

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

ROBERTO RAMOS BERNHARDT

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO FOLHELHO LONTRAS PARA
FINS DE ESTOCAGEM GEOLÓGICA DE CO₂**

CURITIBA

2024

ROBERTO RAMOS BERNHARDT

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO FOLHELHO LONTRAS PARA
FINS DE ESTOCAGEM GEOLÓGICA DE CO₂**

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.

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Danielski
Aquino

Co-orientador: Prof. Dr. Sandro Froehner

CURITIBA

2024

Dedicatória

Dedico este trabalho a minha mãe, que sempre me inspirou a nunca desistir de meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, que sempre está ao meu lado me incentivando, ouvindo e me ajudando a lidar com as adversidades da vida, me mostrando o lado positivo da vida e de minhas próprias atitudes e realizações.

Aos meus amigos, que me proporcionam muitos momentos divertidos e que tornam meu dia infinitamente melhor, além de sempre me ouvirem e aconselharem, me ajudando a me tornar uma pessoa melhor. Obrigado Zhou, Pedro César, Pedro Longato Júnior, Felipe Paulin, Felipe Kruk, Vinícios Pelissari, João Mucka, Luiz Mafra, Fred e Fabrizio Comín.

A minha orientadora Carol pela confiança, ajuda, paciência, e meu coorientador Sandro, pela estrutura fornecida e ajuda para a realização deste projeto.

As colegas de laboratório Leslie e Karine, por me ajudarem, e muito, a preparar as amostras para análise.

Aos professores, em especial Fernando Farias Vesely, Ariadne Borgo, Elvo Fassbinder, Guilherme Hoerlle, Matheus Battisti, Leonardo Lagoeiro e Renato Lima, por terem me ajudado sempre com carinho e atenção durante a graduação.

RESUMO

Um dos temas que mais vem ganhando espaço em discussões globais é o do aquecimento global, onde potências mundiais se reúnem e buscam por soluções sustentáveis e viáveis a fim de amenizar seus impactos. Uma solução que vem ganhando espaço, com resultados satisfatórios, é o *Carbon Capture and Storage* (CCS), que consiste no armazenamento geológico de CO₂ em grandes profundidades. Este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial para CCS do Folhelho Lontras, também inserido no contexto da Bacia do Paraná. Os métodos utilizados foram a obtenção de parâmetros de Carbono Orgânico Total (COT) e relação C/N, para identificar a proveniência da matéria orgânica. Os parâmetros obtidos foram um valor médio de 0,6% de COT e proveniência mista (aquática e terrestre), havendo necessidade de complementar o estudo com mais métodos laboratoriais, como DRX (Difração de Raios-X) e (FRX Fluorescência de Raios-X), a fim de obter informações a respeito da mineralogia e composição, para assim, complementar o estudo com a parte inorgânica.

Palavras-chave: CCS, Bacia do Paraná, Grupo Itararé.

ABSTRACT

One of the topics that has been gaining momentum in global discussions is global warming, where world powers meet and seek sustainable and viable solutions to mitigate its impacts. One solution that has been gaining traction, with satisfactory results, is Carbon Capture and Storage (CCS), which involves the geological storage of CO₂ at great depths. This study aims to assess the potential for CCS in the Lontras Shale, also within the context of the Paraná Basin. The methods used were the acquisition of parameters of Total Organic Carbon (TOC) and C/N ratio, to identify the origin of the organic matter. The obtained parameters were an average value of 0.6% TOC and mixed origin (aquatic and terrestrial), with the need to complement the study with more laboratory methods, such as XRD (X-Ray Diffraction) and XRF (X-Ray Fluorescence), in order to obtain information about the mineralogy and composition, thereby complementing the study with the inorganic component.

Keywords: CCS, Paraná Basin, Itararé Group.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Etapas do processo de captura do CO ₂ para CCS	2
Figura 2: Diagrama densidade x profundidade, mostrando a profundidade mínima necessária para que o CO ₂ atinja o estágio supercrítico	3
Figura 3: Representação microscópica dos efeitos do estoque do CO ₂ em minerais argilosos, mostrando variações na forma e tamanho dos mesmos e na porosidade geral da rocha.....	6
Figura 4: Mapa geológico simplificado da Bacia do Paraná.....	10
Figura 5: Mapa de localização dos afloramentos onde as amostras do Folhelho Lontras foram coletadas.....	12
Figura 6: Fluxograma dos procedimentos realizados no preparo das amostras	14
Figura 7: Em A, vista geral do afloramento 'A'. Em B, destaque às estruturas cone-in-cone	15
Figura 8: Perfil afloramento A.....	17
Figura 9: Perfil de afloramento B	18
Figura 10: Resultados obtidos pelo parâmetro Sr/Ba	20
Figura 11: Resultados obtidos pelo parâmetro ST/COT	20
Figura 12: Relação entre condições de oxigenação e presença de pirita framboidal na rocha.....	21

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Localização dos Afloramentos	12
Tabela 2: Dados obtidos em laboratório e dados tratados.....	16

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Correlação entre as propostas de Schneider et al. (1974) e França & Potter (1988), com destaque à posição do Folhelho Lontras em cada proposta.....	11
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. CONTEXTO E PROBLEMA.....	1
1.2. OBJETIVOS	1
1.2.1 OBJETIVOS GERAIS	1
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	2
2. REVISÃO TEÓRICA.....	2
2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA CCS.....	2
2.1.1 AQUÍFEROS SALINOS	3
PARÂMETROS	3
MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO	4
FÍSICOS	4
QUÍMICOS.....	4
2.1.2 RESERVATÓRIOS DE ÓLEO E GÁS DEPLETADOS	5
2.1.3 CAMADAS DE CARVÃO	5
2.2 MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS PARA CCS – FOLHELHOS.....	6
2.3 MÉTODOS DE ANÁLISE PARA PROVENIÊNCIA	7
3. CONTEXTO GEOLÓGICO.....	10
3.1 BACIA DO PARANÁ.....	10
3.2 GRUPO ITARARÉ E O FOLHELHO LONTRAS.....	11
4. ÁREA DE ESTUDO	12
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
5.1 MATERIAIS	13
5.2 MÉTODOS	13
5.2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
5.2.2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA	13
6. RESULTADOS.....	15
6.1 COT E RELAÇÃO C/N	16
7. DISCUSSÃO.....	18
8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	22
REFERÊNCIAS	23

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTO E PROBLEMA

Uma das maiores preocupações do mundo atualmente é a busca de soluções sustentáveis para conter o aquecimento global, onde países buscam fazer acordos para reduzir suas emissões de gases causadores do efeito estufa, com destaque para o CO₂. Um desses acordos, onde o Brasil também colabora, é o Acordo de Paris, onde os países se comprometem a tomar atitudes baseadas em sua realidade para conter este efeito. Dentre essas soluções, estão o reflorestamento e a mudança na matriz energética, utilizando-se de fontes sustentáveis, como a bioenergia e energia eólica.

Uma solução que vem sendo aplicada em maior escala desde os anos 90, e vem mostrando resultados promissores, é o *Carbon Capture and Storage (CCS)*, que consiste no armazenamento geológico do CO₂ em grandes profundidades. Os meios mais comuns para a aplicação do CCS são em aquíferos salinos (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020), reservatórios de óleo e gás depletados (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020) e camadas de carvão (Ajayi *et al.*, 2019). Um meio menos convencional para a aplicação do CCS que vem sendo alvo de estudo mais recentes (Fatah *et al.*, 2020; Cañhas, 2020; Oliveira, 2021) é em folhelhos.

Cañhas (2020) e Oliveira (2021) desenvolveram trabalhos sobre o CCS em folhelhos na Formação Irati, no contexto da Bacia do Paraná, com resultados positivos. A hipótese desse trabalho é mostrar que outras porções da Bacia do Paraná também apresentam esse potencial para a aplicação das técnicas de CCS, tendo como alvo o Folhelho Lontras, no estado de Santa Catarina.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVOS GERAIS

Avaliar o potencial do Folhelho Lontras como reservatório não convencional para Estocagem Geológica de CO₂, investigando seu conteúdo orgânico.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização da matéria orgânica utilizando os parâmetros Carbono Orgânico Total (COT) e a relação carbono/nitrogênio.

