



Modelação Geomecânica na Sequestração de CO₂ em maciços carboníferos

João Gabriel Borbinha Candeias

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Geológica e de Minas

Orientador: Professora Doutora Maria Matilde Mourão de Oliveira Carvalho Horta
Costa e Silva

Júri

Presidente: Professora Doutora Maria Teresa da Cruz Carvalho
Orientador: Professora Doutora Maria Matilde Mourão de Oliveira Carvalho Horta
Costa e Silva
Vogal: Professor Doutor António João Couto Mouraz Miranda

Maió 2015

Agradecimentos

Agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Matilde Costa e Silva, pelo seu acompanhamento durante a elaboração desta tese e pelo apoio ao longo dos anos em que fui aluno do IST.

Ao Professor Doutor António Mouraz Miranda, por me ter encaminhado para esta temática, acompanhado e ensinado nas vertentes técnica, social e pessoal.

Ao Professor Manuel João Lemos de Sousa, às Professoras Doutoradas Cristina Rodrigues e Alzira Diniz com quem fui aprendendo e que sempre se mostraram disponíveis para esclarecimentos.

Aos meus pais e à minha irmã, não há páginas suficientes para agradecer.

Ao amigo, mestre em Engenharia Fausto Bruno Reduto, companheiro e camarada de todas as horas principalmente nas mais difíceis.

Aos Engenheiros e companheiros com quem ultrapassei metas nos últimos anos José Pedro Baptista, Miguel Almeida.

À Dra. Cristina David que acompanhou com empenho, profissionalismo e compreensão, as minhas burocracias académicas.

A todos os colegas que fui conhecendo no IST. Aos amigos e familiares.

À minha madrinha Rita, João Carlos Borbinha, Nuno André, Cândido Costa, Família Reduto, Rodolfo Pereira, Gonçalo Manteigas, Duarte Amor, Luís Frois, Bruno Matias, Mara Dias, A Deus, a todos os que pereceram e que de alguma forma continuam vivos em nós... Muitos foram os que acompanharam o meu percurso académico mas o tempo urge e ruge.

A todos os que não menciono mas que contribuíram de alguma forma para tudo fosse possível.

Obrigado.

Resumo

Na abordagem dos processos de captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO₂), opta-se pelas reservas carboníferas e faz-se uma análise geral das metodologias, projectos existentes e problemáticas associadas.

Para além da identificação da variação de parâmetros, desafios técnicos e científicos procura-se encontrar uma linha condutora que caracterize a evolução deste tipo de tecnologia. Atendendo às deformações na matriz do carvão e os riscos potenciais associados com a variação do estado de tensão, comportamentos mecânicos e fluxos, é feita uma compilação da informação referente às alterações físicas e químicas presentes em diferentes jazigos de carvão. A partir de tecnologias de produção e projectos de interesse, infere-se acerca da praticabilidade.

Com o intuito de acautelar uma simulação geomecânica adequada em trabalhos futuros e atentando às ocorrências carboníferas portuguesas, elege-se a bacia carbonífera do Douro como potencial alvo para continuação de estudos. Faz-se uma descrição geológica da zona de estudo, no sentido de executar amostragens *in situ*.

Verifica-se a ausência de dados e o insuficiente conhecimento da relação de variação dos parâmetros, necessários para uma simulação adequada, recorrendo a ferramentas computacionais.

Procura-se a melhor abordagem para a execução de uma simulação geomecânica que traduza os efeitos e acautele os riscos associados à sequestração de dióxido de carbono, em reservas de carvão, tendo em conta o efeito do CO₂ na alteração das propriedades do meio. Procede-se ao estabelecimento de um conjunto de necessidades para investigação laboratorial que objectiva o conhecimento do comportamento termo-hidro-mecânico.

Palavras-chave: CO₂, Sequestração, Carvão, Injecção

Abstract

While evaluating carbon capture and storage processes, coal seams are chosen. Furthermore a general approach is conducted on methodologies, existing projects and associated problems.

In order to show a conducting line, Parameter changes, technical e scientific challenges are identified to characterize the technological evolution. Regarding coal matrix strain and the potential associated risks due to the stress state change, mechanical and flow behaviours, for different coal seams the physical and chemical properties alterations are summarized. The production technologies and meaningful projects are observed in order to demonstrate practicability.

For the purpose of conducting a future adequate geomechanical simulation, regarding Portuguese coal reservoirs, Douro's carboniferous basin is chosen as a potential target for continuous study. For the purpose of an "in-situ" sampling campaign a geological description is made on the study area.

The lack of data and the insufficient knowledge on the variation relation of the parameters, needed for an adequate simulation

A search is made for the best approach on implementing a Geomechanical simulation that translates the effects and that prevents the risks associated with carbon dioxide sequestration in coal reservoirs, taking into account the effect of CO₂ on the "surrounding middle" properties.

Proceeds to the establishment of a set of requirements for laboratory research that objective knowledge of the thermo-hydro-mechanical behavior.

Keywords: Carbon, Coal, Injection Sequestration

Índice

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJECTIVOS	4
2	SEQUESTRAÇÃO DE CO₂	5
2.1	DESAFIO SOCIAIS	9
2.2	DESAFIOS TÉCNICOS	13
2.2.1	METANO PROVENIENTE DO CARVÃO (<i>COAL BED METHANE, CBM</i>)	17
2.2.2	PRODUÇÃO OPTIMIZADA DO METANO PROVENIENTE DO CARVÃO (<i>ENHANCED COALBED METHANE, ECBM</i>)	18
2.2.3	DIÓXIDO DE CARBONO	20
2.2.3.1	CAPTURA	21
2.2.3.2	TRANSPORTE DO CO ₂	23
2.3	PROBLEMÁTICA DO FLUXO	24
3	TESTES PILOTO/DEMONSTRAÇÃO	28
4	TECNOLOGIAS DE SEQUESTRAÇÃO DE CO₂	33
4.1	CONSIDERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS PARA IMPLEMENTAÇÃO DE METODOLOGIA	37
4.2	RISCOS	42
4.3	CONSIDERAÇÕES PARA DESENVOLVIMENTO FUTURO	42
5	CASO DE ESTUDO PARA MODELAÇÃO GEOMECÂNICA	45
5.1	PANORAMA PORTUGUÊS	45
5.2	PROJECTO DE INJEÇÃO NA ZONA DE GERMUNDE	47
5.2.1	GEOLOGIA E GEOGRAFIA	47
5.2.2	EXECUÇÃO <i>IN SITU</i>	50
5.2.3	CONSIDERAÇÕES PARA MODELAÇÃO	53
6	CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTO FUTURO	55
	BIBLIOGRAFIA	56

Índice de figuras

FIGURA 1 - ESTADO DOS PROJECTOS A NÍVEL MUNDIAL (<i>SCOTTISH CARBON CAPTURE & STORAGE</i> , 2015)	2
FIGURA 2 - VÁRIOS MEIOS PARA POSSÍVEL SEQUESTRAÇÃO DE CO ₂ (DE YALESCIENTIFIC.ORG)	2
FIGURA 3 - PROJECTOS A NÍVEL MUNDIAL EM DIFERENTES FORMAÇÕES. (FONTE: <i>SCOTTISH CARBON CAPTURE & STORAGE</i>) WWW.SCCS.ORG.UK/MAP.....	5
FIGURA 4 - PROECÇÃO DO CONSUMO MUNDIAL DE CARVÃO POR REGIÃO, 1980-2035	6
FIGURA 5 – QUANTIDADE DE GÁS EM FUNÇÃO DO GRAU DE INCARBONIZAÇÃO (EM KGS.KU.EDU, ADAPTADO DE BOYER, 1989)	7
FIGURA 6 - ANTRACITE FIGURA 7 - BETUMINOSO	8
FIGURA 8 - SUB-BETUMINOSO FIGURA 9 - LINHITO	8
FIGURA 10 - DIAGRAMA REPRESENTATIVO DOS NANOPOROS INTRAMOLECULARES, POROSIDADE, SISTEMA <i>CLEAT</i> E DIFUSÃO DO GÁS DA MATRIZ CARBONÍFERA PARA O ESTADO “LIVRE” (DISSOLVIDO) PARA O <i>CLEATS</i> (FLORES, 2013).....	9
FIGURA 11 - EMISSÕES MUNDIAIS DE DIÓXIDO DE CARBONO POR REGIÃO (EST. 1990-2030): IPCC 2015 (BURCK, 2015).....	11
FIGURA 12 - DADOS DE MAIOR RELEVÂNCIA REFERENTES AOS 10 MAIORES EMISSORES DE CO ₂ EM 2014- “ <i>CCPI RESULTS 2014</i> ” (BURCK, 2015).....	12
FIGURA 13 - CATEGORIAS E CLASSIFICAÇÃO POR PAÍS –CCPI- (BURCK, 2015).....	13
FIGURA 14 - ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO (DE CO ₂) PARA 4 AMOSTRAS DE CARVÃO (A,B,C,D) (RODRIGUES ET AL., 2013)	16
FIGURA 15 - EMISSÕES DE CO ₂ LIBERTADAS PARA A ATMOSFERA COM ORIGEM NA COMBUSTÃO DE SUBSTÂNCIAS FÓSSEIS. CURVA CONSTRUÍDA COM DADOS OBTIDOS DA BASE DE DADOS CDIA – <i>CARBON DIOXIDE INFORMATION ANALYSIS CENTER</i> (BODEN, MARLAND ET AL, 2012).....	20
FIGURA 16 - TEMPO ATÉ INCONSCIÊNCIA EM HUMANOS EXPOSTOS A CO ₂ EM AMBIENTES RICOS E POBRES EM O ₂ (RICE, 2004) ...	21
FIGURA 17. 22 PRINCIPAIS PROJECTOS DE CAPTURA DE CO ₂ NO MUNDO.....	22
FIGURA 18 – GASODUTO (“ <i>PIPELINE</i> ”) FIGURA 19 – NAVIO PARA TRANSPORTE DE GÁS.	23
FIGURA 20 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA DE <i>CLEAT</i> (DE <i>KANSAS GEOLOGICAL SURVEY</i>).....	25
FIGURA 21. ILUSTRAÇÃO DA ESCALA DE FLUXOS E POROSIDADES. (WANG ET AL, 2015).....	26
FIGURA 22 – ESQUEMATIZAÇÃO DE UM POÇO MULTILATERAL PARA OPERAÇÕES ECBM (POR :PAN,2012 EM: (LI ET AL., 2014) ...	34
FIGURA 23 – CONFIGURAÇÃO DE UMA OPERAÇÃO ECBM COM 5 POÇOS ONDE SE RECORREU A FRACTURAÇÃO HIDRÁULICA (LI ET AL., 2014)	35
FIGURA 24. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA TECNOLOGIA G-ECBM (FANG AND LI 2013B, CF.	36
FIGURA 25. ESQUEMATIZAÇÃO PARA OPERAÇÃO TÍPICA DE UM SISTEMA ECBM EM MINAS SUBTERRÂNEAS (LI ET AL., 2014)	37
FIGURA 26. FINOS DE CARVÃO DEVIDO A RUPTURA POR CORTE. (PALMER, I, 2008).....	40
FIGURA 27 – RESPOSTA HIDRÁULICA(A) E MECÂNICA(B), APÓS 30 ANOS DE INJECCÃO (ADAPTADO DE RUTQVIST, 2006 CF. GOMES, 2010).	41
FIGURA 28. DIAGRAMA DE FASE PARA O CO ₂ (PERERA, 2014).....	43
FIGURA 29 - OCORRÊNCIAS DE CARBONÍFERO CONTINENTAL EM PORTUGAL: 1- CRIAZ–SERRA DE RATES (VESTEFALIANO?); 2- CASAIS–ALVARELHOS (BOLSOVIANO?=VESTEFALIANO D?); 3- ERVEDOSA (ASTURIANO SUPERIOR=VESTEFALIANO D SUPERIOR); 4- BACIA DO DOURO (ESTEFANIANO C INFERIOR); 5- S. MIGUEL E ARCO (ESTEFANIANO?); 6- BACIA DO BUÇACO (ESTEFANIANO C SUPERIOR = AUTUNIANO INFERIOR); 7- BACIA DE SANTA SUSANA (ASTURIANO SUPERIOR=VESTEFALIANO D	

SUPERIOR A CANTABRIANO INFERIOR). ZCI-ZONA CENTRO-IBÉRICA; ZOM-ZONA DE OSSA-MORENA; ZSP- ZONA SUL-PORTUGUESA; ZGTM- UNIDADES ALÓCTONES DA ZONA GALIZA-TRÁS-OS-MONTES.ADAPTADO DE LEMOS DE SOUSA & WAGNER (1983A) E DE OLIVEIRA ET AL. (1992).	46
FIGURA 30. BACIA CARBONÍFERA DO DOURO: ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO (JESUS, 2001, 2003).....	47
FIGURA 31. BACIA DURICO-BEIRA, A PARTIR DA CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL, ESCALA1/50 000. FOLHAS 9C 9D13B.....	48
FIGURA 32. REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DA ZONA EM ESTUDO. (JESUS, 2003).....	49
FIGURA 33. CORTE GEOLÓGICO COM OS FUIOS PARA INJECCÃO E MONITORIZAÇÃO. (SOUSA, 2006 A PARTIR DOS SEMINÁRIOS DE GEO.ECO. E GEO.APL. CANDEIAS,2005)	50
FIGURA 34. CORTE GEOLÓGICO COM OS FUIOS PARA INJECCÃO E MONITORIZAÇÃO. (SOUSA, 2006. A PARTIR DOS SEMINÁRIOS DE GEO.ECO. E GEO.APL. CANDEIAS,2005).....	52
FIGURA 35. SATURAÇÃO DE CO2 PARA UM DOS POÇOS DE INJECCÃO EM DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPO EM MAO KHE, VIETNAM (HUY ET AL., 2010)	53

1 Introdução

A sequestração de CO₂ é uma tecnologia ou conjunto de tecnologias que consistem na captação e armazenamento, em subterrâneo, de dióxido de carbono. Este é considerado nocivo para a atmosfera, quando em excesso, contribuindo para o efeito de estufa (EPA, 2013).

Ao longo dos tempos o debate, sobre a temática, foi e continuará a ser intenso (Lawton, 2013).

Como referido no *factsheet* da União Europeia de 2012:

“A captação e armazenamento de dióxido de carbono (CAC) é uma nova tecnologia com grande potencial para ajudar a combater as alterações climáticas. À semelhança de todas as novas tecnologias, é importante analisar cuidadosamente os seus possíveis impactos no ambiente e na saúde humana. Em 2009, a União Europeia aprovou leis para assegurar que a CAC é implementada com segurança e, na medida do possível, evitar e eliminar quaisquer riscos para o ambiente e a saúde humana.”
(Comissão Europeia: Acção Clima, 2012)

As opções técnicas e as oportunidades têm sido investigadas mas o consenso é apenas alcançado em termos de intenções e boas práticas. Vão existindo financiamentos e por vezes cancelamentos dos mesmos, fazendo com que o que se falou em Kyoto há décadas possa ser parecido com o que se falará noutra parte do mundo daqui a décadas.

Actualmente é possível acompanhar a evolução dos projectos em “tempo real” sendo possível a visualização do panorama global da captura e armazenamento de CO₂ nos vários meios possíveis. No “SCCS’ *interactive world map of carbon capture and storage projects*” está disponível um leque abrangente de informação de projectos de larga escala, em operação e em planeamento. A informação relativa ao armazenamento e transporte aponta para a sequestração de 500,000 toneladas por ano. Inclui também projectos piloto de menor dimensão e mantém uma informação actualizada sobre o estado dos mesmos. Na figura 1 disponibiliza-se a representação do estado dos projectos a nível mundial.

