



Búzios, RJ 2017

## AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TEMPERATURA NA GERAÇÃO DE METANO CH<sub>4</sub> E CO<sub>2</sub> BIOGÊNICOS NA FORMAÇÃO IRATI

Nazaré da S. Almeida<sup>1</sup> (D), André O. Sawacuchi<sup>1</sup> e Laura Y. Furukawa<sup>1</sup> (IC)

1 – Universidade de São Paulo – USP, São Paulo – SP, nazare-almeida@usp.br

**Resumo:** A Formação Irati se destaca como o alvo potencial de exploração de shale gas no Brasil, por conter extensas camadas de folhelhos betuminosos, extremamente ricos em matéria orgânica e com presença de gás confirmada. Nos últimos anos, a geração biogênica de metano tem sido considerada importante contribuidora na formação de reservas de gás natural. Amostras da Formação Irati, da região leste da bacia foram analisadas com o objetivo de avaliar o potencial de geração de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> biogênicos. Este trabalho compila dados de produção desses gases de acordo com o teor de carbono orgânico total (COT) quando esse folhelho é sujeito a diferentes temperaturas, no caso 22°C e 50°C. Os resultados obtidos clarificam o efeito da temperatura no metabolismo das archaea, microorganismos responsáveis pela biodegradação da matéria orgânica em CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, sendo que esse incremento pode chegar a cerca de aprox. 650% a mais para o caso de metano gerado em amostra sujeita a 50°C e aprox. 2200% para dióxido de carbono. Os valores obtidos alertam para a intensa contribuição biogênica no aumento da concentração dos gases efeito estufa e o potencial da formação como um considerável recurso a explorar.

**Palavras-chave:** Gas biogênico; “Shale Gas”; Bacia do Paraná; Metano; Mudança Climática;

### EVALUATION OF THE EFFECT OF TEMPERATURE IN CH<sub>4</sub> AND CO<sub>2</sub> BIOGENIC GENERATION ON IRATI FORMATION

**Abstract:** The Irati Formation stands out as a potential target of shale gas exploration in Brazil. Recently, biogenic methane generation has been considered as an important contributor to the formation of natural gas reserves. Samples from the Irati Formation of the eastern region of the basin were analyzed in order to evaluating the potential of biogenic CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> generation under different temperatures (22°C e 50°C) and with different total organic carbon contents. The obtained results clarify the effect of temperature on the metabolism of archaea, microorganisms responsible for the biodegradation of organic matter, with an increase of 650% more for the case of methane generated in a sample subject to 50°C and approx. 2200% for carbon dioxide. The values obtained warn of the intense biogenic contribution in the increase of greenhouse gases concentration and the potential of this formation as an important CH<sub>4</sub> resource to explore.

**Keywords:** Biogenic Gas; Shale Gas, Paraná Basin; Methane; Climate Change

### Introdução

Dificuldades no incremento da produção hidrocarbonetos convencionais, levou ao desenvolvimento da industria de exploração de *Shale Gas* nas últimas decadas e consequente crescimento dos investimentos neste setor (Melikouglu, 2014). Apesar dos esforços em aprofundar o conhecimento do potencial destas reservas não convencionais, o Brasil ainda se encontra em fase embrionária de conhecimento nos possiveis reservatórios nacionais (EIA/ARI, 2013). Ainda assim, em relatório publicado pela EIA/ARI (2013) o Brasil foi avaliado como tendo cerca de 245Tcf de reservas de *Shale Gas* tecnicamente recuperáveis, uma posição de destaque mundial para produção

de gás natural nas bacias do Paraná, Solimões e Parnaíba. O elevado potencial destas bacias em conter reservatórios de gás natural é focado na elevada maturidade térmica da matéria orgânica, variando de 0,85% a 1,5% para a Bacia do Paraná, alvo do nosso estudo (Araújo et al., 2000; EIA/ARI, 2013). No entanto, uma importante parcela diz respeito ao gás biogênico ( $\text{CH}_4$ ) que pode ser gerado ainda durante a diagênese desses folhelhos, que corresponde a mais de 20% da acumulações mundiais de acumulações de gás natural no mundo (Rice, 1993; Martini et al., 1996).

O simples monitoramento e baixos custos de perfuração (Shurr and Ridgley, 2002) tornam sistemas biogênicos de gás superficiais como alternativas competitivas na produção do *shale gas*, já que problemas ambientais associados a este tipo de gás não convencional, como a contaminação de aquíferos, deixa de ser um entrave ambiental à exploração.

