERIMENTOS**

Nesta seção apresentaremos resumidamente exemplos de experimentos já realizados e descritos de armazenamento de CO2 pela carbonatação de reservatórios basálticos. Os dois principais experimentos em carbonatação in situ em basaltos são os projetos Carbfix, na Islândia; e o Wallula Basalt Pilot, executado nos basaltos do Columbia River LIP, localizado no oeste dos Estados Unidos. Ambos foram grandes experimentos que envolveram um grande número de pesquisadores, laboratórios e centros de pesquisa, e tiveram durações significativas, apresentando resultados bastante promissores para a área de captura, transporte, utilização e armazenamento de CO2.

Também apresentaremos brevemente os resultados de um experimento de carbonatação realizado em laboratório, utilizando os basaltos da mesma formação do Wallula Basalt Pilot. Tal apresentou resultados quantitativos estudo bastante interessantes, que poderão auxiliar no planejamento da aplicação da carbonatação in situ em futuros reservatórios.

#### Carbfix Project, Islândia

O CarbFix Project é um projeto de pesquisa multinacional iniciado em 2007 com o objetivo de estudar e desenvolver técnicas de aprisionamento de CO<sub>2</sub> por carbonatação in-situ a partir de estudos pilotos com a carbonatação de basaltos na Islândia (https://www.carbfix.com/).

O local escolhido para o estudo localiza-se na planta geotermal de Hellisheiði, construída no sudoeste da ilha, próxima à capital Reiquiavique. Em plantas geotermais, enormes quantidades de CO2 e H2S de origem magmática são produzidos em conjunto com o vapor geotermal utilizado na geração de energia.

Com mais de uma década de existência e duas iterações (CarbFix, CarbFix2), o projeto hoje conta com numerosas publicações e é considerado a de lavas basálticas, dependendo do pH do fluído (Gíslason et al., 2010). Em função da precipitação de carbonato ser uma reação exotérmica (i.e., libera energia), em teoria também seria possível ajustar o fluxo de CO2 dentro reservatório para que o sistema se mantenha dentro da temperatura ideal. Na escolha de rochas basálticas para serem utilizadas como reservatório de CO<sub>2</sub> é importante que seja realizado um modelamento cuidadoso da interação entre os fluidos injetados, as águas do aquífero e as rochas basálticas para cada caso específico.

principal referência na consolidação dos fundamentos teóricos e práticos da carbonatação insitu em rochas basálticas.

Ao longo de seu desenvolvimento, o projeto evoluiu de uma fase inicial de preparação, para estudos pilotos com a injeção de CO2 e hoje encontra-se em operação em escala industrial na planta geotermal de Hellisheiði (Alfredsson et al., 2008; Matter et al., 2009; Matter & Kelemen, 2009; Alfredsson et al., 2013; Gunnarsson et al., 2018; Snæbjörnsdóttir et al., 2014, 2020).

A fase inicial do projeto CarbFix (2007 -2010) buscou desenvolver e otimizar a técnica de carbonatação in-situ através dos estudos de exemplos geológicos análogos (e.g., carbonatação de peridotitos), e, pela caracterização e modelamento das condições físico-químicas do reservatório escolhido para os estudos pilotos.

A caracterização geológica do reservatório envolveu a análise da litoestratigrafia, da composição de rocha total dos litotipos e das condições hidrogeológicas do reservatório. A litoestratigrafia do reservatório escolhido é caracterizada pela intercalação entre lavas e depósitos vulcanoclásticos de composição basálticas.

A análise das composições de rocha total indicou que as rochas basálticas do reservatório são ricas em cátions divalentes (e.g., cálcio, magnésio), contendo aproximadamente 6 mols por quilograma de rocha.

O alvo das primeiras injeções foi uma sequência de lavas basálticas a aproximadamente 400-800m de profundidade, com a principal entrada de água do aquífero localizada a ~ 530 m de profundidade.

Nestas profundidades a água de formação dos aquíferos possui temperaturas entre 15 - 35 °C e pH entre 8.4 – 9.4. Modelamentos geoquímicos realizados nessa fase inicial indicaram que os fluidos ricos em CO<sub>2</sub> injetados são fortemente subsaturados nas fases sólidas que compõem o basalto reservatório, e, portanto, capazes de dissolver essas fases sólidas para a liberação dos cátions.

As primeiras injeções de CO<sub>2</sub> ocorreram durante o ano de 2012, quando dois testes de injeção foram realizados, um contendo apenas CO<sub>2</sub> puro dissolvido em água e outro contendo uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S também dissolvida em água.

O teste com a mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S foi realizado como uma estratégia para reduzir custos, visto que grande parte dos custos da carbonatação *insitu* derivam do processo de separação de uma fase pura de CO<sub>2</sub>. Para evitar o escape do CO<sub>2</sub> por conta da baixa profundidade do reservatório, foi utilizado um novo sistema de injeção que dissolvia o CO<sub>2</sub> em água durante a sua injeção no poço, favorecendo, portanto, o aprisionamento do CO<sub>2</sub> por solução (ver figura 3.B).

Além disso, uma vez dissolvido em água o CO<sub>2</sub> começa a reagir imediatamente com os basaltos reservatórios (Sigfusson et al., 2015; Matter et al., 2016). O *CarbFix Project* inovou ao utilizar marcadores isotópicos para o monitoramento da mineralização do CO<sub>2</sub>, pois métodos convencionalmente utilizados no monitoramento de CO<sub>2</sub>, como imageamento sísmico, não permitem avaliar o destino do CO<sub>2</sub> quando esse é previamente dissolvido em água (*i.e.*, não forma uma fase 'livre').

