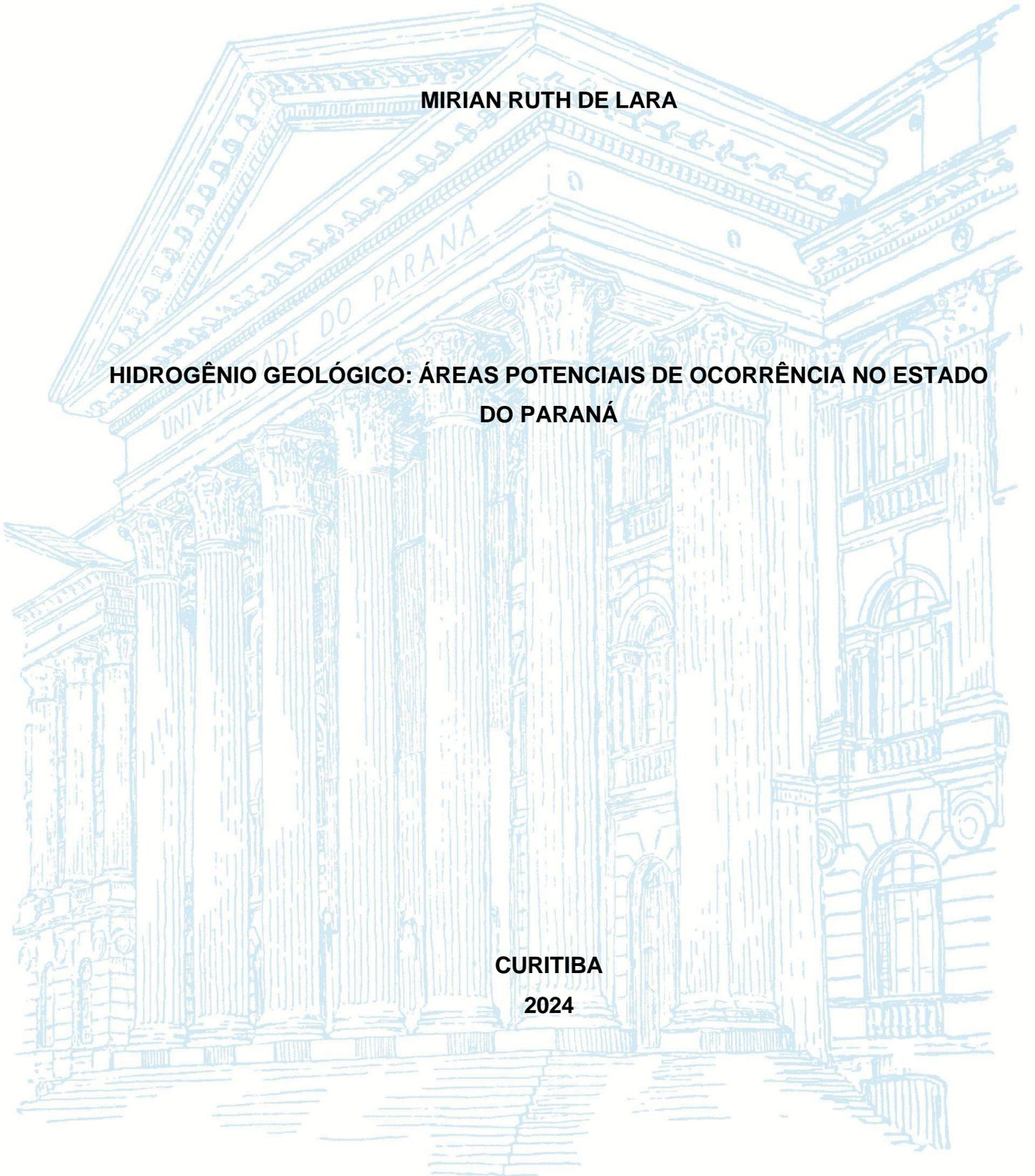


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

MIRIAN RUTH DE LARA

**HIDROGÊNIO GEOLÓGICO: ÁREAS POTENCIAIS DE OCORRÊNCIA NO ESTADO
DO PARANÁ**

**CURITIBA
2024**



MIRIAN RUTH DE LARA

**HIDROGÊNIO GEOLÓGICO: ÁREAS POTENCIAIS DE OCORRÊNCIA NO ESTADO
DO PARANÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Curso de Geologia da Universidade Federal do
Paraná como requisito parcial à obtenção do grau
de Bacharel em Geologia.

Orientador(a): Prof. Dr Luis Gustavo de Castro

CURITIBA

2024

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha imensa gratidão a todos que, de alguma forma, estiveram ao meu lado ao longo desses últimos anos. Agradeço à Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Geologia pelo vasto conhecimento que pude adquirir, pelas experiências enriquecedoras e pela excelente infraestrutura oferecida durante minha trajetória acadêmica.

Aos meus familiares, sou profundamente grato pelo apoio incondicional, carinho e compreensão ao longo de todo o percurso. Sem vocês, não teria sido possível superar os obstáculos que surgiram ao longo do caminho. A confiança que sempre depositaram em mim foi essencial, especialmente nos momentos de insegurança. Um agradecimento em especial ao meu irmão e Geólogo, Luis Fernando de Lara, pelo apoio durante toda a graduação.

Aos meus amigos, agradeço pelas palavras de incentivo, pelo apoio moral e pelos muitos momentos de descontração que compartilhamos na sala PH02, que deixaram lembranças inesquecíveis. A amizade de cada um de vocês foi fundamental para que eu mantivesse o equilíbrio e a motivação. Em especial, agradeço ao William Rudolf Lopes Peyerl, pela amizade, incentivo e auxílio, que vêm desde os tempos de monitoria em Geologia Estrutural, e à Talita Juli Arantes, pela companhia e pelas inúmeras caronas que me pouparam de enfrentar o INTER 2.

Finalmente, agradeço ao meu orientador, Luis Gustavo de Castro, o querido BA, pela orientação, paciência e por me apoiar na escolha e desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A busca por fontes de energia renováveis e mais limpas tem se tornado uma demanda urgente, movida pela visão atual de que os desastres naturais provocados pelas mudanças climáticas têm relação direta com a emissão de gases do efeito estufa. Nesse cenário, o gás hidrogênio surge como uma alternativa promissora, pois, em sua combustão, libera apenas água, sem emissões de poluentes ou gases que contribuem para o aquecimento global. Embora o hidrogênio utilizado atualmente seja, em sua maioria, produzido de forma industrial, as pesquisas voltadas para o hidrogênio de origem natural, também conhecido como hidrogênio geológico, têm ganhado relevância. Este tipo de hidrogênio é gerado por processos naturais ligados à geologia local, o que o torna uma opção ainda mais atraente em termos de sustentabilidade e eficiência energética. O presente estudo parte de uma revisão das formas de ocorrência do hidrogênio geológico, e apresenta uma proposta de áreas potenciais para a ocorrência deste recurso energético. No Pré-cambriano paranaense, o potencial de produção de hidrogênio está relacionado ao processo de rádiólise, o qual ocorre em rochas graníticas com alta concentração de elementos radioativos. Outra possibilidade seria a geração por alteração de rochas, nos corpos máficos e ultramáficos de Piên. Na Bacia do Paraná, a produção de hidrogênio poderia estar associada à maturação da matéria orgânica, presente nas Formações Rio Bonito, Ponta Grossa e Taciba, e à alteração de rochas, nos basaltos do Grupo Serra Geral.

Palavras-chave: Hidrogênio Geológico, Transição Energética, Paraná.

ABSTRACT

The search for renewable and cleaner energy sources has become an urgent demand, driven by the current understanding that natural disasters caused by climate change are directly related to the emission of greenhouse gases. In this context, hydrogen gas emerges as a promising alternative, as its combustion releases only water, without emissions of pollutants or gases that contribute to global warming. Although the hydrogen currently used is, for the most part, produced industrially, research focused on natural hydrogen, also known as geological hydrogen, has gained relevance. This type of hydrogen is generated by natural processes related to local geology, making it an even more attractive option in terms of sustainability and energy efficiency. The present study is based on a review of the occurrences of geological hydrogen and presents a proposal for potential areas where this energy resource may be found. In the Paranaense Precambrian, the hydrogen production potential is linked to the process of radiolysis, which occurs in granite rocks with a high concentration of radioactive elements. Another possibility would be generation through rock alteration in the mafic and ultramafic bodies of Piên. In the Paraná Basin, hydrogen production could be associated with the maturation of organic matter in the Rio Bonito, Ponta Grossa, and Taciba Formations, as well as with rock alteration in the basalts of the Serra Geral Group.

Keywords: Geological Hydrogen, Energy Transition, Paraná.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	10
1.1. Contexto e Problema.....	11
1.2. Objetivos.....	12
2.MATERIAIS E MÉTODOS	12
2.1 Levantamento Bibliográfico.....	13
2.1.1 Classificação do Hidrogênio por cores.....	14
2.1.2 Classificação do Hidrogênio de Origem Geológica	14
2.2 Correlação com a Geologia do Estado do Paraná.....	15
2.2.1 Associação entre as classificações do Hidrogênio e a Geologia do estado	15
2.2.2 Confeção do Mapa Temático das Unidade Geológicas com Potencial para a Ocorrência do Hidrogênio no Estado do Paraná.	15
3.REVISÃO TEÓRICA	16
3.1 Classificação do Hidrogênio	16
3.2 Hidrogênio do Origem Geológica.....	19
3.3 Hidrogênio Primordial	20
3.4 Hidrogênio Secundário	23
3.4.1 Hidrogênio como subproduto de alterações de rocha.....	24
3.4.2 Hidrogênio como subproduto da maturação de matéria orgânica	27
3.4.3 Hidrogênio como produto da radiólise.....	28
3.5 Geologia do Paraná.....	29
4.DISSCUSSÕES	31
4.1 Áreas com potencial para Hidrogênio no estado do Paraná.....	31
4.1.1 Pré-Cambriano Paranaense	31
4.1.1.1 Rochas com alta concentração de elementos radioativos	32
4.1.1.2 Corpos Máficos e ultramáficos de Piên.....	34
4.1.2 Bacia do Paraná	36
4.1.2.1 Formações Ponta Grossa, Rio Bonito e Taciba.....	36
4.1.2.2 Grupo Serra Geral	38
4.2 Mapa Temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência do Hidrogênio no Estado do Paraná.....	41
6.CONCLUSÕES	43
REFERÊNCIAS	45
ANEXO I – Mapa Temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência de Hidrogênio no Estado do Paraná	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma esquemático para apresentação dos materiais e métodos utilizados neste trabalho	13
Figura 2: Classificação do gás hidrogênio por cores.....	17
Figura 3: Classificação das formas de ocorrência do gás hidrogênio segundo Zgonnik, 2020.....	20
Figura 4: Figuras referente a ocorrência de hidrogênio natural em Bourakebougou e aos 'circulos de fadas'	23
Figura 5: Figura referente a mistura de gases possível de se encontrar em um sistema ofiolítico.....	26
Figura 6: Bloco apresentando a sistemática do gás hidrogênio	29
Figura 7: Imagem simplificada do mapa geológico do Paraná.....	31
Figura 8: Figura contendo um mapa com dados gamaespectrométricos da região costeira, abrangendo desde o sul de São Paulo até o norte de Santa Catarina	33
Figura 9: Mapa geológico da região de Piên. Em verde destaca-se a Suíte máfica-ultramáfica Piên. Fonte: Sayama (2011).....	35
Figura 10: Serpentinito com níveis ricos em crisotila. Fonte: modificado de Sayama (2011).	36
Figura 11: Figura representando o gráfico de He versus H_2 , nas amostras dos poços que apresentaram uma resposta para o hidrogênio.....	37
Figura 12: Figura esquemática do processo de produção e condutividade do gás hidrogênio no campo geotérmico de Jimo, leste da China.....	40
Figura 132: Localização do Grupo Serra Geral no estado do Paraná. Fonte: Brumatti et al., 2024	41
Figura 14: Figura representativa do mapa temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência de Hidrogênio no Estado	42

LISTA DE SIGLAS

GEE	Gases do Efeito Estufa
H_2	Gás Hidrogênio
H	Elemento Hidrogênio
He	Elemento Hélio
Fe	Elemento Fe
Mg	Elemento Magnésio
S	Elemento Enxofre
Na	Elemento Sódio
ppm	Partes por milhão
U	Urânio
Th	Tório
K	Potássio
Cl	Elemento Cloro
Ma	Milhões de anos
CH_4	Gás Metano
N_2	Gás Nitrogênio

1. INTRODUÇÃO

A geração de energia proporcionou à humanidade uma evolução tecnológica sem precedentes. Com a revolução industrial, gerou-se uma alta demanda energética, no qual os combustíveis fósseis passaram a ser utilizados em larga escala para a produção de energia. Causou-se então uma dependência ao uso de combustíveis fósseis, que, de certa forma, perdura até os dias atuais. O uso desenfreado destas fontes de energia não renováveis intensificou a emissão de gases danosos ao meio ambiente, causando mudanças climáticas expressivas IPCC (2007).

Segundo o IPCC (2007), mudanças climáticas correspondem a alterações significativas no clima da Terra que são perceptíveis em um ciclo de vida humano. Essas alterações estão ligadas principalmente ao consumo excessivo de combustíveis fósseis, além de outras práticas que culminam no aumento dos gases do efeito estufa (GEE), e levam ao aumento das temperaturas médias globais. Atualmente, essas mudanças têm sido associadas a maior incidência de eventos climáticos extremos, que junto ao descaso das políticas públicas ambientais, acabam em tragédias e desastres ambientais (IPCC, 2007).

Estes resultados reforçam a urgência da transição energética, com a busca por soluções eficazes rumo a alternativas de fontes de energia renováveis e consideradas limpas. Neste contexto, o gás hidrogênio vem ganhando maior visibilidade como uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis (Vargas *et al.*, 2006). Este gás corresponde a uma fonte de baixo carbono, ou seja, durante seu processo de produção, armazenamento e consumo, a emissão de GEE é baixa. Também é considerado uma fonte diversificada pois sua origem pode ocorrer por diferentes processos, sejam eles induzidos, ou seja, processos industriais ou por meio de processos naturais que levam a acumulação do gás (Zgonnik, 2020).

O gás hidrogênio (H_2) provindo de reservatórios naturais já é conhecido como fonte de energia. Acredita-se que a primeira tocha olímpica tenha sido acesa na localidade Antalya, Turquia, em uma fonte natural de gás hidrogênio que queima espontaneamente há milênios (Hösgormez *et al.* 2008). Outro exemplo ocorre em Bourakeabougou, Mali, onde uma vila localizada no perímetro rural da cidade é totalmente abastecida pela energia limpa do hidrogênio (Prinzhofer *et al.*, 2018).