Além da importância econômica, a geração biogênica natural de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  por biodegradação da matéria orgânica, pode contribuir para o aumento da emissão dos gases efeito de estufa para a atmosfera, podendo ter consequências consideráveis a nível global (Etiópe and Klusman, 2002), e por isso é de extrema relevância conhecer a sua geração em sistemas petrolíferos, ou não, em níveis ricos em matéria orgânica.

Apesar do considerável avanço, ao longo dos últimos anos, relativo ao conhecimento da geração de gás biogênico, os parâmetros potencializadores na geração de reservas ainda permanece em fase preliminar, especialmente a nível nacional. Com isto, este trabalho visa contribuir para o conhecimento sobre a geração de gás biogênico e dióxido de carbono em uma das formação de *shale* com maior conteúdo de COT do mundo - formação Irati - e de que forma as condições do meio natural podem influenciar na sua produção.

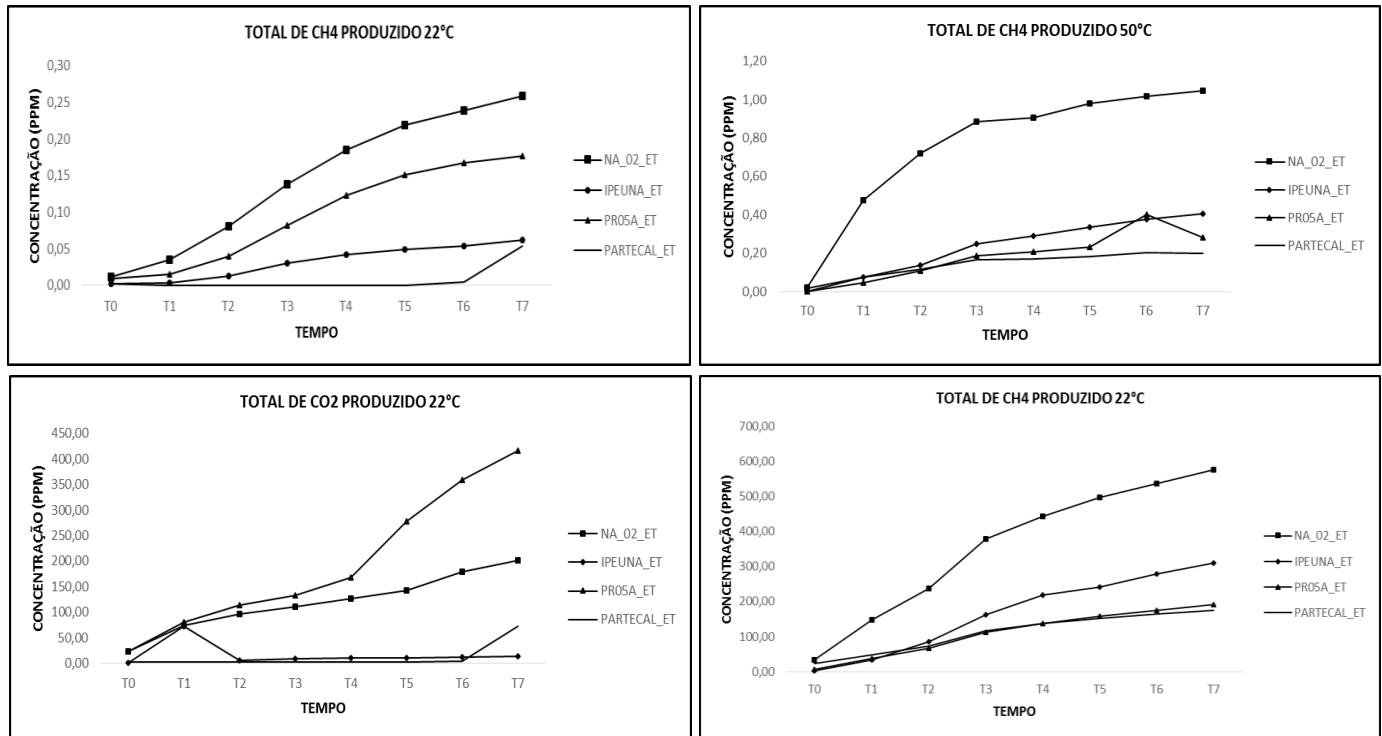
## Métodos

Cerca de 15g de folhelho pulverizado foi colocado no interior de frascos de vidro transparentes de 100 ml com 20ml de água deionizada. Os frascos foram então selados e purgados com N2 5.0 (alta pureza), por forma a garantir um ambiente anóxico no interior dos vials. No total foram incubadas cerca de 3 amostras de folhelho da Formação Irati, representativos dos valores de COT da unidade (PARTECAL – 1,26%; NA02 – 4,688%; PR05A – 10,27% ), e uma quarta amostra representando os níveis de calcário com exudações de óleo (IPEÚNA), no sentido de avaliar a ação das bactérias na biodegradação do querogênio. Todas as amostras foram incubadas em triplicata e com a presença de um quarto vial contendo *Bromo-ethanesulfonate* (BES), um conhecido inibidor metanogênico. Foram feitas cerca de 7 coletas em um total de 30 dias incubado. As concentrações de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  no interior dos vial foram obtidas através de cromatógrafo a gás Thermo Scientific – Trace 1310. As amostras foram sujeitas a 2 temperaturas diferentes, no sentido de avaliar o efeito de cada uma delas na produção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C}$ ) e  $50^\circ\text{C}$ . A produção apresentada refere-se a um mês de incubação correspondente a cada temperatura.

## Resultados e Discussão

A formação Irati, tal como já se esperava, apresenta uma grande aptidão para a geração de metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) biogênicos, sendo notório o efeito da temperatura no processo metabólico. No caso do  $\text{CH}_4$ , a formação Irati apresentou um incremento de até 657% a mais de produção quando exposta a  $50^\circ\text{C}$  e 2214% no caso do  $\text{CO}_2$ , para a amostra do calcário de Ipeúna. Quanto aos folhelhos, para a amostra NA02, nota-se um incremento de 404,3% para  $\text{CH}_4$  e 285,6% para o  $\text{CO}_2$ ; No caso da amostra PR05A, a amostra incubada a 50% apresentou um aumento de 159% para  $\text{CH}_4$  e no caso do  $\text{CO}_2$  cerca de 45%. Por último, a amostra de folhelho Partecal a produção de  $\text{CH}_4$  a  $50^\circ\text{C}$  aumentou cerca de 362% relativamente a temperatura ambiente ( $22^\circ\text{C}$ ) no caso de  $\text{CH}_4$  e 241% para o  $\text{CO}_2$ .