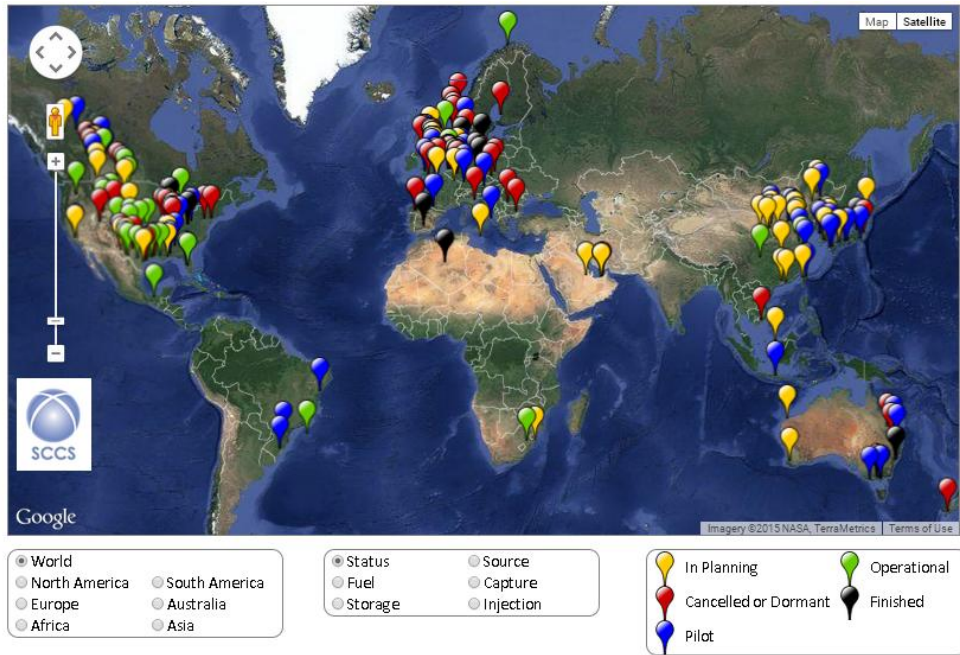


Figura 1 - Estado dos projectos a nível mundial (*Scottish Carbon Capture & Storage*, 2015)

Com o objectivo da mitigação dos gases com efeito de estufa GHG (*Green House Gases*) representa-se na figura 1 a possibilidade da injeção de CO₂ em reservatórios de gás e petróleo, em formações salinas, em profundidade nos oceanos e em formações carboníferas.

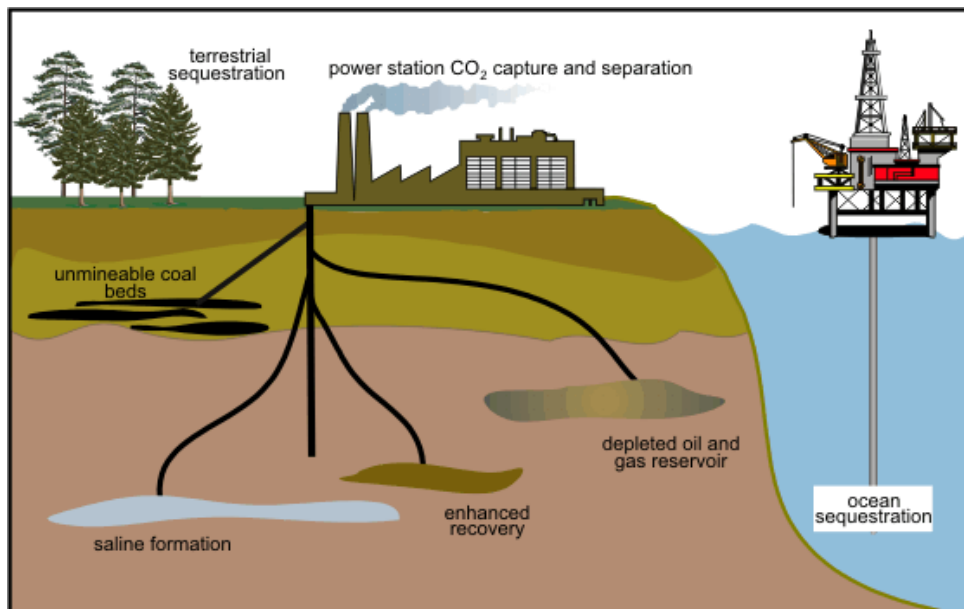


Figura 2 - Vários meios para possível sequestração de CO₂ (de yalescientific.org)

Entre as várias hipóteses que se apresentavam, o armazenamento geológico em formações carboníferas, como meio para alcançar a redução da emissão de gases poluentes causadores do efeito de estufa, recorrendo ao “sequestro” de dióxido de carbono em reservas de carvão ganhou interesse perante a comunidade científica.

“A CAC implica a captação de dióxido de carbono (CO₂) junto de centrais elétricas ou instalações industriais, o qual é posteriormente transportado para locais específicos e injetado em formações geológicas das quais não possa escapar-se. As formações geológicas indicadas para o efeito podem situar-se ao largo ou em terra, como sejam campos petrolíferos ou de gás esgotados ou aquíferos salinos e vários quilómetros abaixo do nível do mar ou do solo. A Europa é reconhecida como um dos líderes mundiais no desenvolvimento de tecnologias de CAC. Os processos em si (captação, transporte e armazenamento) não são novos. Desde 1996 que se pratica a captação e armazenamento de CO₂ na Noruega, nomeadamente no campo de gás de Sleipner. Existem milhares de quilómetros de condutas de CO₂ nos EUA e no Canadá. O maior desafio reside em integrar a captação, o transporte e o armazenamento numa cadeia única à escala comercial em centrais elétricas ou instalações industriais. Isto é abordado em programas de demonstração à escala comercial cofinanciados pela UE. 1 Diretiva 2009/31/CE do Parlamento e do Conselho Europeu de 23 de abril de 2009 relativa ao armazenamento geológico de dióxido de carbono e que altera a Diretiva 85/337/CEE do Conselho, as Diretivas 2000/60/CE, 2001/80/CE, 2004/35/CE, 2006/12/CE e 2008/1/CE e o Regulamento (CE) n.º 1013/2006 do Parlamento e do Conselho Europeu. A UE adotou a sua Diretiva sobre CAC como parte de um pacote de medidas ambientais e energéticas destinadas a reduzir a emissão de gases com efeito de estufa que contribuem para as alterações climáticas, a aumentar a segurança energética e a promover uma economia com baixos níveis de emissões de carbono. A UE pretende ver a CAC transformada numa tecnologia comercialmente viável e assim começar a materializar o seu potencial enquanto tecnologia fulcral para reduzir as emissões de dióxido de carbono na UE e em todo o mundo. Por motivos económicos, é provável que a CAC seja primeiramente implementada no setor energético. A Comissão Europeia espera que a CAC venha a integrar um conjunto de tecnologias de redução de emissões de dióxido de carbono e medidas de eficiência energética que contribuam para o processo de descarbonização do setor energético até 2050.2 Espera-se que a aplicação comercial em larga escala da CAC às emissões de instalações industriais, como sejam siderurgias ou cimenteiras, se concretize a partir de 2030.” (Comissão Europeia: Acção Clima, 2012)

Como referido no relatório, que continua a estar válido, as normas e directivas que balizam esta actividade vão conhecendo novas actualizações consoante a evolução do panorama político ou identificação de novas condicionantes. Não se pretende com esta dissertação acompanhar a

evolução legislativa mas sim a vertente técnica e científica. “Este processo que se baseia no mecanismo de adsorção de CO₂ na superfície do carvão e a incorporação do carbono na estrutura mineral do carvão (carbonatação) apontam para índices elevados de segurança e fiabilidade no armazenamento a longo prazo” (Gomes, 2010).

1.1 Objectivos

Esta dissertação tem como objectivos a abordagem dos processos de captura e armazenamento de dióxido de carbono (CO₂), especificamente em reservas carboníferas, não esquecendo as outras metodologias de sequestração geológica subterrânea (*UGS-Underground Geological Sequestration*).

Para além de uma análise geral das metodologias, identificação da variação de parâmetros e desafios técnico-científicos, no contexto da sequestração de CO₂ em reservas carboníferas, procura-se encontrar uma linha condutora que caracterize a evolução deste tipo de tecnologia no passado, presente e futuro.

Tendo em conta as deformações na matriz do carvão e os riscos potenciais, associados à sequestração de CO₂, na variação do estado de tensão e de deformação do maciço rochoso, é feita uma compilação da informação referente às características físicas e químicas presentes em casos de estudo que envolvem a sequestração de CO₂ em diferentes jazigos de carvão.

Faz-se uma breve descrição das ocorrências carboníferas portuguesas e escolhe-se a bacia carbonífera do Douro, na zona norte do país, para avaliar as possibilidades deste tipo de opção na mitigação de gases com efeito de estufa.

Com o intuito de acautelar uma modelação geomecânica adequada em trabalhos futuros, recorrendo a algoritmos e ferramentas computacionais, procede-se ao estabelecimento de um conjunto de necessidades para investigação, implementação e replicação. Espera-se contribuir para a construção de um modelo geomecânico que traduza os efeitos e acautele os riscos associados à sequestração de dióxido de carbono em reservas de carvão tendo em conta o efeito do CO₂ na alteração das propriedades geomecânicas.

2 Sequestração de CO2

É importante abordar os desafios técnicos e sociais que dificultam uma adequada modelação dos casos de estudo. Para além das constantes alterações políticas e sociais, incertezas económicas e dúvidas ambientais, o armazenamento de CO2 em reservas carboníferas está longe de ser uma opção consensual.

Os avanços neste campo são discutíveis. Como se pode ver pelos mapas, existem projectos em vários países, muitos com algumas décadas que vão aparecendo e desaparecendo. São acima de tudo para conhecimento e avaliação das perspectivas futuras, tanto em termos de tecnologia como rentabilidade financeira. Na figura 3 é possível ter a percepção da distribuição dos projectos a nível mundial em diferentes formações.

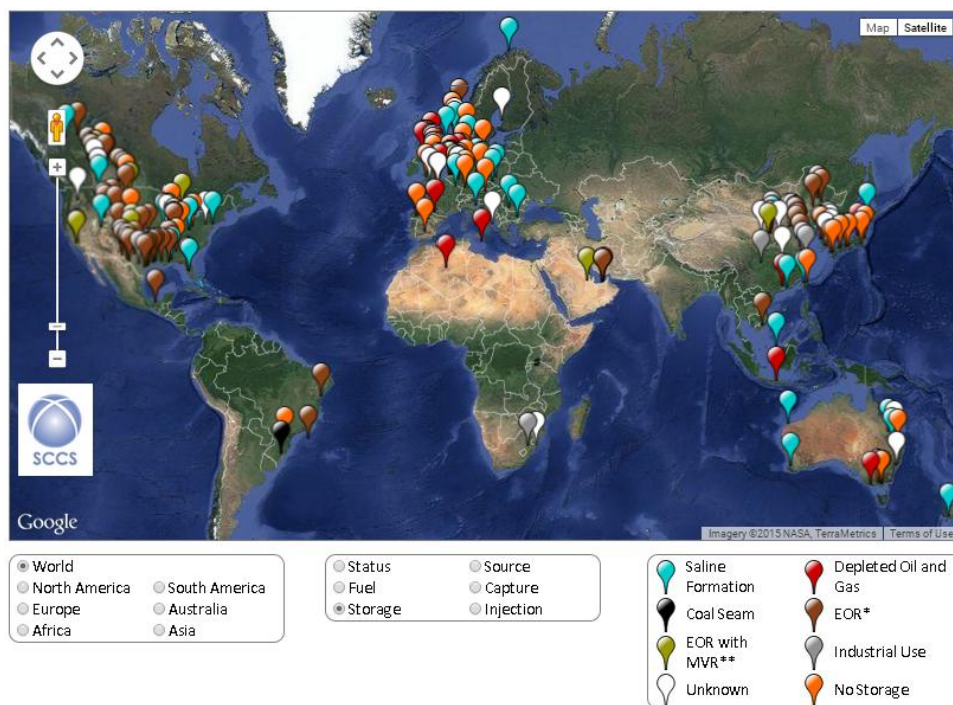


Figura 3 - Projectos a nível mundial em diferentes formações. (fonte: *Scottish Carbon Capture & Storage*)

www.sccs.org.uk/map

Os custos da injeção de um material (CO2) e um ambiente geológico altamente complexo são obstáculos à viabilidade de qualquer projecto. Os mercados, mesmo com a possibilidade de produção de metano, não têm reconhecido a atractividade do processo. Os custos associados e as dificuldades técnicas que se referem, fazem com que o armazenamento, por agora, seja pouco mais que um exercício teórico.

Existem algumas preocupações acerca da praticabilidade do uso de reservas carboníferas devido à insuficiente compreensão dos processos físicos e químicos associados (Masoudian, 2014).

Interessa conhecer, um dos principais combustíveis causadores da emissão de CO₂ para a atmosfera. Mas não o podemos considerar um inimigo, uma vez que vamos recorrer a esta fonte de energia, exactamente para nos desfazermos do CO₂. Considere-se o carvão como um combustível fóssil que se forma em condições geológicas semelhantes às da formação do petróleo e do gás. O carvão mineral é a maior fonte de energia na forma de combustível fóssil (BP, 2014), mundialmente, e a humanidade precisa de continuar a utilizar este recurso no futuro próximo apesar de o carvão ser o combustível mais “sujo” dos fósseis causando os maiores danos à saúde humana e ao meio ambiente. Como se pode observar na figura 4, prevê-se um aumento no consumo de carvão nas próximas décadas.

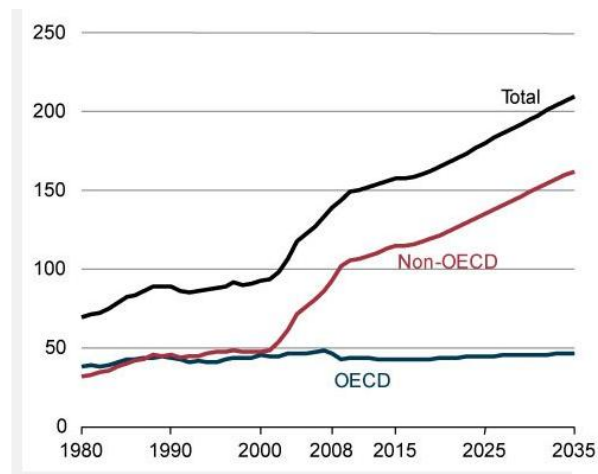


Figura 4 - Projecção do consumo mundial de carvão por região, 1980-2035
(10^{16} Btu{ **British thermal unit** ("unidade térmica britânica"))}).
[IEO, 2011]

Originário da vegetação, principalmente madeira, acumulada nos tempos geológicos em locais húmidos com taxas reduzidas de decaimento (meios anaeróbios). Os depósitos de carvão estão, geralmente, dispostos em veios e são explorados em subterrâneo. Inicialmente forma-se a turfa, após enterro por sedimentação (subducção) e outros processos, que é transformada em carvão por processos geológicos incluindo altas temperaturas e pressões.

Esta transformação é lenta e dependendo do tempo e das condições de cada local, são formadas diversas classes de carvão. Carvão de boa qualidade (com maior conteúdo de carbono) geralmente originário dos períodos entre o Permiano, dezenas de milhões de anos atrás e o Devoniano, até 400 milhões de anos atrás. As espessuras de jazigos comercialmente explorados podem ser menores que um metro ou até maiores que cem metros.

Junto com as madeiras podem ser acumulados diversos materiais como areia e terra, podendo haver intrusão dos materiais em volta. Muitos destes depósitos também contêm gás natural quer dentro do veio de carvão quer na rocha encaixante. Na figura 5 pode-se observar a quantidade de gás em termos de grau de incarbonização.

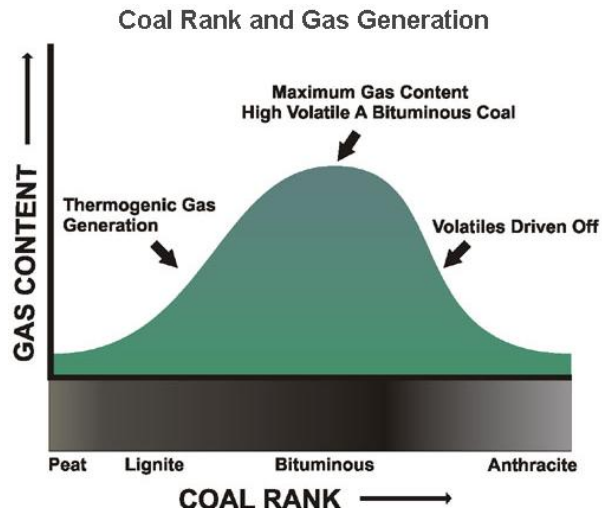


Figura 5 – Quantidade de gás em função do grau de incarbonização (em kgs.ku.edu, adaptado de Boyer, 1989)

Este gás confinado (metano, CH₄) por vezes liberta-se para a atmosfera durante as operações mineiras relacionadas com a exploração do carvão.

