



HIDROGENIO GEOLOGICO PARA UM FUTURO SEM EMISSAO DE CARBONO

1º Congresso de Transição Energética do Norte Fluminense, 1ª edição, de 11/11/2024 a 12/11/2024
ISBN dos Anais: 978-65-5465-131-8

ARROUVEL; Corinne¹

RESUMO

Resumo: O mercado do hidrogênio está crescendo exponencialmente nos últimos anos. A necessidade mais urgente é de revolucionar o transporte sem emissão de carbono. O hidrogênio tem uma densidade energética 2-3 vezes mais elevada que a gasolina, se tornando como energia limpa do futuro. No entanto, o hidrogênio manufacturado não é uma fonte de energia limpa como regularmente proclamado, mas um vetor de energia emitindo carbono na cadeia de produção. Mesmo o hidrogênio dito verde, sintetizado via a eletrólise apresenta inconveniências e o seu preço será sempre mais alto. No entanto, a descoberta de reservatórios de fontes naturais no Mali e em outros pais (e.g. França, Albânia) traz nova esperança para zerar as emissões de carbono na atmosfera pelas indústrias petrolíferas. Para entender a formação do hidrogênio natural, métodos de simulações são usados a partir dos dados em mineralogia a serem comparados com um estudo no campo a posteriori. A riqueza dos recursos minerais, em particular a base de ferro, e em fontes hidrotermais permitem elaborar um estudo preliminar do potencial em hidrogênio natural no Brasil. As reações principais são a serpentinização, degasificação do magma e com minoria via a piritização.

Introdução:

O hidrogênio, muitas vezes chamado de "combustível do futuro", está ganhando destaque como um elemento crucial na transição para um sistema energético mais limpo e sustentável [1,2].

O hidrogênio possui várias vantagens: 1/ Ele tem uma das maiores densidades energéticas por massa de qualquer combustível, o que o torna eficiente para o armazenamento e transporte de energia. 2/ Ele é versátil, podendo ser utilizado em diversas aplicações, tais como a geração de eletricidade em células de combustível ou motores a combustão, na fabricação de fertilizantes, na indústria metalúrgica. 3/ Ele é o único combustível que pode ser considerado Emissão Zero de Carbono, não poluente, produzindo apenas água como subproduto, tornando-o uma fonte de energia limpa. No entanto, a produção e a comercialização do hidrogênio usado no mercado têm de ser ecologicamente corretas com baixas emissões em carbono. Por razões de marketing, o hidrogênio é alegado ser uma energia limpa mesmo quando sintetizado via fontes fósseis ou qualquer fonte carbonada. Atualmente, 95% hidrogênio manufacturado no Brasil é produzido a partir de combustíveis fósseis, emitindo dióxido de carbono. O gás de hidrogênio tem tendência de ser classificado por cores; quanto sintetizado via fontes fósseis, ele é chamado de cor 'cinza', quando for via eletrólise de fontes renováveis, ele se chama 'verde'. O hidrogênio geológico, denominado 'branco', natural, nativo ou de ouro, é uma fonte energética mais limpa que o hidrogênio dito verde, mas, a única

¹ UFRJ, corinne.arrouvel@imq.macaee.ufrj.br

maneira de ser uma verdadeira fonte primária limpa é existir naturalmente. Sob a intervenção dos engenheiros para acelerar a formação do hidrogênio natural, o hidrogênio é classificado de 'laranja'.

Hoje dia, sabemos que existem reservatórios de hidrogênio ao redor do mundo, sendo em fase de estudo por fim de avaliar o preço de produção que está entrando em competição com o preço das fontes fósseis. O caso singular da descoberta de um reservatório na aldeia de Bourakébougou (Mali), por acaso em 1987, serve ainda de referência científica[3]. O número de poços testes e de exploração fica crescendo na região; 30 poços foram construídos por Hydroma Inc. e o preço de produção estimado a 0,5R\$/kg H₂ [4] mostra que o hidrogênio natural é uma fonte renovável e economicamente lucrativa. Entender o sistema hidrogênio apresenta ainda desafios científicos, a saber, entender os mecanismos de formação, de difusão e de acumulação.

