

Avaliação do potencial dos maciços gabróicos do Alentejo para a carbonatação mineral de CO₂

Assessment of the potential of gabbroic rock massifs in Alentejo for mineral carbonation of CO₂

J. Pedro (1), J. Carneiro (2), P. Moita (3), E. Berrezueta (4), A. Araújo (2), F. Marques (5), C. Pinho (6) e H. Caeiro (6)

- (1) Instituto de Ciências da Terra e Dep. Geociências da Universidade de Évora, jpedro@uevora.pt
- (2) Instituto de Ciências da Terra e Dep. Geociências da Universidade de Évora
- (3) Laboratório HERCULES e Dep. Geociências da Universidade de Évora
- (4) Instituto Geológico y Minero de España
- (5) Laboratório Nacional de Energia e Geologia
- (6) Instituto de Ciências da Terra

Summary: *The InCarbon project assessed the potential of gabbroic rocks for CO₂ storage in Alentejo. Lab carbonation experiments were carried out on gabbroic rocks from the Sines and Odivelas massifs. After gabbroic samples exposure to supercritical CO₂-rich brine inside an autoclave, for 90 days, the XRD analysis reveals the presence of dolomite on sample surface, whereas the chemical mapping, by SEM-EDS, suggest a spatial association between carbon and magnesium (magnesite?). Despite the small amounts of carbonate precipitation projected by the geochemical modelling (Crunch Flow software), this technology should be more investigate and not discarded for in situ or ex situ mineral carbonation for small CO₂ emissions sources.*

Key words: *InCarbon, mineral carbonation, gabbros, Alentejo, geochemical tests*

Palavras-chave: InCarbon, carbonatação mineral, gabros, Alentejo, ensaios geoquímicos

O projeto InCarbon – “Carbonatação *in situ* para redução de emissões de CO₂ de fontes energéticas e industriais no Alentejo” avaliou o potencial de maciços gabróicos para o armazenamento de CO₂ no Alentejo. Este projeto foi motivado pelo reconhecimento da carbonatação mineral como uma tecnologia viável para o sequestro permanente de CO₂, comprovada pelo projeto CarbFix na Islândia (Matter et al., 2009), com a injeção de CO₂ em basaltos, e com a necessidade de se atingir a neutralidade carbónica até 2050.

Atualmente localizam-se no Alentejo fontes emissoras responsáveis por cerca de 30% das emissões de CO₂ em Portugal (Mesquita, 2020). Geologicamente, nesta região não há ocorrências significativas de basaltos, mas existem várias ocorrências de rochas básicas, tais como maciços gabróicos, sequências ofiolíticas e algumas sequências vulcano-sedimentares, ou seja, rochas com mineralogia e o quimismo requeridos para a carbonatação mineral. Das ocorrências de rochas básicas estudada no projeto InCarbon, selecionaram-se as duas ocorrências mais promissoras: o Maciço Ígneo de Sines e o Maciço Gabróico de Odivelas. A seleção destes maciços foi efetuada com base em critérios geológicos, constrangimentos

socioeconómicos e restrições ambientais (Pedro et al., 2020).

Para cada maciço foram selecionadas amostras de rochas gabróicas para a realização de testes laboratoriais de carbonatação mineral. As amostras selecionadas, após serem transformadas em provetes cúbicos, foram colocados no interior de um autoclave e expostas a uma salmoura saturada em CO₂ em fase supercrítica (80bar e 40°C), durante diferentes períodos de tempo (1 a 120 dias; Moita et al., 2020).

Para avaliar a ocorrência de carbonatação mineral, os provetes e a salmoura foram analisados mineralógica e quimicamente por técnicas multi-analíticas, antes e após os testes laboratoriais de carbonatação.

Os primeiros testes foram realizados durante 1, 4, 16 e 64 dias, com a exposição de 8 provetes (cubos com 27 cm³) a 1500 cm³ de água hipersalina (recolhida na província de Andaluzia, Espanha) saturada com 330 cm³ de CO₂ dissolvido. Os resultados obtidos não foram promissores, pois não ocorreu precipitação de carbonatos, observando-se apenas precipitação de esmectite, halite e gesso na superfície dos provetes. (Moita et al., 2020)