2. REVISÃO TEÓRICA

2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS PARA CCS

As tecnologias do CCS são divididas em captura, transporte e estocagem (*Global CCS Institute*). A captura (figura 1) é dividida principalmente em processos de pré-combustão, onde as etapas convertem combustível em uma mistura de H e CO₂, onde o hidrogênio pode ser queimado, não liberando gases tóxicos; pós-combustão, onde o CO₂ é separado de outros gases liberados na combustão, sendo capturado por um solvente líquido, e posteriormente aquecido e capturado; Oxicombustíveis, onde oxigênio puro é utilizado para a combustão ao invés de ar, onde após o processo, os produtos liberados são basicamente H e CO₂. O transporte é realizado por tubulações, navios, estradas e ferrovias (*Global CCS Institute*). Os métodos convencionais para estocagem são em aquíferos salinos, reservatórios de óleo e gás depletados e camadas de carvão.

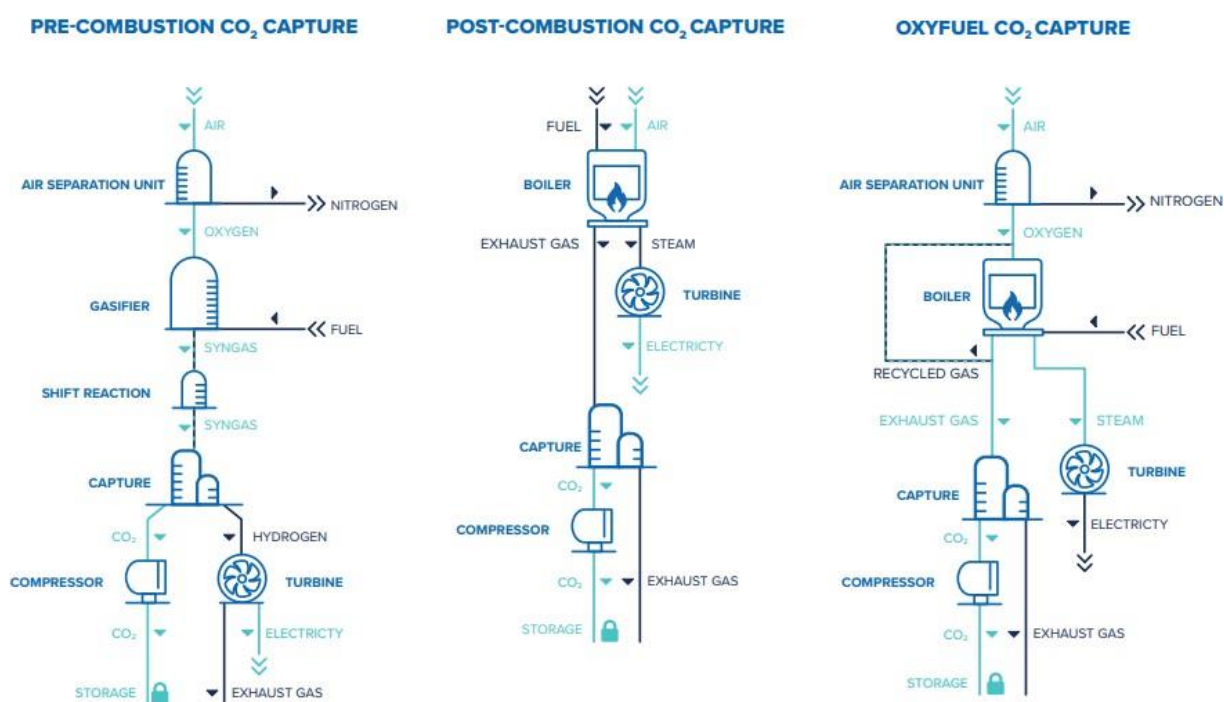


Figura 1: Etapas do processo de captura do CO₂ para CCS. Fonte: *Global CCS Institute*, 2024.

2.1.1 AQUÍFEROS SALINOS

PARÂMETROS

Os aquíferos salinos são o meio mais favorável a aplicação do CSS devido a três fatores (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020):

- **Capacidade de armazenamento:** maior capacidade quando comparado a reservatórios de óleo e gás depletados e camadas de carvão (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020).
- **Disponibilidade:** os aquíferos salinos estão presentes em todo o mundo (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020), sendo muitos encontrados em bacias sedimentares maduras, podendo assim aproveitar estruturas da indústria petrolífera para o CCS (Ringrose, 2020).
- **Segurança:** por possuírem elevada salinidade, essas águas não são ideais para uso industrial, agrícola e consumo humano (Ajayi *et al.*, 2019), não interferindo em recursos hídricos importantes. Além disso, pela estocagem adequada ser a pelo menos 800m de profundidade, onde o carbono atinge um estágio supercrítico (figura 2), ficando mais denso, o que em conjunto com um contexto geológico favorável com rochas selantes e controle estrutural diminuem riscos de vazamento do CO₂ (Ringrose, 2020).

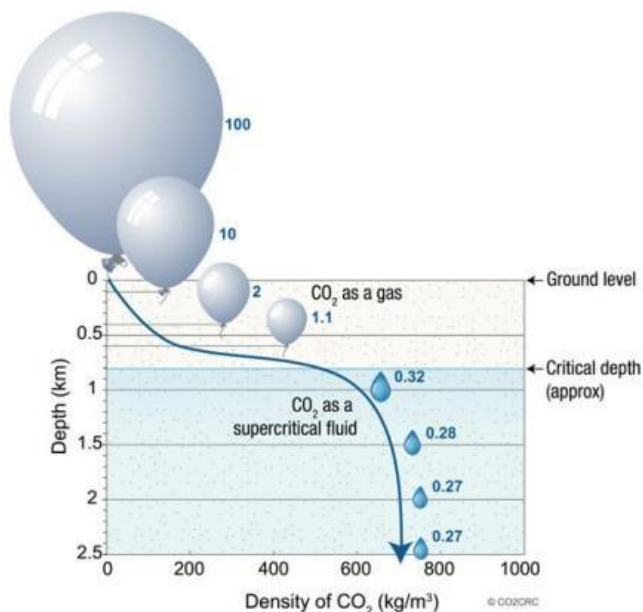


Figura 2: Diagrama densidade x profundidade, mostrando a profundidade mínima necessária para que o CO₂ atinja o estágio supercrítico. Fonte: Ringrose, 2020.

MECANISMOS DE ARMAZENAMENTO

FÍSICOS

O armazenamento físico ocorre quando o CO₂ se mantém em sua forma física (Ajayi *et al.*, 2019). Depende de fatores geológicos e estruturais da formação geológica (Ringrose, 2020). De forma geral, esse armazenamento tem duração curta (cerca de 100 anos) (Ajayi *et al.*, 2019). Os mecanismos de armazenamento físico são:

- **Aprisionamento estrutural e estratigráfico:** o CO₂ fica aprisionado em estruturas como anticlinais, domos de sal ou falhas selantes (Ringrose, 2020). Outra possibilidade é o aprisionamento estratigráfico, onde a migração do CO₂ é barrada devido a presença de uma camada impermeável, como folhelhos (Ringrose, 2020).
- **Aprisionamento capilar/residual:** a medida em que o CO₂ na forma supercrítica desloca a salmoura, a tensão superficial entre eles impede que o CO₂ seja deslocado, onde parte dele fica retido nos poros da rocha (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020). A eficiência desse aprisionamento depende da tensão interfacial entre os fluidos, do tamanho dos poros da rocha e da molhabilidade da rocha em relação ao CO₂ (Ringrose, 2020).

QUÍMICOS

O armazenamento químico envolve reações entre o CO₂, os sais presentes no aquífero e os minerais das rochas, tornando o CO₂ imóvel (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020). Este tipo de armazenamento é considerado mais permanente e eficaz em relação ao físico (Ajayi *et al.*, 2019). Os mecanismos de armazenamento químico são:

- **Dissolução:** o CO₂ reage com os sais presentes no aquífero, gerando ácido carbônico. A taxa de dissolução é influenciada pela temperatura, pressão, salinidade da água e a presença de outros gases dissolvidos (Ringrose, 2020). A salmoura enriquecida com CO₂ acaba ficando mais densa que a

água, o que a faz migrar para baixo, aumentando a segurança do armazenamento (Ajayi *et al.*, 2019).

- **Precipitação:** a reação do CO₂ presente na água salina com os minerais da rocha leva à formação de minerais carbonáticos (calcita, dolomita) (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020). O processo é lento, e depende de fatores como a composição mineralógica da rocha, temperatura, pressão e pH (Ajayi *et al.*, 2019).
- **Sorção:** neste mecanismo, o CO₂ fica adsorvido na superfície dos minerais, geralmente nas argilas. A capacidade de pressão depende da mineralogia da rocha, temperatura e pressão (Ringrose, 2020).