Apesar do conhecimento sobre o potencial deste gás como fonte de energia, historicamente o tema foi negligenciado, resultando em uma escassez de pesquisas relacionadas à sua origem, taxas de geração do gás e acumulação. Considerando o contexto atual, entende-se que o hidrogênio representa uma oportunidade significativa de diversificação da matriz energética, pois representa uma alternativa viável e estratégica, capaz de suprir a crescente demanda por energia mais limpas, ao mesmo tempo em que contribui para a redução das emissões de gases de efeito estufa e ajuda no combate às mudanças climáticas.

1.1. Contexto e Problema

O elemento hidrogênio corresponde ao elemento mais simples e abundante do universo. Normalmente aparece associado a outros elementos químicos, formando moléculas mais complexas, ou como substância simples na forma do gás hidrogênio (H_2) (Gallina, 2014). Este gás representa uma molécula diatômica em que dois átomos de hidrogênio compartilham dois elétrons entre si em uma ligação covalente. Em condições normais de temperatura e pressão, apresenta-se no estado físico gasoso, sendo incolor e inodoro, e extremamente inflamável (Estêvão, 2008), com um poder calorífico de 141,88 kJ/g, cerca de 3 vezes maior que dos combustíveis derivados do petróleo (Puga *et al.*, 2003).

Este gás passou a ser utilizado em maior escala no início do século XIX, principalmente para a sustentação de dirigíveis. Porém, foi deixado de lado após o acidente com o dirigível Hindenburg em 1937, em que uma explosão levou a morte de 35 pessoas (Estêvão, 2008). Atualmente, sua utilização está voltada para o mercado industrial de fertilizantes nitrogenados sintéticos e de refino do petróleo (Lapi *et al.*, 2022). Entretanto com o avanço das políticas voltadas para a transição energética, fontes de energia de baixo carbono alternativas, como o hidrogênio, estão ganhando visibilidade, com o objetivo de alcançar metas ambiciosas para limitar o aquecimento global (IPCC, 2007).

O H_2 pode ser sintetizado, através da eletrólise da água por exemplo, ou ser encontrado em reservatórios naturais. O hidrogênio de origem natural se mostrou muito promissor na região de Bourakeabougou, Mali, onde uma empresa exploradora

de Petróleo perfurou cerca de 18 poços exclusivamente para a exploração do hidrogênio (Prinzhofer *et al.*, 2018).

Embora já existam ocorrências significativas, as pesquisas sobre o hidrogênio geológico ganharam maior intensidade nos últimos anos. Apesar de seu grande potencial como fonte limpa de energia, a compreensão sobre suas origens, os processos de formação e sua viabilidade como recurso energético sustentável ainda estão em processo de desenvolvimento e consolidação.

1.2. Objetivos

Neste contexto, este trabalho propõe-se a analisar os trabalhos já publicados sobre o hidrogênio de origem geológica com a finalidade de classificá-lo quanto às suas diferentes maneiras de obtenção, e ambiente geológico de formação. Além de buscar apresentar uma perspectiva de áreas com potencial para a concentração desse recurso no estado do Paraná.

Os objetivos específicos buscados são:

- Apresentar as diferentes maneiras já relatadas e reconhecidas de formação do gás hidrogênio.
- Apresentar uma perspectiva de área potencial do gás hidrogênio no estado do Paraná

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento desta pesquisa pode ser separado em duas etapas, o levantamento bibliográfico e a correlação dos dados adquiridos com a Geologia do Estado do Paraná. Na figura 1 é possível observar um fluxograma com as etapas utilizadas.

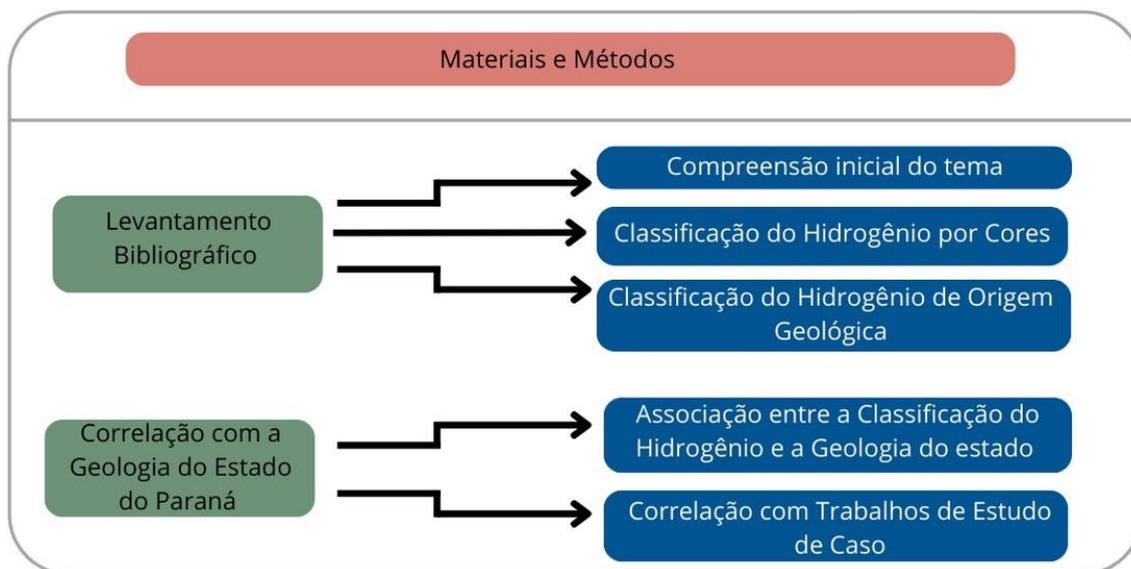


Figura 1: Fluxograma esquemático para apresentação dos materiais e métodos utilizados neste trabalho. Nos quadros em verde estão destacadas as duas etapas principais e mais gerais; Levantamento Bibliográfico e Correlação com a Geologia do Estado do Paraná. Os quadros em azul mostram a ramificação destas etapas principais.

2.1 Levantamento Bibliográfico

A primeira etapa corresponde a uma revisão bibliográfica, que teve como objetivo proporcionar uma compreensão inicial do tema, considerando que se trata de uma área relativamente nova dentro dos estudos de geologia e recursos energéticos. As pesquisas foram principalmente realizadas por meio das bases de dados SCOPUS, e Google Acadêmico através do uso de palavras chaves. Inicialmente a pesquisa se deu com o termo “Hidrogênio como fonte de Energia”, filtrados do ano de 2020 até a data atual. Foram obtidos um total de 149 resultados, sendo que sua classificação inicial ocorreu através da leitura do resumo e conclusão, visando os trabalhos que auxiliavam na compreensão inicial do hidrogênio como forma de energia. Esses trabalhos foram separados seguindo a sua abordagem da seguinte maneira:

- 1) Hidrogênio elementar – uma abordagem sobre a química do elemento
- 2) Hidrogênio como molécula gasosa e portador de energia
- 3) O gás hidrogênio e o conceito de cores

Os trabalhos que tratam especificamente do hidrogênio verde apresentavam um número de publicações substancialmente maior em relação as outras cores de classificação, e nesta etapa, eles não eram relevantes. No fim, cinco trabalhos

contribuíram para a pesquisa.

Está primeira etapa possibilitou uma compreensão inicial e o avanço das pesquisas, agora voltada para a classificação do gás.

2.1.1 Classificação do Hidrogênio por cores

Os termos utilizados nas bases de dados foram relacionados a “*colors of hydrogen*”, “*hydrogen geologic and colors*”, a base de dados Scopus retornou 23 trabalhos e o Google Acadêmico, filtrado no período de 2018 a 2024 retornou 782 trabalhos. A classificação ocorreu visando os trabalhos que não tratavam de uma cor exclusiva, e que apresentavam alguma menção ao hidrogênio geológico. Nesta etapa 12 trabalhos foram separados, sendo três trabalhos foram de extrema importância para compreensão da classificação por meio das cores, pois eles trouxeram uma visão mais completa, e atual, tratando também do gás hidrogênio que ocorre de forma natural, o hidrogênio branco ou hidrogênio de origem geológica. Esses trabalhos foram utilizados como base para a apresentação da classificação do gás hidrogênio por cores neste trabalho.

2.1.2 Classificação do Hidrogênio de Origem Geológica

O levantamento bibliográfico nesta etapa foi o mais detalhado, sendo que de 55 trabalhos foram separados e contribuíram de forma direta ou indireta para este documento. A busca ocorreu de duas maneiras, a primeira foi pelas bases de dados com, focando no Google Acadêmico que apresentou um retorno mais concordante com o tema. Os termos utilizados foram “Hidrogênio Branco”, “Hidrogênio Geológico” e “*hydrogen geologic*”, com um retorno de 288 trabalhos. A seleção destes trabalhos foi realizada através dos seguintes critérios:

- 1) Abordar o tema Hidrogênio Natural
- 2) Abordar o tema Hidrogênio Natural abiótico, ou seja, aquele que não é produzido por alguma forma de vida.

Este primeiro método retornou alguns trabalhos que foram importantes para a segunda maneira de buscar as pesquisas, que ocorreu por meio das citações utilizadas nestes trabalhos. Após a seleção dos trabalhos os mesmos foram separados em temas mais específicos.

- 3) Revisão mais abrangente: estes trabalhos trazem uma visão mais geral do gás, abordando resumidamente processos de formação e exemplos de ocorrência
 - 4) Estudo de Caso: correspondem aos trabalhos que apresentavam um aprofundamento maior em uma dada ocorrência do gás e sua possível origem.
- Desta forma ramificou-se ainda a classificação em:

- 4.1) Hidrogênio Primordial
- 4.2) Hidrogênio como subproduto de alteração de rocha
- 4.3) Hidrogênio como subproduto da maturação da matéria orgânica
- 4.4) Hidrogênio como subproduto da radiólise

É fundamental mencionar o trabalho de Zigonnik (2020), que representa a revisão mais completa sobre o tema e foi a base para a classificação dos gases de hidrogênio de origem geológica adotada neste estudo.

2.2 Correlação com a Geologia do Estado do Paraná

A etapa seguinte após o término do levantamento bibliográfico sobre o hidrogênio consistiu em tentar fazer uma relação com o conteúdo apresentado e a geologia do estado do Paraná.

2.2.1 Associação entre as Classificações do Hidrogênio e a Geologia do Estado

Primeiro foi necessário buscar a geologia regional do estado, que foi separado em pré-cambriano paranaense, com rochas metamórficas e ígneas, e a Bacia do Paraná, com rochas sedimentares e o Grupo Serra Geral. Em seguida, foi realizada uma comparação entre as formas de ocorrência do hidrogênio e as rochas dessas duas regiões, com a exclusão das opções que não se aplicavam.

2.2.2 Confecção do Mapa Temático das Unidade Geológicas com Potencial para a Ocorrência do Hidrogênio no Estado do Paraná.

Por fim, buscou-se correlacionar o cenário hipotético de possibilidade de encontrar hidrogênio no estado do Paraná com estudos de caso que apresentam contextos geológicos semelhantes. Para ilustrar os resultados obtidos, foi elaborado um mapa no programa QGIS, utilizando a base de dados do mapeamento em escala 1:600.000 do estado do Paraná (Besser et al., 2021), juntamente com imagens

extraídas de trabalhos referenciados na pesquisa.

3. REVISÃO TEÓRICA

3.1 Classificação do Hidrogênio

O hidrogênio pode ser apresentado de duas maneiras, o hidrogênio como fonte de energia primária e o hidrogênio portador de energia (Lapi *et al.*, 2022). O hidrogênio como fonte de energia primária corresponde ao gás hidrogênio que é encontrado naturalmente, sem a necessidade de um processo industrial para sua formação (Lapi *et al.*, 2022). Já o hidrogênio portador de energia é aquele produzido a partir de substâncias hidrogenadas, por exemplo, através da eletrólise da água. (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021, Zgonnik, 2020). Geralmente, quando políticas públicas são discutidas sobre investimentos no mercado do hidrogênio ou em pesquisas, elas se referem ao hidrogênio produzido.

No contexto da transição energética se faz importante diferenciar essas duas formas de ocorrência do hidrogênio pois ambos apresentam uma contribuição diferente em relação a emissão dos GEE. A forma mais utilizada na diferenciação do gás hidrogênio portador e energia e de energia primária ocorre através da classificação do gás por cores. A divisão é feita classificando o gás pela substância de origem e pelo processo pelo qual está substância passará até se tornar o gás (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021).

Embora o sistema de classificação por cores seja amplamente utilizado como uma ferramenta para categorizar os diferentes tipos de hidrogênio, é importante ressaltar que ele não constitui um sistema de certificação, que estabeleça padrões ou requisitos previamente definidos. Além disso, esse sistema não leva em consideração uma quantificação precisa das emissões de gases de efeito estufa associadas aos processos de produção, e nem leva em conta o processo de transporte do gás hidrogênio. Dessa forma, embora seja útil para identificar as fontes e processos empregadas na produção do gás, essa classificação carece de uma avaliação rigorosa e quantitativa dos impactos ambientais, o que é essencial para um entendimento completo (IEA, 2023). Na figura abaixo (figura 2), foi montado um quadro em que nas colunas estão apresentadas as cores utilizadas na literatura atualmente; a substância de origem da produção do gás; o processo químico a qual

este reagente passará, e por fim a emissão de CO_2 . Nas linhas do quadro é possível aglutinar certas cores de acordo com a classificação da energia, em 'energia primária' ou 'portador de energia', como já explicado anteriormente, ou juntar as cores com bases na substância de origem.

	Cor	Substância de origem	Processo de produção	Emissão de CO_2
Portador de Energia	H ₂ (marrom)	Carvão	Gaseificação	Alta
	H ₂ (cinza)	Gás natural	Gaseificação	Alta
	H ₂ (azul)	Gás natural	Gaseificação com captura de carbono	Alta
	H ₂ (verde-claro)	Gás natural	Pirólise	Médio
	H ₂ (amarelo)	Água	Eletrólise a partir de qualquer fonte de energia	Médio a Baixo
	H ₂ (verde-escuro)	Água	Eletrólise a partir de energias renováveis	Baixo
	H ₂ (rosa)	Água	Energia nuclear	Baixo
Energia Primária	H ₂ (branco)	Ocorrência natural	Processos naturais	Baixo

Figura 2: Classificação do gás hidrogênio por cores. A classificação leva em conta a substância de origem, o processo de produção pelo qual o gás é gerado e a emissão de GEE. Fonte: modificado de Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021.