Nos ensaios seguintes foram produzidas modificações, com vista a mimetizar reais condições de injeção e sequestro de CO₂, sem adição de

catalisadores para promover a precipitação mineral. Numa primeira fase, colocou-se dentro do autoclave 1550 cm³ de água do mar (recolhida na Costa Norte em Espanha) saturada com 350 cm³ de CO₂, em contacto com 100 cm³ de rocha fragmentada (1-2 mm) durante 30 dias. O objetivo foi induzir dissolução e produzir uma salmoura constituída por água do mar enriquecida em catiões. Parte desta salmoura (920cm³) foi posteriormente saturada com 30 cm³ de CO₂ e colocada em contacto com 1050 cm³ de provetes (cubos com 8 cm³), no interior do autoclave durante 90 dias. O objetivo foi induzir precipitação mineral e tentar replicar as condições de sequestro de CO₂, (Moita et al., 2022; Berrezueta et al., 2023). Após os 90 dias de ensaios de carbonatação, as faces dos provetes, onde são expectáveis ocorrerem as reações de interação rocha-salmoura, foram analisadas mineralógica e quimicamente. A análise por DRX mostrou a ocorrência de: clinopiroxena e plagioclase, representando a composição do gabro; halite representando a deposição de sais; e dolomite representando a precipitação de carbonato. O mapeamento químico, efetuado por SEM-EDS, nas faces dos provetes, mostrou uma associação espacial ente carbono e magnésio, sugerindo uma insipiente

cristalização de magnesite (Moita et al., 2022; Berrezueta et al., 2023).

Os resultados experimentais foram modelados geoquimicamente, com recurso ao *software Crunch Flow@*, para estimar os volumes de precipitação de minerais para períodos mais longos. As simulações para períodos superiores a 120 dias mostram precipitação de siderite, dolomite, caulinite e mesolite. No entanto, os volumes (0,040-0,4 %vol.) estimados para as fases neoformadas são bastante reduzidos (Berrezueta et al., 2023).

Apesar dos reduzidos volumes estimados para a precipitação de carbonatos, o facto de se detetar a ocorrência de dolomite em gabros após 90 dias de exposição a uma salmoura enriquecida e saturada em CO₂, argumenta favoravelmente à continuação da investigação desta tecnologia, para carbonatação mineral *in situ* ou *ex situ*, em particular na sua aplicação a fontes emissoras de CO₂ de pequena escala.

Agradecimentos: Os autores agradecem o apoio da FCT através do Projeto InCarbon - Carbonatação *in situ* para redução de emissões de CO₂ de fontes energéticas e industriais no Alentejo (PTDC/CTA-GEO/31853/2017)

Referências

- Berrezueta, E., Moita, P., Pedro, J., Abdoulghafour, H., Mirão, J., Beltrame, M., Barrulas, P., Araújo, A., Caeiro, M., Lopes, L., Carneiro, J. (2023). Laboratory experiments and modelling of the geochemical interaction of a gabbro-anorthosite with seawater and supercritical CO₂: a mineral carbonation study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Submetido para publicação.
- Mesquita, P. 2020. D2.4, WP2 database report. Strategy CCUS, Évora.
- Matter, M., Broecker, W.S., Stute, M., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Stefánsson, A., Wolff-Boenisch, D., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G. Björnsson, G. 2009. Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland. *Energy Procedia*, 1::1. doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.160
- Moita, P., Berrezueta, E., Abdoulghafour, H., Beltrame, M., Pedro, J., Mirão, J., Miguel, C., Galacho, C., Sitzia, F., Barrulas, P., Carneiro, J., 2020. Mineral Carbonation of CO₂ in Mafic Plutonic Rocks, II—Laboratory Experiments on Early-Phase Supercritical CO₂-Brine-Rock Interactions. *Appl. Sci.*, 10: 5083; [doi:10.3390/app10155083](https://doi.org/10.3390/app10155083)
- Moita, P., Berrezueta, E., Abdoulghafour, H., Beltrame, M., Mirão, J., Ribeiro, C., Barrulas, P., Pedro, J., Carneiro, J. (2022). Mineralogical and chemical changes induced by experiments of interaction between supercritical CO₂ and plutonic mafic rocks. A case study in Portugal., EGU General Assembly Vienna, Austria, EGU22-5158, doi.org/10.5194/egusphere-egu22-5158, 2022.
- Pedro, J., Araújo, A., Moita, P., Beltrame, M., Lopes, L., Chambel, A., Berrezueta E., Carneiro, J., 2020. Mineral Carbonation of CO₂ in Mafic Plutonic Rocks, I—Screening Criteria and Application to a Case Study in Southwest Portugal. *Appl. Sci.*, 10: 4879. doi.org/10.3390/app10144879