O carvão explorado contém, para além do carbono, diversos minérios tais como argila e quartzo, que formam a cinza aquando da sua queima (combustão), materiais voláteis e água. Diversos materiais químicos tais como benzeno e tolueno são extraídos do carvão e utilizados em indústrias químicas.

Quanto à sua classificação, o carvão é, geralmente, dividido em quatro classes usadas para expressando a qualidade do mesmo: antracite, betuminoso, sub-betuminoso e linhito representadas pelas figuras 6,7,8 e 9



Figura 6 - Antracite

Figura 7 - Betuminoso



Figura 8 - Sub-Betuminoso



Figura 9 - Linhito

Dentro de cada uma das classes de carvão, anteriormente referidas, podem ainda ser estabelecidas subclasses de acordo com o seu grau de incarbonização (teor de carbono). As subclasses de mais alta qualidade são definidas por teores de carbono e de materiais voláteis, excluindo humidade e materiais minerais. Meta-antracite é a subclasse de mais alta qualidade com o maior teor de carbono (>98%) e a menor inclusão de materiais voláteis (<2%). Antracite é a seguinte com 92 - 98% carbono e 2 - 8% voláteis. Semi-antracite contém 86 - 92% carbono e 8 - 14% voláteis. As classes de mais baixa qualidade contêm altos teores de materiais voláteis e de humidade e, conseqüentemente, de baixas fracções de carbono e menores valores caloríficos. A última classe, linhito, refere-se a carvão em processo inicial de metamorfose com altos teores de humidade e de materiais voláteis e baixo valor calorífico (Licks, 2008).

As classes betuminoso, sub-betuminoso e linhito são divididas em cinco, três e duas subclasses, respectivamente. As subclasses do betuminoso são baixo-volátil, médio-volátil e alto-volátil. Subclasses mais baixas são definidas pelo seu potencial calorífico (Licks, 2008).

Tenta-se resumir a complexidade de um material (carvão) usado desde há milhares de anos mas com debate actual. A maioria do gás, cerca de 90%, está alojado na matriz, com baixa permeabilidade, como se ilustra na figura 10. O gás difunde-se dos microporos para os de maior dimensão e debate-se se os microporos não serão na realidade nanoporos na estrutura macromolecular da matéria orgânica. (Flores, 2013)

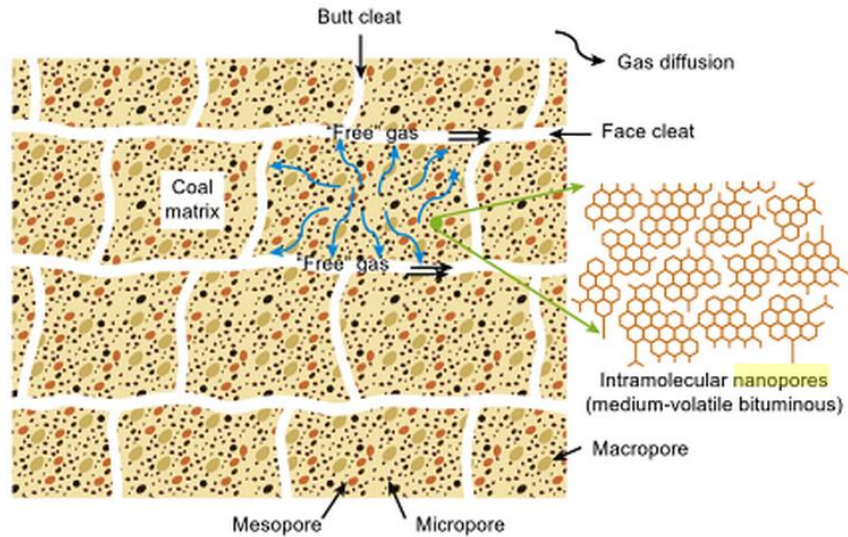


Figura 10 - Diagrama representativo dos nanoporos intramoleculares, porosidade, sistema *cleat* e difusão do gás da matriz carbonífera para o estado "livre" (dissolvido) para o *cleats* (Flores, 2013)

O carvão, rocha orgânica, possui características próprias que se alteram e que dificultam uma previsão exacta do seu comportamento quando impostas solicitações mecânicas e alterações químicas devido à injeção de um gás como o CO₂.

2.1 Desafio sociais

Em 1997 a Conferência de Kyoto dividiu o mundo entre os países desenvolvidos (os responsáveis históricos pela poluição) e países em desenvolvimento, estabelecendo para os primeiros a meta de uma redução de 5,2% do total das emissões, segundo os níveis de 1990. As outras nações sem obrigações quantitativas mas podendo aceitar, a seu critério, investimentos em projectos que resultassem em reduções verificáveis das emissões, também podiam contribuir para a diminuição da poluição e suas consequências em termos de dano para a atmosfera e ciclos terrestres. Aos países desenvolvidos competia fazer acordos de implementação conjunta entre si e negociar. Assim, aqueles que emitem menos carbono do que em 1990 podem vender os seus "direitos" de emissão.

Para além do possível retorno económico pela venda ou uso do metano produzido, foram criados mecanismos de incentivo à redução de CO₂ libertado para a atmosfera.

Estabelecido no artigo 12 do Protocolo de Kyoto, o MDL (Mecanismo de Desenvolvimento Limpo) é uma medida para reduzir as emissões de gases com efeito de estufa e promover o desenvolvimento

sustentável em países subdesenvolvidos – Permite que países desenvolvidos invistam em projectos (energéticos ou florestais) de redução de emissões e utilizem os créditos para reduzir as suas obrigações. O princípio é simples: cada tonelada que deixa de ser emitida ou retirada da atmosfera poderá ser adquirida pelo país que tem metas de redução a serem atingidas. Cria-se assim um mercado mundial de Reduções Certificadas de Emissão (RCE).

Para participar do MDL primeiramente as partes interessadas devem designar uma autoridade nacional que irá validar as actividades, verificar e certificar as reduções das emissões. Em Portugal a entidade responsável é o Ministério do Ambiente.

Trata-se de uma alavanca financeira para permitir que empresas poluidoras de países desenvolvidos, comprometidas compulsoriamente com metas dispendiosas de redução de emissões, invistam em projectos mais baratos de purificação do ar localizados em países em vias de desenvolvimento. Em troca, recebem “créditos de carbono”. A lógica da transação é que a atmosfera é uma só para todos e não importa onde o projecto seja executado. Assim, na posse desses créditos certificados, as companhias poderão deduzi-los das suas metas de redução de gases, desde que isso complemente, e não substitua, o seu programa doméstico de despoluição. Na prática, elas vão poder adquirir direitos temporários para continuar a emitir gases.

Poderão ser negociados entre empresas e transaccionados em bolsa como activos ambientais.

Uma fonte de informação actualizada é o *CCPI (Climate Change Performance Index – índice da performance para as mudanças climáticas)* cujo papel é o de ser um instrumento criado para otimizar a transparência das políticas climáticas internacionais. (Burck, 2015)

O CCPI pretende pressionar política e socialmente os países que até agora falharam em tomar medidas ambiciosas na protecção climática e igualmente enaltecer os países com as melhores políticas ambientais. Através da normalização dos critérios o índice avalia e compara a performance e protecção de 58 países que são, em conjunto, responsáveis por mais de 90% das emissões globais de CO₂ relacionados com energia. (Burck, 2015). Na figura 11 representa-se graficamente as emissões mundiais de dióxido de carbono por região.

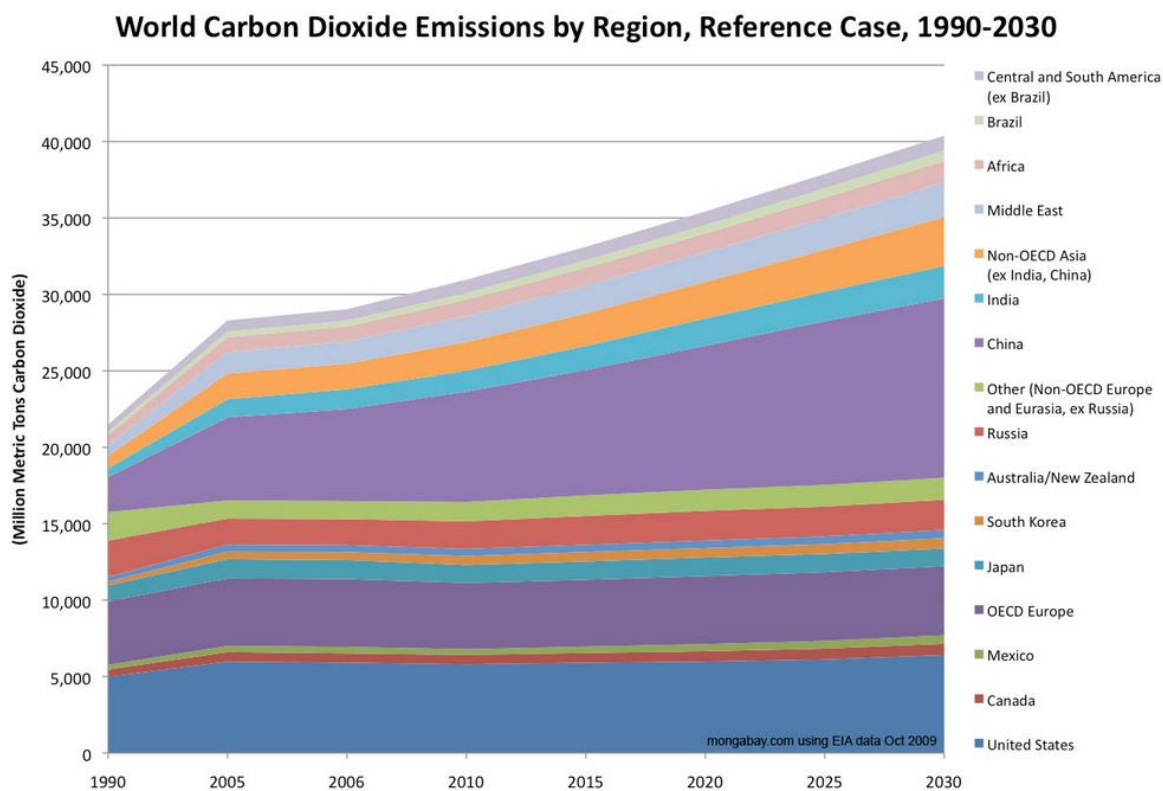


Figura 11 - Emissões mundiais de Dióxido de Carbono por região (est. 1990-2030): IPCC 2015 (Burck, 2015)

Existem outros países com tão boas ou até melhores performances em termos de protecção climática, no entanto, o CCPI decidiu a sua não inclusão no relatório do IPCC (2015) alegando razões metodológicas. Os países com emissões extremamente baixas não são tidos em conta. Seria interessante analisar com maior rigor esses países uma vez que alguns deles são bastante proactivos. O CCPI conta com 7 anos de publicações e tem sido minuciosamente avaliado (Burck, 2015).

Também as emissões da deflorestação, são incluídas nos relatórios do CCPI ainda que com menor rigor do que os dados relacionados com a energia. Para além disso encontrou-se uma nova estrutura para medir os indicadores individuais com maior interesse nas energias renováveis e na eficiência energética enquanto estratégias principais de mitigação. A classificação do CCPI é qualificada em termos relativos (melhor/pior) em vez de quantificações absolutas. Assim, mesmo os países com nota elevada não deverão descurar a continuação do bom trabalho. (Burck, 2015)

Os resultados ilustram que mesmo que todos os países estivessem tão empenhados como os que se encontram em melhor posição os seus esforços não seriam suficientes para evitar alterações climáticas drásticas. Terá sido esse o motivo para que nenhum país tivesse obtido o 1º 2º ou 3º lugar. Não só a metodologia do CCPI se encontra em processo contínuo de revisão como também os dados

subjacentes disponibilizados pela *International Energy Agency* (IEA). É importante salientar que existem alterações retrospectivas que influenciam a comparabilidade dos resultados entre diferentes anos do índice.

No corrente ano os países com maior variação de emissões foram a Austrália, China e Tailândia. Nas figuras 12 e 13, podem-se verificar quais os principais países responsáveis por emissões de CO₂ e alguns dados populacionais.

Country	CCPI Rank 2014	CCPI Rank 2013	Share of Global GDP	Share of World Population	Share of Global CO ₂ Emissions*	Share of Global Primary Energy Supply
Germany	19	8	4.02%	1.18%	2.23%	2.38%
India	30	24	5.66%	17.84%	5.14%	5.72%
Indonesia	34	36	1.41%	3.48%	2.30%	1.59%
Brazil	36	34	2.87%	2.83%	4.12%	2.06%
United States	43	43	18.81%	4.48%	15.50%	16.71%
China	46	48	14.63%	19.42%	22.95%	20.91%
Japan	50	44	5.59%	1.84%	3.54%	3.52%
Korea	53	50	1.95%	0.72%	1.76%	1.99%
Russian Federation	56	55	2.99%	2.04%	4.90%	5.57%
Canada	58	58	1.75%	0.50%	1.58%	1.92%
Total			59.69%	54.32%	64.03%	62.37%

*energy-related emissions and emissions from deforestation © Germanwatch 2013

Performance ■ Very good ■ Good ■ Moderate ■ Poor ■ Very poor

Figura 12 - Dados de maior relevância referentes aos 10 maiores emissores de CO₂ em 2014- “CCPI results 2014” (Burck, 2015)

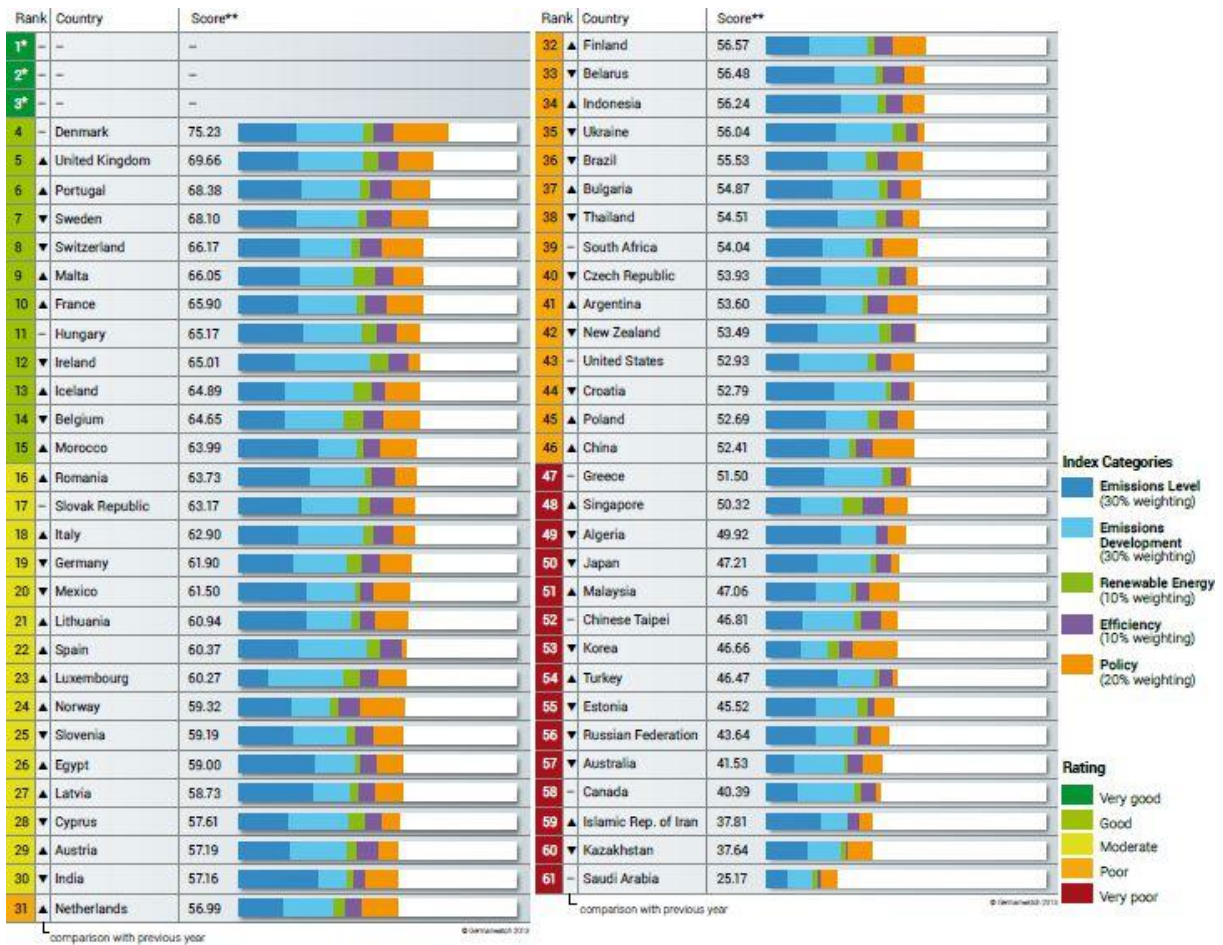


Figura 13 - Categorias e classificação por país –CCPI- (Burck, 2015)

2.2 Desafios Técnicos

Dada a complexidade da temática em estudo, há que entender as dificuldades técnicas que os investigadores têm encontrado. A investigação laboratorial que tenta compreender os efeitos do armazenamento em profundidade, apesar de contar com décadas de investigação, procura ainda reunir consenso.