2.1.2 RESERVATÓRIOS DE ÓLEO E GÁS DEPLETADOS

Os reservatórios de óleo e gás depletados são uma alternativa viável para projetos de CCS, por já possuírem parâmetros essenciais para o armazenamento, como rochas porosas e permeáveis e rochas selantes (Ajayi *et al.* 2019). As vantagens do uso dessa alternativa são uma **infraestrutura pré-existente**, como poços, dutos e demais estruturas, o que reduziria custos no processo de CCS (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020); **conhecimento geológico prévio**, o que facilita a caracterização do reservatório e diminui riscos no projeto (Ringrose, 2020); potencial para **Enhanced Oil Recovery (EOR)**, onde devido a injeção do CO₂, o petróleo tem redução na viscosidade e tensão superficial, facilitando a extração, auxiliando nos custos do projeto de CCS (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020). Os mecanismos de armazenamento são os mesmos químicos e físicos citados para aquíferos salinos, porém com considerações adicionais, como um **monitoramento e verificação** intensas sobre a migração do CO₂, pressão do reservatório e integridade do poço (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020); **avaliação de riscos** (vazamentos, sismicidade induzida, contaminação de aquíferos) (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020) e **composição/propriedades dos fluídos** dos reservatórios e suas interações com o CO₂ (Ajayi *et al.*, 2019; Ringrose, 2020).

2.1.3 CAMADAS DE CARVÃO

Os principais mecanismos de armazenamento de CO₂ em camadas de carvão são a **adsorção**, onde o CO₂ fica adsorvido em poros e fissuras do material e a **injeção em camadas de carvão profundas**, onde a presença de camadas impermeáveis favorecerá o armazenamento (Ajayi *et al.*, 2019). As vantagens da

utilização do CCS em camadas de carvão é um grande potencial de armazenamento e possibilidade de recuperação do metano, onde ele poderá ser recuperado e utilizado como fonte de energia. Este processo é denominado *ECBM (Enhanced Coal Bed Methane)*.

2.2 MÉTODOS NÃO CONVENCIONAIS PARA CCS – FOLHELHOS

O principal mecanismo de armazenamento de CO₂ em folhelhos é o de sorção, em conjunto com a adsorção, onde o CO₂ vai ficar adsorvido na superfície dos minerais argilosos (Fatah *et al.*, 2020; Cañhas, 2020; Oliveira, 2021).

Parâmetros que influenciam na adsorção:

- **Teor de carbono orgânico total (COT):** quanto maior o COT, maior a capacidade de adsorção (Cañhas, 2020; Oliveira, 2021).
- **Tipo de querogênio/maturidade térmica:** rochas que possuem tipos do querogênio II e III, que são mais propícias a gerar gás, em conjunto com um grau de maturidade térmica avançado, tendem a ter mais microporosidade e maior capacidade de adsorção de CO₂ (Cañhas, 2020; Oliveira, 2021).
- **Capacidade de adsorção do CO₂ ser superior à do CH₄:** pelo CO₂ possuir capacidade de adsorção de 2 a 10x maior que a do CH₄, acaba favorecendo a recuperação do gás (CH₄) e favorecendo a adsorção do carbono (Fatah *et al.*, 2020; Cañhas, 2020; Oliveira, 2021).
- **Mineralogia:** rochas ricas em minerais argilosos possuem maior potencial para adsorção de CO₂ (Fatah *et al.*, 2020; Cañhas, 2020; Oliveira, 2021). A figura 3 mostra como o contato com o CO₂ afeta as propriedades físicas desses minerais.

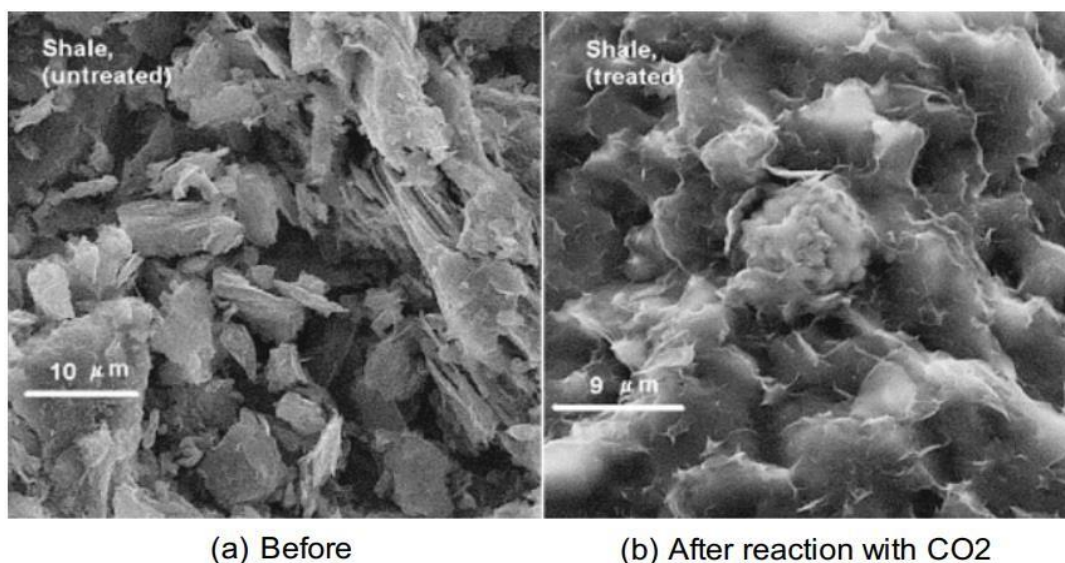


Figura 3: Representação microscópica dos efeitos do estoque do CO₂ em minerais argilosos, mostrando variações na forma e tamanho dos mesmos e na porosidade geral da rocha. Fonte: Ringrose, 2020.

Outro fator relevante para se levar em consideração é o da dissolução de minerais silicáticos e a precipitação de carbonatos, que afetam de forma significativa os parâmetros de porosidade, permeabilidade e de propriedades de difusão dos folhelhos (Ringrose, 2020). Vale ressaltar que esses processos ocorrem de forma lenta e gradual (Ringrose, 2020), o que impacta diretamente na questão da vida útil do reservatório de CO₂.

2.3 MÉTODOS DE ANÁLISE PARA PROVENIÊNCIA

A relação entre C (carbono) e N (nitrogênio) permite a análise de proveniência da matéria orgânica (aquática ou terrestre), possibilitando a reconstrução de paleoambientes, informações a respeito da sedimentação e diagênese e espécie vegetal (Brodie *et al.*, 2011). Razões C/N entre 3 e 9, indicam material de origem aquática, como algas; valores entre 10 e 20 indicam fontes mistas e acima de 20 indicam fonte terrestre (Brodie *et al.*, 2011). Para as estimativas, trabalha-se com o valor molar de C e N. Os resultados do laboratório trazem a porcentagem desses elementos. Para a conversão, utiliza-se a expressão: [massa de amostra (pesada) x %C] / massa molar (12g/mol para o C) e [massa de amostra (pesada) x %N] / massa molar (14g/mol para o N). O princípio para o preparo das amostras é a remoção do carbono inorgânico. Para isso, existem 3 métodos possíveis: o de lavagem, de cápsula e o de fumigação.

LAVAGEM

A técnica consiste na acidificação da amostra seguida de enxágues sequenciais com água deionizada. O processo se dá pelas seguintes etapas:

- Uma amostra de aproximadamente 250mg é colocada em um béquer de 500ml.
- Adiciona-se 50ml do reagente ácido escolhido (HCl, H₂SO₃ ou H₃PO₄) e deixa-se reagir por 24 horas.
- Se necessário, adiciona-se mais ácido para manter a solução ácida, verificada com papel de tornassol.
- Após 24 horas, o béquer é completado com água deionizada até 500ml e a amostra é deixada em repouso por mais 24 horas.
- O sobrenadante é decantado e o processo de diluição e decantação é repetido três vezes, utilizando um mínimo de 1200ml de água deionizada.
- A água restante é evaporada em estufa a 50°C.
- A amostra seca é transferida para um almofariz, moída e uma quantidade conhecida é pesada em uma cápsula de estanho (Sn) para análise.