Esse método requer grandes quantidades de água, sendo a proporção de massa água/CO<sub>2</sub> utilizado no projeto *CarbFix* de 25:1. O CO<sub>2</sub> injetado foi 'marcado' (*i.e.*, '*spiked*') com C<sup>14</sup> para que sua composição isotópica pudesse ser comparada com a de águas de formação de um poço de monitoramento próximo ao de injeção.

Tal método permitiu a quantificação do total de carbono mineralizado ao longo do tempo, o que revelou uma alta velocidade de mineralização, com >95% do CO<sub>2</sub> injetado mineralizado em um intervalo de dois anos (Matter et al., 2016; Pogge von Strandmann et al., 2019; Snæbjörnsdóttir et al., 2020).

Os autores atribuem as altas velocidades de mineralização a dissolução pré-injeção do CO<sub>2</sub>, facilitando a reação fluído-basalto, a mistura do fluido injetados com águas de formação alcalinas, e, a presença de carbonatos naturais nas rochas reservatórios que ajudam a neutralizar o fluido injetado. A partir de 2014, as operações foram expandidas para escala industrial e atualmente 33 % das emissões de CO<sub>2</sub> da planta geotermal de Hellisheiði são capturadas e armazenadas, com a previsão de expandir a capacidade para ~90% até 2030 (Snæbjörnsdóttir et al., 2020). Essa nova etapa do projeto, denominada *CarbFix2*, também visa expandir o método de carbonatação *in-situ* de reservatórios geológicos através do desenvolvimento de tecnologias de captura do CO<sub>2</sub> diretamente do ar (Gutknecht et al., 2018) e para a carbonatação de rochas submarinas utilizando-se de água do mar.

Para uma leitura mais aprofundada acerca das perspectivas, metas e alguns dos resultados já obtidos no *CarbFix2 Project*, sugerimos os trabalhos de Gunnarsson et al. (2018) e de Sigfússon et al. (2015).

# Columbia River Basalt, Estados Unidos da América

Os basaltos da Grande Província Continental *Columbia River* (noroeste dos Estados Unidos da América) foram estudados tanto em campo (e.g., *in-situ;* Mcgrail et al., 2014, 2017; White et al., 2020) quanto em laboratório (Xiong et al., 2018) com intuito de averiguar seu potencial, e o de outras províncias basálticas, como reservatórios de CO<sub>2</sub> através da carbonatação.

Os estudos pilotos de injeção *in-situ*, que ficaram conhecidos como *Wallula Basalt Pilot Project*, envolveram a injeção de aproximadamente 1000 x  $10^6$  t de CO<sub>2</sub> em basaltos do Columbia River na região de Wallula (Washington, EUA). O período de injeção durou três semanas, onde ~ 40 x  $10^6$  t de CO<sub>2</sub> foram injetadas diáriamente em um intervalo contendo três zonas de brechas basálticas, localizadas a uma profundidade de 828 – 887 m. As zonas de brechas basálticas são separadas entre si por lavas basálticas densas e de baixa permeabilidade que atuam como rochas selantes.

O destino do  $CO_2$  injetado foi averiguado dois anos após a injeção a partir de análises da água de formação, das condições hidrológicas e de testemunhos próximos ao poço de injeção. As análises das águas de formação revelaram um aumento de 1.5 a 3 ordens de magnitude nos valores de Ca, Mg e no Total de Sólidos Dissolvidos quando comparados com as águas de formação pré-injeção. Os testemunhos de basaltos próximos às zonas de injeção revelaram a presença de nódulos de anquerita (*i.e.*, carbonatos ricos em cálcio e ferro) preenchendo poros e fraturas. Como a presença de anquerita por si só não é evidência conclusiva de que a carbonatação foi um sucesso os autores realizaram análises isotópicas da razão  ${}^{13}C/{}^{12}C$  (*i.e.*,  $\delta^{13}C$ ) nos fluidos injetados, na anquerita identificada pós-injeção e em calcitas identificadas pré-injeção a fim de comparação. Os valores médios de  $\delta^{13}C$  da anquerita foram próximos aos dos fluidos injetados (~-37.7‰) e significativamente distintos dos valores da calcita pré-injeção, indicando que as fontes de carbono das anqueritas foram os fluidos injetados.

Em suma, esses dados indicam qualitativamente que ao menos parte do  $CO_2$  injetado foi mineralizado no reservatório. Modelos numéricos comparando as condições hidrogeológicas do reservatório pré e pós injeção indicam que ~ 60% de todo o  $CO_2$  injetado foi mineralizado em aproximadamente 2 anos, ocupando ~ 4% da porosidade do reservatório.

Experimentos de laboratório sobre a carbonatação de basaltos da mesma formação geológica que as rochas basálticas que serviram como reservatórios para o Wallalu Basalt Pilot Project (i.e., Grande Ronde Basalts) complementam os dados obtidos pela injeção *in-situ* com parâmetros quantitativos. Nesse experimento, foram selecionados três testemunhos homogêneos de basalto

Nesta seção, apresentaremos os basaltos do Grupo Serra Geral como um potencial alvo para operações de injeção e armazenamento de CO<sub>2</sub> por carbonatação. Descrevemos sucintamente os principais atributos que qualificam esta formação, comparando-os com os parâmetros dos reservatórios utilizados nos Projetos Carbfix e os do Columbia River Basalt.