As duas primeiras cores da tabela, marrom e cinza, são as que têm o maior impacto ambiental negativo. O hidrogênio classificado como 'marrom' é produzido por meio da gaseificação de combustíveis fósseis, processo no qual moléculas com cadeias carbônicas mais longas, geralmente em forma sólida, sofrem uma oxidação parcial até se transformarem em um gás hidrocarboneto de cadeia menor. Este gás resultante então passa por um processo conhecido como *steam reforming*, no qual reações químicas convertem o metano em hidrogênio e dióxido de carbono. Esse processo, embora eficiente, é responsável por uma significativa emissão de gases de efeito estufa (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021).

A coloração cinza refere-se a um processo de obtenção do hidrogênio semelhante ao do hidrogênio marrom, também utilizando o *steam reforming*. No entanto, neste caso, a substância de origem já é um gás, o metano, o que elimina a necessidade de quebrar moléculas de maior complexidade, como ocorre na gaseificação de combustíveis sólidos. Esse processo, portanto, envolve diretamente a conversão do metano em hidrogênio, sem a etapa adicional de gaseificação (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021).

Os hidrogênios azul e turquesa também são derivados de combustíveis fósseis, mas, ao contrário do hidrogênio marrom e cinza, esses processos incorporam a captura de parte do dióxido de carbono CO_2 emitido. No caso do hidrogênio azul, parte do CO_2 gerado como subproduto durante a reação de gaseificação dos hidrocarbonetos é capturado e armazenado, evitando sua liberação para a atmosfera. Por outro lado, o hidrogênio turquesa é produzido por meio da pirólise do gás natural, um processo em que o hidrocarboneto é decomposto a altas temperaturas, gerando CO_2 em estado sólido. Esta forma sólida de CO_2 facilita o seu armazenamento e manejo, representando uma vantagem em relação aos outros processos que geram CO_2 gasoso (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021).

As cores amarela, verde, e rosa representam diferentes formas de hidrogênio produzidas por eletrólise da água, diferenciando-se principalmente pela fonte de energia utilizada no processo. O hidrogênio amarelo é produzido com uma mistura de fontes de energia, que podem ser renováveis ou não, o que resulta em uma variação na emissão de CO_2 , dependendo da composição energética utilizada (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021)

O hidrogênio verde é obtido exclusivamente a partir de fontes de energia renováveis para a eletrólise, o que reduz significativamente as emissões de CO_2 . No entanto, embora o processo em si não gere emissões diretas, o CO_2 pode ser contabilizado de forma indireta, levando em consideração as emissões associadas à produção da energia renovável utilizada. O hidrogênio rosa por sua vez, emprega energia nuclear para a eletrólise. Embora o processo também apresente uma contabilização indireta de CO_2 , ele resulta em uma emissão muito baixa em comparação com outros métodos. (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021).

Por fim, o hidrogênio branco é caracterizado por ser uma ocorrência natural, ou seja, ele é gerado sem intervenção humana direta, através de processos naturais de eletrólise ou de forma espontânea. A produção por eletrólise natural ocorre quando o gás é gerado como subproduto de uma reação promovida pela energia solar concentrada (Incer-Valverde *et al.*, 2023; Germscheidt *et al.*, 2021). Por outro lado, a formação espontânea do hidrogênio branco acontece no armazenamento do gás gerado durante a decomposição de biomassa e plásticos, ou como resultado de atividades geológicas. Nesse contexto, o hidrogênio gerado por processos geológicos também é denominado hidrogênio de origem geológica.

3.2 Hidrogênio de Origem Geológica

O hidrogênio de origem geológica é aquele que se origina de processos abióticos (Tian *et al.*, 2022), ocorrendo naturalmente no ambiente. Ele pode ser detectado por meio de emissões na superfície terrestre ou através de poços específicos destinados à sua extração.

Por muito tempo, o hidrogênio foi negligenciado, acreditando-se que não seria possível encontrar acumulações significativas desse gás. Até hoje, são poucos os detectores de gás que possuem sensores específicos para o hidrogênio (Zgonnik, 2020). Essa indiferença em relação ao hidrogênio resultou na escassez de dados sobre a sua concentração, o que pode criar a impressão de que ele é um gás raro (Zgonnik, 2020). No entanto, Zgonnik (2020) apresenta uma revisão abrangente e atualizada sobre várias ocorrências de hidrogênio natural. Para compilar seu estudo, ele considerou apenas as ocorrências que apresentavam mais de 10% de hidrogênio nas acumulações, classificando-as de duas maneiras, como ilustrado na figura 3. A primeira classificação divide o hidrogênio em primordial e secundário. O hidrogênio primordial é aquele armazenado no manto e no núcleo da Terra, sendo liberado lentamente ao longo do tempo. Já o hidrogênio secundário é gerado como subproduto das reações que ocorrem no manto ou em camadas mais superficiais. A segunda classificação se refere à forma em que o gás se encontra, podendo ser livre, incluso ou dissolvido.

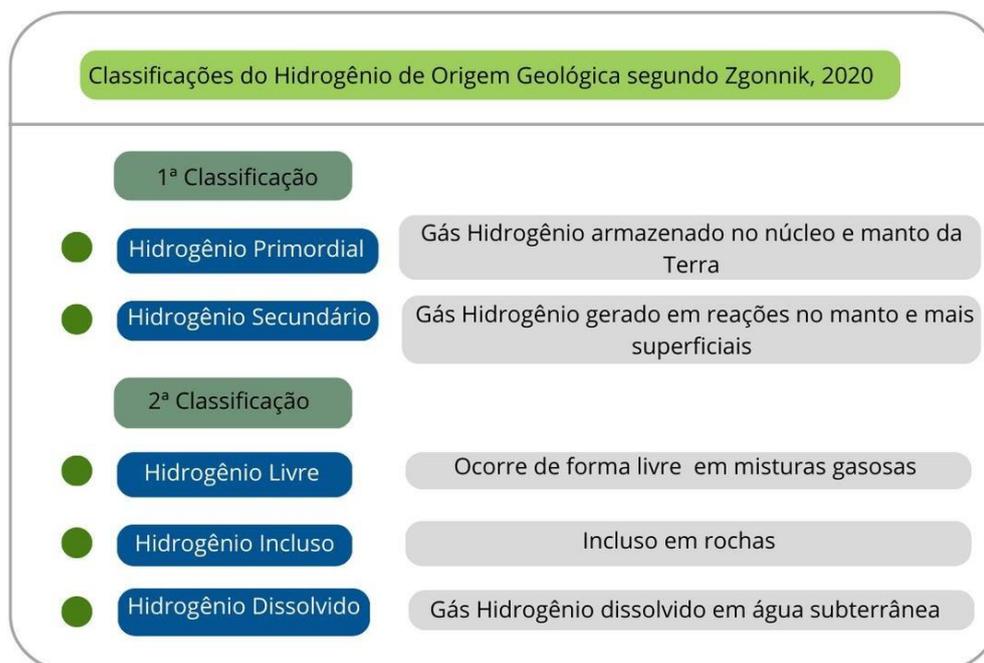


Figura 3: Classificação das formas de ocorrência do gás hidrogênio segundo Zgonnik, 2020. O autor utiliza duas formas de classificar o gás, a primeira baseada em sua geração, sendo hidrogênio primordial e secundário, e a segunda baseada na forma de ocorrência do gás.

Com base nas classificações propostas por Zgonnik (2020), a seguir serão apresentadas as formas de ocorrência do hidrogênio de origem geológica. Optou-se por adotar uma classificação mais alinhada com a primeira sugestão do autor, a qual será complementada com especificações detalhadas de cada ramificação dessa classificação.

3.3 Hidrogênio Primordial

Há hipóteses que sugerem que o hidrogênio pode ser uma das fontes de energia interna da Terra, contribuindo para o ciclo de calor interno do planeta, ao lado da energia proveniente do decaimento radioativo e do calor gerado pela compressão gravitacional (Gilat *et al.*, 2005). Durante a acreção do planeta, os elementos hidrogênio (H) e hélio (He) teriam sido aprisionados sob condições de alta pressão e temperatura, formando soluções de H e He. A energia envolvida na captura desses elementos seria então liberada por meio de reações exotérmicas durante o processo de desgaseificação da Terra (Gilat *et al.*, 2012).

Esse processo foi identificado em estudos que relacionam os fluidos presentes no manto com o processo de mineralização (Nivin, 2009). Esses fluidos, ricos em

hidrogênio, estariam sujeitos a condições redutoras (Smith *et al.*, 2016), o que favoreceria a mineralização de substâncias hidratadas e hidretos no manto superior e em parte da astenosfera (Rohrbach *et al.*, 2007).

Embora a obtenção de dados diretos sobre o hidrogênio de origem profunda seja praticamente impossível, observa-se que, em poços superprofundos, o hidrogênio é encontrado em quantidades consideráveis. As amostras de gás extraídas da perfuração do poço superprofundo de Kola, por exemplo, apresentam uma alta concentração de hidrogênio. Em alguns casos, o avanço do aprofundamento dos poços está associada a um aumento na concentração do gás (Zgonnik, 2020).

Há evidências da presença de hidrogênio em zonas de falhas (McCarthy *et al.*, 1986). Gases e fluidos tendem a migrar para regiões de menor pressão acumulando-se nos limites das placas tectônicas e em falhas profundas (Serratt *et al.*, 2024). No Uzbequistão foi relatado o acúmulo de gases em profundidade localizado em regiões em que ocorria maior passagem de fluidos, sendo que a concentração de hidrogênio estava correlacionada com a de Hélio (Zgonnik, 2020).

A atividade ou inatividade de uma falha também é um fator relevante, pois a dinâmica tectônica pode liberar o gás que está adsorvido ou absorvido nas rochas (Giardini *et al.*, 1976). Um estudo de caso realizado no Japão sugeriu que a concentração de gás hidrogênio poderia ser utilizada no monitoramento de terremotos, com a exalação aumentada do gás indicando a ativação da falha (Shirokov *et al.*, 2015). Em Minas Gerais, na Bacia do São Francisco, é possível que as anomalias de hidrogênio encontradas estejam relacionadas ao hidrogênio de origem profunda, uma vez que esta mistura gasosa também contém He associado (Donzé *et al.*, 2020).

Outro caso de grande relevância é a exploração de hidrogênio geológico em Bourakebougou, uma vila no Mali, que se destaca como um dos sistemas mais bem-sucedidos na exploração de hidrogênio natural. A exploração do gás na região teve início em 2011, mas a descoberta de sua alta concentração remonta a 1987, quando uma explosão ocorreu durante uma perfuração destinada à captação de água subterrânea. Após o incidente, o poço foi selado, e somente em 2011 uma empresa do setor de exploração de hidrocarbonetos decidiu reativá-lo para a extração do gás,

além de realizar novas perfurações, conforme ilustrado na figura 4C (Prinzhofer *et al.*, 2018).

Os poços de Bourakebougou estão localizados sobre um pacote sedimentar neoproterozoico, intercalado com sill de doleritos. A mistura gasosa extraída pode conter cerca de 98% de H₂, com presença de nitrogênio, metano e hélio. A presença de hélio é especialmente significativa, pois pode fornecer indícios sobre a origem do gás no embasamento, dado que a formação sedimentar não apresentou alta concentração de matéria orgânica que pudesse estar relacionada à geração do gás. Assim, conclui-se que o gás tem origem no embasamento, sendo que as camadas sedimentares e os sill de doleritos (Selante) atuam como reservatórios para o armazenamento do gás (Prinzhofer *et al.*, 2018). Nas figuras 4A e 4B, estão apresentadas duas imagens retiradas do trabalho de Prinzhofer *et al.* (2018, 2019). A primeira mostra uma formação conhecida como 'círculo de fadas', que são feições circulares resultantes da supressão da vegetação (Prinzhofer *et al.*, 2019). Isso ocorre devido ao impedimento do crescimento das plantas relacionado à constante emissão de uma mistura de gases, que interferem no desenvolvimento da vegetação. Feições parecidas foram observadas no Bacia do São Francisco em Minas Gerais (Prinzhofer *et al.*, 2019), no estado de Carolina do Norte, Estados Unidos (Hand, 2023), nas ocorrências da Austrália (Boreham *et al.*, 2021). Tais feições são importantes com guia na procura por novas áreas com possível ocorrência e emanção de gases. Entretanto atividades que envolvam o uso do solo acabam por dificultar essa visualização (Serratt *et al.*, 2024). A figura 4 também traz uma secção representativa dos poços em Bourakebougou.

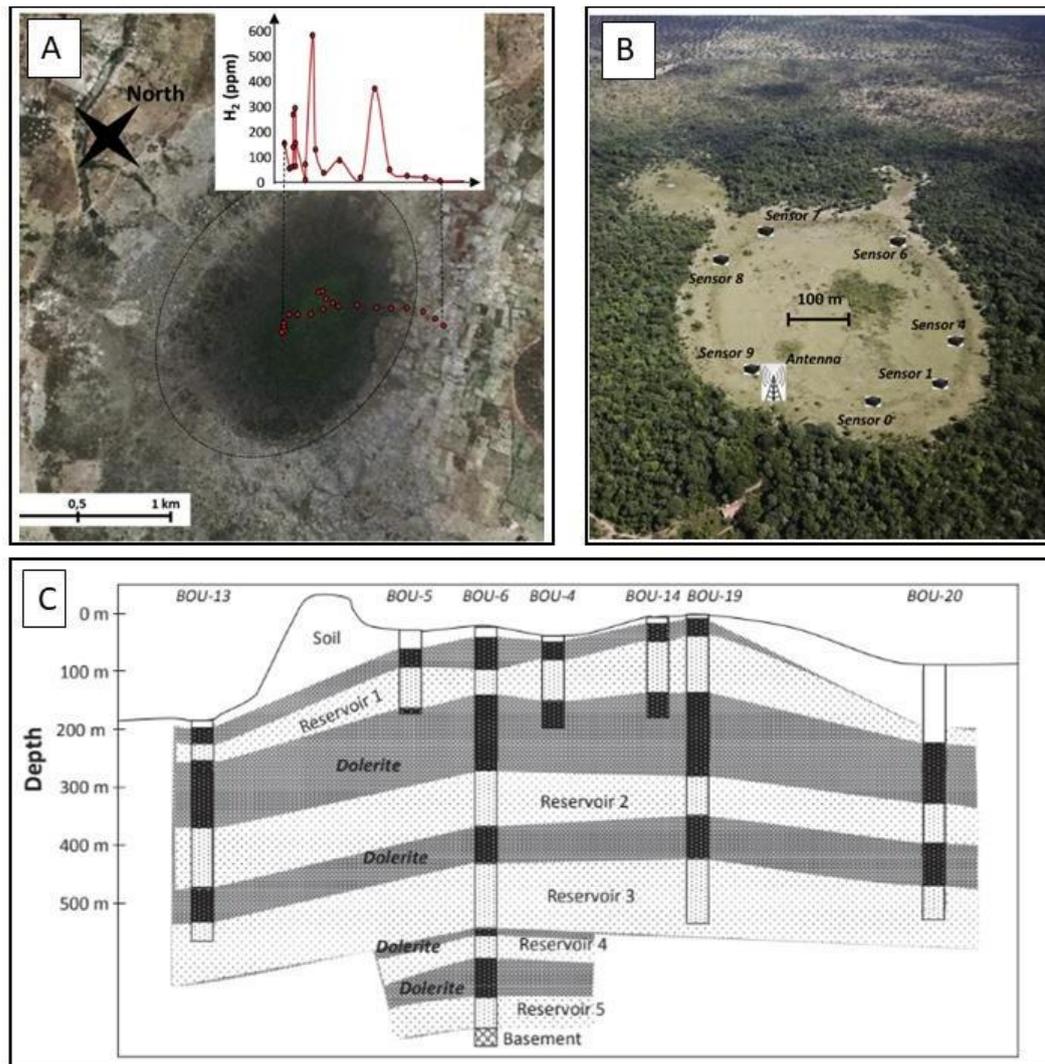


Figura 4: Figuras referente a ocorrência de hidrogênio natural em Bourakebougou e aos 'círculos de fadas'. Em A observa-se uma imagem de satélite de um círculo de fada com um perfil das concentrações de hidrogênio apresentadas em partes por milhão (ppm) na ocorrência de Mali Fonte: Prinzhofer *et al.* (2018). Em B uma imagem do círculo de fada presente na Bacia do São Francisco, Minas Gerais. Fonte: Prinzhofer *et al.* (2019). Na imagem C, uma seção esquemática do campo de Bourakebougou, com a indicação de alguns poços, dos possíveis reservatórios, além das camadas de dolerito que formam níveis impermeáveis. Fonte: Prinzhofer *et al.* (2018).