CÁPSULA

A técnica consiste na acidificação in-situ do material da amostra dentro de uma cápsula de prata (Ag) e, posteriormente, enviados para análise. O processo se dá pelas seguintes etapas, contendo algumas observações sobre os resultados obtidos no caso do autor:

- As amostras são pesadas em cápsulas de Ag abertas (para fornecer ~90 µg "pequeno" e ~500 µg "normal" C após acidificação) e registradas. As cápsulas são então transferidas em uma bandeja de metal para uma placa quente fria em um armário de exaustão e 10 µl de água destilada são adicionados para umedecer as amostras. Isso reduz o potencial de uma reação inicial vigorosa de materiais contendo carbono inorgânico, que pode levar a amostra a cuspir ou ação capilar rápida causando material efervescente nas cápsulas a transbordar.
- Após o umedecimento, 10 µl do reagente ácido escolhido são adicionados à amostra fria antes que a temperatura da placa quente seja lentamente aumentada para ~50 °C. Ocorre a adição de ácido nas etapas de 10 µl, 20 µl, 30 µl, 50 µl e 100 µl sem permitir que a amostra seque entre as adições.
- As amostras foram monitoradas para sinais de efervescência indicando uma reação de carbono inorgânico. O monitoramento foi inicialmente alcançado por inspeção visual, mas à medida que a efervescência reduzia, a reação foi verificada usando um microscópio binocular com ampliação de 50x. A adição escalonada de ácido descrita aqui reduziu problemas associados ao ponto final de efervescência ambíguo.
- Após a adição da alíquota final de ácido, as cápsulas foram deixadas na placa quente por cerca de 1 hora para secar completamente. Dependendo do ácido usado e do teor de carbono inorgânico do material, foi observado deposição de sal higroscópico durante esta etapa, particularmente em amostras com teor significativo de carbono inorgânico.
- Uma vez secas, as cápsulas foram removidas da placa quente e deixadas esfriar antes de serem cravadas. Ocasionalmente, houve perda de amostra da cápsula, especialmente na fase de reação em amostras com carbono inorgânico, devido a "cuspir" ou ação capilar rápida sobre o derramamento da borda da cápsula; essas amostras foram descartadas e o tratamento repetido.

FUMIGAÇÃO

Este método envolve a exposição da amostra a vapores ácidos contínuos em cápsulas de prata (Ag). O processo se dá pelas seguintes etapas, contendo algumas observações sobre os resultados obtidos no caso do autor:

- As amostras são pesadas em cápsulas de Ag abertas (para fornecer ~90 µg "pequeno" e ~500 µg "normal" C após tratamento de carbono inorgânico), registradas e então transferidas para uma bandeja de amostra. Aproximadamente 50 µl de água deionizada foram adicionados a cada cápsula. Isso permitiu que os vapores ácidos se dissolvessem na água criando uma solução ácida para atacar o carbono inorgânico da amostra.
- O método de fumigação pode ser menos eficaz em materiais secos, particularmente aqueles com alto teor de carbono inorgânico, onde a cristalização de sal pode encapsular o carbono inorgânico não reagido.
- Aproximadamente 50 ml do ácido escolhido foram adicionados a um recipiente de vidro preparado e colocados na base do dessecador. Um balanço de massa foi calculado para garantir que ácido suficiente estivesse disponível para neutralizar o carbono inorgânico da amostra, assumindo 100% de carbono inorgânico em cada amostra. Uma prateleira à prova de ácido (completamente enxaguada em água deionizada) foi colocada no dessecador e a bandeja de amostra foi apoiada em cima.
- O dessecador foi colocado sob vácuo e as amostras deixadas para fumigar por ~6 h. Após ~6 h, a bandeja de amostra foi removida e as amostras foram deixadas secar sobre uma placa quente a ~50 °C. Uma vez secas, as cápsulas foram fechadas.

3.2 GRUPO ITARARÉ E O FOLHELHO LONTRAS

O Grupo Itararé situa-se na sequência Gondwana I (Carbonífero-Eotriássico), exibindo uma espessura de aproximadamente 2,5km Milani (1997). Possui evidências de um contexto deposicional com influência glacial, sendo conhecida como Glaciação do Paleozoico tardio.

As principais propostas para a divisão litoestratigráfica do Grupo Itararé são a de Schneider *et al.* (1974), nos estados do Paraná e Santa Catarina, com dados de afloramento, onde divide o Grupo nas formações Campo do Tenente, Aquidauana, Mafra e Rio do Sul, e a proposta de França & Potter (1988), abordando toda a Bacia do Paraná com base em dados de poços, dividiram o Grupo nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba.

Há uma correlação entre as duas propostas (Quadro 1), porém a posição do Folhelho Lontras difere nos dois trabalhos, onde que para Schneider *et al.* (1974), situa-se na porção inferior da Formação Rio do Sul, e para França & Potter (1998), situa-se no topo da Formação Campo Mourão. Como as amostras foram coletadas em afloramentos, optou-se pela proposta de Schneider *et al.* (1974) para esta pesquisa.

O Folhelho Lontras possui origem pró-glacial, onde formou-se a partir da deposição de sedimentos em um ambiente marinho que predominou na região entre 299 e 284 milhões de anos atrás, no Carbonífero, preservando restos de organismos (e.g. poríferos, braquiópodes e peixes) que permitiram o reconhecimento de sua origem marinha (Mouro *et al.*, 2018).

Schneider et al., (1974)			França e Potter (1988)	
Grupo Itararé	Form. Rio Do Sul	Depósitos heterolíticos	Form. Taciba	Membro Rio do Sul
		Folhelho Lontras		Membro Chapéu do Sol
	Form. Mafra	Arenitos siltitos e diamictios		Membro Rio Segredo
		Folhelho, Ritimito siltoso	Form. Campo Mourão	Membro Lontras
		Arenito		Diamictito, arenito
	Form. Campo Do Tenente	Folhelho, diamictito, arenito e conglomerado	Form. Lagoa Azul	Membro Tarabai
				Membro Cuiabá Paulista

Quadro 1: Correlação entre as propostas de Schneider *et al.* (1974) e França & Potter (1988), com destaque à posição do Folhelho Lontras em cada proposta. Adaptado de Oliveira, (2019).

4. ÁREA DE ESTUDO

A área de coleta das amostras situa-se no município de José Boiteux, no estado de Santa Catarina. O acesso se dá pela SC-340, até chegar em Presidente Getúlio, em seguida, movendo-se cerca de 5km a leste pela Rua Mirador, deve-se acessar a SC Pedro Moser virando à esquerda e seguir por cerca de 12km, até chegar em uma estrada não pavimentada situada a direita da via. A distância até o afloramento A é de cerca de 3km em relação a estrada não pavimentada, e o afloramento B, cerca de 5km.

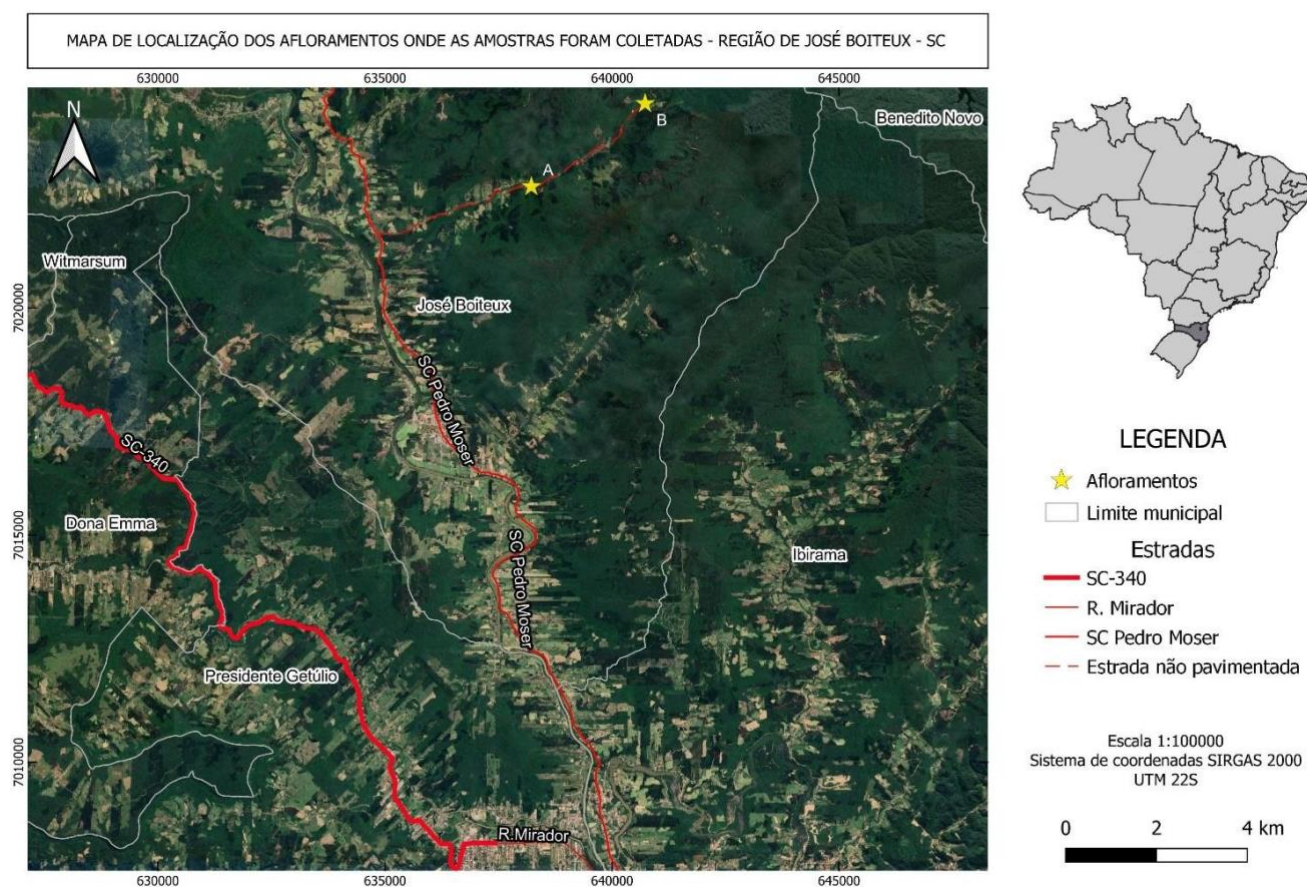


Figura 5: Mapa de localização dos afloramentos onde as amostras do Folhelho Lontras foram coletadas. Fonte: o autor.