O Brasil possui em parte de seu território os registros de uma das maiores manifestações vulcânicas do Fanerozoico, a Província Ígnea Paraná-Etendeka, que é mais conhecida nacionalmente como Grupo Serra Geral - GSG (Milani, 2004; Frank et al., 2009; Rossetti et al., 2018). No continente sulamericano, as rochas associadas а esta manifestação vulcânica/magmática ocupam uma área de aproximadamente 900.000 km² (Frank et al., 2009), aflorando na Argentina, Uruguai, Paraguai e Brasil.

No Brasil, as rochas do GSG encontram-se preservadas especialmente na Bacia do Paraná, aflorando desde o estado do Rio Grande do Sul até as porções mais ao sul dos estados de Goiás e Mato Grosso do Sul (Figura 8). que foram imergidos em uma solução aquosa que possuía 100 bar de CO<sub>2</sub> a uma temperatura constante de 100°C. Os testemunhos foram coletados e analisados após os períodos de 6, 20 e 40 semanas respectivamente, utilizando uma ampla gama de ferramentas, como tomografia computadorizada de raio-x, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia e micro difração de raio-x.

Após o fim do experimento, foram caracterizadas qualitativamente as fases minerais carbonáticas formadas e a sua localização nos testemunhos, bem como a quantificação da taxa de reação de carbonatação, capacidade e tempo de armazenamento dessas fases minerais no reservatório.

Os resultados obtidos indicaram que o principal carbonato precipitado foi aragonita e que o início de sua precipitação demorou em torno de 6 semanas.

Após essas 6 semanas a taxa de crescimento de carbonatos foi linear, com valores calculados indicando que aproximadamente 1,24+- 0,52 kg de CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> de basalto podem ser mineralizados por ano. O estudo também estimou que cerca de 47 kg de CO<sub>2</sub> podem ser mineralizados por metro cúbico de basalto, assumindo que toda a porosidade seja preenchida por aragonita.

## O GRUPO SERRA GERAL COMO POTENCIAL RESERVATÓRIO DE CO<sub>2</sub>

Devido ao seu enorme volume e extensão, além de uma proximidade estratégica com diversos pólos industriais emissores de CO<sub>2</sub>, os basaltos do GSG apresentam grande potencial como reservatórios de CO<sub>2</sub> através do método de carbonatação *in-situ*.

Como ressaltado nas seções anteriores, a composição da rocha e a sua porosidade/permeabilidade são alguns dos principais fatores que controlam as reações de carbonatação. O GSG é composto em sua grande maioria (>90%, Peate et al., 1992) por rochas basálticas composicionalmente similares aos basaltos do Columbia River Basalt Group (CRB) e de outras Províncias Basálticas Continentais, sendo formado majoritáriamente por basalto-toleítos (Capraelli & Reidel, 2004). Já os derrames basálticos da Islândia que serviram como reservatório no Carbfix Project variam composicionalmente de picritos a basaltos, com a maioria das rochas sendo classificadas como olivina toleítos (Alfredsson et al., 2013). Estes basaltos, por serem significativamente mais pobres em SiO2 são, em teoria, mais reativos do que os basaltos do GSG e do CRB.

São Paulo, UNESP, Geociências, v. 41, n. 3, p. 779 - 795, 2022



**Figura 8** - Distribuição das rochas vulcânicas associadas ao Grupo Serra Geral, e das rochas sedimentares pósvulcanismo, na América do Sul (modificado e traduzido de Peate et al., 1992 e Rossetti et al., 2018).

Como comparativo e tratando apenas dos cátions mais importantes para reações de carbonatação (Tabela 1), observa-se que os basaltos do GSG possuem aproximadamente 1,62 mols de Ca e 1,23 mols de Mg por quilograma de rocha enquanto os basaltos de Hellisheide possuem aproximadamente 2,07 mols de Ca e 1,80 mols de Mg por quilograma de rocha (Peate et al., 1992; Alfredsson et al., 2013). Além da composição 'bruta', as rochas basálticas do GSG também diferem do exemplo Islandês em suas fases sólidas. Particularmente, nota-se que o exemplo da Islândia é mais rico em vidros vulcânicos e olivinas, o que sugere um potencial maior para reações de dissolução.

Quanto aos parâmetros de porosidade e permeabilidade, ao menos em escala regional, o GSG demonstra possuir um bom potencial como reservatório geológico, considerando que suas rochas são hospedeiras de um dos mais importantes aquíferos do país, o Sistema Aquífero Serra Geral

(SASG). As lavas do GSG possuem valores heterogêneos de porosidade primária, com os topos e base dos derrames apresentando valores em torno de 25%, e de 5% nas porções centrais dos derrames (Rossetti et al., 2019). Já a porosidade das lavas do reservatório islandes variava entre 5 - 40%, cujos valores mais altos também ocorrem nas porções de topo e base do reservatório, com uma porosidade efetiva da matriz de 8% (Aradóttir et al., 2012; Alfredsson et al., 2013). Na prática, a maior parte da porosidade efetiva das lavas do GSG é originada a partir de fraturas e, portanto, o seu principal controle é estrutural (Reginato & Strieder, 2006). Devido a tal controle estrutural o SASG possui grande heterogeneidade espacial em seus parâmetros hidrodinâmicos.