3.4 Hidrogênio Secundário

O hidrogênio secundário refere-se ao hidrogênio gerado nas camadas mais superficiais da crosta e do manto da Terra. Sua formação resulta de alterações em substâncias já existentes, sendo o gás um subproduto dessas reações. Para facilitar a compreensão, podemos dividir a explicação com base nas abordagens de Serratt *et al.* (2024) e Zgonnik (2020). Desta maneira podemos considerar as três formas principais para a obtenção do gás. A primeira corresponde ao gás formado pela alteração de outras rochas, a segunda refere-se ao hidrogênio obtido na maturação

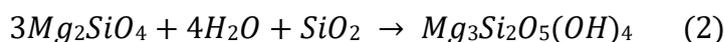
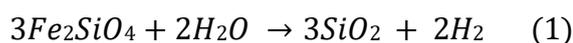
da matéria orgânica e o terceiro refere-se a radiólise, em que o gás é subproduto da dissociação de moléculas condicionada pela radiação.

A seguir os modos de obtenção do gás serão apresentados de forma mais detalhada apresentando alguns exemplos, além de casos mais específicos.

3.4.1 Hidrogênio como subproduto de alterações de rocha

A principal reação e a mais conhecida na produção de hidrogênio de origem geológica é a serpentinização, uma reação de alteração que ocorre principalmente no mineral Olivina com a água liberando o H_2 (Tian *et al.*, 2022).

A olivina é um mineral que apresenta solução sólida, ou seja, apresenta uma variação em sua composição química mantendo uma mesma estrutura cristalina. Neste caso, o que muda é a porcentagem Fe/Mg. O extremo magnesiano da Olivina corresponde a Forsterita, (Mg_2SiO_4), enquanto o extremo férrico a Faialita, (Fe_2SiO_4), (Marcaillou *et al.*, 2011). A reação de serpentinização corresponde a uma oxidação em que o Fe bivalente é transformado em ferro trivalente, com liberação de sílica e hidrogênio (equação 1). Em uma segunda etapa a forsterita reage com água e a sílica para a formação da serpentina, ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), (equação 2) (Zgonnik, 2020).



A quantidade de hidrogênio produzida está diretamente ligada com a porcentagem de faialita no sistema, pois é ela que ao ser reduzida acaba gerando o gás (equação 1). Esta reação ocorre normalmente nas partes mais rasas da crosta, 4-6 km de profundidade, com uma temperatura por volta de 400°C, no entanto a temperatura ideal estaria a profundidades de 10 a 12 km (Andreani *et al.*, 2007).

Outros minerais podem sofrer uma reação semelhante, como os piroxênios, tendo como subproduto o hidrogênio e a serpentina, além de brucita ($Mg(OH)_2$) e magnetita (Fe_3O_4) (Worman *et al.*, 2016). O processo de piritização também pode

gerar como subproduto o gás. Neste caso a redução do Ferro e oxidação do enxofre (S) para formação da Pirita (FeS_2), liberariam o hidrogênio (Arrouvel *et al.*, 2021).

Um exemplo correspondem aos complexos ofiolíticos. Vacquand *et al.*, 2018 traz uma comparação entre o gás exalado em quatro maciços ofiolíticos: Ofiolito Semail, em Omã; Ofiolito Zambales, nas Filipinas; Ofiolito Antalya, na Turquia; e Ofiolito da Nova Caledônia. Dependendo da temperatura, pH e do contato com a água, formam-se misturas de gases com diferentes concentrações e componentes. O primeiro tipo de gás é uma mistura rica em H_2 , com cerca de 60-85%, encontrada no Ofiolito de Omã. Além do hidrogênio, a mistura inclui metano (CH_4) e nitrogênio (N_2). Essa mistura é liberada como bolhas na água de uma fonte ultrabásica, com pH entre 11 e 12, salinidade elevada e temperaturas variando de 22 a 35°C. O segundo tipo de gás apresenta os mesmos componentes (N_2 , H_2 , CH_4), mas com maior concentração de nitrogênio, variando entre 45 a 65%. Esse gás foi encontrado na Nova Caledônia, sob condições de temperatura um pouco mais elevada, pH mais ácido e salinidade igualmente elevada.

A terceira mistura de gás, encontrada na Turquia e nas Filipinas, ocorre sem contato com a água, apresentando hidrogênio e metano, mas sem uma concentração expressiva de nitrogênio (Vacquand *et al.*, 2018). Em todos os casos o hidrogênio é interpretado como produto da serpentinização das rochas ofiolíticas. A origem do metano poderia estar relacionada a uma reação C-H, e o nitrogênio, teria uma origem posterior pela incorporação do fluido meteórico ou uma origem mais profunda. Na figura 5 é possível ver um gráfico ternário com a composição das misturas dos gases e uma seção esquemática de um sistema ofiolítico.

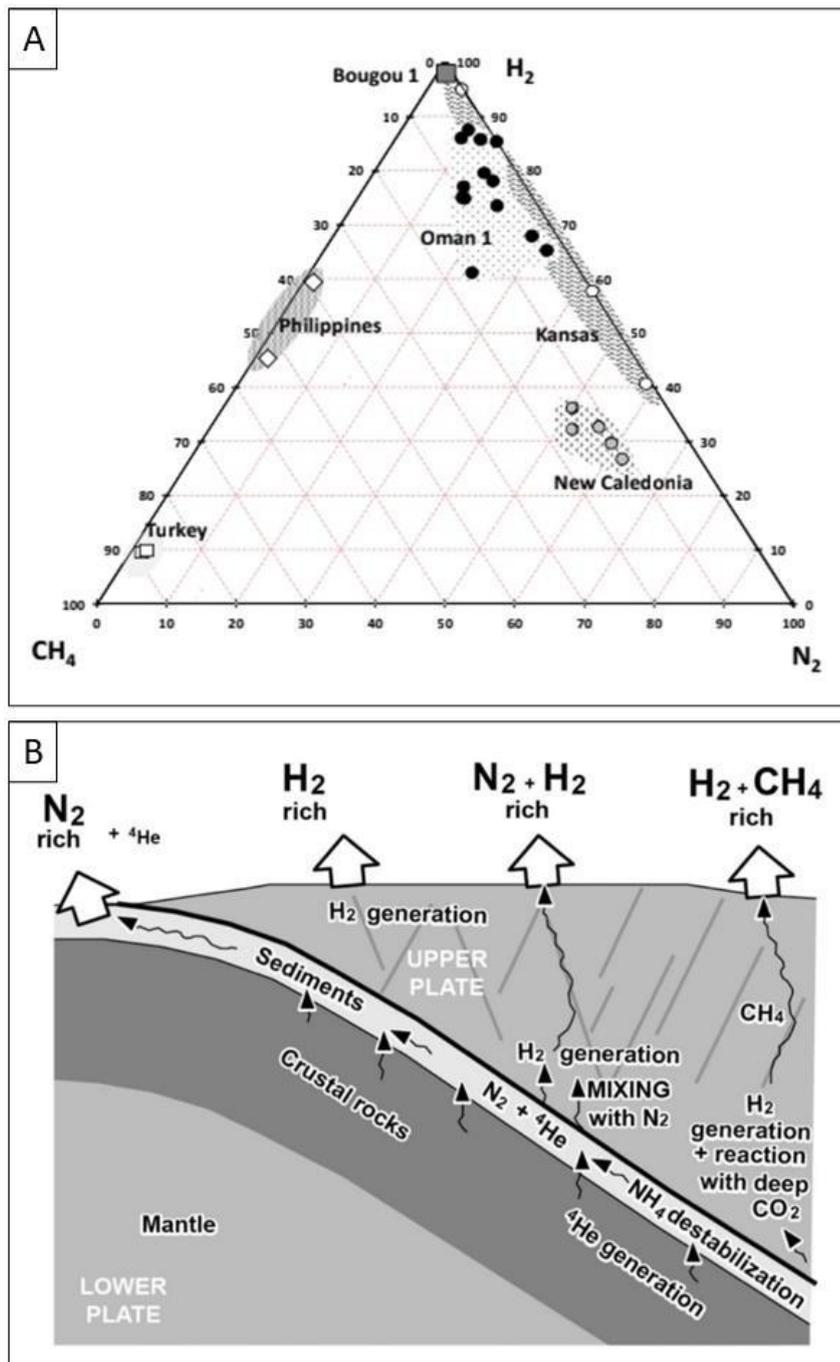


Figura 5: Figura referente a mistura de gases possível de se encontrar em um sistema ofiolítico. Em A, um diagrama ternário comparando a composição das misturas de gases encontradas em Bourakebougu, Kansas, e os ofiolitos da Turquia, Nova Caledônia e Filipinas. Em B, uma seção esquemática de um sistema ofiolítico. Neste esboço interpretativo, o H_2 é gerado dentro do ofiolito em diferentes profundidades pela redução da água, levando a diferentes tipos de infiltrações dependendo dos outros fluidos que interagem com o H_2 . Quando o H_2 é gerado em um aquífero raso, ele migra para cima e escoar para fora da rocha como um gás rico em H_2 . O H_2 gerado em uma zona de geração mais profunda interage com fluidos profundos que podem ser (1) um fluido rico em N_2 emitido dos sedimentos e do manto abaixo, levando a um gás rico em N_2 e H_2 , ou (2) um fluido rico em CO_2 , permitindo a produção de CH_4 e a formação de uma mistura de gases que escoar na superfície à medida que o gás H_2-CH_4 escoar. As infiltrações ricas em N_2 ocorrem quando o fluido profundo contendo N_2 não interage fortemente com fluidos ricos em H_2 em sua rota de migração. Fonte: Vacquand *et al.* (2018) e Prinzhofer *et al.* (2018).

A reações de alteração que geram a serpentina são mais comuns em rochas ultramáficas devido a maior concentração dos minerais ferromagnesianos, mas de 90% da rocha. Entretanto também pode ocorrer em basaltos. Um sistema geotermal na costa leste da China, o campo geotérmico de Jimo, localizada na zona de falha Muping-Jimo, mostra concentrações de até 12% de hidrogênio resultado da alteração de piroxênio e olivina de basaltos. O gás seria gerado nos basaltos e armazenado em arenitos. A ascensão até o aquífero ocorre por meio do falhamento Muping-Jimo (Hao *et al.*, 2020).

Um caso diferente de ocorrência de hidrogênio também foi relatado na França, no sítio geotermal *Soultz-sous-Forêts*, onde encontra-se um granito rico em biotita (Murray *et al.*, 2020). Neste caso, a interação do fluido hidrotermal a temperaturas de 130 a 200°C, com altos valores de sódio (Na) e cloro (Cl), leva a oxidação do ferro presente na biotita para precipitação da magnetita com consequente produção do hidrogênio (Murray *et al.*, 2020).

3.4.2 Hidrogênio como subproduto da maturação de matéria orgânica

Pouco são os trabalhos que citam a produção do gás relacionada à decomposição da matéria orgânica de uma forma mais abrangente, porém um dos processos mais citados corresponde a formação de anéis aromáticos. Neste processo na formação do carvão mineral, o aumento da maturidade leva a perda do H na estrutura molecular dos hidrocarbonetos, assim como na formação dos anéis aromáticos, que liberam o gás para completar a ligação carbono-carbono e carbono-oxigênio (Horsfield *et al.*, 2022). Através da espectrometria de massa foi observado que o crescimento rápido desses anéis gera como subproduto o gás hidrogênio sendo confirmado pela existência de H_2 em jazidas de carvão como ocorre na bacia de Sanglion, na China (Horsfield *et al.*, 2022).

No Japão, em um estudo realizado em xisto e metapelitos do cinturão metamórfico de Sanbagawa, na província de Kochi, foi registrado um aumento na produção de hidrogênio com o avanço da diagênese e do metamorfismo. A composição dos gases muda sistematicamente passando CO_2 para CH_4 e, finalmente, para H_2 , o que é compatível com testes laboratoriais que mostram a liberação de CH_4 e H_2 em matéria orgânica sedimentar (Suzuki *et al.*, 2017). Através da análise da

composição isotópica dos gases também foi demonstrado que os gases vêm da dissociação de ligações hidrogênio-carbono da matéria orgânica. O estudo conclui que especialmente em zonas de deformação, pode ocorrer quantidades significativas de H₂, originado principalmente de metapelitos (Suzuki *et al.*, 2017).

3.4.3 Hidrogênio como produto da radiólise

A radiólise da água também é um processo que deve ser levado em conta na produção do hidrogênio natural. Esse processo constitui na quebra da molécula da água com a energia radioativa, ou mesmo gerando substâncias oxidantes que reagem entre si, podendo levar a produção do gás (Tian *et al.*, 2022, Zgonnik, 2020).