Uma vez que a maior parte do CO₂ é adsorvido para a superfície do carvão com uma densidade semelhante à de um líquido, espera-se que seja um meio para sequestrar CO₂ por milhões de anos, fazendo desta opção a preferencial e mais atractiva de todos os outros meios sub-superficiais. E nos casos em que a Isométrica de adsorção do CO₂ for duas vezes mais alta que a do metano, a substituição será de duas moléculas CO₂ para uma de Metano. Apesar de tudo apontar no sentido do ECBM com os seus aparentes benefícios, continuam a discutir-se também problemas técnicos (Falode et al., 2014).

Nas últimas duas décadas a investigação do armazenamento de CO₂ em reservas de carvão, bem como a produção de metano com optimização pela injeção de CO₂, atraiu a atenção devido aos ganhos potenciais na redução de gases com efeito de estufa emitidos para a atmosfera e ao aumento da produção de metano devido à optimização dos processos pela injeção.

O ECBM também permitiu progressos nos mecanismos de armazenamento. No entanto existem desafios técnicos tais como a definição de reservas não exploráveis, avaliação da capacidade de armazenamento, caracterização do sítio de armazenamento e métodos de optimização da injectividade do CO₂, difíceis de ultrapassar.

Os investigadores geralmente acreditam que a adsorção de cada um dos componentes na mistura de gases não é independente e existe competição entre os diferentes gases. A isotérmica de um gás binário situa-se entre as isotérmicas do gás de alta adsorção e a do gás de baixa adsorção.

Entende-se por adsorção o processo espontâneo que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou a um líquido e se dá a fixação preferencial das moléculas dos mesmos à superfície do substrato sólido.

Diferentes misturas de gases resultam em diferentes isotérmicas, sendo as isotérmicas de gases multicomponentes ainda mais complexas. Apesar de existir uma diferença significativa entre a adsorção de gases multicomponentes e gases no estado puro as isotérmicas correspondiam à equação de Langmuir tanto para mistura de gases como para gases no estado puro.

A isotérmica descreve a dependência entre a quantidade adsorvida expressa em volume (V), concentração (C) ou recobrimento (Θ) (número de locais ocupados pela molécula adsorvida) em relação à pressão (p), quando a temperatura é constante (PLVPQ, 2015).

Algumas isotérmicas mais comuns usadas em sistemas líquido-sólido são representadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Nitta.

As hipóteses subjacentes à derivação do modelo de Langmuir são as seguintes:

- i) as superfícies do adsorventes são homogéneas, todos os sítios activos têm igual afinidade pelo soluto e não ocorrem interacções entre as moléculas adsorvidas;
- ii) forma-se uma camada unimolecular de moléculas do soluto e a adsorção é um fenómeno reversível. A isotérmica de Langmuir é representada pela equação [1]

$$q = \frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C}$$

[1]

Equação 1 – Isotérmica de Langmuir.

Onde (PLVPQ, 2015),

q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg.g^{-1});

C = concentração no equilíbrio do soluto em solução (mg.L^{-1});

q_{max} = parâmetro que representa a capacidade de adsorção na monocamada (mg.g^{-1});

K_L = parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura (L.mg^{-1})

No panorama nacional o trabalho de Cristina Rodrigues e Maria Alzira Dinis (Rodrigues et al., 2013) merece destaque.

Neste, é feita a análise de diferentes amostras de carvão com o intuito de conhecer as suas capacidades de armazenamento e de circulação de gás, uma vez que estas dependem das propriedades físico-químicas do carvão que por sua vez estão intimamente ligadas às suas condições genéticas e propriedades de incarbonização.

Os parâmetros petrográficos estudados (indicados na tabela 1) determinam diferentes estruturas porosas e áreas de superfície internas que por sua vez condicionam o comportamento de circulação e capacidade de armazenamento.

Tabela 1 - Composição petrográfica das amostras de carvão (Rodrigues et al., 2013)

<i>Sample</i>	<i>V (%)</i>	<i>L (%)</i>	<i>I (%)</i>	<i>MM (%)</i>	<i>Rr (%)</i>
A	77	0	8	15	4.68
B	72	0	18	10	5.58
C	68	4	12	16	0.62
D	75	5	14	6	0.72

O modelo de Langmuir é usado para estabelecer o equilíbrio cinético do volume adsorvido, expressado pela equação seguinte:

$$Vg = (VL \times P)/(P + PL)$$

[2]

Equação 2 - Volume de gás por unidade de massa de carvão.

Onde,

Vg = Volume de gás por unidade de massa de carvão (m^3/ton).

P = Pressão de equilíbrio (MPa).

VL = Capacidade máxima de armazenamento do carvão, conhecido como volume de Langmuir (m³/ton).

PL = pressão a que o carvão adsorve um volume de gás igual a metade da sua capacidade, conhecida como pressão de Langmuir(MPa).

O resultado experimental da isotérmica de adsorção demonstra que a concentração de gás não é constante durante cada etapa de adsorção, no entanto, diminui ao longo do tempo devido à adsorção nas superfícies porosas internas. Adicionalmente, a tendência é a da diminuição de concentração do CO₂ em cinco etapas de pressão.

O grau do carvão determina as suas capacidades adsortivas e o seu comportamento físico e químico. A figura 14 mostra as isotérmicas de adsorção para quatro amostras de carvão diferentes, a uma temperatura de 35°C. Verifica-se a diferença de adsorção para as quatro amostras e de uma forma geral a amostra B com maior Rr (*mean reflectance*) 58% e conteúdo de vitrinite (72%) tem maior capacidade adsortiva e a amostra C a menor capacidade de adsorção com baixo Rr (0.62%) e menor conteúdo de vitrinite (68%) (Rodrigues et al, 2013)

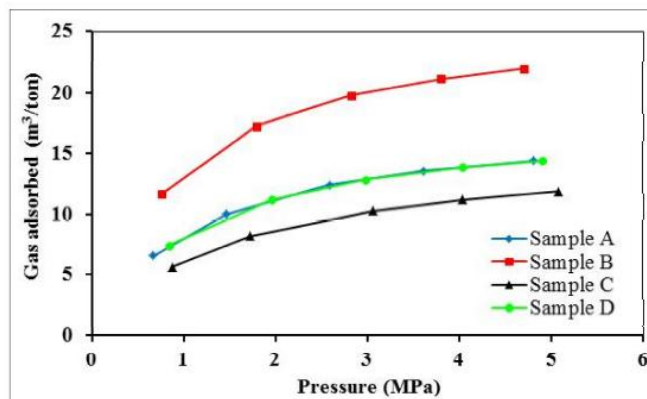


Figura 14 - Isotérmicas de adsorção (de CO₂) para 4 amostras de carvão (A,B,C,D) (Rodrigues et al., 2013)

De facto, em termos gerais, o aumento de ambos os parâmetros petrográficos contribui para o aumento da capacidade de armazenamento no carvão. Apesar de tudo, a compreensão da capacidade de armazenamento é mais complexa do que a avaliação destes parâmetros.

Segundo Rodrigues et al. (2013) no seu trabalho sobre sequestração geológica segura em reservatórios não convencionais de carvão:

“(…) os três grupos macerais são caracterizados por diferentes tamanhos de poros que induzem diferentes capacidades de armazenamento no carvão. O

grupo da vitrinite é principalmente caracterizada por micro-poros, o da inertinite por meso e macro-poros e por fim a liptinite não apresenta porosidade relevante na sua estrutura.”

Diversos investigadores estudaram as características de adsorção de CO₂ puro e gases provenientes da combustão (*flue gases*). Foram também estudadas as características da preferência de adsorção do CH₄ e do CO₂ no carvão em condições de pressão em torno de 25Mpa (Li et al., 2014).

As pressões de injeção até 50Mpa e pressões de confinamento até 70Mpa servem o propósito de simular as pressões em subterrâneo a profundidades superiores a 2.5Km e temperaturas até 50°C.

No equipamento recentemente desenvolvido pelo departamento de engenharia civil da Universidade de Monash é possível aplicar à amostra uma carga axial de 10 toneladas (Perera, 2013)

Os resultados demonstraram que o CH₄ a baixa pressão seria mais facilmente adsorvido do que o CO₂, no entanto, para pressões superiores a 5Mpa o CO₂ teria maior afinidade com o carvão do que o CH₄. Os estudos internacionais incidiram também na avaliação das isotérmicas do CH₄, N₂ e CO₂ e suas misturas bem como o movimento de sorção do CO₂ e CH₄ em diferentes misturas com diferentes proporções. Majewska et al.,2010).

A expansibilidade (*swelling*) induzida no carvão pela adsorção do CO₂ resulta na redução de permeabilidade e injectividade observada em ensaios de campo. É de grande importância o estudo da expansibilidade tendo sido alvo de estudo a alta pressão por métodos ópticos, medido o *swelling* do carvão em testes de injeção de CO₂ em ambiente ECBM e estudados os efeitos da injeção do CO₂ na porosidade e permeabilidade em termos teóricos. Foram estudadas as alterações estruturais de carvão moído não confinado em contacto com CO₂ (Yang, et al. 2014)

Nos estudos comparativos entre amostras de carvão em pó e em bloco, os resultados demonstraram que a adsorção do carvão em pó provocava uma expansão superior (8%) para o carvão em pó do que para o carvão em bloco (7%). (Romanov et al., 2008)

2.2.1 Metano Proveniente do Carvão (*Coal Bed Methane, CBM*)

O *Coal Bed Methane* (CBM), ou metano proveniente de reservas carboníferas é considerado um incómodo pela indústria extractiva por estar relacionado com muitos acidentes neste tipo de minas. No interior das minas é diluído, propositadamente, por ar fresco que é insuflado para as galerias e é libertado, sem controlo, para a atmosfera. O CBM tornou-se uma fonte de gás natural, extraído e posteriormente injectado em *pipelines* de gás natural para venda e utilização como matéria-prima industrial na produção de calor e electricidade. Anteriormente considerado um subproduto da

indústria do carvão tornou-se uma fonte de gás natural. Ao recuperarmos o metano não convencional (*Coalbed Methane*) aumentamos as reservas de gás natural que de outra forma seriam em menor quantidade por a extracção deste gás natural não ser contemplada. Espera-se que o maior impacto do CBM seja em países como a Austrália, Índia e China que para além de possuírem parcas reservas de gás natural convencional, utilizam o carvão como principal fonte de energia. O metano não convencional para além de poder ser utilizado sob a forma de CH₄ para produzir energia pode também ser dissociado em H₂ e CO₂ sendo o hidrogénio passível de ser utilizado como combustível. Considera-se assim a utilização do metano de carvão (CBM) e o sequestro do CO₂ uma contribuição para uma menor emissão de gás contributivo para o aquecimento global e instabilidade climática a longo prazo.

“Os reservatórios de gás não convencional (*tight gás, shale gás e coalbed methane*) evoluíram e tornaram-se fontes importantes para a produção total de gás natural nos Estados Unidos e irão continuar a dominar as fontes de gás até 2035” (Sinurat, 2010).

“Uma definição precisa, estável e consensual de gás não convencional é difícil de encontrar pois o que era não convencional ontem pode, através de avanços tecnológicos ou novos processos, tornar-se convencional amanhã. No fundo, a convencionalidade de um recurso é um conceito dinâmico. No sentido mais abrangente, gás natural não convencional é o gás que é mais difícil e menos económico de extrair, normalmente devido à tecnologia necessária para o alcançar não estar plenamente desenvolvida ou ser mais dispendiosa.” (Baptista, 2011)

2.2.2 Produção otimizada do metano proveniente do carvão (*Enhanced Coalbed Methane, ECBM*)

O método ECBM consiste na injeção do CO₂ que é adsorvido pelo carvão alojando-se na matriz porosa do mesmo, dando lugar à libertação do gás metano ali aprisionado. O processo resulta no aprisionamento de um gás nocivo e responsável pelo efeito de estufa, libertando outro, passível de ser utilizado como combustível, consequentemente rentável, se extraído em quantidade suficiente de modo a ser comercializado. Obtém-se como benefícios o aumento das reservas de combustíveis fósseis e uma diminuição dos gases de estufa recorrendo ao processo ECBM. O método, alvo de inúmeros estudos, prevê uma substituição de duas a três moléculas de CO₂ por cada uma de metano libertado. O ciclo prevê a injeção do CO₂ produzido pelas termoeléctricas e outras fontes emissoras após combustão do metano não convencional (CBM) extraído pelo método ECBM. De uma forma mais pragmática deve atentar-se a esta técnica de modo a que o armazenamento de CO₂ em reservas de carvão seja uma realidade. Espera-se que o futuro possa eventualmente passar pela projecção de infraestruturas para produção de energia autossustentáveis e livres de emissões nocivas para a atmosfera.

Os avanços dos estudos sobre ECBM têm sido principalmente sobre a capacidade de armazenamento nas reservas (tabela 2), estudos laboratoriais relacionados com os mecanismos, modelação dos processos CO₂-ECBM e testes piloto/demonstração.

Tabela 2. Alguns resultados de avaliação da capacidade de armazenamento em jazigos de carvão (Li et al., 2014).

Scale	CO ₂ storage capacity ($\times 10^9$ t)		Reference	
World				
	0 (low)	267 (best)	1,480 (high)	Hendriks et al. (2004)
	150			Stevens et al. (2001)
	3–15 (low)		200 (high)	Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (2005)
Europe				
	1.5			Vangkilde-Pedersen et al. (2009)
Country				
China	12.078			Liu et al. (2005)
	142.672			Yu et al. (2007)
	9.881			Fang and Li (2013a)
Netherlands	8			Hamelinck et al. (2000)
Japan	0.625			Yamazaki et al. (2006)
Coal basin/region				
San Juan	1.4			White et al. (2005)
Bowen	0.87			White et al. (2005)
Ordos	0.66			White et al. (2005)
Sydney	0.15			White et al. (2005)
Western Canada	0.17			White et al. (2005)

Alguns estudos anteriores demonstravam grandes capacidades de armazenamento. No entanto as avaliações são incertas, devido à insuficiência de dados, baseando-se em hipóteses. Por exemplo, em termos de avaliação da capacidade de armazenamento, os estudos referentes a reservas não exploráveis apontavam jazigos a uma profundidade máxima de 800 até 1000m. Com o desenvolvimento da tecnologia o carvão a esta profundidade poderá vir a ser explorado no futuro e uma grande parte das reservas consideradas para sequestração poderão deixar de o ser.

Estudos laboratoriais relacionados com o CO₂-ECBM focam-se também na adsorção competitiva de gases multicomponente, adsorção de CO₂ no estado supercrítico, *swelling* ou expansão induzida pela adsorção e a sua influência na permeabilidade e injectividade do carvão.