Tomando como referência as propriedades hidrogeológicas dos reservatórios escolhidos para as primeiros injeções do projeto *CarbFix*, o local de injeção no GSG idealmente deverá ser uma porção onde o SASG encontra-se isolado dos aquíferos

Óxidos (wt%)	Grupo Serra Geral (Peate et al., 1992)	Grand Ronde Basalt, Columbia River (Capraelli & Reidel, 2004)	Sistema vulcânico Hengill, Hellisheiði (Alfredsson et. al., 2013)
SiO <sub>2</sub>	50.21-53.68	51.73-55.70	45.60-49.15
TiO <sub>2</sub>	1.43-3.74	1.77-2.79	1.56 - 3.46
Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.26-14.56	13.12-15.03	12.64 - 15.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3(total)</sub>	12.64-15.19	10.47-13.50	11.62 - 14.45
MnO	0.17-0.22	0.185-0.23	0.18-0.25
MgO	4.36-5.62	3.16-5.89	4.06-8.48
CaO	8.19-10.06	6.81-9.76	8.22-12.03
Na <sub>2</sub> O	2.49-2.92	3.24-3.44	1.50-2.17
K <sub>2</sub> O	0.79-1.71	0.7-1.76	0.11-0.57
$P_2O_5$	0.20-0.56	0.26-0.48	0.11-0.47

 Tabela 1 - Comparação entre as composições de rocha total de algum dos basaltos do Grupo Serra Geral, Columbia

 River Basalt e da região de Hellisheiði (Islândia).

superficiais (*e.g.*, aquíferos livres, Reginato & Strieder, 2004) e distante das áreas de recargas, evitando assim um possível escape de CO<sub>2</sub> para superfície ou a dissolução dos carbonatos por águas meteóricas.

O estudo de Jayne et al. (2018) avaliou o grau de incerteza na determinação efetiva de parâmetros de porosidade e permeabilidade em operações de armazenamento de carbono em grande escala, sobretudo em reservatórios cuja permeabilidade é controlada por fraturas. Os autores indicaram que devido a comum heterogeneidade dos reservatórios em derrames basálticos, um projeto de captura e armazenamento de carbono necessita de uma extensa caracterização e monitoramento do reservatório.

A propriedade química das águas do SASG (*i.e.*, a hidrogeoquímica do SASG) é um fator que exerce grande controle nas reações de carbonatação e, portanto, também deve ser analisado para a escolha do reservatório geológico. A tabela 2 apresenta uma comparação entre o pH e as concentrações de Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup> para algumas das águas do SASG e as águas de formação dos basaltos que serviram como reservatórios no projeto CarbFix (Alfredsson et al 2013; Reginato et al., 2013; Athayde & Athayde, 2015).

	Islândia, <i>CarbFix</i> - Alfredsson et al. (2013)*	SASG - Região do Paraná (Athayde & Athayde, 2015)	SASG - Região do Rio Grande do Sul (Reginato et al., 2013)**
Ca	0.124 - 0.162 mmol/L	0.3 - 0.475 mmol/L	0.272 - 0.472 mmol/L
Mg	0.124 - 0.313 mmol/L	0.095 - 0.215 mmol/L	0.312 - 0.583 mmol/L
рН	8.79 - 8.87	8 - 8.4	7.2 - 8.2

 Tabela 2 - Comparação entre a concentração de cálcio e magnésio e o valor de pH para águas de formação do reservatório utilizado no projeto CarbFix e de algumas das águas de formação do SASG.

\* Valores relativos ao poço fonte da água (HN-1) e ao poço onde os fluidos ricos em CO<sub>2</sub> foram injetados (HN-2). \*\* Valores relativos aos locais onde o SASG não possui conexão com outros aquíferos.

Apesar dos valores serem similares ou até superiores, na prática, devido a heterogeneidade do SASG, análises detalhadas da hidroquímica em potenciais locais de injeção deverão ser realizadas caso a caso. Cada local necessitará

também de um modelamento geoquímico para avaliar se as reações entre a água injetada, a água de formação e a rocha reservatório são capazes de precipitar carbonatos. Nota-se que é comum ocorrência de carbonatos preenchendo vesículas ou fraturas nos basaltos do GSG (*e.g.*, Murata et al., 1987; Frank, 2008), ou até preenchendo encanamentos/tubulações de águas alimentados pelo SASG, indicando que, ao menos localmente, o SASG encontra-se supersaturado em carbonatos e sob condições propícias para sua precipitação.

## **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

Com os riscos do aquecimento global cada vez mais iminentes e discutidos na comunidade científica se faz necessário pensar em tecnologias que possam mitigar esses riscos. As tecnologias de Captura, Transporte e Armazenamento de CO<sub>2</sub> são atualmente a única ponte que permite a transição gradual entre o modelo energético atual, baseado em grandes partes no uso de energia fóssil, e um modelo energético baseado no uso de energias que não emitem CO2. Este trabalho buscou apresentar fundamentos, técnicas e dificuldades associadas à implementação de cadeias de CCS com enfoque nas possibilidades de armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios geológicos pela carbonatação in-situ. Vale notar aqui que esse trabalho não é uma síntese de todas as possibilidades de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> e que métodos como o armazenamento ex-situ, ou o armazenamento in-situ em reservatórios sedimentares, foram apenas brevemente introduzidos. Para o leitor interessado em conhecer mais sobre esses diferentes métodos, e suas aplicações na atualidade, recomendamos a leitura do relatório da International Energy Agency (IEA, 2020).

Uma das principais características que determina se uma formação geológica é adequada ao uso como reservatório de CO<sub>2</sub> é a presença de uma porosidade significativa, onde os fluidos injetados possam ser acomodados. Além disso é necessário que algum mecanismo/processo aprisione o CO<sub>2</sub> injetado no reservatório geológico, evitando vazamentos para a atmosfera. Rochas sedimentares que são reservatórios de hidrocarbonetos comumente cumprem os requisitos mínimos para serem utilizadas como reservatórios de CO<sub>2</sub>, e, devido a isso e em grande parte a motivações econômicas promovidas pela indústria do petróleo (*i.e.*, EOR), essas rochas são atualmente as mais utilizadas como reservatórios geológicos de CO<sub>2</sub> antropogênicos.