A composição da crosta terrestre apresenta uma quantidade significativa de rochas com minerais formados por elementos radioativos, tório, urânio e potássio, que constantemente liberam raios alfa, beta e gama durante o seu decaimento radioativo. A energia liberada nestas emissões quebra a molécula da água levando a liberação de hidrogênio, junto com a oxidação de outros elementos (Tian *et al.*, 2022).

Na figura 6 é possível observar um quadro esquemático apresentando algumas formas do hidrogênio de origem geológica, inclusive a radiólise, além de mecanismos de captação e perda deste gás. A diferença entre as formas de ocorrência do hidrogênio é representada pelos números vermelhos (Hand, 2023). Os processos relacionados a perda do gás, estão representados com a cor laranja, e a captação do hidrogênio, com a cor amarela (Hand, 2023). Em 1 é caracterizado o processo de radiólise, em que a água infiltrada no terreno e entra em contato com a radiação emitida pelas das rochas do embasamento (Hand, 2023). Em 2, é representado o processo de serpentinização com a alteração da olivina . Em 3, uma representação do hidrogênio de origem profunda (Hand, 2023). O número 4 mostra a ascensão e perda do gás através de falhas e emanação na superfície, podendo ser uma das explicações para os círculos de fadas (Hand, 2023). O número 5 está representado a perda devido o consumo por microrganismo, e o número 6, mostra o gás como reagente de reações químicas em profundidade (Hand, 2023). A representação do número 7, caracteriza a extração do hidrogênio por meio de poços, e em 8 a extração direta de rochas ultramáficas fraturadas. Por fim, o número 9, com a injeção de água e gás carbônico em rochas ultramáficas estimulando reações de alteração (Hand, 2023).

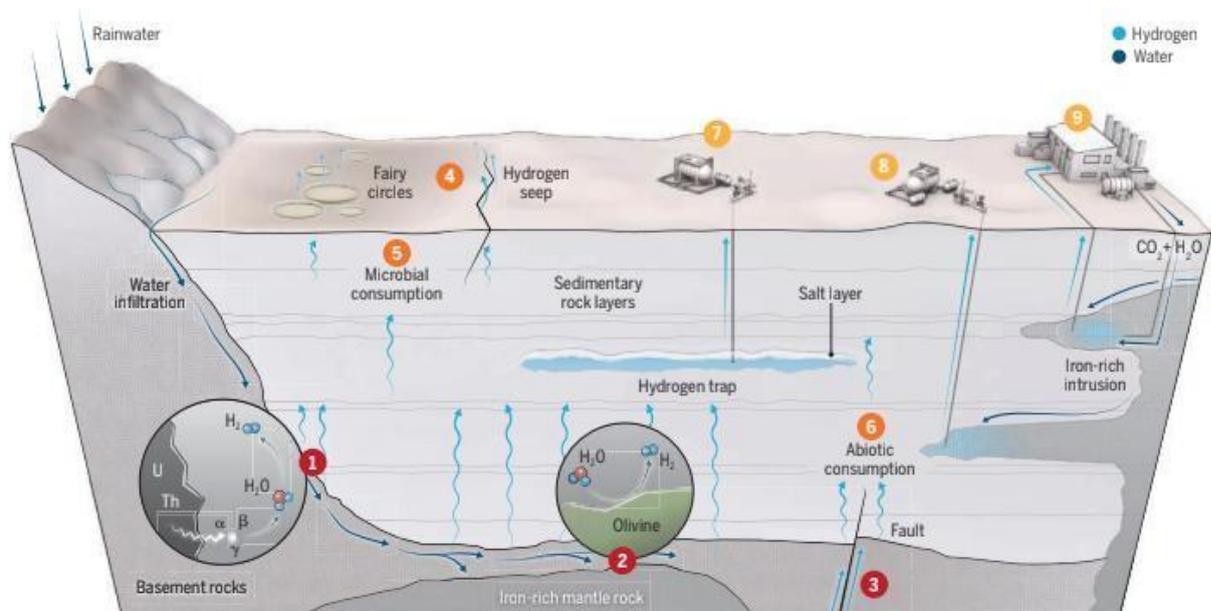


Figura 6: Bloco apresentando a sistemática do gás hidrogênio. A diferença entre as formas de ocorrência do hidrogênio é representada em números vermelhos, o meio de perda do gás com a cor laranja, e a captação do hidrogênio, com a cor amarela. Fonte: Hand (2023).

3.5 Geologia do Paraná

O estado do Paraná apresenta uma geologia diversificada que mantém relação direta com as grandes feições de relevo marcada pelos planaltos do estado.

O primeiro planalto paranaense é composto pelas rochas mais antigas do estado, parte denominada de pré-cambriano paranaense. É composto por rochas ígneas e metamórficas, com idades arqueanas e proterozóicas, que constituem parte da Província Mantiqueira, um sistema orogênico em que se desenvolveu a Orogenia Neoproterozoica Brasileira-Pan Africana e resultou na junção do paleocontinente Gondwana e fechamento do Oceano Adamastor (Heilbron *et al.*, 2004). Fazem parte do escudo o Cinturão Ribeira, com as rochas metavulcano-sedimentares, e os Terrenos Curitiba, Luís Alves e Paranaguá (Siga Jr, 1995).

O segundo e terceiro planalto paranaenses compreendem as rochas da Bacia do Paraná, situada no sudoeste da Plataforma Sul-Americana, é uma vasta área sedimentar que abrange rochas do Paleozoico ao Mesozoico. Com uma geometria alongada NE-SW, a cobertura sedimentar está presente no sul do Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (Pereira *et al.*, 2012).

O pacote sedimentar-magmático desta bacia pode atingir uma espessura de até 7.000 m em seu depocentro, coincidindo com a calha principal do Rio Paraná, conforme descrito por Milani *et al.* (2007). Os limites geográficos da Bacia do Paraná são erosivos e estão relacionados aos eventos tectônicos que afetaram a Plataforma Sul-Americana, especialmente durante o Meso-Cenozoico, em consonância com a abertura do Oceano Atlântico Sul (Milani *et al.*, 2007). A bacia apresenta seis Supersequências depositadas entre o Ordoviciano Superior e Cretáceo Superior (Milani *et al.*, 2007), são elas, Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I, Gondwana II, Gondwana III e Bauru.

A Supersequência Rio Ivaí inclui os arenitos da Formação Alto Garças e camadas de diamictitos da Formação Iapó, relacionada a glaciação Ordovício-Siluriana do Gondwana, juntamente de folhelhos e siltitos da Formação Vila Maria (Milani, 1997). A Supersequência Paraná, registra um ciclo transgressivo-regressivo completo iniciando com a deposição de arenitos da Formação Furnas, que passam para sedimentos marinhos da Formação Ponta Grossa, folhelhos, siltitos e arenitos.

Em seguida ocorre a Supersequência Gondwana I que corresponde a uma porção basal transgressiva representada pelo Grupo Itararé, em que se encontra depósitos glácio-marinhos, e ao Grupo Guatá com rochas de ambiente deltaico e marinho. Adicionalmente ocorrem também os sedimentos litorâneos da Formação Rio Bonito e marinhos da Formação Palermo. O próximo registro compreende uma parte regressiva, que se refere ao Grupo Passa Dois constituído pela Formações Irati, Serra Alta, Teresina e Rio do Rasto.

Restrita ao estado do Rio Grande do Sul, a Supersequência Gondwana II compreende a Formação Santa Maria, com arenitos e pelitos avermelhados. A Supersequência Gondwana III é composta pelos arenitos quartzosos, finos a médio, da Formação Botucatu e o Grupo Serra Geral, que corresponde os basaltos gerados em um vulcanismo fissural associado à ruptura do paleocontinente Gondwana. Por fim, a Supersequência Bauru, depositada no Cretáceo Superior com sedimentos eólicos e fluviais (Milani, 1997). A Figura 7 traz um mapa simplificado do estado do Paraná, com a distribuições das unidade geológicas do pré-cambriano paranaense e as rochas da Bacia do Paraná.

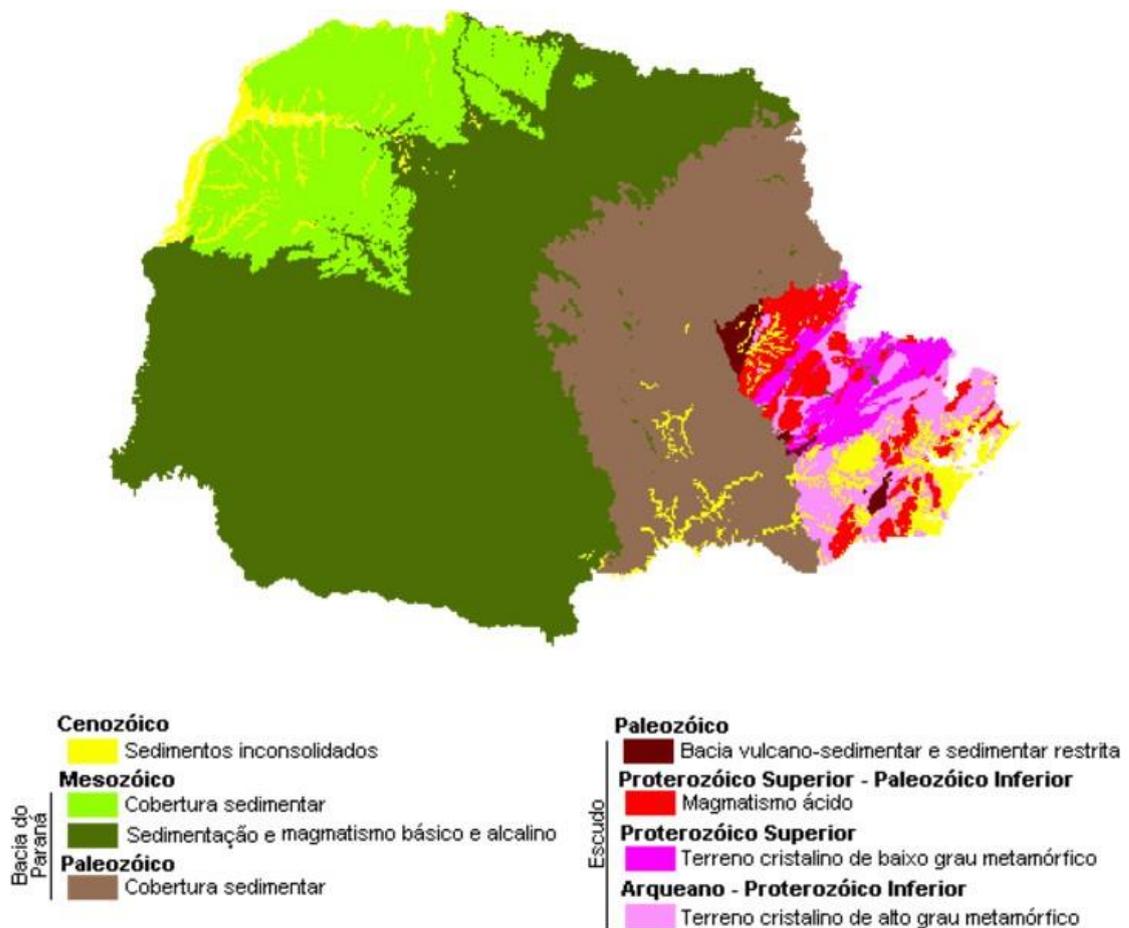


Figura 7: Imagem simplificada do mapa geológico do Paraná. Em marrom e verde estão representadas as rochas da Bacia do Paraná. As tonalidades mais quentes são referentes ao pré-cambriano paranaense. Verificado de: IAT (2024).

4. DISCUSSÕES

Neste capítulo será exposto um comparativo entre a geologia do estado do Paraná e as formas de ocorrência do hidrogênio de origem geológica, buscando encontrar áreas com potencial de ocorrência do gás no estado.

4.1 Áreas com potencial para Hidrogênio no estado do Paraná

No capítulo será abordado áreas com potencial para o hidrogênio no estado do Paraná.

4.1.1 Pré-Cambriano Paranaense

Dentro do Pré-Cambriano Paranaense serão abordadas duas seções que correlacionam a geologia e os processos formadores do gás hidrogênio. O primeiro

corresponde a uma análise em menor escala, focando nas características química das rochas pré-cambrianas, especificamente a radioatividade. A segunda abordagem será voltada para a composição ferro-magnésiana das rochas dos corpos máficos e ultramáficos de Piên.

4.1.1.1 Rochas com alta concentração de elementos radioativos

Como mencionado anteriormente, processo de radiólise está ligado a quebra da molécula da água pela energia radioativa, ou ao rearranjo de substâncias oxidantes que podem levar a geração do gás (Zgonnik, 2020). O primeiro planalto paranaense é representado pelas rochas pré-cambrianas, rochas ígneas e metamórficas, que tem uma composição mineralógica que apresentam maior concentração de elementos radioativos.

Os elementos radioativos sofrem desintegração e liberam radiação gama, sendo possível medir a concentração de cada um deles nos primeiros 30-40 cm de profundidade, detectando materiais como solos e rochas aflorantes através de levantamentos gamaespectrométricos (Ferreira *et al.*, 2016). A gamaespectrometria é uma técnica que permite a identificação de variações litológicas e suas coberturas intemperizadas a partir dos contrastes de radioatividade natural entre diferentes tipos de rochas e solos (Ferreira *et al.*, 2016). Esse processo é baseado na detecção da radiação gama emitida por três principais elementos radioativos naturais: o potássio (^{40}K), o urânio (^{238}U) e o tório (^{232}Th) (Ferreira *et al.*, 2016), e pode ser utilizada como guia para localizar rochas com radioatividade acima do *background* (Betiollo *et al.*, 2018).

Na figura 8 é possível observar um mapa dos dados gamaespectrométricos da região costeira, abrangendo desde o sul do estado de São Paulo até o norte de Santa Catarina. O mapa a direita apresenta a composição ternária dos elementos K-Th-U para a área. À esquerda, encontra-se o mapa de interpretação dos domínios gamaespectrométricos realizado por Betiollo *et al.* (2018), em que os resultados são apresentados por meio de cores que indicam a combinação das concentrações dos elementos. Para este trabalho, foram destacadas em uma tabela as cores que apresentam maior relevância, ou seja, aquelas que contêm uma maior concentração na combinação dos elementos radioativos, pois estes são importantes em uma possível formação de hidrogênio. Em rosa, são destacados os corpos que apresentam

alta concentração de K e U, e média concentração de Th, em amarelo, alta concentração para K e Th e média para U, pôr fim a cor branca que apresenta alta concentração para os três elementos.

O mapa gamaespectrométrico interpretado por Betiollo *et al.* (2018), mostra que no estado do Paraná encontram-se corpos com as três cores supracitadas. Um destaque é feito para os corpos de coloração branca, indicando uma alta concentração dos três elementos radioativos.