Localização	Longitude	Latitude
Afloramento A	638226	7022674
Afloramento B	640731	7024502

Tabela 1: Localização dos afloramentos. Fonte: o autor.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

As amostras foram coletadas durante a disciplina de Mapeamento Sedimentar do curso de graduação em Geologia da UFPR, no ano de 2023, pela orientadora Profa. Dra. Carolina Danielski Aquino em conjunto com alunos da graduação. No afloramento 'A' foram coletadas 20 amostras do Folhelho Lontras, em um perfil de 3,72m de altura (figura 5), com um espaçamento médio de 20cm entre cada amostra, e de 10cm quando apresentava uma variação de uma coloração clara para mais escura. No afloramento 'B', foram coletadas 4 amostras, com um espaçamento fixo de 40cm entre cada uma, totalizando um perfil com 1,6m de altura (figura 6).

5.2 MÉTODOS

5.2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o desenvolvimento do TCC, foram realizadas consultas a teses e artigos a respeito do CCS, abordando desde seus objetivos até as premissas básicas necessárias para a execução de projetos do tipo. Além disso, foram consultados artigos sobre geoquímica orgânica, para o entendimento sobre o que os parâmetros como o COT e relação C/N podem trazer de informação. Todas as teses e artigos estão citadas no tópico referências bibliográficas

5.2.2 GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Foram realizadas análises para se obter a porcentagem de carbono orgânico total (COT) e relação C/N. Para isso, utilizou-se como base a técnica de lavagem apresentada por Brodie *et al.*, 2011.

Os procedimentos de preparo das 24 amostras (figura 5) foram realizados no Laboratório de Geoquímica Ambiental e do Petróleo - LAGEP/UFPR, coordenado pelo coorientador Prof. Dr. Sandro Froehner. As etapas realizadas são exemplificadas pela figura 6:

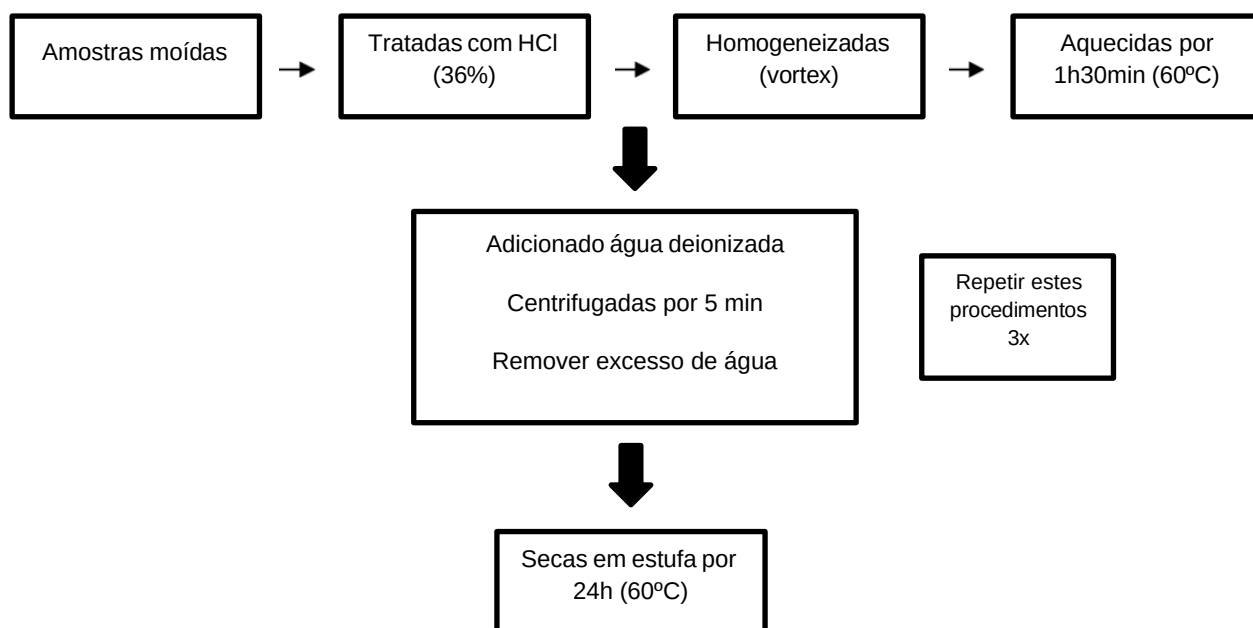


Figura 6: Fluxograma dos procedimentos realizados no preparo das amostras. Fonte: o autor.

As amostras preparadas foram enviadas ao Departamento de Solos e Engenharia Agrícola - DSEA/UFPR, localizado no Campus Agrárias e encapsuladas em papel de estanho, e enviadas para análise de COT, C e N.

6. RESULTADOS

O capítulo resultados irá abordar como os valores obtidos de COT e a relação C/N variam nos perfis dos afloramentos 'A' e 'B'. As figuras 7A e 7B mostram o afloramento 'A', possuindo 3,72m de altura, com variação na colaração entre tons de cinza mais escuro e mais claro, comumente associado a quantidade de matéria orgânica na rocha, onde nos níveis mais escuros, a quantidade tende a ser maior, e estruturas *cone-in-cone* com escala centimétrica na região entre 1m e 1,4m de espessura, mais bem observadas na figura 7B.

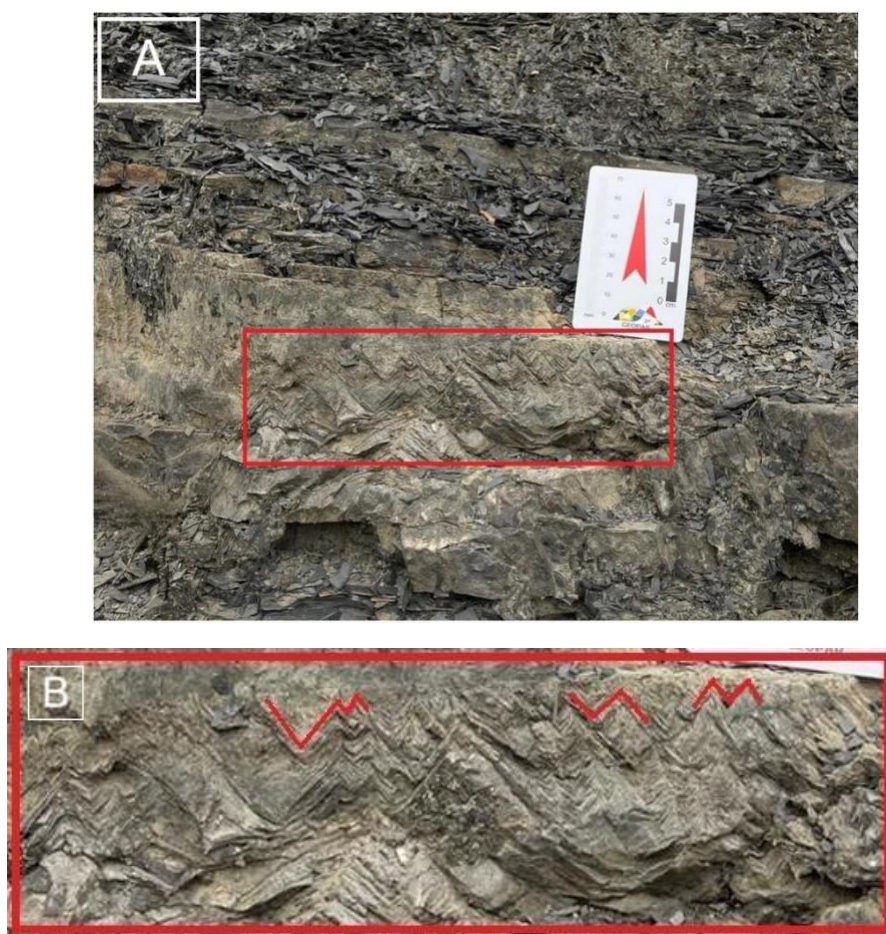


Figura 7: Em A, vista geral do afloramento 'A'. Em B, destaque às estruturas cone-in-cone. Fonte: autor.