2.2.3 Dióxido de Carbono

Trata-se de um gás que para além de ser produzido como um dos produtos da respiração dos seres vivos, pode também ser produzido através da queima completa de matéria orgânica como óleos combustíveis, carvão, gás natural, etc. O uso destes combustíveis tem contribuído para um grande aumento das emissões como se pode verificar na figura 15. Neste processo de queima com o ar, os gases da combustão contêm, além de CO₂, vapor de água, oxigénio, azoto, monóxido de carbono e compostos de enxofre, que podem estar contidos na matéria-prima. O CO₂ tem que ser então separado destes outros gases, purificado, comprimido e liquefeito para a sua comercialização ou sequestro (podendo ser injectado em regime G-ECBM, em mistura com outros gases).

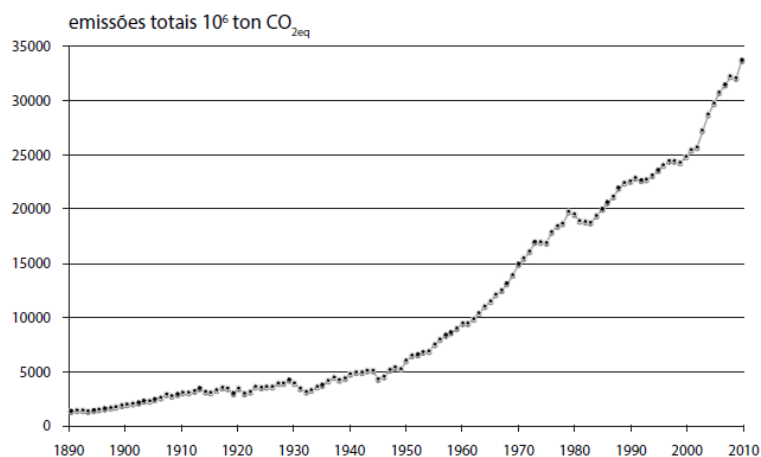


Figura 15 - Emissões de CO₂ libertadas para a atmosfera com origem na combustão de substâncias fósseis. Curva construída com dados obtidos da base de dados CDIAC – *Carbon Dioxide Information Analysis Center* (Boden, Marland et al, 2012)

Apesar de ser um constituinte comum da atmosfera, não tóxico, é o em elevadas concentrações. Uma vez que o CO₂ se dilui no ar ou na água, migrações lentas de gás em direcção à superfície não são uma ameaça directa a humanos ou à natureza. Se todavia ocorrerem concentrações elevadas, por uma libertação repentina e estas aflorarem à superfície, poderão localizar-se em zonas confinadas (depressões) existindo a possibilidade de causar perda de consciência ou asfixia a humanos que se encontrem nas proximidades (Rice, 2004). Pode constatar-se na figura 16 o tempo até a perda de consciência para diferentes concentrações de CO₂.

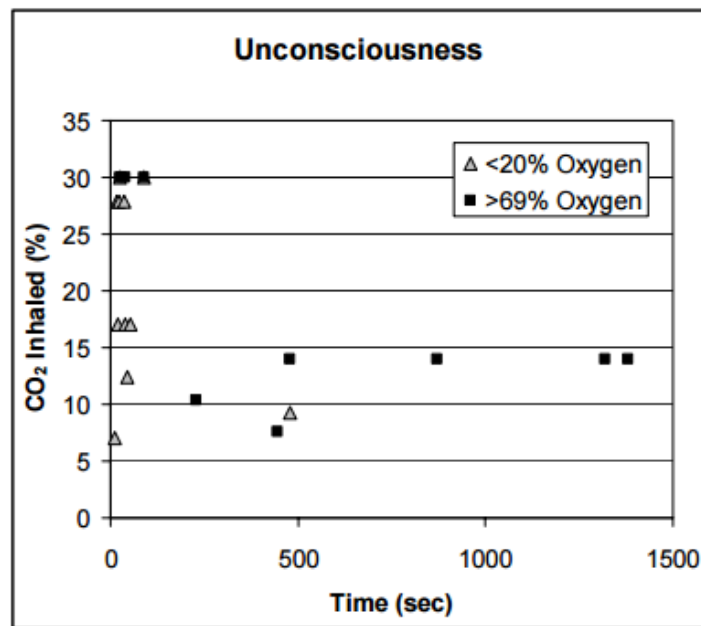


Figura 16 - Tempo até inconsciência em humanos expostos a CO₂ em ambientes ricos e pobres em O₂ (Rice, 2004)

A libertação de CO₂ pode também originar o congelamento na zona de fuga, por falha nos equipamentos em instalações superficiais ou por exemplo em rupturas de gasodutos.

Para além de tentar acautelar estes ou outros riscos, interessa-nos acima de tudo que o CO₂ que venha a ser injectado no subsolo se mantenha lá. É importante antever o comportamento e os potenciais mecanismos de fuga para a atmosfera do gás que tencionamos sequestrar. (Connolly et al., 2007)

2.2.3.1 Captura

Dos processos de geração de CO₂ a forma mais económica de se obter o dióxido de carbono é recuperá-lo através de uma grande variedade de processos onde ele é subproduto, como por exemplo:

- Gás de combustão de forno de cal;
- Gases de combustão de termoeléctricas e cimenteiras;
- Subproduto da síntese de amónia;
- Fermentação na produção de cerveja e álcool;
- Gás de alto-forno da indústria siderúrgica;
- Subproduto da produção de hidrogénio.

Na figura 17 é possível visualizar a localização dos 22 principais locais, no mundo, onde é feita a captura do CO₂.



Figura 17. 22 principais projectos de captura de CO₂ no mundo.

Em constante estudo e aperfeiçoamento, existem algumas técnicas que permitem capturar o CO₂, para injeção e sequestro tais como:

Criogenia/ Reciclagem de CO₂ – O CO₂ pode ser separado de outros gases através do arrefecimento e condensação. A separação com recurso à criogenia é largamente utilizada em casos onde a concentração de CO₂, no fluxo de saída de exaustão, é elevada.

Captura pós-combustão- O CO₂ é capturado a partir do produto da combustão. Dependendo das características dos gases de escape, há que escolher o melhor método de separação do CO₂.

Adsorção - Quando utilizados adsorventes sólidos (com grandes áreas de superfície) como os zeólitos e o carvão activado de modo a separar o CO₂ da mistura dos gases de escape.

O CO₂ é adsorvido à superfície dos adsorventes sólidos, aquando da passagem dos gases pelos sólidos em circuito fechado. O CO₂ é depois recuperado aquecendo os adsorventes, num processo simples chamado de desadsorção. Pelo método P.S.A. (*Pressure Swing Absorption*) e T.S.A. (*Temperature Swing Absorption*) a adsorção é feita, não só em circuito fechado como também sob

pressão. Consiste num processo de complexas operações de variação de pressão e temperatura, desde o início até ao fim. Após ter sido atingido o equilíbrio, no fim do processo, a pressão é reduzida e interrompe-se a adsorção. Não é um método considerado atractivo recorrendo à tecnologia actual, devido aos elevados custos na separação em grande escala. Pode, no entanto, ser vantajoso num futuro mais próximo se for associado a outros processos comuns ou recentes como o E.S.A. (*Electronic Swing Adsorption*).

Após os processos de recuperação de CO₂ com a purificação necessária, dependendo da fonte de dióxido de carbono e das impurezas nele contidas, é posteriormente comprimido. Torres de carvão activado e/ou peneiras moleculares, secadores com sílica gel e colunas de destilação são alguns dos equipamentos utilizados na purificação do CO₂.

Após a compressão, o dióxido de carbono é liquefeito através da troca térmica com refrigerantes, como por exemplo a amónia. Segue então para tanques de armazenamento.

2.2.3.2 Transporte do CO₂

Depois de lidarmos com o problema da captura do CO₂ há que ter em conta, numa análise de viabilidade económica, o custo do transporte do CO₂ para posterior injeção.

Existe a necessidade de transportar o dióxido de carbono através de uma conduta de alta pressão (figura 18), ou com recurso a navios (figura 19) semelhantes aos que actualmente transportam gás de petróleo liquefeito (GPL), mas em que a carga seria CO₂ em vez de GPL, até ao local de injeção.



Figura 18 – Gasoduto (“*pipeline*”) Figura 19 – Navio para transporte de gás.

Existem inclusive projectos que visam o aumento da capacidade deste tipo de navios para transportes até um milhão de toneladas. O CO₂ para além de inerte é também considerado um gás facilmente manuseado. Adicionalmente, a existência de infraestruturas do tipo *pipeline* para gás e petróleo poderia ser uma mais-valia para este tipo de projectos uma vez que os custos inerentes à

adaptação para o transporte de CO₂ seriam menores do que a construção de uma nova linha de transporte específica para CO₂.

2.3 Problemática do fluxo

Numerosos estudos demonstram que a adsorção de CH₄ e de outros gases no carvão são um processo físico de adsorção monocamada e que as isotérmicas adequam-se ao modelo de Langmuir. Para sistemas de gases multicomponentes nos processos ECBM é usado um modelo de Langmuir adaptado (*extended*) para descrever as características da adsorção competitiva. Acredita-se que migração de gás na matriz carbonífera é um processo guiado por difusão. No processo de injeção no carvão a convecção-difusão existe entre o gás injectado nos *cleats* e o CH₄ na matriz. Com este mecanismo, o CH₄ desloca-se devido ao gás injectado. (Masoudian et al.,2013; Perera et al 2011)

“O carvão pode ser tratado como um sistema de porosidade dupla, altamente complexo constituído por micro-poros e macro-poros” (Perera, 2011). Os micro-poros estão na matriz carbonífera enquanto os macro-poros são definidos pelo sistema de fraturas naturais presentes no carvão que constituem o *system cleat*.

Os fluidos movem-se no interior da camada segundo uma difusão fickiana guiados devido ao gradiente de concentração dos fluidos na estrutura micro-porosa. Ao alcançar a estrutura macro-porosa o fluxo responde ao gradiente de pressão e segue de acordo com a lei de Darcy. O fluxo segundo Darcy no sistema cleat ocorre de forma significativamente mais rápida do que o fluxo pela difusão fickiana através da matriz carbonífera (figura 12)

A difusão pode ser definida como o processo pelo qual uma população de partículas é transportada de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração de maneira a diminuir o gradiente de concentração de partículas no meio.

O carvão intacto apresenta valores de permeabilidade baixos e por isso a duração dos ensaios necessários para observar o fluxo através do mesmo é morosa. Por este facto são seleccionadas amostras naturalmente fracturadas de modo a analisar o fluxo imposto por pressões próximas da pressão crítica do CO₂ (7.38Mpa) (Perera, 2011).

Este tipo de ensaio em condições de confinamento triaxial e sem drenagem têm como propósito distinguir o comportamento do fluxo do CO₂ nas condições sub e super-críticas nos carvões naturalmente fraturados e identificar os factores que o afectam.

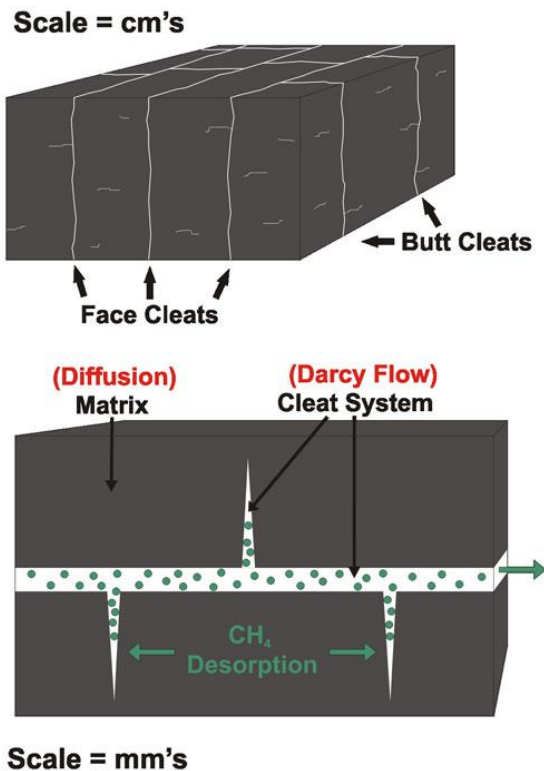


Figura 20 – Representação esquemática do sistema de *cleat* (de *Kansas Geological Survey*)

O fluxo dos fluidos no carvão é um processo que combina gases multicomponentes, CO₂, CH₄, N₂ e possivelmente outros, água e carvão. Os modelos de simulação devem considerar adsorção/desadsorção de gases multicomponentes, difusão, expansão induzida pela sorção que conduz à alteração da permeabilidade e a interação entre campo de fluxo e campo de tensões.

De modo a melhor compreender a problemática, atente-se aos trabalhos de (Guo, P., et al., 2014) que investigaram as variações de permeabilidade durante os processos de CBM e ECBM em laboratório. Da mesma forma veja-se (Ma et al., 2011) e (Hol, 2012) que estudaram a variação da permeabilidade do carvão para diferentes adsorções de gases.

Lin et al. (2007) (estudaram as relações entre permeabilidades absolutas, pressão dos poros e componentes dos gases. Durucan et al. (2008) (cf. Li et al., 2014) mediram simultaneamente as deformações induzidas pela adsorção e desadsorção bem como as variações de permeabilidade. Han et al. (2008) mediram a permeabilidade do carvão e a pressão de *breakthrough* (escape/fuga) do N₂ e CO₂ em fluxo de fase simples, duas fases e ensaios de adsorção. Shi et al. (2008) (cf. Li et al., 2014) investigaram os fenómenos de convecção/difusão numa matriz carbonífera. Viète e Ranjith (2006) (cf. Li et al., 2014) e South (2010) investigaram a influência da adsorção de CO₂ na força de compressão e permeabilidade em condições de confinamento uniaxial e triaxial.

A simulação dos fenômenos com recurso a ferramentas computacionais continua em constante actualização acautelando também o tratamento de quatro regimes de fluxos distintos, relacionados com os graus de porosidade (Li et al., 2012) que os carvões podem apresentar, identificados na figura 21.

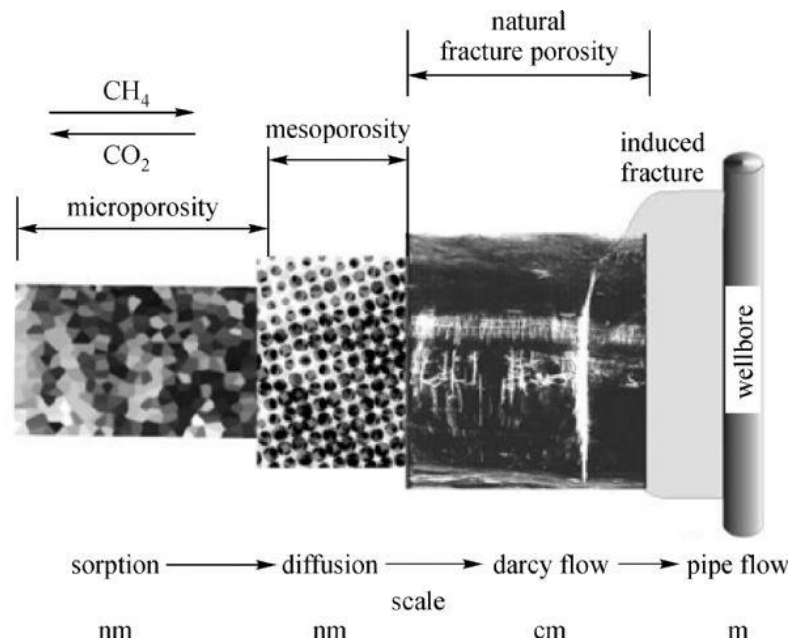


Figura 21. Ilustração da escala de fluxos e porosidades. (Wang et al, 2015)

Assim, os simuladores numéricos existentes que foram desenvolvidos para os processos de recuperação primária de CBM têm em consideração várias características importantes tais como:

- (1) Um sistema duplo de porosidade;
- (2) O fluxo de Darcy no sistema natural de fracturação;
- (3) Difusão de gás puro e adsorção no sistema primário de porosidade;
- (4) Contração do carvão (*shrinkage*) devido à desadsorção.

O processo torna-se ainda mais complexo com a injeção do CO_2 . Há que ter em consideração outras características importantes, tais como:

- (1) Expansão do carvão devido à adsorção no mesmo.
- (2) Adsorção de gases misturados.
- (3) Difusão de gases misturados.
- (4) Efeito não isotérmico para injeção de gases.