Atualmente tecnologias em desenvolvimento visam viabilizar o uso em larga escala de rochas máficas/ultramáficas com porosidades significativas como reservatórios geológicos de CO<sub>2</sub>. A viabilidade do método foi comprovada em campo nos projetos pilotos do *CarbFix* e do *Wallalu Basalts*, onde o primeiro exemplo conseguiu aprisionar ~90% do CO<sub>2</sub> injetado em dois anos e o segundo ~60 % no mesmo período. A possibilidade do uso de rochas máficas/ultramáficas aumenta consideravelmente o volume e os locais de potenciais reservatórios geológicos de CO<sub>2</sub>, facilitando, portanto, a implementação de cadeias de CCS em locais mais diversos.

As rochas vulcânicas básicas do Grupo Serra Geral representam um excelente potencial reservatório para armazenamento de CO<sub>2</sub> por carbonatação in-situ, devido tanto às suas caracteresticas físicas, como a porosidade e a presença de aquíferos, como químicas. Idealmente a região escolhida como reservatório deverá ser isolada dos aquíferos superficiais por rochas selantes e possuir as características geoquímicas e hidroquímicas favoráveis ao prosseguimento das reações de carbonatação. Para um desenvolvimento futuro, no entanto, será necessário o interesse e investimento em mais pesquisas e estudos geológicos/ hidrológicos nos basaltos do Grupo Serra Geral, bem como em múltiplas áreas da engenharia e de planejamento urbano.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao grupo de pesquisa PRH-14, pelo apoio e incentivo a essa pesquisa. Durante a execução deste trabalho os autores receberam bolsas de estudos provenientes do convênio UFRGS/ANP-PRH14.1 e gostariam de agradecer ao suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- AJAY, T.; GOMES, J.S.; BERA, A. A review of CO<sub>2</sub> storage in geological formations emphasing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. **Petroleum Science**, v. 16, p. 1028-1063, 2019.
- ALFREDSSON, H.A.; HARDARSON, B.S.; FRANZSON, H.; GÍSLASON, S.R. CO<sub>2</sub> sequestration in basaltic rock at the Hellisheidi site in SW Iceland: stratigraphy and chemical composition of the rocks at the injection site. **Mineralogical**

**Magazine**, v. 72, n. 1, p. 1-5, 2008. https://doi.org/10.1180/ minmag.2008.072.1.1

ALFREDSSON, H.A.; OELKERS, E. H.; HARDARSSON, B.S.; FRANZSON, H.; GUNNLAUGSSON, E.; GÍSLASON, S.R. The geology and water chemistry of the Hellisheidi, SW-Iceland carbon storage site. Int. J. Greenhouse Gas Control, v. 12, p. 399–418, 2013. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012. 11.019
ALLEY, R.B.; CLARK, P.U.; HUYBRETCHS, P.; JOOUGHIN, I. Ice-sheet and Sea-Level Changes. **Science**, v. 310, n. 5747, p. 45-460, 2015. aDOI: 10.1126/science.1114613

- ANDERSON, T.R.; HAWKINS, E.; JONES, P.D. CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. **Endeavour**, v. 40, n. 3, p. 178-187, 2016. https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002
- ARADÓTTIR, E.S.; 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 Int. J.** Greenhouse Gas Control, v. 9, p. 24–40, 2012. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.02.006
- ATHAYED, G.B. & ATHAYED, C.V.M. Hidrologia do Sistema Aquífero Serra Geral no Estado do Paraná. Águas Subterrâneas, v. 29, n. 3, p. 315-333, 2015. https://doi.org/10. 14295/ras.v29i3.28406
- BACCINI, A.; GOETZ, S.J.; WALKER, W.S.; LAPORTE, N.T.; SUN, M.; SULLA-MENASHE, D.; HACKLER, J.; BECK, P.S.A.; DUBAYAH, R.; FRIEDL, M.A.; SAMANTA, S.; HOUGHTON, R.A. Estimated carbon dioxide emissions from tropical deforestation improved by carbon-density maps. Nature Climate Change, v. 2, p. 182–185, 2012. https://doi.org/10.1038/nclimate1354
- BADR, O.; PROBERT, S.D.; O'CALLAGHAN, P.W. Atmospheric methane: It's contribution to global warming. Applied Energy, v. 40, n. 4, p. 273-313, 1991. https://doi. org/10.1016/0306-2619(91)90021-O
- BIELICKI, J.M.; POLLAK, M.F.; FITTS, J.P.; PETERS, C.A.; WILSON, E.J. Causes and financial consequences of geologic CO<sub>2</sub> storage reservoir leakage and interference with other subsurface resources. Int. J. Greenhouse Gas Control, v. 20, p. 272–284, 2014. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.10.024
- BOGARDI, J. & WARNER, K. Here comes the flood. Nature Climate Change, v. 1, p. 9-11, 2009. https://doi.org/10. 1038/climate.2008.138
- BOOT-HANDFORD, M.E.; ABANADES, J.C.; ANTHONY, E.J.; BLUNT, M.J.; BRANDANI, S.; MAC DOWELL, N.; FERNÁNDEZ, J.R.; FERRARI, M.C.; GROSS, R.; HALLETT, J.P.; HASZELDINE, R.S.; HEPTONSTALL, P.; LYNGFELT, A.; MAKUCH, Z.; MANGANO, E.; PORTER, R.T.J.; POURKASHANIAN, M.; ROCHELLE, G.T.; SHAH, N.; YAO, J.G.; FENNELL, P.S. Carbon capture and storage update. **Energy Environ. Sci.**, v. 7, p. 130-189, 2014. DOI: 10.1039/C3EE42350F
- BRYAN, S.E. & ERNST, R.E. Revised definition of Large Igneous Provinces (LIPs). Earth-Science Reviews, v. 86, p. 175–202, 2008. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2007.08.008
- BURNS, E.R.; SNYDER, D.T.; HAYNES, J.V.; WAIBEL, M.S. Groundwater Status and Trends for the Columbia Plateau Regional Aquifer System, Washington, Oregon, and Idaho. U.S. **Geological Survey Scientific Investigations Report**, n. 5261, 52 p., 2012.
- CAPRAELLI, G. & REIDEL, S.P. Physical evolution of Grande Ronde Basalt magmas, Columbia River Basalt Group, northwestern USA. **Mineralogy and Petrology**, v. 80, p. 1-25, 2004. https://doi.org/10.1007/s00710-003-0017-1
- CELIA, M.A.; BACHU, S.; NORDBOTTEN, J.M.; BANDILLA, K.W. Status of CO<sub>2</sub> storage in deep saline aquifers with emphasis on modeling approaches and practical simulations. **Water Res. Reser.**, v. 51, n. 9, p. 6846-6892, 2015. https://doi.org/10.1002/2015WR017609
- DAFNY, E. & GVIRTZMAN, H. The hydrology of the Golan basalt aquifer, Israel. Isr. J. of Earth Sci., v. 52, p. 139-153, 2003.
- DEOLANKAR, S.B. The Deccan Basalts of Maharashtra, India —Their Potential as Aquifers. Groundwater, v. 18, n. 5, p. 434-437., 1980. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1980.tb03416.x
- DESSERT, C; DUPRÉ, B; GAILLARDET, J; FRANCOIS, L.M; ALLÈGRE, C.J. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. Chemical Geology, v. 202, p. 257-273, 2003. https://doi.org/10.1016/ j.chemgeo.2002.10.001