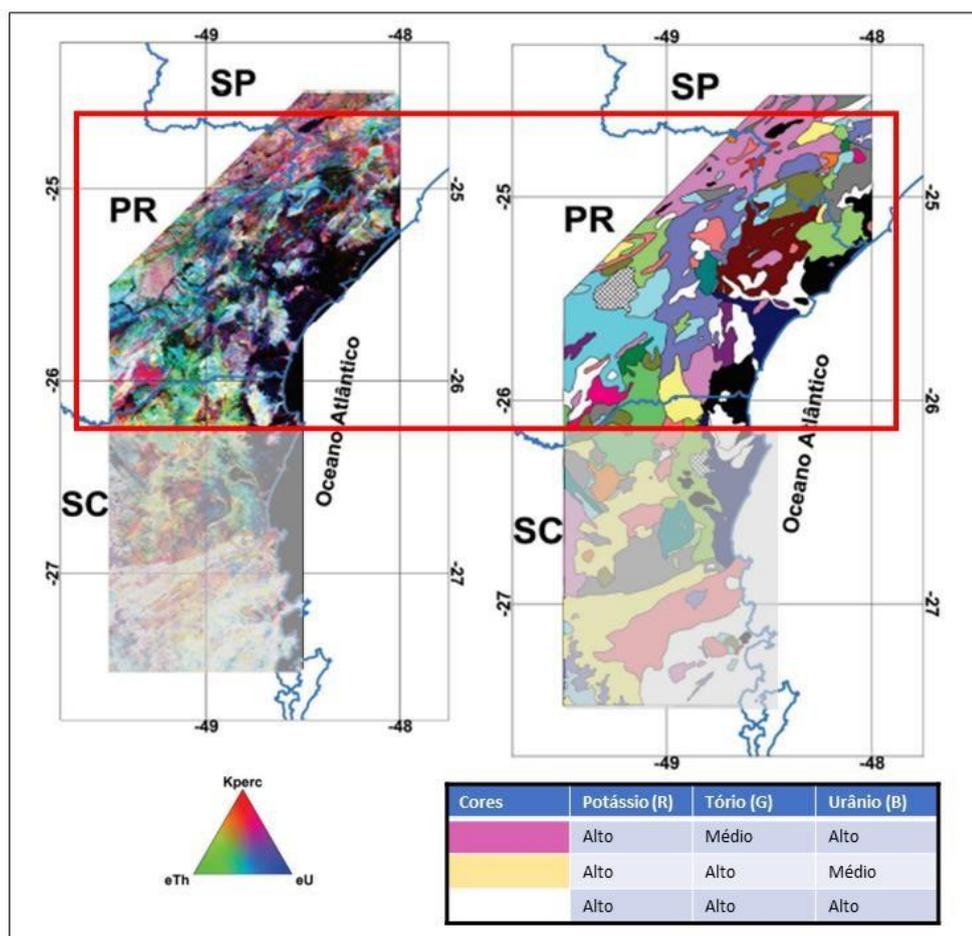


Figura 8: Figura contendo um mapa com dados gamaespectrométricos da região costeira, abrangendo desde o sul de São Paulo até o norte de Santa Catarina. À direita, é possível observar o mapa da composição ternária dos elementos K-Th-U para a área. À esquerda, encontra-se o mapa de interpretação dos domínios gamaespectrométricos. Os resultados são apresentados por meio de cores que indicam a concentração dos elementos. Neste estudo, foram selecionadas e tabeladas as cores com maior relevância. Fonte: modificado de Betiollo *et al.* (2018).

Dentro das características citadas da região do pré-cambriano paranaense, uma possibilidade da ocorrência de hidrogênio estaria relacionada ao processo de

radiólise. O terreno apresenta uma dada permeabilidade condicionada pelas estruturas rúpteis, com falhas e fraturas, permitindo a circulação de fluidos. Isto somado a alta concentração dos elementos radioativos nos corpos com alto teor de U, K e Th, figura 8, condicionam o processo de radiólise, levando a quebra das moléculas de água pela energia radioativa, ou ao rearranjo de substâncias oxidadas, que podem levar a geração do gás hidrogênio. Em uma análise comparando a interpretação de *Betiollo et al.* (2018) com o Mapa Geológico do Paraná (*Besser et al.*, 2021), três corpos foram selecionados como sendo os possíveis corpos de anomalias de elementos radioativos e que na interpretação de *Betiollo et al.* (2018) apresentariam a coloração esbranquiçada. Corresponde aos Granito Marumbí, Granito Morro Inglês e Monzogranito Doce Grande. A figura 14 exhibe a localização destes corpos que podem ser observadas de forma ampliada no Anexo I.

4.1.1.2 Corpos Máficos e ultramáficos de Piên

Destaca-se também no pré-cambriano paranaense os corpos máficos e ultramáficos de Piên. Esses corpos máficos e ultramáficos são lentiformes posicionados ao longo da Zona de Cisalhamento Piên, sendo que as ocorrências são divididas em duas áreas, Campina dos Crispins e Campina dos Maias (Harara, 1996). Campina dos Crispins é constituída por corpos alongados com direção N45-50E que ocorrem alojados em granitóides e gnaisses. A área de Campina dos Maias também ocorre em gnaisses, próximos a zona de cisalhamento, com uma direção E-W (Harara, 1996). Em ambas as áreas, existem metadunitos e meta-harsburgitos com coloração cinza escura e granulação fina constituído predominantemente por olivina (forsterita), ortopiroxênio (enstatita), clinopiroxênio (diopsídio-augita), espinélio (hercynita) e opacos, além de metapiroxênios que apresentam granulação fina a grossa, coloração cinza e são compostos por ortopiroxênio (enstatita), clinopiroxênio (diopsídio-augita), olivina (forsterita) e serpentina (Harara,1996). Na figura 9 é possível observar a representação dos corpos em verde da Suíte máfica-ultrmáfica em um mapa geológico da região.

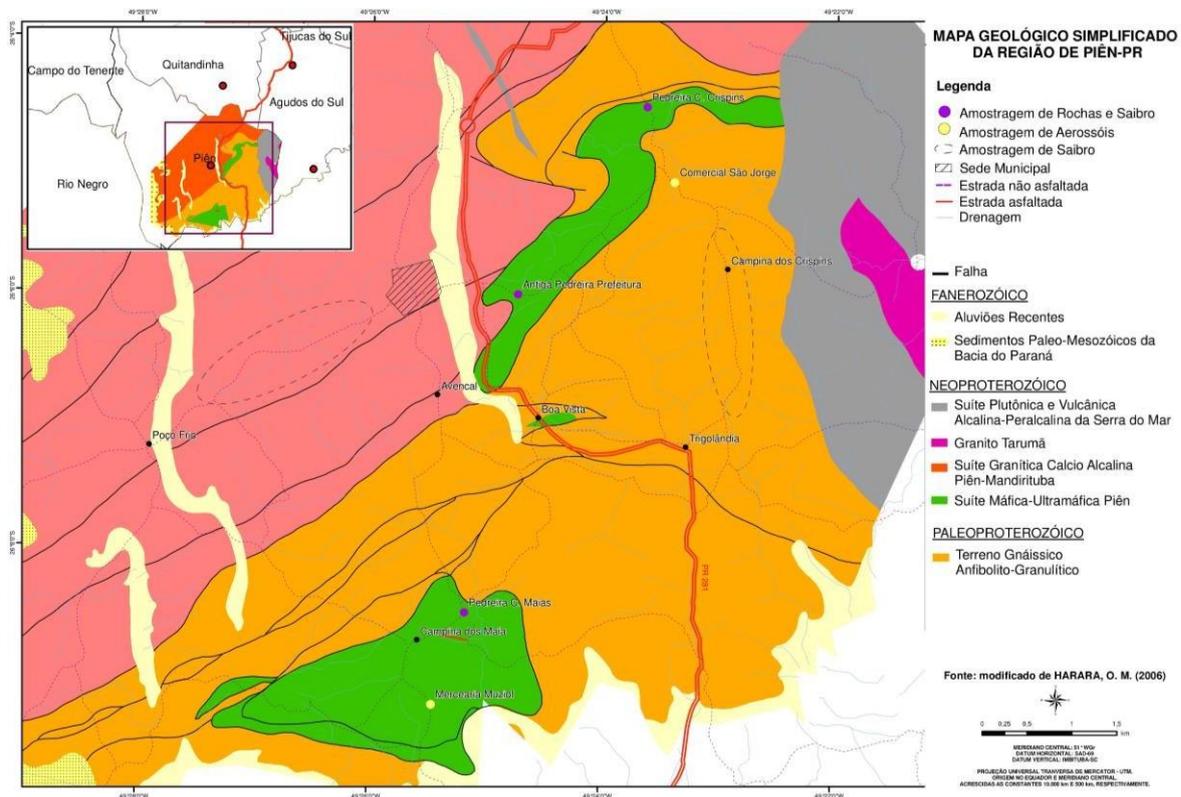


Figura 9: Mapa geológico da região de Piên. Em verde destaca-se a Suíte máfica-ultramáfica Piên. Fonte: modificado de Sayama (2011).

O processo de alteração de rocha com a serpentinização e a oxidação de minerais de ferro pode ser um processo promissor para a produção do gás hidrogênio nesses corpos. Sabe-se que a alteração do Fe II da olivina para Fe III na magnetita, leva a produção de gás hidrogênio, que corresponde a uma das etapas do processo de serpentinização, equação (1) (Zgonnik, 2020). Na Suíte máfica-ultramáfica de Piên, Sayama (2011), mostra a existência do processo de serpentinização, inclusive denomina a ocorrência do mineral como *NOA*, que corresponde a uma sigla cunhada em inglês (*Naturally Occuring Asbestos - NOA*), para os minerais do grupo da serpentina formada através de processo geológicos naturais.

Na figura 10, observa-se uma imagem da amostra do corpo Campina dos Maias, contendo crisotila, que é um mineral do grupo da serpentina.



Figura 10: Serpentinito com níveis ricos em crisotila. Fonte: Sayama (2011).

4.1.2 Bacia do Paraná

Em relação a Bacia do Paraná, serão feitas duas abordagens. A primeira abordagem será voltada para uma comparação entre a geologia da bacia e a possibilidade de formação do gás pela maturação da matéria orgânica. A segunda abordagem visa os basaltos do Grupo Serra Geral e uma possível geração do hidrogênio pelo processo de serpentinização.

4.1.2.1 Formações Ponta Grossa, Rio Bonito e Taciba

Serrat *et al.*, (2024), apresenta um panorama para os estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul, relacionado a Bacia do Paraná e a possibilidade de ocorrência do hidrogênio. O trabalho análise de 41 poços perfurados pela ANP, foram encontrados hidrogênio livre em quatro poços, com teor de até 8,79%. Em relação aos outros poços, não se sabe se não havia hidrogênio ou se apresentavam um valor muito baixo (Serrat *et al.*, 2024). O hidrogênio Livre foi observado nos poços nos intervalos das Formações Furnas, Rio Bonito, Taciba e Teresina.

Em conclusão, foi assumido que o gás encontrado estaria relacionado a maturação da matéria orgânica das Formações Taciba, Rio Bonito e Ponta Grossa, devido a duas características importantes. A primeira está relacionada ao fato de o hidrogênio apresentar correlação negativa com o He, o que indica que o mesmo não está relacionado a uma origem no manto. Normalmente amostras do gás provenientes

do manto apresentam uma relação concordante com o He, ou seja, a concentração de ambos tende a aumentar simultaneamente. A figura 11, mostra que nesses poços quando a concentração do hidrogênio aumenta, a do He diminui.

A segunda característica corresponde ao fato de o gás sempre estar relacionado ao metano, o que comumente é associado a gases originados à partir da maturação da matéria orgânica (Serrat *et al.*, 2024).

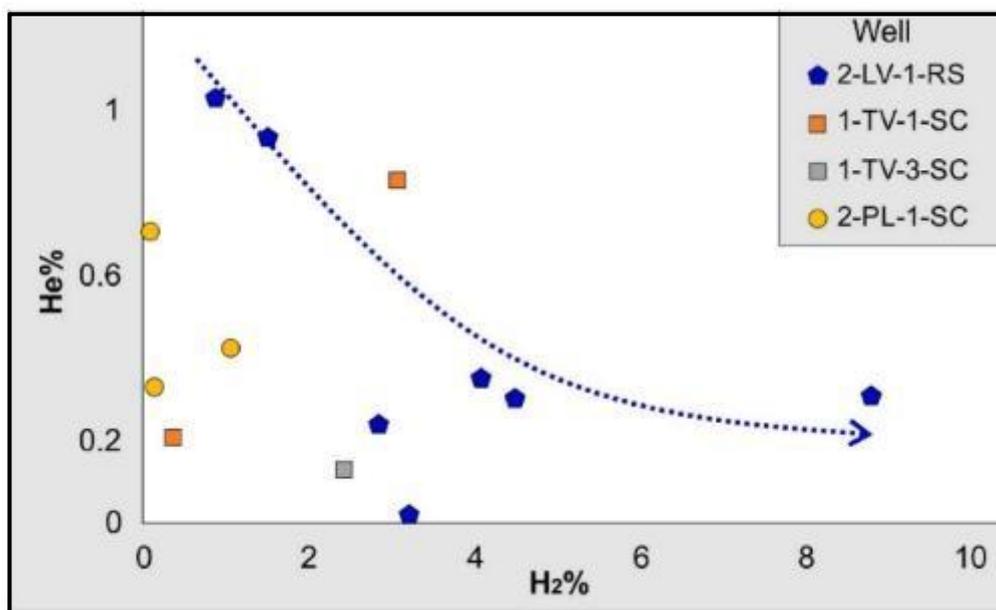


Figura 11: Figura representando o gráfico de He versus H_2 , nas amostras dos poços que apresentaram uma resposta para o hidrogênio. Nota-se que a concentração de He diminui a medida que a concentração de hidrogênio aumenta, mostrando a não correlação com o hidrogênio primordial. Fonte: Serrat *et al.* (2024).

Tendo em vista o exposto por Serrat *et al.* (2024), uma relação pode ser realizada com o estado do Paraná que também apresenta as Formação Ponta Grossa, Rio Bonito e Taciba, citadas como possíveis fontes para a geração do hidrogênio através do processo de maturação da matéria orgânica. As três formações estão presentes no estado, aflorantes no segundo planalto e serão apresentadas a seguir de forma resumida focando em seus respectivos membros que apresentam uma relação com a formação do gás.