O objetivo geral deste trabalho é de apresentar o potencial do hidrogênio natural no Brasil e em particular na região norte fluminense através de um estudo teórico.

Métodos:

Os desafios para encontrar poços são múltiplos e requer um investimento para desenvolver novos métodos de detecção, o hidrogênio sendo um elemento passando despercebido pela comunidade científica em geoquímica e era ignorado até alguns anos atrás. Com a necessidade de achar soluções para acelerar a transição energética, a busca do hidrogênio torna-se prioridade. Os métodos diretos para detectar vazamento de hidrogênio são os detectores de hidrogênio (e.g. GA5000 para teores inferiores a 1000 ppm) e coletar gases emitidos a serem analisados por cromatografia de gases (projeto FAPESP 2022/12650-9 encerrado, liderado por Arrouvel e apoiado pela empresa GEO4U (Geoscience Integrated Services)).

No presente trabalho, simulações termodinâmicas foram feitas para sistemas fechados ideais, frequentemente assumidos em geologia, sendo a pressão e a temperatura como as principais variáveis. As direções das reações são avaliadas considerando as condições PT na profundidade da crosta continental até 20 km e com temperaturas de até 1500 °C para identificar alguns equilíbrios isobáricos (por exemplo, experimentos em laboratório). O banco de dados termodinâmicos usado pode ser encontrado em [5]. As condições termodinâmicas são modeladas sob fases gasosas para H₂ sendo a fase na qual o gás se encontra vazando (pouco solúvel na água).

O programa SUPCRTBL [6] é usado para calcular a energia de Gibbs padrão das reações nas quais o sinal de ΔGr indica se a reação estequiométrica é exergônica ou endergônica ($\Delta Gr < 0$ ou > 0 respectivamente). A metodologia é a mesma que aquela descrita por Arrouvel e Prinzhofer [7].

Resultados e discussão:

Uma ampla gama de minerais pode ser listada, participando nas reações de gênese do H₂. Os minerais de interesse, conhecidos por ter um papel principal nas reações redox formando hidrogênio são a base de ferro. O ferro será reduzido em meio sulfuroso enquanto ele está oxidado em meio aquoso oxidante. A reação mais exergônica é quando o ferro está em estado reduzido e exposto na superfície, reação conhecida desde Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) e em geologia a reação análoga seria as plumas. No manto, o ferro se encontra em FeO (wurtzite), reação igualmente exergônica. O ferro vindo do centro da terra ou do manto através eventos de atividades vulcânicas ou intrusão magmáticas por anomalia térmica. Na região dos lagos, um ponto de interesse associado à formação favorável de hidrogênio é o morro São João em Rio das Ostras. A formação do morro estimada é no período do Cretáceo terciário 65-135 milhões de anos atrás. A formação rochosa alcalina processos de fracionamento e mistura de magmas com a identificação de feldspato, feldspatóides, piroxênio, anfibólio, entre outros.

A olivina ((Mg,FeII)SiO₄) e o piroxênio Ca₂(Mg,FeII)₅Si₈O₂₂(OH)₂ (conteúdos em rochas de peridotita) são conhecidos por fazerem parte do mecanismo de serpentinização. A transformação em serpentina, micas (biotita (Mg,FeII)₃[AlSi₃O₁₀](OH,F)₂) e o anfibólio são igualmente reações associadas à formação de hidrogênio na qual um produto final pode ser o quartzo. Um outro mineral importante associado ao sistema hidrogênio e a presença da magnetita (Fe₃O₄) nas rochas. A magnetita se identifica facilmente no estudo de anomalias magnéticas e serve de proxy na prospecção de reservatórios.

A tabela 1 representa reações chave associadas ao sistema hidrogênio. É importante ressaltar que a energia livre de Gibbs negativa traduz a lado espontâneo da reação e a entalpia negativa é associada a reações exotérmicas, ou seja, nas quais podemos identificar anomalias térmicas durante a formação do hidrogênio. Outras reações secundárias sem intervenção dos minerais podem envolver a formação de hidrogênio, por exemplo, a partir de ácido sulfúrico, de amônia ou monóxido de carbono, dióxido de carbono.