- ELSNER, J. & JAGGER, T. H. Hurricanes and Climate Change. Boston: Springer.
- ESPOSITO, A.; BENSON, S. Remediation of possible leakage from geologic CO<sub>2</sub> storage reservoirs into groundwater aquifers. **Energy Procedia**, v. 4, p. 3216-3223., 2011. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.238
- FRANK, H.T. Gênese e padrões de distribuição de minerais secundários na formação Serra Geral (Bacia do Paraná). Porto Alegre, 2008. 316 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- FRANK, H.T.; GOMES, M.E.B.; FORMOSO, M.L.L. Review of the areal extent and the volume of the Serra Geral Formation, Paraná Basin, South America. Pesquisas em Geociências, v. 36, n. 1, p. 49-57, 2009.
- 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. https://doi.org/ 10.14295/ras.v27i3.27391.
- GIBBINS, J. & CHALMERS, H. Carbon capture and storage. Energy Policy, v. 36, n. 12, p. 4317-4322, 2008. https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.09.058
- GÍSLASON, S.R. & OELKERS, E.H. Carbon Storage in Basalt. Science, v. 344, n. 6182, p. 373–374, 2014. DOI: 10.1126/science.1250828
- GÍSLASON, S.R.; OELKERS, E. H.; MATTER, J. Mineral Carbonatation of CO<sub>2</sub>. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 333-337, 2008. https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.333
- GÍSLASON, S.R.; WOLFF-BOENISCH, D.; STEFANSSON, A.; OELKERS, E.H.; GUNNLAUGSSON, E.; SIGURDARDOTTIR, H.; SIGFUSSON, B.; BROECKER, W.S.; MATTER, J.M.; STUTE, M.; AXELSSON, G.; FRIDRIKSSON, T. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. Int. J. Greenhouse Gas Control, v. 4, p. 537–545, 2010. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.013
- GUNNARSON, I.; ARADÓTTIR, E.S.; OELKERS, E.H.; CLARK, D.E.; ARNARSON, M.P.; SIGFÚSSON, B.; SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.O.; MATTER, J.M.; STUTE, M.; JÚLÍUSSON, B. M.; GÍSLASON, S.R. The rapid and costeffective capture and subsurface mineral storage of carbon and sulfur at the CarbFix2 site. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, v. 79, p. 117-126, 2018. https://doi.org/10.1016/j.ijggc. 2018.08.014
- GUTKNECHT, V.; SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.O.; SIGFÚSSON, B.; ARADÓTTIR, E.S.; CHARLES, L. Creating a carbon dioxide removal solution by combining rapid mineralization of CO<sub>2</sub> with direct air capture. **Energy Procedia**. v. 146: p. 129-134, 2018. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.07.017
- HASHIMOTO K. Global Temperature and Atmospheric Carbon Dioxide Concentration. In: HASHIMOTO, K. (Coordenador), Global Carbon Dioxide Recycling. Singapore: Springer. v. 1, p. 5-17, 2019.https://doi.org/10.1007/978-981-13-8584-1\_3
- IEA -INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Paris World Energy Outlook 2020. Paris, 464 p., 2020. https://www. iea.org/reports/world-energy-outlook-2020
- IPCC Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva-Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 p., 2014
- JAYNE, R.S. & WU, H.; POLLYNEA, R.M. Geologic sequestration in a basalt reservoir: constraining permeability uncertainty within the Columbia River Basalt Group. In: TOUGH SYMPOSIUM, p. 8-10, 2014, Lawrence Berkley National Laboratory, California.
- JOHNSON, K.A. & JOHNSON, D.E. Methane emissions from cattle. Journal of Animal Science, v. 73, n. 8, p. 2483–2492, 1995. https://doi.org/10.2527/1995.7382483x
- KARSTENSEN, J., PETERS, G. P., ANDREW, R. M. Attribution of  $CO_2$  emissions from Brazilian deforestation to

consumers between 1990 and 2010. Environ. Res. Lett., v. 8, n. 2, p. 1-7, 2013.