A Formação Ponta Grossa, pertence ao Grupo Paraná, aflora na transição do primeiro para o segundo planalto paranaense (Brumatti *et al.*, 2024), é composta pelos membros Jaguaiaíva, Tibagi e São Domingos, que apresentam litologias entre

folhelhos, folhelhos silticos, siltitos e arenitos (Milani *et al.*, 1994, Schneider *et al.*, 1974 *apud* Brumatti *et al.*, 2024). O enfoque vai para os Membros Jaguariaiva e São Domingos pois ambos apresentam porções com folhelhos de coloração cinza média/escuro, ricos em fósseis, com teores relativamente altos em matéria orgânica (Assine, 2006).

A Formação Taciba, pertencente ao Grupo Itararé, é composta pelos membros Rio Segredo, unidade mais basal com composição arenítica, Membro Chapéu do Sol, parte intermediária com diamictitos, Membro Rio do Sul, topo da formação com composição arenosa com partes lamíticas (Vesely *et al.* 2021). O interesse nesta pesquisa ocorre sobre Membro Chapéu do Sol, que apresenta além dos diamictitos uma unidade informal com ocorrência de carvão do jazimento Ribeirão Novo (Teixeira *et al.*, 1934 *apud* Vesely *et al.* 2021)

A Formação Rio Bonito, pertencente ao Grupo Guatá, é composta pelos membros Triunfo, Paraguaçu e Siderópolis. O enfoque vai para o membro Triunfo, caracterizado por fácies arenosas com coloração branca, finos a médios, com intercalações de conglomerados, siltitos e folhelhos carbonosos, depositadas em um sistema flúvio-deltaico que aliado com a presença de vegetação em abundância permitiu a geração e desenvolvimento de camadas de carvão. (Cava *et al.*, 1981).

Essas camadas com alta concentração de matéria orgânica podem ser áreas com potencial para a produção de hidrogênio pelo processo de maturação da matéria orgânica, assim como observado por Serrat *et al.*, (2024), no estado de Santa Catarina. Esse processo está relacionado a formação do carvão mineral, e ao aumento da maturidade da matéria orgânica que leva a perda do H na estrutura molecular dos hidrocarbonetos, assim como na formação dos anéis aromáticos, que liberam o gás para completar a ligação carbono-carbono e carbono-oxigênio (Horsfield *et al.*, 2022)

4.1.2.2 Grupo Serra Geral

Os basaltos do Grupo Serra Geral são importantes como uma camada impermeável, mas também podem estar relacionados a produção do hidrogênio com alteração de mineiras máficos. Como já comentado, esse processo normalmente está

relacionado a rochas com um conteúdo mais elevado de Fe em sua composição, no entanto, Hao *et al.* (2020) apresentou dados de um sítio geotermal na costa Leste da China em que produções de H_2 com até 12% de teor seria proveniente da alteração de piroxênios e olivinas de basaltos. O corpo de basalto, Formação Bumadi, está localizado a cerca de 2 quilômetros a oeste do sítio geotermal de Jimo, não sofrendo a influência da diferença de temperatura. A reação de oxidação do Fe-II a Fe-III no basalto ocorre por meio da infiltração da água meteórica em contato com a rocha falhada (Hao *et al.*, 2020). Os basaltos são descritos por Hao *et al.* (2020) como subafíricos a fracamente porfiríticos com fenocristais de piroxênio e olivina, até 4mm, a matriz é composta por plagioclásio e piroxênio com óxidos e opacos.

Segundo o sistema proposto por Hao *et al.* (2020), o gás migraria dos basaltos através do arenito até a zona de menor pressão, onde estão localizados o sítio geotérmico e a falha de Jimo, local em que foram observadas as emanações do gás (Hao *et al.*, 2020).

Na análise para identificar a possível origem do gás foi considerado a alternativa de que o gás hidrogênio teria uma origem profunda sendo canalizada pela falha, ou mesmo que o sistema geotérmico condicionaria a formação de hidrogênio biogênico. No entanto ambas as propostas foram descartadas. A primeira foi descartada através da análise isotópica do elemento H, que não corresponde a uma origem profunda, e a segunda devido a temperatura do sistema hidrotermal que ultrapassa os valores no qual os seres microbianos poderiam sobreviver (Hao *et al.*, 2020). Na figura 12 é possível observar um esquema do sistema de formação do hidrogênio nos basaltos da Formação Bumadi.

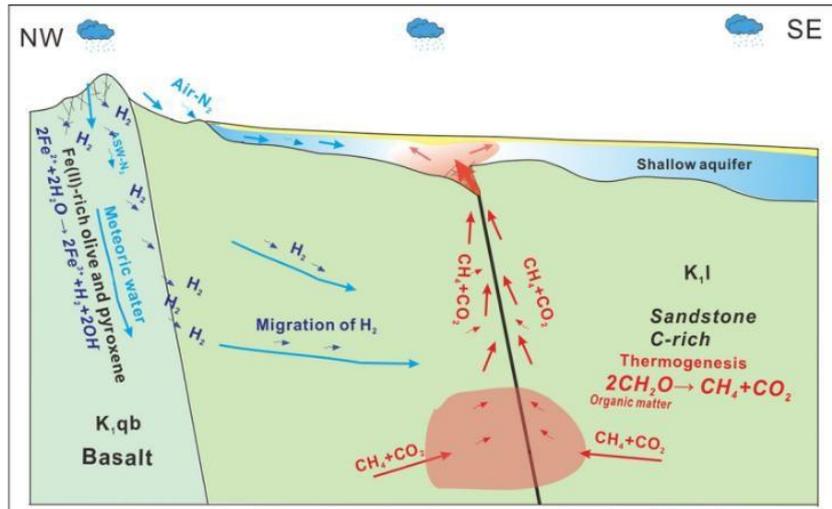


Figura 12: Figura esquemática do processo de produção e condução de gás hidrogênio no campo geotérmico de Jimo, leste da China. Na parte esquerda da imagem está representado o processo de alteração dos basaltos e ao centro da imagem a falha de Jimo. Fonte: Hao *et al.* (2020).

O terceiro planalto paranaense é composto, quase em sua totalidade-, pelas rochas básicas do Grupo Serra Geral, que correspondem a rochas extrusivas da província magmática Paraná-Etendeka formada a cerca de 133 Ma em um vulcanismo fissural relacionado com a abertura do Atlântico Sul. O grupo é dividido em Serra Geral Sul e Serra Geral Centro-Norte a depender do teor de titânio na rocha (Brumatti *et al.*, 2024). No estado do Paraná estão presentes as Formações Palmas e Vale do Sol do Grupo Serra Geral Sul e as Formações Chapecó, Pitanga e Paranapanema do Grupo Serra Geral Centro-Norte, e compreendem rochas máficas a intermediárias, afíricas, além de rochas félsicas porfiríticas (Brumatti *et al.*, 2024). Na figura 13 é possível ver a localização do Grupo no Estado do Paraná.

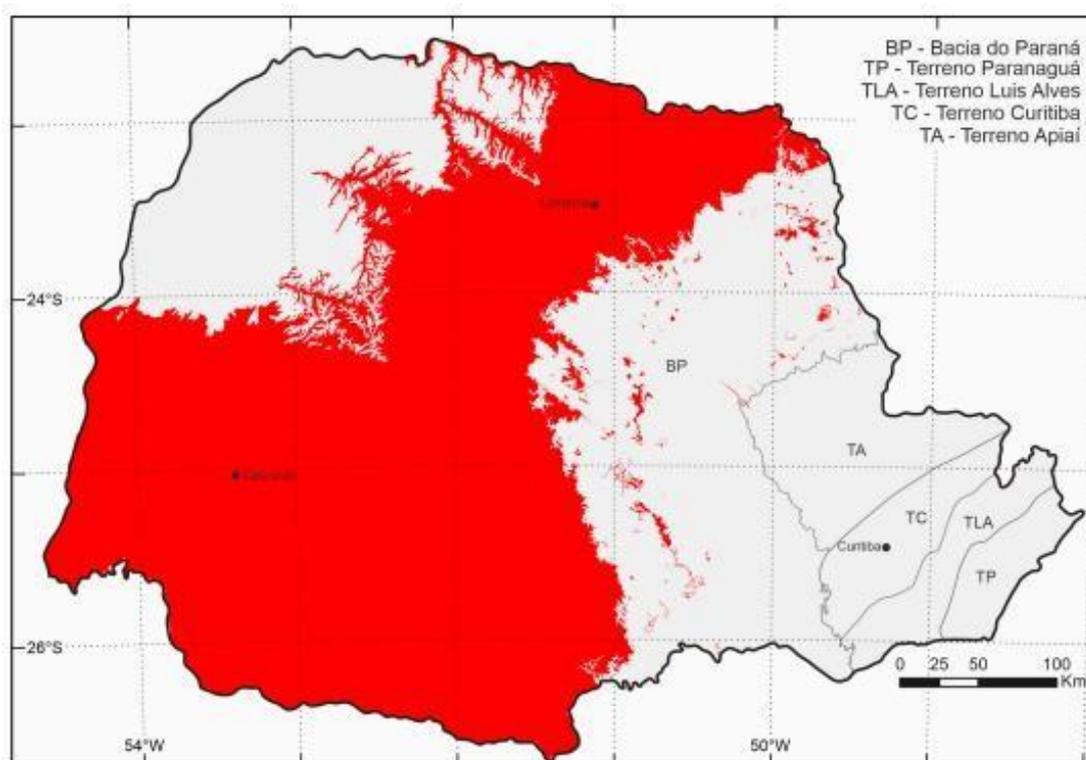


Figura 13: Localização do Grupo Serra Geral no estado do Paraná. Fonte: Brumatti et al., 2024.

O destaque é feito para as Formações Vale do sol, Pitanga e Paranapanema onde são encontrados os basaltos com maior teor de minerais máficos no Grupo Serra Geral. Essas rochas podem ser investigadas como área com potencial para geral de hidrogênio através da alteração de rochas, pelo processo de oxidação do Fe, serpentinização, em que os minerais ferro-magnesianos ao interagirem com a água o que leva a formação de sílica e gás hidrogênio, além da oxidação do Fe II para Fe III (Zgonnik, 2020).

4.2 Mapa Temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência do Hidrogênio no Estado do Paraná

Quatro áreas com potencial para a ocorrência de hidrogênio natural no estado do Paraná foram apresentadas. A seleção dessas áreas levou em consideração os resultados da pesquisa bibliográfica realizada e a relação com as litologias das grandes unidades geológicas. Com isso foi possível confeccionar um Mapa Temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência de Hidrogênio no Estado do Paraná. No mapa estão destacados os corpos graníticos e as formações citadas

nesse capítulo juntamente com algumas imagens das unidades com destaque aos processos de formação do hidrogênio relacionados a elas. Abaixo, segue uma imagem do mapa, figura 14. O mesmo segue como Anexo I.

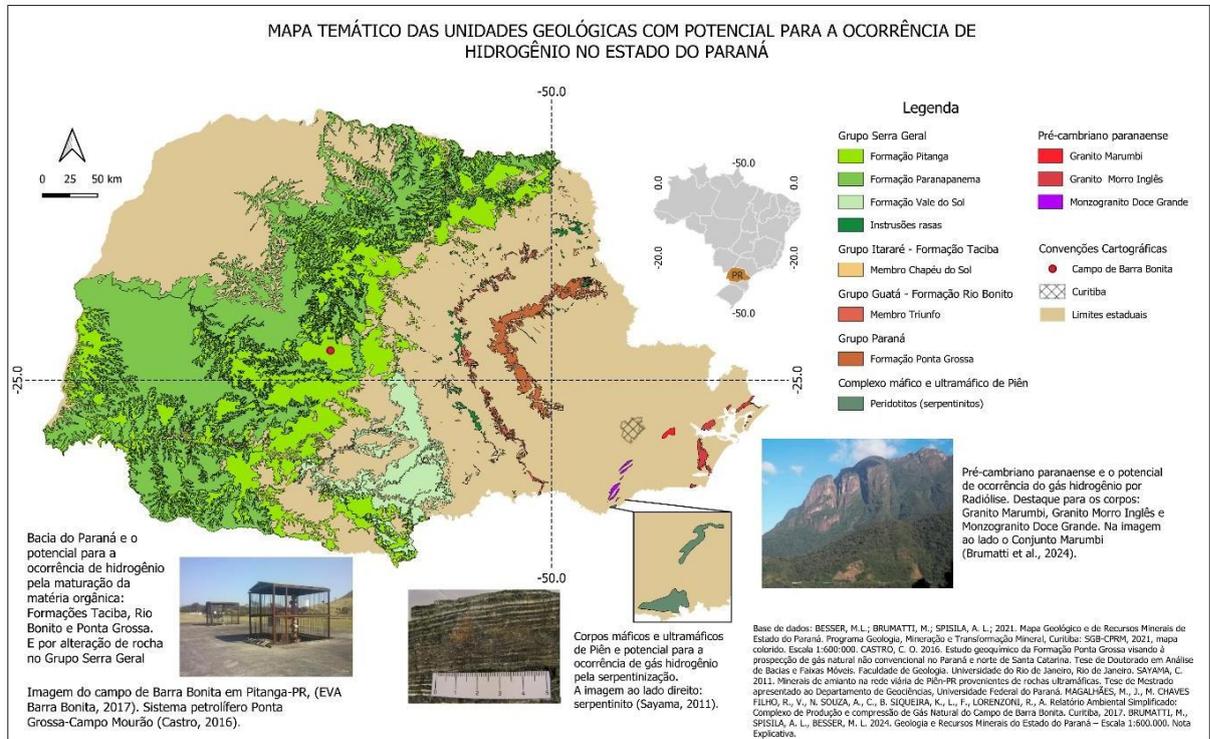


Figura 14: Figura representativa do mapa temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência de Hidrogênio no Estado.

6. CONCLUSÕES

Foram apresentadas quatro áreas com potencial para a ocorrência de hidrogênio natural no estado do Paraná. Os locais foram selecionados com base nos resultados da pesquisa bibliográfica realizada e na relação com as litologias das grandes unidades geológicas.