Na tabela 3 são comparados alguns dos simuladores que foram inicialmente desenvolvido tendo em conta as suas funcionalidades .

Tabela 3 – Comparação das funcionalidades dos simuladores mais comuns em ECBM (Law et al. 2002) (cf. Li et al., 2014)

Features	Simulator				
	GEM	ECLIPSE	COMET	SIMED II	GCOMP
Multi-component gas	✓	×	✓	✓	✓
Dual porosity	✓	✓	✓	✓	×
Mixed gas diffusion	✓	✓	✓	✓	×
Mixed gas adsorption	✓	×	✓	✓	✓
Dynamic permeability and porosity	✓	✓	✓	✓	✓
Coal swelling/shrinkage	✓	×	✓	✓	✓

Devido à complexidade dos fenómenos, alguns investigadores e entidades foram desenvolvendo os seus próprios simuladores para ECBM:

- METSIM2 é um simulador a três dimensões de duas fases multicomponente. O Simulador tem em conta a adsorção competitiva de gases multicomponentes e o modelo de evolução dinâmica da permeabilidade dos jazigos (Shi e Durucan 2005) (cf. Li et al., 2014);
- TOUGH2 para simulação de ECBM modificado pelo *U.S. Sandia National Laboratory* (2003) (Loschetter et al.,2012).
- O CBM-SIM, um software de simulação específico para reservatórios não convencionais de petróleo e gás foi também usado para simulação de CO₂/N₂-ECBM;
- IPARS-CO₂ "*Parallel Thermal Compositional Simulator*" desenvolvido pela Universidade do Texas em Austin pode também ser usado para simulação de ECBM;
- LEMIGAS simulação a produção de ECBM e sequestração de CO₂ no carvão (Syahrial and Lemigas, 2005) (cf. Li et al., 2014).

3 Testes piloto/demonstração

Desde os anos noventa até à data, vários projectos de demonstração tiveram lugar no mundo. São executados principalmente nos Estados Unidos, Canadá, Polónia, Japão e China.

A tabela 3 pretende dar uma visão geral da situação a nível mundial.

Tabela 4 – Projectos-piloto/demonstração no mundo. (Li et al., 2014)

Project name	Country	Location	Project/injection start time	Total CO ₂ injected (t)	Coal depth(m)
Allison unit project	America	New Mexico	-/1995	277,000	950
Tanquary well project	America	Southeastern Illinois	-/2008	91	273
Lignite CCS project	America	Western North Dakota	2007/-	80	500
Northern Appalachian basin field test	America	West Virginia	2003/-	20,000 (planned)	550
Central Appalachian coal seam project	America	Southwestern Virginia	-/2009	907	490-670
Black Warrior Basin coal seam project	America	Alabama	-/-	252	460-470
Pump Canyon CO ₂ -ECBM/ sequestration demonstration	America	New Mexico	-/2009	16,700	910
ARC ECBM project	Canada	Alberta	-/-	200	
CSEMP	Canada	Alberta	-/-	10,000	
RECOPOL	Poland	Kaniow	2001/-	760	1,050-1,090
Qinshui Basin ECBM project	China	Qinshui Basin	2004/-	192	478
Yubari project	Japan	Ishikari coal basin	-/2004	884	890
APP CO ₂ -ECBM project	China	Liulin	-/2011	460	560
Huaneng deep coal seams CO ₂ -ECBM demonstration project	China	Qinshui Basin	2014/-	1,000 (planned)	>1,000

Nos Estados Unidos o *Allison unit project* foi o primeiro e de maior dimensão no mundo (Reeves and Oudinot 2004) (cf. Li et al., 2014). Com quatro poços de injeção e nove poços de produção. Anteriormente os nove poços utilizavam métodos de produção e pressões de esgotamento (*depletion*) convencionais por mais de cinco anos. A injeção de CO₂ começou em 1995 e após cinco anos terão sido injectadas 277Kt de CO₂. Devido à injeção de CO₂ a recuperação de CH₄ terá sido optimizado até 150%.

O projecto de Tanquary foi projectado para determinar a capacidade de armazenamento, ritmo de injeção e a recuperação potencial da bacia carbonífera de Illinois.

Este projecto na formação carbonífera de Springfield, com uma implementação de quatro poços sendo um de injeção e três de monitorização foi desenvolvido e implementado baseado em modelação numérica e estimativas de permeabilidade obtidas a partir da literatura e dados de campo existentes. Um jazigo de carvão betuminoso altamente volátil, espessura de 7 pés (~2.1m) a uma profundidade de 900 pés (275m) e com uma recuperação de gás entre 0.0046m³/Kg e 0.0065m³/Kg, principalmente metano (MGSC web, 2013) (cf. Li et al., 2014).

Terão sido injectadas aproximadamente 102 toneladas de CO₂ entre junho de 2008 a janeiro de 2009 com algumas paragens devido a falhas nos equipamentos. Os resultados da monitorização indicaram que não terão havido fugas de CO₂ para os aquíferos ou para a superfície (Finley and Moulton, 2012) (cf. Li et al., 2014).

O projecto Lignite CCS em 2007 no Dakota do Norte destinava-se a perceber o destino do CO₂ injectado num jazigo de linhite e perceber o potencial de produção ECBM. Terão sido injectadas 90 toneladas de CO₂ num período de aproximadamente duas semanas num jazigo de 3 a 4 metros de espessura a uma profundidade de 335m. O CO₂ foi injectado através de um poço único rodeado de 4 poços de monitorização.

Estes poços de monitorização que utilizavam vários Equipamentos para detectar a presença e os movimentos de CO₂ no jazigo de linhite. Este ensaio de validação demonstrou a exequibilidade generalizada de injectar CO₂ à escala de campo. Foi executado em segurança, sugerindo que poderia ser utilizado equipamento semelhante e poderiam ser implementadas operações comparáveis noutros locais/projectos de campo (U.S. DOE, 2013) (cf. Li et al., 2014).

O *Northern Appalachian basin field test* envolvia dois jazigos distintos. Iniciado em 2003 e finalizado em 2010 tinha como objectivo testar a perfuração horizontal para armazenamento de carbono com recuperação ECBM. A perfuração horizontal permitiria maximizar o a drenagem do CBM e minimizar a “pegada” superficial das operações de injeção. A perfuração horizontal poderá também limitar o impacto negativo da expansão do carvão que pode limitar a injectividade de um poço vertical único.

Teriam sido injectadas aproximadamente 20.000 toneladas de CO₂ num período de 2 anos ou até que o CO₂ escapasse para o poço de produção (Greb et al. 2010) (cf. Li et al., 2014). Não foram encontradas informações acerca da quantidade realmente injectada.

O *Central Appalachian coal seam test (The Southeast Regional Carbon Sequestration Partnership, SECARB)* tinha planeado dois projectos de injeção no carvão fazendo parte da segunda fase do projecto de investigação (Greb et al. 2010) (cf. Li et al., 2014). Um na bacia Virgínia tendo um poço de CBM sido convertido para injeção de CO₂. No projecto para validação a injeção inicial de 45 toneladas de CO₂ foi completada em janeiro de 2009. No total 1000 toneladas de CO₂ terão sido injectadas a um ritmo médio de 41 toneladas por dia. O ritmo máximo injectado foi de 54.6 toneladas por dia mas a injectividade diminuiu 20 toneladas por dia.

O *Black Warrior Basin coal seam project* foi o outro ensaio realizado pelo SECARB cujos principais objectivos terão sido:

(1) Determinar se a sequestração de CO₂ em reservatórios de metano de carvão maduro seria, ou não, um método eficaz e seguro para mitigar as emissões de gases com efeito de estufa;

(2) Determinar se existia injectividade suficiente para guiar recuperação do ECBM de forma eficiente.

Este projecto ajudará a desenvolver estratégias para a injeção de CO₂ em jazigos múltiplos com um conjunto alargado de propriedade dos reservatórios nas zonas de Black Creek, Mary Lee e Pratt coal na formação de Pottsville. Foram injectados um total de 252 toneladas de CO₂ em três jazigos (SECARB web 2013) (cf. Li et al., 2014).

O projecto *Pump Canyon CO₂-ECBM/sequestration demonstration* foi planeado para demonstrar a eficácia da sequestração de CO₂ numa reserva profunda não explorável na bacia de San Juan no norte do Novo México através de um projecto de sequestração geológica, inicialmente considerado de pequena escala, sendo no entanto um dos locais com maior quantidade de CO₂ injectado até à altura. Um total de 167Kt de CO₂ terão sido injectadas no período aproximado de 1 ano (Julho de 2008 a Agosto de 2009) (Grigg et al. 2012) (cf. Li et al., 2014).

Os testes piloto/demonstração no Canadá também tinham como objectivo a redução dos gases com efeito de estufa (*GHG – Green House Gases*) pela injeção em reservas carboníferas profundas, otimizar os factores de recuperação e as taxas de produção pela injeção de CO₂ (Gunter, 2009) (cf. Li et al., 2014).

O programa *ARC ECBM project The Alberta Research Council, Inc* foi dividido em cinco fases:

- (1) Prova do conceito, análise inicial e viabilidade da injeção do dióxido de carbono, azoto e gases de combustão (*flue gases*) no cavão betuminoso com baixa permeabilidade em Mannville, Alberta;
- (2) A projecção e implementação de um teste micro-piloto segundo os procedimentos da *Amoco Production Company*;
- (3) Projecção e implementação de testes micro-piloto para injeção de gases de combustão (CO₂ N₂);
- (4) Análise da viabilidade económica;
- (5) Extensão dos testes micro-piloto a carvões betuminosos com grau de incarbonização inferior e a carvões antracíticos de grau superior.

Foi considerada a injeção de CO₂ puro, azoto e gases de combustão (consistindo de 13% CO₂ e 87% N₂) neste projecto. Os resultados iniciais indicavam que a injeção de gases de combustão optimizava a produção de metano a uma escala superior do que apenas injectando CO₂ devido aos diferentes papeis dos dois gases na sequestração do CO₂. Como resultado foram injectadas um total de 200 toneladas de CO₂.

O projecto CSEMP que significa *CO₂ sequestration and enhanced coalbed methane production pilot* e a investigação foram liderados pela empresa Suncor Energy Inc. e o Alberta Research council, respectivamente. Os objectivos gerais técnicos e científicos seriam a da extensão dos testes piloto,

testar a resposta dos jazigos à injeção de CO₂, determinar os parâmetros de armazenamento do CO₂, avaliar a produção potencial de ECBM, estabelecer o armazenamento, monitorizar/ verificar os parâmetros e avaliar o impacto nas águas sub-superficiais e seu aproveitamento (produção).

ECBM projectos piloto/demonstração na EU

Os testes piloto/demonstração na UE (*RECOPOL- Reduction of CO₂ Emissions by Means of CO₂ Storage in the Silesian coal basin of Poland*) na Polónia iniciado em 2001 foi o primeiro projecto Europeu de demonstração de campo de produção ECBM. O principal objectivo seria o da demonstração da viabilidade sob condições europeias de armazenamento de CO₂ em camadas de carvão como uma solução segura e permanente.

Localizado na Polónia perto da fronteira Checa consistia na injeção de CO₂ líquido proveniente de uma fonte industrial com início em Agosto de 2004. A injeção continua teve início em abril de 2005 após simulação de reservatório.

O total de injeção de CO₂ foram 760t com 68t de retorno (van Bergen 2007) (cf. Li et al., 2014). Apesar da injeção de CO₂ ter terminado em junho de 2005 o projecto-piloto mantém-se para monitorização e verificação (Wageningen and Maas, 2007) (cf. Li et al., 2014).

No Japão, o projecto Yubari foi o primeiro teste de campo de CO₂-ECBM para avaliar a viabilidade técnica e económica da extracção de metano enquanto se armazenava CO₂. Perto de Yubari na ilha de Hokkaido no norte do Japão consistia de dois testes multi-poço cada um com um poço de injeção e um de produção. Decorreu entre maio de 2004 e Outubro de 2007 com uma variedade de testes associados incluído a decréscimo da quantidade de água e CO₂ injectados.

Acreditou-se que a baixa injectividade do CO₂ foi causada pela redução de permeabilidade induzida pela expansão (*swelling*) na matriz carbonífera. Os testes de inundação por N₂ foram realizados em 2006 para avaliar a eficácia dessa inundação na melhoria da injectividade dos poços. Os testes demonstraram que a injeção diária CO₂ foi aumentada mas apenas temporariamente (Fujioka et al. 2008) (cf. Li et al., 2014). No decorrer do projecto um foram injectados um total de 884 toneladas de CO₂ (Fujioka et al. 2008) (cf. Li et al., 2014).

Na China o projecto ECBM da bacia Qinshui, um micro-piloto com um poço único, em parceria com o Canadá foi uma aproximação à avaliação de reservas CBM com três objectivos primários:

- Obtenção de dados medidos de forma fiável ao injectar e produzir a partir de um poço único;
- Avaliar os dados obtidos de modo a obter estimativas das propriedades do reservatório e comportamentos de sorção;

-Usar modelos de simulação calibrados de modo a prever o comportamento de um projecto-piloto de maior escala ou desenvolvimento futuros de grande envergadura.

O projecto micro-piloto dividia-se em seis etapas:

- (1) Inspeção do equipamento da cabeça do poço;
- (2) Isolamento do 3º jazigo em relação ao 15º e instalação de equipamento à superfície e no fundo do poço;
- (3) Testar a produção inicial para determinar as propriedades base do reservatório;
- (4) Injecção intermitente de CO₂ num período de 30 dias seguido de um período igual de pausa;
- (5) Testes de produção após o período de injecção;
- (6) Teste final de fecho.

Antes da injecção do CO₂ o poço esteve em produção por 134 dias tendo começado a 28 de Outubro de 2003 e foi recolhido um conjunto de dados de referência. A injecção de CO₂ começou em Abril de 2004 e o CO₂ líquido foi injectado a uma pressão abaixo da pressão de fracturação, aproximadamente 8 Mpa. Foram injectadas aproximadamente 192t de CO₂ no 3º jazigo em 13 ciclos de injecção. Cada ciclo correspondia a um camião (carga) de CO₂. Cada ciclo foi diário e consistia na injecção e encharcamento (*soak*) com fim a 18 de Abril de 2004.

O poço foi encerrado para o período extra de embebimento/encharcamento (*soaking*) de 40 dias de modo a permitir o equilíbrio do CO₂ com o carvão. O poço esteve em produção a partir de 22 de junho de 2004 durante 30 dias tendo sido usadas as taxas de produção e a composição dos gases para estimar o comportamento de sorção para calibrar a simulação do reservatório. O motivo seria a previsão do comportamento de operações a grande escala. Foi executado o fecho do poço para estimar as propriedades do reservatório e as condições na proximidade do poço (Wong et al. 2007) (cf. Li et al., 2014).

O projecto era operado no bloco de gás de Liulin, na cidade Lyliang província de Shanxi, pela CUCBM. Neste projecto foi usado um poço multilateral para a injecção do CO₂. A injecção do CO₂ foi iniciada em Setembro de 2011 e finalizado em Março de 2012. Foi o primeiro ensaio de campo mundial a utilizar um poço multilateral horizontal em jazigos de carvão. Foram injectadas 460 toneladas de CO₂ neste poço horizontal multilateral. Este tipo de poços ajuda a aumentar a injectividade de CO₂ em comparação com os poços verticais (Pan, 2012) (cf. Li et al., 2014).

O projecto *Huaneng deep coal seams CO₂-ECBM demonstration project* recebeu a atenção do ministro da ciência e tecnologia da Republica Popular da China com a intenção de financiar um projecto de demonstração de CO₂ em reservas profundas com inicio em 2014. Os principais objectivos são os de demonstrar a tecnologia de armazenamento de CO₂ em profundidade na bacia de Qinshui e simultaneamente otimizar a recuperação de CBM.

Planeou-se que seriam injectadas 1,000 toneladas de CO₂ durante este projecto e será o maior projecto de ECBM na China.

4 Tecnologias de sequestração de CO₂

Apesar dos progressos, anteriormente descritos, ainda encontramos grandes desafios técnicos para implementar o desenvolvimento comercial de CO₂-ECBM em larga escala. Alguns dos desafios técnicos são: Definição de “jazigos não exploráveis” para armazenamento de CO₂, avaliação da capacidade de armazenamento e caracterização dos locais de armazenamento.