- KARTIKI, K. Climate change and migration: a case study from rural Bangladesh. **Gender & Development**, v. 19, p. 23-38, 2011. https://doi.org/10.1080/13552074.2011.554017.
- KELEMEN, P.B. & MATTER, J. In situ carbonatation of peridotite for  $CO_2$  storage. PNAS, v. 105 n. 45, p. 17295-17300, 2008. https://doi.org/10.1073/pnas.0805794105.

KIDDER, D.L. & WORSLEY, T.H. A human-induced hothouse climate? **GSA Today**, v. 22, n. 2, 2012. 4-11. doi: 10.1130/G131A.1.

- KOORNNEEF, J.; SPRUIJT, M.; MOLAG, M.; RAMÍREZ, A.; TURKENBURG, W.; FAAIJ, A. Quantitative risk assessment of CO<sub>2</sub> transport by pipelines—A review of uncertainties and their impacts. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 12-27, 2010. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.068
- LAKE, L.W. **Enhanced Oil Recovery**. Englewood Cliffs: Prenctice Hall, 1989.
- MATTER, J. & KELEMEN, P. Permanent storage of carbon dioxide in geological reservoirs by mineral carbonation. Nature Geosci., v. 2, p. 837–841, 2009. https://doi.org/10. 1038/ngeo683
- MATTER, J.; STUTE, S.; SNÆBJÖRNSDOTTIR, S.O; OELKERS, E.H.; GÍSLASON, S.R.; ARADOTTIR, E.S.; SIGFUSSON, B.; GUNNARSSON, I.; SIGURDARDOTTIR, H.; GUNNLAUGSSON, E.; AXELSSON, G.; ALFREDSSON, H.A.; WOLFF-BOENISCH, D.; MESFIN, K.; REGUERA TAYA, D.F.; HALL, J.; DIDERIKSEN, K.; BROECKER, W.S. Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. **Science**, v. 352, n. 6291, p. 1312-1314, 2016. DOI: 10.1126/science. aad8132
- MATTER, J.M.; BROECKER, W.S.; STUTE, M.; GÍSLASON, S.R.; OELKERS, E.H.; STÉFANSSON, A.; WOLFF-BOENISCH, D.; GUNNLAUGSSON, E.; AXELSSON, G.; BJORNSSON, G. Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland. Energy Procedia, v. 1, n. 1, p. 3641-3646, 2009. https://doi.org/10.1016/ j.egypro.2009.02.160
- MCGRAIL, B.P.; SCHAEF, H.T.; SPANE, F.A.; CLIFF, J.B.; QAFOKU, O.; HORNER, J.A.; THOMPSON, C.J.; OWEN, A.T.; SULLIVAN, C.E. Field Validation of Supercritical CO<sub>2</sub> Reactivity with Basalts. **Environ Sci. Tech. Lett.**, v. 4, p. 6–10, 2017. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00387
- MCGRAIL, B.P.; SPANE, F.A.; AMONETTE, J.E.; THOMPSON, C.R.; BROWN, C.F. Injection and Monitoring at the Wallula Basalt Pilot Project. **Energy Procedia**, v. 63, p. 2939–2948, 2014. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.316
- MILANI, E.J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.;
  BARTORELLI, A.; CARNEIRO, A.D.R.; BRITO-NEVES, B.B. (Coordernadores), Geologia do Continente Sul-Americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, p. 265-279, 2004.
- MOUMEN, A.; AZIZI, G.; CHEKROUN, K.B.; BAGHOUR, M. The effects of livestock methane emission on the global warming: a review. **International Journal of Global Warming**, v. 9, n. 2, p. 229-253, 2016. DOI: 10.1504/IJGW.2016.074956
- MUNZ, I.A.; BRANDVOLL, O.; HAUG, T.A.; IDEN, K.; SMEETS, R.; KIHLE, J.; JOHANSEN, H. Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. **Geochimica et Cosmochimica Acta.**, v. 77, p. 27-51, 2012. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.10.036
- MURATA, K.J., FORMOSO, M.L.L., ROISENBERG, A. Distribution of Zeolites in Lavas of Southeastern Parana Basin, State of Rio Grande Do Sul, Brazil. **The Journal of Geology**, v. 95, p. 455-467, 1987.
- OELKERS, E.H.; GÍSLASON, S.R.; MATTER, J. Mineral Carbonation of CO<sub>2</sub>. **Elements.** v. 4, p. 333–337, 2008. https://doi.org/10.2113/gselements.4.5.333