Tabela 1: Entropia ΔG e entalpia ΔH de algumas reações possíveis a partir de SUPCRTBL, a 1 bar e 25° C.

Num. reações	Equação de reações (RTlnQr=0)	1 bar, 25°C ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)
1	2 Fe ₃ O ₄ (magnetite) + H ₂ O(l) → 3Fe ₂ O ₃ (hematite) + H ₂ (g)	29,252	37,907
2	2 Fe ₃ O ₄ (magnetite) + 4H ₂ O(l) → 6 FeOOH(goethite) + H ₂ (g)	25,959	1,633
3	2FeOOH (goethite) + 4H ₂ S (g) → 2FeS ₂ (pyrite) + 4H ₂ O(l) + H ₂ (g)	-154,575	-281,849
4	Fe ₂ O ₃ (hematite) + 4H ₂ S(g) → 2FeS ₂ + 3H ₂ O (l) + H ₂ (g)	-155,672	-293,940
5	Fe ₃ O ₄ (magnetite) + 6H ₂ S (g) → 3FeS ₂ + 4H ₂ O(l) + 2H ₂ (g)	-218,883	-421,956
6	FeS (pyrrhotite) + H ₂ S (g) → FeS ₂ + H ₂ (g)	-26,179	-52,309
7	3Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) + 2H ₂ O(l) → 2Fe ₃ O ₄ (magnetite) + 3SiO ₂ (quartz) + 2H ₂ (g)	18,005	43,776
8	2FeO(wurtzite) + H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + H ₂	-20,428	-12,762
9	FeO(wurtzite) + 2H ₂ S → FeS ₂ + H ₂ + H ₂ O	-79,770	-144,906
10	3 FeTiO ₃ (ilmenite)+ H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + 3 TiO ₂ + H ₂	20,402	29,508
11	2FeTiO ₃ + H ₂ O(g) → Fe ₂ TiO ₅ + TiO ₂ + H ₂ (g)	Sem dados	para Fe ₂ TiO ₅
12	Fe ₂ Si ₂ O ₆ (ferrosilite) + H ₂ O → Fe ₂ O ₃ + SiO ₂ + H ₂ (g)	15.282	27,508
13	Fe ₂ Si ₂ O ₆ (ferrosilite) → SiO ₂ (quartz) + Fe ₂ SiO ₄ (fayalite)	-0,470	0,280
14	3FeCO ₃ (siderite)+ H ₂ O → Fe ₃ O ₄ + 3CO ₂ + H ₂	107,877	277,453
15	Fe ₇ Si ₈ O ₂₄ H ₂ (grunerite) + 4CO ₂ (g) → 4FeCO ₃ (siderite) + Fe ₃ O ₄ + 8SiO ₂ + H ₂ (g)	-86,673	-267,794
16	6Fe ₂ SiO ₄ (Fayalite) + 7H ₂ O(l) → Fe ₃ O ₄ (magnetite) + 3Fe ₃ Si ₂ O ₉ H ₄ (greenalite) + H ₂ (g)	-83,858	-140,146
17	Fe ²⁺ (aq) + 2H ₂ S → FeS ₂ + H ₂ + 2H ⁺ (aq)	-12,824	-4,061
18	H ₂ S + 2H ₂ O → SO ₂ (aq) + 3H ₂	206,299	268,995
19	2NH ₃ (aq) → N ₂ (aq) + 3H ₂	71,570	152,235
20	SO ₂ (aq) + 2H ₂ O → H ₂ SO ₄ (aq) + H ₂	31,058	-14,947
21	CO ₂ + 4H ₂ → CH ₄ + 2 H ₂ O	-130,683	-252,975
22	CO(g) + H ₂ O → CO ₂ (g) + H ₂ (g)	-20,009	2,857
23	H ₂ S (g) + 4H ₂ O → 4H ₂ + SO ₄ ⁻ + 2H ⁺	237,357	254,047