Estruturas cone in cone (CIC) são compostas por minerais fibrosos, geralmente calcita, dispostas em camadas ou em concreções calcárias variando de milímetros a centímetros de espessura e apresentando níveis de argila contornando-as (Aizona, 2021).

6.1 COT E RELAÇÃO C/N

Os dados obtidos na análise laboratorial (%C e %N) e os dados utilizados para a elaboração de perfis (Moles C, Moles N e Razão C/N) estão representados pela tabela 2:

ID	Massa (mg)	%C Lab.	%N Lab.	Moles C	Moles N	Razão C/N
1	30,292	1,156	0,033	2,918129333	0,071402571	40,86868687
1B	32,07	0,937	0,1	2,5041325	0,229071429	10,93166667
2	31,071	0,781	0,095	2,02220425	0,210838929	9,59122807
2B	30,299	0,909	0,113	2,29514925	0,244556214	9,384955752
3B	30,46	0,735	0,095	1,865675	0,206692857	9,026315789
3 clara	30,72	0,693	0,086	1,77408	0,188708571	9,401162791
3 escura	31,296	0,694	0,107	1,809952	0,239190857	7,566978193
5	30,365	0,746	0,096	1,887690833	0,208217143	9,065972222
5B	31,925	0,587	0,087	1,561664583	0,198391071	7,87164751
7 CIC	30,238	0,706	0,086	1,779002333	0,185747714	9,57751938
8 CIC	31,018	10,284	0,008	26,582426	0,017724571	1499,75
9	30,83	0,662	0,079	1,700788333	0,173969286	9,776371308
9 ACIMA	30,395	0,658	0,087	1,666659167	0,188883214	8,823754789
10	30,523	0,688	0,084	1,749985333	0,183138	9,555555556
10	30,093	0,491	0,048	1,23130525	0,103176	11,93402778
13	30,095	0,614	0,085	1,539860833	0,182719643	8,42745098
14 ACIMA	30,485	0,621	0,083	1,57759875	0,1807325	8,728915663
15	30,26	0,671	0,086	1,692038333	0,185882857	9,102713178
16	30,477	0,767	0,094	1,94798825	0,204631286	9,519503546
17	30,059	0,726	0,081	1,8185695	0,173912786	10,45679012
18	30,214	0,67	0,08	1,686948333	0,172651429	9,770833333
19	30,564	0,735	0,1	1,872045	0,218314286	8,575
20 CLARA	30,631	0,747	0,098	1,90677975	0,214417	8,892857143
20 ESCURA	30,212	0,693	0,089	1,744743	0,192062	9,084269663

Tabela 2: Dados obtidos em laboratório e dados tratados.

As amostras com o número seguido da letra 'B', representam amostras do afloramento 'B', e as demais, do afloramento 'A'. A identificação das amostras foi reorganizada para a elaboração dos perfis que serão apresentados em breve, seguindo a sequência de cima para baixo para cada afloramento (1B,2B,3B,5B=1,2,3,4 no perfil B); (1,2,3clara,3escura,5,7CIC,8CIC,9,9acima,10,10,13,14acima,15,16,17,18,19,20clara ,20escura=1,2,3,4,5,6CIC,7CIC,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20).

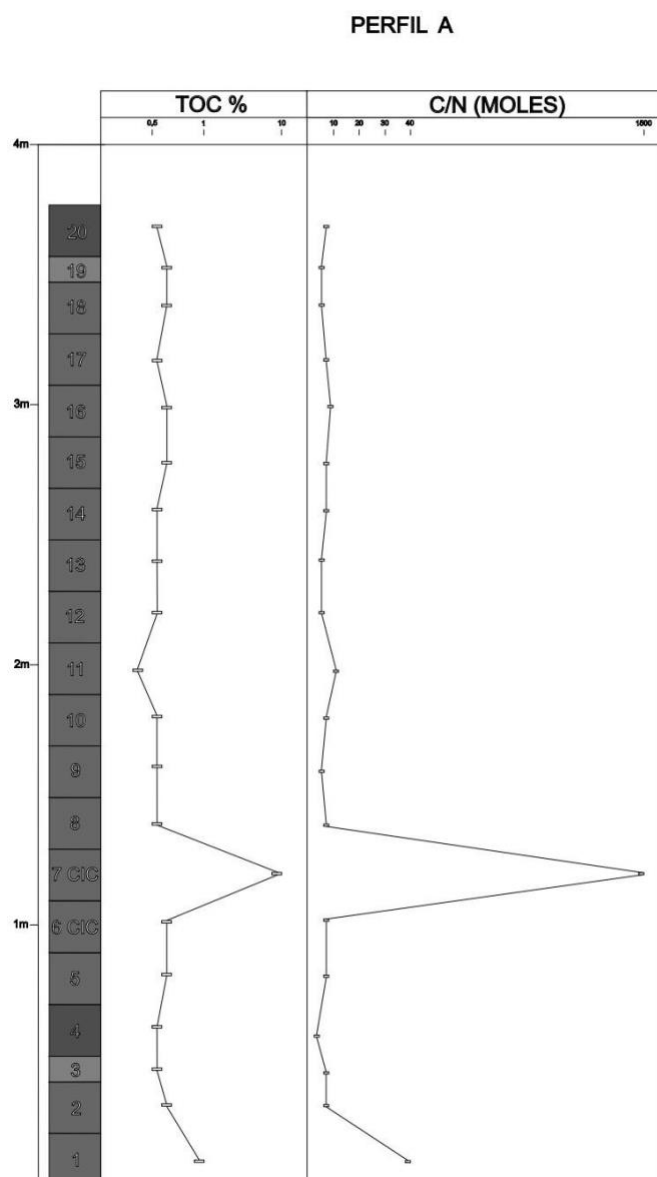


Figura 8: Perfil afloramento A. Fonte: o autor.

O perfil do afloramento 'A' ilustra que as amostras coletadas possuem no geral uma homogeneidade nos valores de COT e relação C/N, com valores próximos de 0,6% e 9 moles, respectivamente. Existem alguns pontos com alguns detalhes, sendo o primeiro os valores de COT e relação C/N decrescendo levemente da amostra 1 para o topo, valores anômalos (10% e 1500, respectivamente) somente na amostra 7 CIC, o que pode implicar em algum parâmetro específico na formação dessas estruturas nesta porção e uma exceção na homogeneidade entre os dados de COT e relação C/N na amostra 11. Uma explicação para isso pode estar na fonte do material que formou essa rocha, podendo ter uma composição mais terrígena, reduzindo assim a quantidade de matéria orgânica. Uma análise geoquímica e mineralógica poderia contribuir para corroborar com esta suposição ou abrir espaço para uma nova interpretação.

PERFIL B

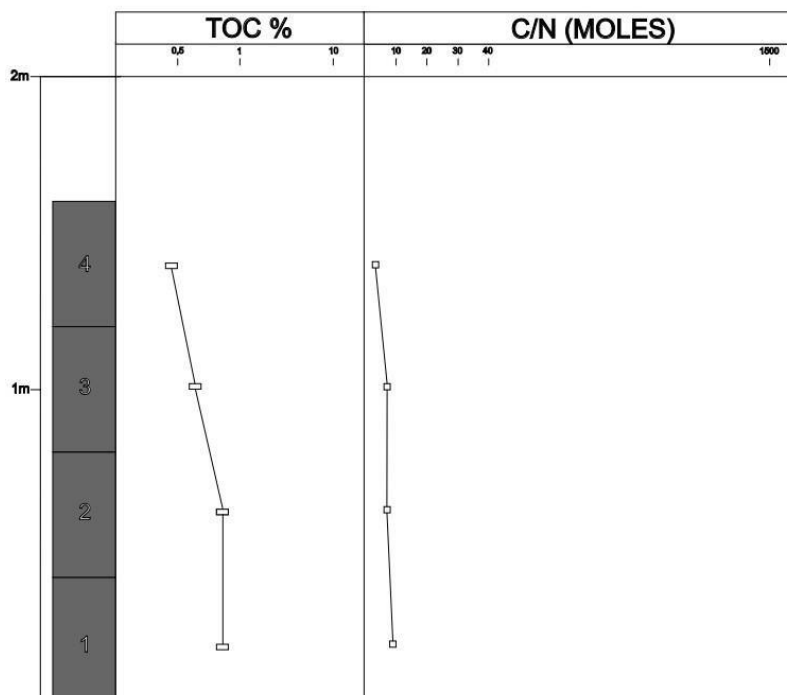


Figura 9: Perfil de afloramento B. Fonte: o autor.