- 1- A região do pré-cambriano paranaense pode apresentar um potencial para a produção de hidrogênio por meio da radiólise, devido à elevada concentração de elementos radioativos. Além disso, as rochas dessa área apresentam uma geologia estrutural complexa, com fraturas e falhamentos significativos, o que facilita a percolação de fluidos. Esses fluidos desempenham um papel crucial, pois atuam como reagentes nas reações responsáveis pela formação do gás. Em uma comparação com o Mapa geológico do Paraná e a interpretação realizada por Betiollo *et al.* (2018), foi possível individualizar três corpos com a possibilidade de apresentar uma anomalia para os elementos radioativos, são eles: Granito Marumbi, Granito Morro Inglês e Monzogranito Doce Grande. Em próximas etapas, seria importante melhorar a interpretação da gamaespectrometria e melhorando a correlação com a geologia, e posteriormente seguir com investigação em campo, buscando exalações gasosas, ou poços perfurados nas proximidades como a finalidade de realizar análises da composição dos gases.
- 2- A suíte máfica e ultramáfica de Piên apresenta potencial para a ocorrência de hidrogênio geológico, produzido pela alteração das rochas, devido à alta concentração de minerais ferro-magnesianos, que favorecem o processo de serpentinização. Um passo importante seria realizar investigações da composição gasosa nas áreas próximas aos corpos rochosos, a fim de verificar as concentrações de gases gerados. Vale ressaltar que a região é intensamente falhada, o que contribui para a fuga do gás através dos condutos formados pelas falhas, além do fato de os corpos estarem aflorando na superfície, facilitando a exalação dos gases.

- 3- A produção de hidrogênio pela alteração da matéria orgânica foi observada em Santa Catarina, em extratos da Bacia do Paraná (Serrat *et al.*, 2024), e uma correlação foi estabelecida com o estado do Paraná. As Formações Ponta Grossa, Taciba e Rio Bonito, apresentam uma concentração significativa de matéria orgânica, o que pode contribuir para a formação do gás. Nesse caso, seria necessário investigar a concentração de gases gerados por meio de perfurações realizadas na bacia, por exemplo no campo de Barra Bonita, em Pitanga – PR, em que ocorre a exploração de gás natural relacionado ao sistema Ponta Grossa-Campo Mourão.

- 4- Os basaltos do Grupo Serra Geral, especialmente as Formações Vale do Sol, Pitanga e Paranapanema, com sua composição mais máfica, poderiam ser investigados para a produção de hidrogênio por meio da alteração das rochas. O estudo Hao *et al.*, (2020), mostra que a serpentinização em basaltos pode resultar em uma produção de até 12% de hidrogênio em concentração. Dada a grande extensão territorial do Grupo Serra Geral, seria importante realizar investigações em poços já perfurados na Bacia do Paraná, com o objetivo de identificar locais com anomalias gasosas, permitindo que, posteriormente, investigações mais detalhadas possam ser conduzidas.

REFERÊNCIAS

- ANDREANI M., MÉVEL C., BOULLIER A. M., ESCARTIN J. 2007. Dynamic control on serpentine crystallization in veins: Constraints on hydration processes in oceanic peridotites. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 8(2), 1–24. doi: 10.1029/2006GC001373.
- ARROUVEL, C., PRINZHOFER, A. 2021. Genesis of natural hydrogen: new insights from thermodynamic simulations. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 36, p. 18780-18794.
- ASSINE, M. L. Aspectos da estratigrafia das seqüências pré-carboníferas da Bacia do Paranáo Brasil. 1996. 207 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
- BESSER, M., L. BRUMATTI, M., SPISILA, A., L., Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Paraná. 2021. Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Curitiba: SGB-CPRM, 1 mapa colorido, 235 x 90 cm. Escala 1:600000.
- BETIOLLO, L. M., IGLESIAS, C. M. D. F., & ROCHA, P. G. 2018. Área de Relevante Interesse Mineral, Integração geológica-geofísica e recursos minerais do Cráton Luis Alves.
- BRUMATTI, M., SPISILA, A. L., BESSER, M. L. 2024. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Paraná – Escala 1:600.000. Nota Explicativa.
- BOREHAM, C. J., EDWARDS, D. S., CZARDO K., ROLLET, N., WANG, L., VAN DER WIELEN, S., CHAMPION, D., BLEWETT, R., FEITZ, A., HENSON, A. 2021. Hydrogen in Australian natural gas: occurrences, sources and resources. *The APPEA Journal*, v. 61, n. 1, p. 163-191.
- CASTRO, C. O. 2016. Estudo geoquímico da Formação Ponta Grossa visando à prospecção de gás natural não convencional no Paraná e norte de Santa Catarina. Tese de Doutorado em Análise de Bacias e Faixas Móveis. Faculdade de Geologia. Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- CAVA, L. T., CALZVARA, E., FABRO DIAS, M. V., DOS REIS, L. T., DUSZCZAK, S. C. 1981. Projeto Carvão da Mineropar.
- DONZÉ, F. V., TRUCH, L., NAMIN, P. S., LEFEUVRE, N., BAZARKINA, E. F. 2020. Migration of natural hydrogen from deep-seated sources in the São Francisco Basin, Brazil. *Geosciences*, v. 10, n. 9, p. 346.
- ESTÊVÃO, T., E., R. 2008. O Hidrogénio como combustível. Dissertação e Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

FERREIRA, F. J. F., WEIHERMANN, J. D., BARÃO, L. M., FEDALTO, G., CASTRO, L. G., STEVANATO, R. 2016. Gamaespectrometria Aérea e sua Aplicação na Cartografia Geológica. Tópicos Especiais em Cartografia Geológica. 2ª edição, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FRANÇA, A.B.; POTTER, P.E. 1988. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). Boletim de Geociências da Petrobrás, v. 2, n.2/4, p. 147-191.

GALLINA, A., L. 2014. Produção de gás hidrogênio utilizando glicerina e eletrodos metálicos de baixo custo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade do Centro Oeste, 138 pp.

GERMSCHIEDT, R. L., MOREIRA, D. E., YOSHIMURA, R. G., GASBARRO, N. P., DATTI, E., DOS SANTOS, P. L., BONACIN, J. 2021. A. Hydrogen environmental benefits depend on the way of production: an overview of the main processes production and challenges by 2050. *Advanced Energy and Sustainability Research*. v.2, n. 10, p. 2100093. doi.org/10.1002/aesr.202100093

GIARDINI, A. A.; SUBBARAYUDU, Gogineni V.; MELTON, Charles E. 1976. The emission of occluded gas from rocks as a function of stress: its possible use as a tool for predicting earthquakes. *Geophysical Research Letters*, v. 3, n. 6, p. 355-358.

GILAT, A., L., VOL, A., 2005. Primordial hydrogen-helium degassing, an over-looked major energy source for internal terrestrial processes. *HAIT Journal of Science and Engineering*. p.125-167.

GILAT, A., L., VOL, A. 2012. Degassing of primordial hydrogen and helium as the major energy source for internal terrestrial processes. *Geoscience Frontiers*, v. 3, n. 6, p. 911-921.

HAND, E. 2023. Hidden Hydrogen Does Earth hold vast stores of renewable, carbon-free fuel?. *Science*, v. 379, p. 630-636.

HAO Y., PANG Z., TIAN J., WANG Y., LI Z., LI L., XING L. 2020. Origin and evolution of hydrogen-rich gas discharges from a hot spring in the eastern coastal area of China. *Chemical Geology*, 538, 1–16. doi: 10.1016/j.chemgeo.2020.119477.

HARARA, O., M. 1996. Análise estrutural, petrológica e geocronológica dos litotipos da região da Pien (PR) e adjacências. Mestrado em Geociências. *Geoquímica e Geotectônica*, Universidade de São Paulo.

HEILBRON, M. PEDROSA-SOARES, A. C., CAMPOS NETO, M. C., SILVA, L. C., TROUW, R. A. J., JANASI, V. A. 2004. Província Mantiqueira. *Geologia do continente*

sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. Tradução São Paulo: Beca.

HORSFIELD, B., MAHLSTEDT, N., WENIGER, P., MISCH, D., VRANJES-WESSELY, S., HAN, S., WANG, C. 2022. Molecular hydrogen from organic sources in the deep Songliao Basin, PR China. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(38), 16750-16774.

HÖSGORMEZ, H., ETIOPE, G., YALÇIN, M. N. 2008. New Evidence for mixed inorganic and organic origin of the Olympic Chimaera fire (Turkey): a large onshore seepage of abiogenic gas. *Geofluids* v. 8, p. 219-345. doi.org/10.1111/j.1468-8123.

IAT. Geologia do Paraná – História Evolutiva. Acesso em novembro de 2024. <https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Geologia-do-Parana-Historia-Evolutiva>.

INCER-VALVERDE, J., KORAYEM, A., TSATSARONIS, G., MOROSUK, T. 2021. “Colors” of hydrogen: Definitions and carbon intensity. *Energy Conversion and Management*. v. 291, p. 117294. doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117294

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). 2023. Towards hydrogen definitions based on their emissions intensity.

IPCC Fourth Assessment, Impacts. Intergovernmental Panel On Climate Change, Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability, Working Group II Contribution to the Intergovernmental Panel on Climate Change, Summary for Policymakers.

LAPI, T., CHATZIMPIROS, P., RAINEAU, L., PRINZHOFER, A. 2022. System approach to natural versus manufactured hydrogen: An interdisciplinary perspective on a new primary energy source. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 51, p. 21701-21712.

MARCAILLOU, C., MUÑOS, M., VIDAL, O., PARRA, T., HARFOUCHE. 2011. Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300 C/300 bar. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 303, n. 3-4, p. 281-290.

MCCARTHY Jr, J. H., CUNNINGHAM, K. I., ROBERTS, A. A., DIETRICH, J. A. 1986. Soil gas studies around hydrogen-rich natural gas wells in northern Kansas. US Geological Survey.

MILANI, E. J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica Fanerozóica do Gondwana Sul-ocidental. Porto Alegre. 225p. Tese de Doutorado em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MILANI, E.J.; MELO, J.H.G.; SOUZA, P.A.; FERNANDES, L.A.; FRANÇA, A.B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287.

MILANI, E. J., FRANÇA, A. B., SCHNEIDER, R. L. 1994. Bacia do Paraná. Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1), 69-82.

MURRAY, J., CLÉMENT, A., FRITZ, B., SCHMITTBUHL, J., BORDMANN, V., FLEURY, J., M. 2020. Abiotic hydrogen generation from biotite-rich granite: a case study of the Soultz-sous-Forêts geothermal site, France. Applied Geochemistry, v. 119, p. 104631.

NIVIN, V. A. 2009. Diffusively disseminated hydrogen-hydrocarbon gases in rocks of nepheline syenite complexes. Geochemistry International, v. 47, p. 672-691.

PEREIRA, E., CARNEIRO, C. D. R., BERGAMASCHI, S., ALMEIDA, F. D. 2012. Evolução das sinéclises paleozoicas: províncias Solimões, Amazonas, Parnaíba e Paraná. In Geologia do Brasil (Vol. 1, pp. 374-394). Beca-BALL Edições Ltda São Paulo.

PRINZHOFER, A., CISSÉ, C. S. T., DIALLO, A. B. 2018. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali). International Journal of Hydrogen Energy. v. 43, n. 42, p. 19315-19326.

PRINZHOFER, A., MORETTI, I., FRANÇOLIN, J., PACHECO, C., D'AGOSTINO, A., WERLY, J., RUPIN, F. 2019. Natural hydrogen continuous emission from sedimentary basins: The example of a Brazilian H₂-emitting structure. International Journal of Hydrogen Energy, v. 44, n. 12, p. 5676-5685.

PUGA, M. S., ASENCIOS, Y. J. O. 2023. Avanços e limitações da produção, armazenamento e transporte de hidrogênio verde. Latin American Journal of Energy Research. v. 10, n. 2, p. 74-93. doi.org/10.21712/lajer. 2023. v10. n2. p74-93.

ROHRBACH, A., BALLHAUS, C., GOLLA-SCHINDLER, U., ULMER, P., KAMENETSKY, V. S., & KUZMIN, D. V. 2007. Metal saturation in the upper mantle. Nature, v. 449, n. 7161, p. 456-458, 2007.

SAYAMA, C. 2011. Minerais de amianto na rede viária de Piên-PR provenientes de rochas ultramáficas. Tese de Mestrado apresentado ao Departamento de Geociências, Universidade Federal do Paraná.

SERRATT, H. CUPERTINO, J. A., CRUZ, M. F., LEHN, I., TEIXEIRA, C. D., OLIVEIRA, H. O. S., CHEMELE JR, F. 2024. Southern Brazil hydrogen systems review. International Journal of Hydrogen Energy, v. 69, p. 347-357.

SHIROKOV, V. A., FIRSTOV, P. P., MAKAROV, E. O., STEPANOV, I. I., STEPANOV, V. I. 2015. An Approach to the short-and long-term forecasting of strong earthquakes: A case study of the M_w= 9.0 Tohoku earthquake, Japan, March 11, 2011. Seismic Instruments, v. 51, p. 229-241.

SIGA JR., 1995. Domínios Tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: Geocronologia e Evolução Crustal. São Paulo, 212 p. Tese de Doutorado

apresentada ao Instituto de Geociência, Universidade de São Paulo.

SMITH, E., M., SHIREY, S., B., NESTOLA, F., BULLOCK, E., S., WANG, J., RICHARDSON, S., H., WANG, W. 2016. Large gem diamonds from metallic liquid in Earth's deep mantle. *Science*, v. 354, n. 6318, p. 1403-1405.

SUZUKI, N., SAITO, H., HOSHINO, T. 2017. Hydrogen gas of organic origin in shales and metapelites. *International journal of coal geology*, v. 173, p. 227-236.

TIAN, Q., YAO, S., SHAO, M., ZHANG, W., WANG, H. 2022. Origin, discovery, exploration and development status and prospect of global natural hydrogen under the background of "carbon neutrality". *China Geology*, v. 5, n. 4, p. 722-733.

VACQUAND, C., DEVILLE, E., BEAUMONT, V., GUYOT, F., SISSMANN, O., PILLOT, D., ARCILLA, C., PRINZHOFER, A. 2018. Reduced gas seepages in ophiolitic complexes: Evidences for multiple origins of the H₂-CH₄-N₂ gas mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 223, p. 437-461.

VARGAS, R. A., CHIBA, R., FRANCO, E. G., SEO, E. S. M. 2006. Hidrogênio: o vetor energético do futuro. Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais (CCTM). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Universidade de São Paulo (USP).

VESELY, F. F.; DELGADO, D.; SPSILA, A. L.; BRUMATTI, M. 2021. Divisão litoestratigráfica do Grupo Itararé no estado do Paraná. *Boletim Paranaense de Geociências*, v. 78, p. 3-23.

WORMAN S. L., PRATSON L. F., KARSON J. A., KLEIN E. M. 2016. Global rate and distribution of H₂ gas produced by serpentinization within oceanic lithosphere. *Geophysical Research Letters*, 43(12), 6435–6443. doi:10.1002/2017GL072893.

ZGONNIK, V. 2020. The occurrence and geoscience of natural hydrogen: A comprehensive review. *Earth-Science Reviews*. v. 203, p. 103140.

ANEXO I – Mapa Temático das Unidades Geológicas com Potencial para a Ocorrência de Hidrogênio no Estado do Paraná