Com o propósito da redução de emissão de CO₂ este terá de ser armazenado de forma permanente no carvão. Os jazigos usados para armazenar CO₂ deverão ser inexploráveis para sempre, de outra forma, a combustão ou a gasificação do carvão irão libertar o CO₂ ali armazenado. A definição de carvão não explorável é crucial para a avaliação da capacidade e caracterização do local de armazenamento. A definição quantitativa universalmente aceite ainda não existe. O carvão considerado inexplorável devido aos factores geológicos, tecnológicos ou económicos ainda não existe (tipicamente demasiado profundo, com baixa espessura ou sem continuidades internas que o caracterizam como inviável de ser explorado economicamente com a tecnologia actual) poderá ter potencial para armazenamento de CO₂. Em muita da literatura existente referente à avaliação da capacidade de armazenamento considera-se inexplorável reservas a uma profundidade de 800 ou 1000m de profundidade.

O *DOE's Big Sky Carbon Sequestration Partnership (BSCSP)* e a parceria *Plains CO₂ Reduction (PCOR)* definem como inexplorável o carvão que tenha pelo menos 305m de sobrecarga. O *DOE's Midwest Geological Sequestration Consortium (MGSC)* acrescenta duas considerações às suas definições: Todo o carvão a uma profundidade entre os 152m e a superfície são exploráveis sendo desta forma inviáveis para a sequestração do CO₂.

Para profundidades entre os 152m e os 305m os jazigos com espessuras entre 0.5 e 1.1m não são exploráveis sendo passíveis de armazenar CO₂, jazigos a profundidades entre os 1,000 e os 2,000m não são exploráveis na China podendo, no entanto, vir a ser locais potenciais de armazenamento mediante avaliação. Mudanças na economia e tecnologia ao longo do tempo mudam o limiar de inexplorável e complicam as tentativas de quantificar este recurso. É necessária uma definição adequada de carvão não explorável de modo a desenvolver uma metodologia de avaliação do potencial de armazenamento em reservas não exploráveis e caracterização do potencial de armazenamento de CO₂. (Li et al., 2014)

No que concerne às metodologias para melhoramento da injectividade, há que ter em atenção que a injeção com sucesso requer permeabilidade suficiente ao longo dos poros e fraturas, no entanto, a adsorção do CO₂ reduz a permeabilidade devido à expansão do carvão.

Detectou-se a redução da injectividade e da permeabilidade em diversos projectos de demonstração/piloto no campo, tais como, o *Allison Unit project*, *Qinshui Basin ECBM project* e no *Yubari project*. Para armazenamento no carvão ou nos projectos de recuperação ECBM deverá existir tecnologia adequada e eficaz. Poços horizontais uni ou multilaterais, tais como os usados no *APP CO₂-ECBM project* (Figura 14) poderão ser um método eficaz para aumentar a injectividade do CO₂ comparativamente com os poços verticais convencionais.

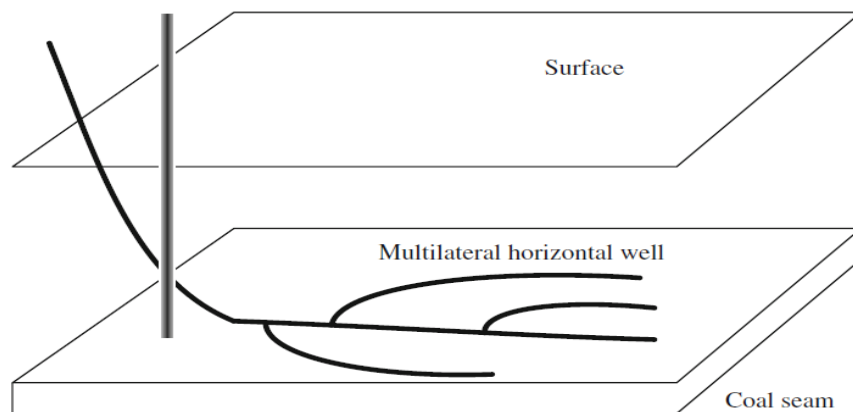


Figura 22 – Esquemática de um poço multilateral para operações ECBM (por :Pan,2012 em: (Li et al., 2014)

Outros desafios incluem questões comuns a outras tecnologias, de produção ou sequestração, tais como: Segurança, estabilidade, economia e riscos ambientais. Os poços são uma das fontes de possíveis problemas de escape do CO₂. Fazem a ligação entre os reservatórios subterrâneos e a superfície, atravessando todos os estratos do maciço. Fica assim criado um eventual caminho para a fuga do CO₂. A zona entre as paredes do furo e o cimento ou entre o cimento e o maciço, falhas ou fissuras no material usado para o *casing* e tamponamentos, devem também ser acautelados. (Rutqvist, 2007)

Uma vez que o CO₂, em contacto com a água, transforma-se em ácido carbónico, pode afectar a integridade dos cimento usados nos poços. O uso de poços multilaterais, como o da figura 14, terão um acesso único pela superfície minorando assim os riscos comparativamente com o uso de um numero superior de poços unilaterais.

Tendo em conta o estado da arte e os desafios técnicos da tecnologia ECBM outros mecanismos utilizados poderão vir a ser implementados com perspectiva de melhoria. A integração da fracturação hidráulica, como podemos observar na figura 23, no ECBM pode otimizar de forma eficaz a permeabilidade do carvão e a injectividade do CO₂. Desta forma se usarmos poços de injeção ou produção e fracturação hidráulica, com uma configuração de implementação adequada, poderemos obter excelentes resultados para a injectividade do CO₂ (Li et al., 2014). A figura 15 mostra uma configuração padrão com 5 poços usando fracturação hidráulica em operações CBM.

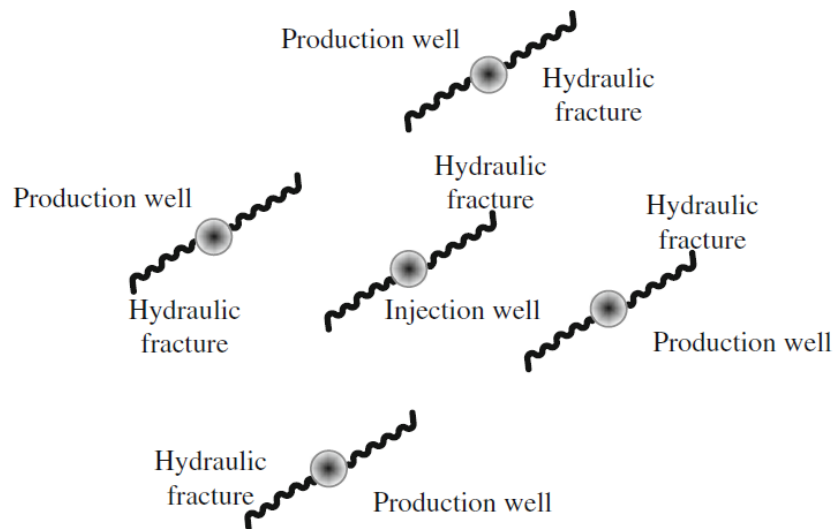


Figura 23 – Configuração de uma operação ECBM com 5 poços onde se recorreu a fracturação hidráulica (Li et al., 2014)

Os jazigos de carvão que permitem extracção de metano e injeção de CO₂ estarão a grandes profundidades, muitas vezes abaixo do nível freático havendo a necessidade de remoção de água. Ao lidarmos com formações não exploradas é possível que o metano exista em concentrações elevadas, sendo a sua extracção eventualmente rentável.

A extracção destes dois fluidos dos jazigos poderá ser otimizada recorrendo à fracturação hidráulica com recurso a injeção de água com pressões elevadas. Esta metodologia poderá afectar a resistência do maciço encaixante ao aumentar a sua fracturação e permeabilidade.

Após a extracção de água e metano, as pressões tendem a diminuir provocando uma diminuição do volume por contracção da massa carbonífera.

As mudanças do estado de tensão com profundidade poderão provocar deslocamentos ao longo de falhas e descontinuidades existentes no maciço ou cavidades, do tipo cársico e até mesmo para os furos previamente executados.

Como medidas de minimização dos efeitos adversos, sugerem-se técnicas de reforço como a construção de anéis por injeção de cimento para reforçar a resistência.

A injeção de uma mistura de gases em vez de CO₂ puro nos jazigos tal como se realizou nos testes piloto do Japão e Canadá demonstrou que ao injectar N₂ induzia-se uma contracção (*shrinkage*) da matriz carbonífera tendo como resultado um aumento da microfracturação no carvão aumentando a injectividade e permeabilidade até certo ponto.

Será assim benéfico injectar CO₂ misturado com N₂ no carvão. Uma mistura de gases rica em N₂, algum CO₂ e/ou outros gases em vez de CO₂ puro injectada nas reservas pelos poços de injeção deslocará o metano para os poços de produção. Este processo denominado *gás mixture enhanced coalbed methane (G-ECBM) recovery* (Fang and Li 2013b) (cf. Li et al., 2014) é ilustrado na figura 16.

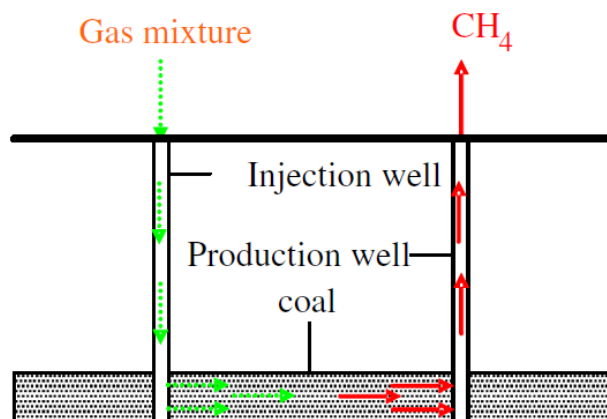


Figura 24. Representação esquemática da tecnologia G-ECBM (Fang and Li 2013b, cf. Li et al., 2014)

A aplicação do ECBM a minas de carvão, difere do CO₂-ECBM que pretende o armazenamento e o melhoramento da recuperação de metano proveniente de camada de carvão (CBM) de minas subterrâneas. O objectivo da aplicação do ECBM nas minas de carvão é aumentar a taxa de recuperação de CBM do carvão explorável e assim diminuir os riscos de explosão (*outburst*) durante as operações mineiras.

Prevê-se que a aplicação de ECBM em minas subterrâneas possa reduzir significativamente as paragens nas operações mineiras, pela existência de gás, tendo como resultado um ambiente de

trabalho mais seguro, uma oportunidade de obter mais CBM e reduzir as emissões de gases com efeito de estufa (metano) (Fang and Li 2013b) (cf. Li et al., 2014). É ilustrado na figura seguinte um sistema possível para ECBM em minas subterrâneas onde não é objectivo o armazenamento ou a mitigação de GEE's (gases com efeito de estufas) .

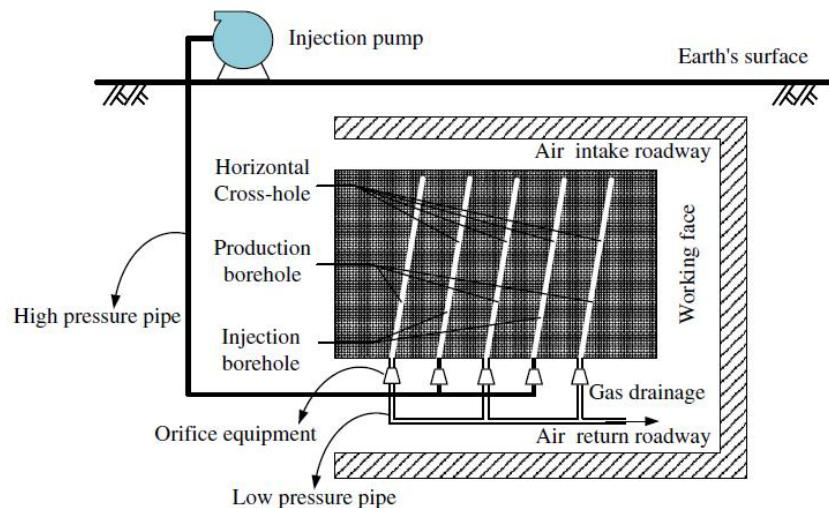


Figura 25. Esquemática para operação típica de um sistema ECBM em minas subterrâneas (Li et al., 2014)

É assim perceptível que o armazenamento de CO₂ e a recuperação ECBM (CO₂-ECBM) seja uma das opções CGUS (*Carbon Geological Utilization and Storage*) que obteve maior atenção nas últimas duas décadas devido às vantagens apresentadas.

4.1 Considerações físico-químicas para implementação de metodologia.

De modo a obter uma estimativa do comportamento mecânico das camadas de carvão, há que determinar os parâmetros de qualidade das camadas litológicas que formam o sistema em estudo.

Deve realizar-se um trabalho de caracterização do maciço rochoso, que abranja, desde a descrição dos testemunhos de sondagem até ensaios em laboratório.

Uma descrição exaustiva dos testemunhos deve levar em conta o RQD (*Rock Quality Designation*), espaçamento e caracterização das discontinuidades, enquanto os ensaios em laboratório devem considerar a resistência à compressão uniaxial e triaxial, ensaio de carga pontual, diametral e axial ao corpo de prova, bem como a resistência à tração do mesmo. A qualidade de cada uma das camadas

será determinada por meio da classificação geomecânica, que reúna todos os dados referentes à rocha e litologia.

Sugere-se a recolha de testemunhos de sondagem a realizar na região a seleccionar de modo a obter uma classificação geomecânica da camada de carvão e da rocha encaixante, em diferentes pontos de amostragem.

A metodologia usada para a caracterização geomecânica do maciço servirá para fazer uma análise da correlação entre esses resultados, levando em consideração os diferentes pontos de recolha e as características do maciço.

De modo a poder ser formulada uma fiel correlação entre todos os parâmetros, os ensaios deverão ser efectuados com e sem presença de CO₂ (quando possível).

É de extrema importância avaliar os aspectos geomecânicos e de reservatório nas operações de armazenamento deste gás. “Vários esforços foram dedicados à investigação das propriedades de reservatório do carvão mas poucos estudos investigaram o efeito do CO₂ nas propriedades geomecânicas.” (Masoudian et al., 2014)

Ao estudar experimentalmente o efeito do CO₂ (Masoudian, 2014) nas propriedades mecânicas do carvão verificou-se semelhança com o comportamento dos polímeros. Em vários estudos observou-se a redução na força mecânica dos polímeros quando se adicionou um plastificante. Esta transição de um estado vitrificado para um estado elástico é amplamente considerado como explicação para o processo de expansão que acompanha a adsorção de CO₂. As mudanças na estrutura molecular do carvão que resultam na mudança de estado serão também responsáveis pelas alterações nas propriedades mecânicas do carvão. (Masoudian et al, 2014)

Isto sugere que a redução de rigidez e dureza do carvão saturado com CO₂ poderá estar relacionado com a interação do carvão e o CO₂ como plastificante. Para melhor perceber a influencia da adsorção do CO₂ na dureza e rigidez no carvão australiano, realizaram-se 80 testes triaxiais de modo a estimar a influencia da adsorção do CO₂ nas propriedades mecânicas do carvão. Tendo sido escolhidos uma quantidade limitada de amostras para serem examinadas num microscópio electrónico. As imagens obtidas sugerem que haverá alteração da microestrutura do carvão na presença do CO₂. Conclui o investigador:

As mudanças observadas nas propriedades mecânicas dos polímeros devido aos agentes plasticizantes são semelhantes às reduções nas propriedades mecânicas do carvão resultantes da adsorção de CO₂. (Masoudian, 2014).

Para determinação da resistência do maciço rochoso é necessário conhecer as características geomecânicas do mesmo, para tal podem ser utilizados diferentes sistemas de classificações geomecânicas.

RMR - Rock Mass Rating (RMR) de Bieniawski.

Para obtenção dos parâmetros necessários para classificação RMR é necessário a recolha das informações de características mecânicas do maciço, da ocorrência de água e da resistência à compressão da rocha intacta.

A caracterização mecânica e os ensaios laboratoriais deverão ser realizados para zonas distintas que estão contidas na área que compreende o maciço a estudar. Desta forma será possível analisar a heterogeneidade, anisotropia e o comportamento do carvão dentro da área de estudo.