O perfil do afloramento 'B' ilustra que as amostras apresentam pouca variação em direção ao topo nos valores de COT, partindo de 1% até 0,5%, de forma gradual. A relação C/N também apresenta pouca variação partindo de 10 moles até 7 moles, de forma gradual. Neste perfil, o COT e a relação C/N variam de forma igual entre si.

7. DISCUSSÃO

Oliveira 2021 define como requisitos adicionais para a implantação do CCS em folhelhos, além de fatores como a mineralogia e grau de maturidade, a presença de trapas estruturais e estratigráficas, características petrofísicas das rochas selantes, capilaridade, um teor de COT superior que 2% e estar em profundidades superiores a 800m, para o CO₂ estar em estado supercrítico. Os resultados obtidos mostraram que as amostras possuem no geral um teor de COT inferior a 2%, porém, apenas esse parâmetro não é determinante para que a tenha ou não potencial para CCS. Deve ser levado em consideração uma análise conjunta com o grau de maturidade, para assim ter melhores condições de avaliar a potencialidade para o CCS da rocha.

Brodie *et al.* 2011 define que a relação C/N traz informações a respeito da origem da matéria orgânica. Valores entre 3 e 9 caracterizam a matéria orgânica como de origem aquática, rica em proteínas; valores entre 10 e 20 como de origem mista

(aquática e terrestre) e valores superiores a 20 como de origem terrestre (Brodie *et al.* 2011). Os valores encontrados no geral encontram-se entre 9 e 10, sugerindo origem aquática a mista. O trabalho de Cardoso *et al.*, 2025 apresenta resultados de diversas análises realizadas em amostras do Folhelho Lontras, dentre elas, a de COT em conjunto com o enxofre total (ST) e a relação Sr/Ba, que possibilita caracterizar as condições de paleoredox e paleosalinidade do folhelho. Em ambientes marinhos, a disponibilidade de sulfato (SO_4^{2-}) na água do mar promove a atividade de bactérias redutoras de sulfato (Cardoso *et al.*, 2025). Essas bactérias utilizam o sulfato para oxidar matéria orgânica, produzindo sulfeto de hidrogênio (H_2S) (Cardoso *et al.*, 2025). O H_2S reage com íons de metais dissolvidos, como o ferro (Fe^{2+}), para formar sulfetos de ferro, incluindo a pirita (FeS_2) (Cardoso *et al.*, 2025). A pirita é um mineral comum em sedimentos marinhos ricos em matéria orgânica. Desta forma, em ambientes marinhos com alta salinidade, a razão ST/COT tende a ser mais elevada devido à maior disponibilidade de sulfato (Cardoso *et al.*, 2025). Em contrapartida, em ambientes de água doce, a disponibilidade de sulfato é limitada, resultando em menor formação de sulfetos e, portanto, em razões ST/COT mais baixas (Cardoso *et al.*, 2025). Já a razão Sr/Ba é influenciada pelo comportamento geoquímico do estrôncio (Sr) e do bário (Ba) em diferentes condições de salinidade (Cardoso *et al.*, 2025). O bário tende a precipitar em ambientes de água doce devido à sua baixa solubilidade em sulfatos, formando minerais como a barita (BaSO_4) (Cardoso *et al.*, 2025). O estrôncio, por outro lado, permanece mais solúvel em águas salinas e é incorporado em carbonatos como a aragonita (Cardoso *et al.*, 2025). Assim, altas razões Sr/Ba são frequentemente associadas a ambientes marinhos, enquanto baixas razões Sr/Ba são típicas de ambientes de água doce (Cardoso *et al.*, 2025). Um detalhe para se atentar é que a utilização do parâmetro ST/TOC sofre influência de alguns fatores, como a ação de bactérias, disponibilidade de matéria orgânica e composição mineralógica dos sedimentos (Cardoso *et al.*, 2025). Já o parâmetro Sr/Ba é afetado pela presença de carbonatos, o que não foi identificado nos estudos, tornando-o assim o parâmetro mais confiável. Os resultados obtidos estão representados pelas figuras 10 e 11, mostrando que a origem do folhelho está relacionada com ambientes salobros a marinhos.

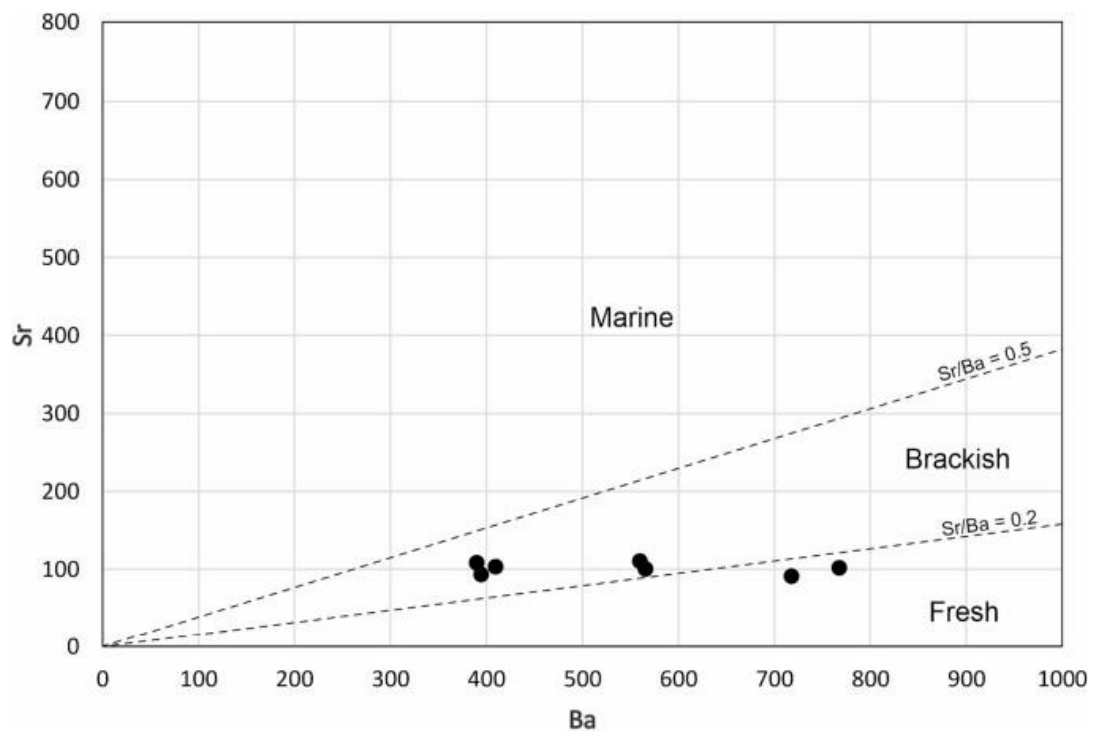


Figura 10: Resultados obtidos pelo parâmetro Sr/Ba. Adaptado de Cardoso et al., 2025.