Nas reações simuladas favoráveis na subsuperfície (em tabela 1) são as reações de piritização em meio sulfuroso (eq. 3,4,5,6, 9 e 17) com a formação de hidrogênio. FeO é igualmente instável em meio oxidante e se oxida em hematita (eq. 8). A equação 15 é particularmente interessante porque mostra a reatividade de um anfibólio (grunerite) com o gás carbônico, formando magnetita e siderita além do hidrogênio. Essa reação significa que os anfibólios podem ser usados como captura do carbono e liberar hidrogênio. A serpentinização da olivina em eq. 16 é espontânea formando magnetita, serpentina e o gás de H₂. A reação de Sabatier é a eq. 21. O metano é formado espontaneamente se tiver H₂ e gás de carbônico. Esse processo em geologia represente a formação do metano abiótico. E por fim, o monóxido de carbono reagindo com a água irá igualmente formar hidrogênio. As outras reações endergônicas podem acontecer nas zonas de subducção, quando o mineral está exposto a temperatura e pressão altas, tal seria o caso da decomposição da siderita por exemplo.

O conhecimento da geologia e dos minerais permitem iniciar um estudo preliminar na região norte fluminense. As zonas com altas probabilidades de encontrar esses minerais serão mapeadas usando técnicas de coletas de dados (e.g. detecção de gases, topografia, magnetometria, espectro gama, gravimétrica) e analisados usando inteligência artificial a fim de otimizar a localização de reservatórios potenciais.

Conclusão:

O hidrogênio tem o potencial de revolucionar o setor energético e desempenhar um papel crucial na transição para um futuro mais sustentável. O levantamento das reações possíveis permite avaliar a localização da gênese do hidrogênio em função da profundidade na crosta terrestre. Esse projeto faz parte de um projeto multidisciplinar no qual uma combinação de métodos teóricos e experimentais é usada para avaliar os mecanismos de formação, difusão e acumulação do hidrogênio em reservatórios. As mudanças climáticas afetam o mundo inteiro e os efeitos são já sentidos no Brasil (temperaturas extremas, incêndios, inundações). As empresas e a sociedade ainda consumidoras de fontes fósseis precisam investir com urgência em outras fontes de energia, insumo limpo e respeitando o meio ambiente. Podemos comprovar

que não só o hidrogênio natural existe na região, mas pode substituir o petróleo como combustível limpo e reduzir os impactos da mineralogia. Mesmo com os projetos de leis incluindo a exploração do hidrogênio natural, com um aumento de licenças concedidas em outros países e de startups e com as políticas públicas incentivando o crescimento do mercado de baixa emissão de carbono, um investimento na pesquisa fundamental está ainda na infância no Brasil. Os resultados teóricos serão comparados aos dados obtidos no campo via um conjunto de diferentes métodos de detecção e análises em laboratório (estudo em andamento, parcerias sendo formalizadas, resultados não publicados).

Referências:

[1] Rádio UFSCar, entrevista do 25/01/24: <http://radio.ufscar.br/playerPodcast/1124>.

[2] <https://www.macaee.rj.gov.br/noticias/leitura/noticia/ensino-superior-e-politicas-energeticasrecebem-cientista-francesa-para-discutir-o-hidrogenio-natural>

[3] Prinzhofe et al. Discovery of a large accumulation of natural hydrogen in Bourakebougou (Mali), International Journal of Hydrogen Energy Volume 43 (42), Pages 19315-19326 (2018)

[4] Ball, Philip and Czado, Krystian, Natural hydrogen: the new frontier, Geoscientist, 2022.

[5] <https://models.earth.indiana.edu/supcrtbl.php>

[6] Zimmer K, Zhang YL, Lu P, Chen YY, Zhang GR, Dalkilic M, et al. SUPCRTBL: a revised and extended thermodynamic dataset and software package of SUPCRT92. Comput Geosci 2016;90:97e111. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2016.02.013>.

[7] Arrouvel, Corinne e Prinzhofe, Alain. Genesis of natural hydrogen: New insights from thermodynamic simulations, International Journal of Hydrogen Energy, 46(36), p. 18780-18794, 2021.

PALAVRAS-CHAVE: descarbonização, energia limpa, energia renovável, hidrogênio natural, transição energética