- PEATE, D.W.; HAWKESWORTH, C. J.; MANTOVANI, M.S. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. **Bulletin of Volcanology**, v. 55, p. 119-139, 1992. https://doi.org/10.1007/BF00301125.
- PETERS, R.L. & DARLING, J.D.S. The Greenhouse Effect and Nature Reserves. BioScience, v. 35, p. 707-717, 1985. https://doi.org/10.2307/1310052
- POGGE VON STRANDMANN, P.A.E.; BURTON, K.W.; SNÆBJÖRNSDÓTTI, S.O.; SIGFUSSON, B.; ARADOTTIR, E.S.; GUNNARSSON, I.; ALFREDSSON, H. A.; MESFIN, K.G., OELKERS, E.H.; GÍSLASON, S.R. Rapid CO<sub>2</sub> mineralisation into calcite at the CarbFix storage site quantified using calcium isotopes. Nature Communications, v. 10, n. 1983, 2019. https://www.nature.com/articles/s41467-019-10003-8
- REGINATO, P.A.R. & STRIEDER, A.J. Caracterização hidrogeológica e potencialidades dos aquíferos fraturados da Formação Serra Geral na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS. Anais...Cuiabá: ABAS, 2004, p. 1-15.
- REGINATO, P.A.R. & STRIEDER, A.J.Caracterização estrutural dos aquíferos fraturados da Formação Serra Geral na região nordeste do Estado do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 1, 13-22, 2006.
- REGINATO, P.A.R.; AHLERT S.; FINOTTI, A.R.; SCHNEIDER, V.E. Caracterização hidroquímica do Sistema Aquífero Serra Geral na região nordeste do Rio Grande do Sul. **Águas Subterrâneas**, v. 27, n. 1, p. 65-78, 2013.
- ROSSETTI, L.; LIMA, E.F.; WAICHEL, B.L.; HOLE, M.J.; SIMÕES, M.S.; SCHERER, C.M.S. Lithostratigraphy and volcanology of the Serra Geral Group, Paraná-Etendeka Igneous Province in Southern Brazil: Towards a formal stratigraphical framework. Journal of Volcanology and Geothermal Research, v. 355, p. 98-114, 2018. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.05.008.
- ROSSETTI, L.M.; HEALY, D.; HOLE, M.J.; MILLETT, J.M.; LIMA, E.F.; JERRAM, D.A.; ROSSETTI, M.M. Evaluating petrophysical properties of volcano-sedimentary sequences: A case study in the Paraná-Etendeka Large Igneous Province. **Marine and Petroleum Geology**, v. 102, p. 638-656, 2019. https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.01.028
- SCHNEIDER, S. H. The Greenhouse Effect: Science and Policy. Science, v. 10, n. 4892, p. 771-781, 1989. DOI: 10.1126/ science.243.4892.771
- SCOTT, V.; GILFILLAN, S.; MARKUSSON, N.; CHALMERS, H.; HASZELDINE, R.S. Last chance for carbon capture and storage. **Nature Climate Change**, v. 3, p. 105-111, 2013. https://doi.org/10.1038/nclimate1695
- SELF, S., KESZTHELYI, L., THORDARSON, T. The importance of Pāhoehoe. **Annu. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 26, p. 81-110, 1998.
- SIGFÚSSON, B.; GÍSLASON, S.R.; MATTER, J.M.; STUTE, M.; GUNNLAUGSSON, E.; GUNNARSSON, I.; ARADOTTIR, E.S.; SIGURDARDOTTIR, H.; MESFIN, K.; ALFREDSSON, H.A.; WOLFF-BOENISCH, D.; ARNARSSON, M.T.; OELKERS, E.H. Solving the carbondioxide buoyancy challenge: The design and field testing of a dissolved CO<sub>2</sub> injection system. **Int. J. Greenhouse Gas Control**, v. 37, p. 213–219, 2015 https://doi.org/10. 1016/j.ijggc.2015.02.022
- SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.Ó.; SIGFÚSSON, B.; MARIENI, C.; GOLDBERG, D.; GÍSLASON, S. R.; OELKERS, E. H. Carbon dioxide storage through mineral carbonation. Nature Reviews Earth & Environment, v. 1, p. 90-102, 2020.
- SNÆBJÖRNSDÓTTIR, S.Ó.; WIESE, F.; FRIDRIKSSON, T.; ÁRMANSSON, H.; EINARSSON, G.M.; GÍSLASON, S.R. CO<sub>2</sub> storage potential of basaltic rocks in Iceland and the oceanic ridges. Energy Procedia, v. 63, p. 4585-4600, 2014. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.491STRECK, C.; KEENLYSIDE, P.; VON UNGER, M. The Paris

Agreement: A New Beginning, Journal for European Environmental & Planning Law, v. 13, n.1, p. 3-29, 2016. doi: https://doi.org/10.1163/18760104-01301002

- TOGGWEILER, J.R. & RUSSELL, J. Ocean circulation in a warming climate. **Nature**, v. 451, p. 286-288, 2008.
- WARNER, K.; HAMZA, M.; OLIVER-SMITH, A.; RENAUD, F.; JULCA, A. Climate change, environmental degradation and migration. **Natural Hazards**, v. 55, p. 689-715, 2010. https://doi.org/10.1007/s11069-009-9419-7
- WHITE, S.K.; SPANE, F.A.; SCHAEF, H.T.; MILLER, Q.R.S.; WHITE, M.D.; HORNER, J.A.; MCGRAIL, B.P. Quantification of CO<sub>2</sub> Mineralization at the Wallula Basalt Pilot Project. Environ. Sci. Technol., v. 54, n. 22, p. 14609-14616, 2020. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05142
- XIONG, W.; WELLS, R.K.; HORNER, J.A.; SCHAEF, H.T.; SKEMER, P.A.; GIAMMAR, D.E. CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration in Naturally Porous Basalt.Environ. **Sci. Technol. Lett.**, v. 5, n. 3, p. 142-147, 2018. https://doi.org/10.1021/acs.estlett.8b00047

Submetido em 10 de maio de 2022 Aceito para publicação em 14 de setembro de 2022