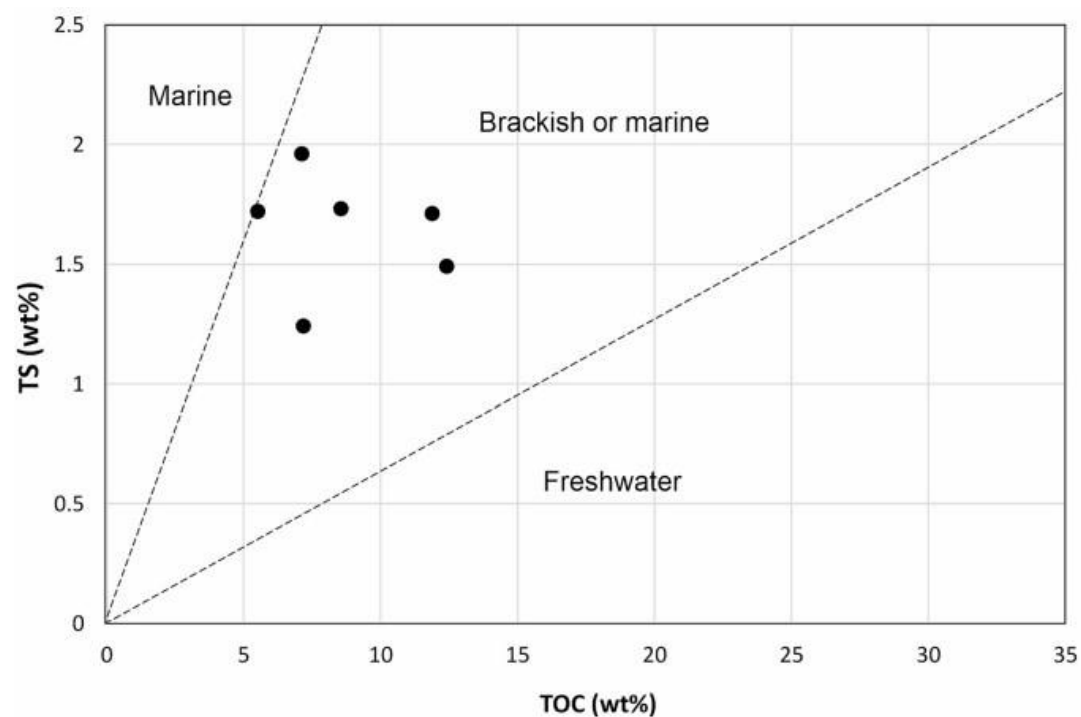


Figura 11: Resultados obtidos pelo parâmetro ST/COT. Adaptado de Cardoso et al., 2025.

Aizona, 2021 define que as estruturas *cone-in-cone* foram formadas na interface água sedimento em diagênese precoce, como consequência de atividade de bactérias sulfato-redutoras (Aizona, 2021). A presença de pirita framboidal pode fornecer informações sobre as condições de oxigenação do ambiente, levando em consideração seu tamanho e abundância, conhecida como classificação de Bond & Wignall (2010), representada pela figura 12.

Conditions	Framboid parameters	Sedimentary fabric
<u>Euxinic</u> (persistently sulfidic lower water column)	Small (mean 3–5 μm), abundant, with narrow size range. Framboids dominate pyrite fraction.	Finely laminated
<u>Anoxic</u> (no oxygen in bottom waters for long periods)	Small (mean 4–6 μm), abundant, with a few, larger framboids. Framboids dominate pyrite fraction.	Finely laminated
<u>Lower dysoxic</u> (weakly oxygenated bottom waters)	Mean 6–10 μm , moderately common, with a few, larger framboids and some crystalline pyrite.	Finely laminated with rare bioturbation
<u>Upper dysoxic</u> (partial oxygen restriction in bottom waters)	Moderately common to rare, broad range of sizes, only a small proportion <5 μm . Majority of pyrite as crystals.	Microburrowed. Bioturbation may obscure laminated fabric.
<u>Oxic</u> (no oxygen restriction)	No framboids, rare pyrite crystals.	Burrowed and/or massive

Figura 12: Relação entre condições de oxigenação e presença de pirita framboidal na rocha. Adaptado de Aizona, 2021.

Os resultados do trabalho de Aizona, 2021 mostraram piritas com diâmetros de 5 μm – 10 μm , implicando em ambientes variando de anóxicos a águas fracamente oxigenadas.

A ação das bactérias sulfato-redutoras induz a cristalização de carbonatos, onde por serem alimentadas por fluidos contendo carbono orgânico dissolvido, aumentam a alcalinidade do meio (Aizona, 2021). A circulação de tais fluidos causou o aumento da pressão de fluido que culminou na formação das estruturas CIC (Aizona, 2021).

A formação dessas estruturas culminou na redução da porosidade da rocha da rocha, gerando pontos de dissolução (Aizona, 2021).

Esses dados podem ajudar a explicação do elevado valor de COT observado no perfil do afloramento A, porém o elevado valor da concentração C/N exige uma melhor compreensão.

8. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados discutidos acima conclui-se que são necessárias mais análises para complementar o que já foi obtido, visto que com os dados atuais, não é possível dizer com certeza se o Folhelho Lontras atende os parâmetros necessários para o CCS. Sugere-se ampliar os locais de amostragem, pois o Folhelho Lontras possui dezenas de metros de espessura e grande continuidade lateral. Isso possibilitaria relacionar melhor os marcos com a literatura, implicando em um resultado mais próximo da realidade. Além disso, análises químicas como o DRX (Difração de Raios-X) e FRX (Fluorescência de Raios-X), a fim de determinar a mineralogia e composição química, respectivamente; microtomografia para quantificar a porosidade; o método 'Pirólise *Rock Eval*' em conjunto com a reflectância da vitrinita para determinar o tipo de querogênio e grau de maturidade. A obtenção desses dados possibilitaria o avanço dos estudos sobre o CCS no Folhelho Lontras, permitindo o início de estudos mais avançados, como o de modelagem.

REFERÊNCIAS

- Ajayi T., Gomes J. S., Bera A. 2019. A review of CO₂ storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. doi.org/10.1007/s12182-019-0340-8
- Aizona, G. dos S. 2021. Origem e caracterização das estruturas cone-in-cone do Folhelho Lontras, Grupo Itararé. 59 p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Paraná
- Bond, D.P.G., Wignall, P.B. Pyrite framboid study of marine Permian–Triassic boundary sections: a complex anoxic event and its relationship to contemporaneous mass extinction. *Geological Society of America Bulletin*, v. 122, n. 7-8, p. 1265-1279, 2010
- Brodie, C.R., Leng, M.J., Casford, J.S.L., Kendrick, C.P., Lloyd, J.M., Yongqiang, Z., Bird, M.I., 2011. Evidence for bias in C and N concentrations and $\delta^{13}\text{C}$ composition of terrestrial and aquatic organic materials due to pre-analysis acid preparation methods. *Chemical Geology* 282, 67–83.
- Cañhas S.S.M 2020. Data mining for prospectivity evaluation: the Irati formation as a reservoir for the co-development of shale gas and CO₂ geological storage in the Paraná Basin – case study of the state of São Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Energia – Instituto de Energia e Ambiente da Universidade de São Paulo.
- Cardoso, A.R.; Schmidt, J.S.; Bernardes, E.M.; Maraschin, A.J.; Andrade, D.C.; Albano, F.M.; Rübensam, G.; Barp, G.B.; Kich, J.N.; Rodrigues, N.P.; Oliveira, Y.F.; Zielinski, J.P.T.; Weinschütz, L.C.; Vazquez, J.C.; Dalla Vecchia, F. Organic matter sources, accumulation and diagenesis of the Lontras Shale Lagerstätte (Paraná Basin, southern Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 659, 112661, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2024.112661>.
- Fatah A., Bennour Z., Mahmud H. B., Gholami R. and Hossain Md. M. 2020. A Review on the Influence of CO₂/Shale Interaction on Shale Properties: Implications of CCS in Shales. *Energies*.
- 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 PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2-4, p. 147-191.
- Global CCS Institute. Disponível em <https://www.globalccsinstitute.com/>. Acesso em 03 de novembro de 2024.

Milani, E.J. 1997. Evolução tectono-estratigráfica da bacia do paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do gondwana sulocidental. 2 v., 255 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

Milani, E. J. 2004. Comentários sobre a origem e a evolução tect nica da Bacia do Paraná. In: Mantesso-Neto V., Bartorelli A., Carneiro C.D.R., Brito-Neves B.B. (Org). Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flavio Marques de Almeida, São Paulo, 265-279p.

Milani, E.; Melo, J.; Souza, P.; Fernandes, L.; França, A. (2007). Bacia do Paraná. Boletim de Geociências - Petrobras. 15. 265-287

Mouro L. D.; Fernandes A. C. S.; Carvalho M. de A. & Weinschutz L. C. 2018. O Folhelho Lontras (Permiano, Bacia do Paraná) e seus Fósseis: Descoberta, Identificação e Conhecimento Atual. http://dx.doi.org/10.11137/2018_2_636_646

Oliveira, V.G. de. 2019. Evolução paleoambiental e estratigráfica do grupo Itararé (bacia do Paraná) região de Presidente Getúlio, Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Graduação em Geologia, Florianópolis, 70p.

Oliveira S. B. de, Rocha H. V., Tassinari C. C. G. 2021. 3D geochemical characterization of organic-rich shales of the Irati Formation, Parana Sedimentary Basin: New perspective for CO2 geological storage in southeastern Brazil.

Ringrose P. (2020). How to Store CO2 Underground: Insights from early-mover CCS Projects. 141p.

Schneider, R. L., Muhlmann, H., Tommasi, E., Medeiros, R. A., Daemon, R. F., Nogueira, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 28., 1974, Porto Alegre. Anais do... São Paulo: Sociedade Brasileira de Geologia, v. 1, p. 41-65.