Quanto aos valores de COT, ao contrário do que seria de esperar, não é notada relação entre os teores de carbono orgânico total e a produção.



**Gráfico 1.** Taxas de produção de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em amostras de folhelho da formação Iriti com diferentes valores de COT, incubadas durante 30 dias, a diferentes temperaturas (22°C e 50°C);

**Tabela 1.** Taxa de produção da formação Iriti para CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>;

	CH <sub>4</sub> T_22°C	CH <sub>4</sub> T_50°C	CO <sub>2</sub> T_22°C	CO <sub>2</sub> T_50°C
	ppm/ton/dia	ppm/ton/dia	ppm/ton/dia	ppm/ton/dia
	NA_02	287,49	1162,42	224334,25
IPEUNA	68,80	452,36	15589,71	345304,81
PRO5A	196,04	312,24	462668,33	211907,97
PARTECAL	60,30	218,55	80763,02	194736,06

No sentido de avaliar o potencial da formação, tanto para aproveitamento energético, como de contribuição do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> gerados biogenicamente no *budget* ambiental de gases efeito estufa, foi elaborado um cálculo normalizado para o quanto em uma tonelada de folhelho emitiria em um dia (tabela 1).

## Conclusões

Analizando os dados obtidos, é possível concluir que, por um lado, este folhelho possuí elevado potencial de exploração destes recursos (metano e dióxido de carbono) e, por outro, alerta para um problema ambiental, pois a biodegradação ocorre naturalmente na natureza, e sendo a formação Irati altamente susceptível à bidegradação, é de extrema relevância monitorar as emissões destes gases para a atmosfera.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Petrobras, projeto 241 e CNPQ pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- Araújo, L.M., Trugis, J.A., Cerqueira, J.R., Freitas, L.C.S., 2000. The atypical Permian petroleum system of the Paraná Basin, Brazil. AAPG Mem. 73, 377-402;
- EIA/ARI, 2013. EIA/ARI World Shale Gas and Shale Oil Resource Assessment;
- Etiope, G., Klusman, R.W., 2002. Geologic emissions of methane to the atmosphere. Chemosphere 49, 777-789;
- Martini, A., Budai, J., Walter, L., Schoell, M., 1996. Microbial generation of economic accumulations of methane within a shallow organic-rich shale. Nature 155-158.
- Melikoglu, M., 2014. Shale gas: analysis of its role in the global energy market. Renew. Sust. Energ. Rev. 37, 460-468.
- Rice, D.D., 1993. Biogenic gas: controls, habitats, and resource potential. Futur. Energy Gases. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap. 583-606.
- Shurr, G., Ridgley, J., 2002. Unconventional shallow biogenic systems. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull. 7, 190-194.