De acordo com Ian Palmer (Palmer, I., 2008) o carvão é uma rocha fraca, de baixa resistência ao corte, pelo que se prevê ruptura por corte após a injeção.

É sabido que nos ensaios laboratoriais a permeabilidade aumenta durante o processo de ruptura contrabalançando a expansibilidade do carvão resultante da adsorção do CO₂. Este acontecimento ao provocar enfraquecimento da massa carbonífera e conseqüentemente o seu cisalhamento promoverá uma melhor injectividade de CO₂.

A ruptura por corte poderá originar eventos de microssismicidade de curta duração (*bursts*). Identificam-se igualmente outros fenómenos que influenciam a permeabilidade do meio, são eles, a criação e possível migração de finos com perda de permeabilidade e ainda um fenómeno de dilatação que provoca um aumento de permeabilidade (localizado). Estes fenómenos irão ter impacto na produção de gás e terão de ser acautelados.

Estes finos (figura 26) poderão adicionar complicações indesejadas tendo uma acção de bloqueio ou tamponamento nos caminhos usados pelo metano ou pelo CO₂. Este tamponamento reduz a permeabilidade da formação e a conductividade nas fraturas. Durante o processo poderá ocorrer o entupimento das bombas bem como uma erosão acelerada das condutas devido à abrasão provocada.

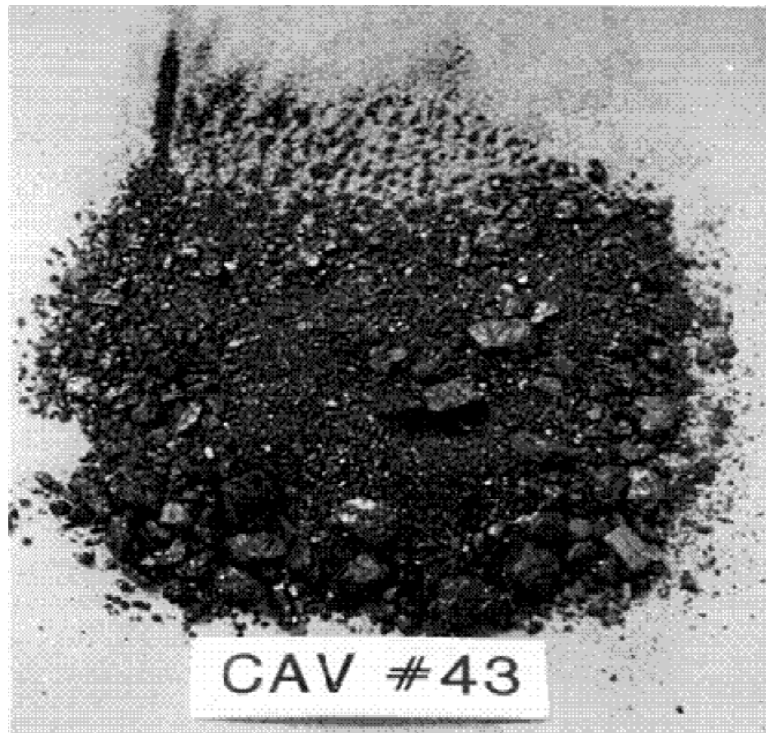


Figura 26. Finos de carvão devido a ruptura por corte. (Palmer, I, 2008)

De forma a analisar a fracturação imposta pela injeção de CO₂, Mark D. Zoback (2006) examinou a exequibilidade de sequestrar CO₂ em reservas não exploráveis ao elaborar um estudo de caracterização de um reservatório e uma simulação de fluxo em reservas na bacia de *Powder River* (PRB) no Wyoming, USA. O principal interesse foi a modelação dos efeitos da fracturação hidráulica na injectividade do CO₂ e recuperação ECBM. O estudo focou-se no carvão Sub-betuminoso de Big George, parte da zona carbonífera de Wyodak-Anderson da formação do Terciário de Fort Union. Foi construído um modelo tridimensional onde a tensão principal menor é na vertical, garantindo assim fracturação hidráulica horizontal. O modelo foi construído a partir de *logs* (carotes) dos poços CBM e populado com valores de porosidade e permeabilidade usando técnicas geoestatísticas.

A profundidade média do carvão de Big George é 335m e com uma espessura a variar dos 14m aos 62m. Os testes de raios gama e de águas permitiram perceber a profundidade e espessura do carvão, bem como a direcção de propagação da fracturação hidráulica.

Os testes de águas (*water enhancement test*) usadas pelos operadores de CBM na bacia para ligar os poços CBM à rede natural de fracturação são importantes para conhecer a direcção da fracturação. Nos casos em que é vertical pode propagar-se para os estratos superiores criando potenciais caminhos de fuga para o CO₂.

Deve-se considerar a deformação devido a solicitações mecânicas resultante da injeção de CO₂. Num estudo de Kittitep Fuenkajorn, Tanapol Sriapai e Pichit Samsri no sal de Maha Sarakham, (Fuenkajorn et al., 2012) comparável em termos de comportamento com o carvão em estudo, ajudamos a prever apenas a expansibilidade da massa carbonífera por não ter gás.

Com a injeção de CO₂, há uma tendência para aumento do volume (*swelling*) no carvão. Ao recuperar o CH₄ haverá contração (*shrinkage*), devido à redução de pressão pela desadsorção do metano e desocupação dos poros e caminhos do sistema de *cleat*. O equilíbrio dependerá do volume de gases extraídos e dos volumes de gases injectados. As variações volumétricas são função da compressibilidade da rocha que constitui o reservatório, a sua espessura e a oposição do maciço em que o jazigo está encaixado.

Estas deformações que se podem notar à superfície ao longo de anos de injeção devem-se ao facto de, ao serem introduzidos elevados volumes de CO₂ numa formação carbonífera, ser naturalmente induzido um aumento das pressões neutras dos fluidos difundidos nos poros e nas fissuras da formação. Esta resposta hidráulica e mecânica cumulativa, ao longo do tempo, pode ser visualizada na figura 27.

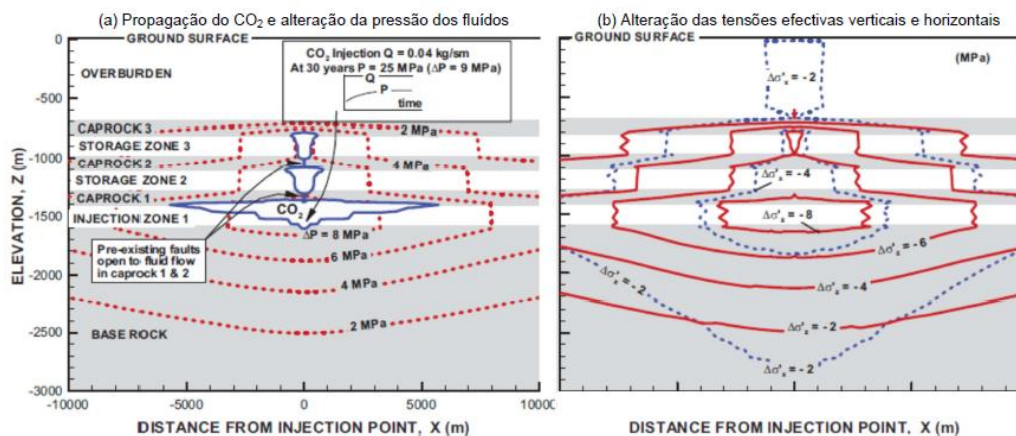


Figura 27 – Resposta hidráulica(a) e mecânica(b), após 30 anos de injeção (Adaptado de Rutqvist, 2006 cf. Gomes, 2010).

“Há estudos que indicam que o CO₂ provoca mais variações volumétricas do que o metano, o que pode alterar a distribuição das variações volumétricas entre as fases de despressurização e de repressurização (Myer, 2003)” (Gomes, 2010).

4.2 Riscos

O armazenamento geológico de CO₂ comporta riscos que devem ser considerados. Estes variam de local para local e devem considerar as características geológicas, resistência mecânica do maciço, existência de falhas, continuidade da formação e conectividade entre poços. Deve também ser avaliado:

- A heterogeneidade do maciço no seu todo (heterogeneidades estratigráficas, existência de descontinuidades). É igualmente importante o conhecimento da existência de poços de injeção/produção abandonados nas proximidades;
- A adequação do sistema de injeção que acautele a alteração biogeoquímica (dissolução mineral por acidificação da solução, dissolução por actividade microbológica, secagem do material argiloso pelo CO₂);
- A alteração geomecânica (criação ou aumento de fissuras/fraturas/falhas existentes) tendo em atenção o limite de rotura do jazigo e do maciço envolvente. A alteração hidrogeológica (escape capilar, heterogeneidade de permeabilidade, criação de novos caminhos de fuga, etc.);
- As fugas de CO₂ provenientes de reservatórios poderão ser comparáveis com as originadas em sites de sequestração de CO₂ operadas pelo Homem e há que tentar perceber através das fugas de reservatórios naturais como é que o CO₂ se liberta. A característica mais comum associada a fugas naturais é a localização em ambientes geologicamente instáveis.

“Bachu (2003) identifica a estabilidade tectónica como o primeiro critério. A actividade vulcânica é uma das causas da existência de falhas, o que faz com que a existência destas esteja no topo da lista dos factores que afectam o risco. “ (cf. Gomes, A., 2010).

4.3 Considerações para desenvolvimento futuro

Para desenvolvimento dos conceitos, temáticas e trabalhos futuros por ora estudados nesta tese, duas referências se afiguram como relevantes.

Atendendo ao equilíbrio entre o material nano-poroso da matriz carbonífera e o CO₂ adsorvido por esta, Sander Hol (2012) realizou um estudo onde deriva um modelo constitutivo termodinâmico para a adsorção de CO₂ em caustobiólitos não confinados e para a situação de confinamento com tensões dinâmicas em três dimensões.

Supondo um acesso homogéneo a todo o volume considerado da matriz para qualquer valor de pressão e tensões, o modelo que descreve a relação entre tensão, adsorção e deformações, pode ser aplicado a qualquer par adsorvente(sólido)/adsorvido apesar do estudo ter sido feito recorrendo a carvão e CO₂. Tal como no Alabama (Pashin et al, 2015), no projecto Secarb CO₂. Como referência, em termos de metodologia, para injeção de CO₂ e produção de gás, o trabalho de (Yin et Al., 2015) olha para os ensaios de carga triaxial com confinamento de pressão.

Há que realçar também o trabalho de Perera. Esta conclui que a expansibilidade da matriz carbonífera devido à adsorção do CO₂ dependerá das condições de fase do CO₂ adsorvido, onde o CO₂ em estado supercrítico promove o dobro da expansão da provocada pelo CO₂ em estado subcrítico. O uso de N₂ tem o potencial para reverter algumas áreas de expansão provocadas pela adsorção de CO₂. A influência das propriedades mecânicas do *black coal* (classificação superior) é superior à do *brown coal* devido a um sistema de *cleat* melhor desenvolvido. A adsorção de CO₂ na fase subcrítica diminui a resistência à compressão uniaxial e o módulo de Young em, aproximadamente 10% e 16%, respectivamente, no caso do *brown coal*. A redução da resistência à compressão uniaxial e do módulo de Young no *black coal* é de 53% e 36%, respectivamente. (Perera, 2014)

A figura 28 representa o diagrama de fase para o CO₂.

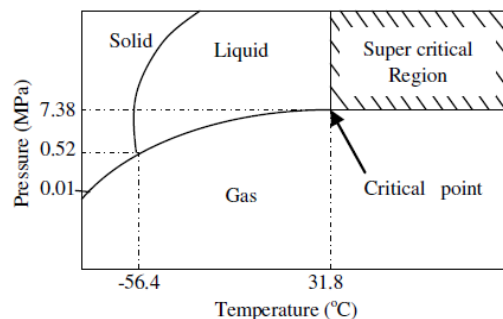


Figura 28. Diagrama de fase para o CO₂ (Perera, 2014)

A adsorção de CO₂ na fase supercrítica tem uma influência muito maior nas propriedades mecânicas do carvão em comparação com o que se sucede na fase subcrítica. Neste caso a resistência à compressão uniaxial e o módulo de Young chegam diminuir 78% e 71% respectivamente. Os modelos à escala de campo preveem que a capacidade de armazenamento aumente com a diminuição da quantidade de água no jazigo, o aumento da temperatura e pressão de injeção. Apesar de melhoria de resultados com o aumento da pressão de injeção estes serão gradualmente reduzido pelo efeito da expansão da matriz carbonífera. É igualmente importante planear um

afastamento adequado entre os poços de injeção de modo a otimizar a quantidade de CO₂ a injectar em qualquer reserva carbonífera, uma vez que distâncias reduzidas poderão diminuir a capacidade de armazenamento devido à coincidência dos contornos (ou frentes) de pressão criados por cada poço de injeção. (Perera, 2014)

As deformações provocadas nas camadas superiores são consideráveis e com sentido ascendente devido à pressão de injeção do CO₂ e a expansão dependerá do tipo de gás, a pressão e duração de injeção. Desta forma, altas pressões de injeção poderão devolver o CO₂ para a atmosfera.

Uma relação teórica correcta para a permeabilidade do sistema de *cleat* do carvão, se for estudada, em circunstâncias de confinamento triaxial e condições de fronteira laterais de deformação, diferentes de zero pode ser obtida usando fundamentos básicos de engenharia e geotecnia. Um modelo acertado e descritivo para a capacidade adsorptiva do carvão com o CO₂ pode ser desenvolvido aplicando uma aproximação multi-linear regressiva ao termo da capacidade dos micro-poros. (Pan et al., 2012)

Nesta complexa associação de propriedades, a variabilidade da permeabilidade dos jazigos carboníferos depende das condições de injeção do CO₂, conseqüentemente a possibilidade de aumentos repentinos das tensões em profundidade, devido ao efeito cumulativo, que potencia a fracturação da rocha encaixante. Dada a necessidade de adequar uma modelação da permeabilidade em reservas carboníferas é também avaliada por Pan, e Connell, (2012) a eficiência de vários modelos onde estes testam a relação entre porosidade, permeabilidade, expansibilidade e tensões com diferentes modelos analíticos: Gray, Sawyer et al. Seidle and Huitt, Harpalani and Chen, Levine, Palmer e Mansoori, Gilman e Beckie, Shi e Durucan, Cui e Bustin.

Segundo Sander Hol, Collin J. Peach, Christopher J. Spiers (2012) em *Effect of 3-D stress state on adsorption of CO₂ by coal* numa situação não confinada de uma amostra carbonífera o modelo, por si desenvolvido prevê a quantidade de CO₂ adsorvido pelo carvão em condições de variação de temperatura e pressão do fluido.

De acordo com modelo de escala desenvolvido em laboratório, existe um incremento claro na permeabilidade com o aumento da temperatura sob qualquer tipo de confinamento para valores elevados de pressão de injeção do CO₂ (superior a 10MPa), enquanto que para pressões inferiores a 9MPa a temperatura tem pouca influência na permeabilidade. Após estudo compreensivo com recurso a aproximações analíticas, experimentais, numéricas, e teóricas obtém que a permeabilidade do carvão baixa significativamente devido à deformação volumétrica (expansibilidade) que começa logo na primeira hora de injeção de CO₂ (Perera, 2014).

5 Caso de estudo para modelação geomecânica

5.1 Panorama Português

De modo a avaliar a possível implementação de um projecto de sequestração no território nacional, descrevem-se as principais ocorrências de carvão que estão distribuídas estratigraficamente e por bacias:

Paleozoico (Carbonífero continental, Pensilvaniano5)

- Norte de Portugal - ZCI6: Estefaniano C inferior – Bacia Carbonífera do Douro: Coutos Mineiros de S. Pedro da Cova, Valdeao, Pederneira e do Pejão;
- Centro de Portugal – ZCI6: Estefaniano C superior – Bacia do Buçaco;
- Sul de Portugal – ZOM6: Asturiano superior=Vestefaliano D superior a.

Cantabriano inferior – Bacia de Santa Susana

Mesozoico (Jurássico Superior)

- Cabo Mondego: Couto Mineiro do Cabo Mondego;
- Leiria/Alcanede – Guimarães e Couto do Lena (Bezerra, Batalha, etc.);
- Vila Nova de Ourem (Pombal, Lagares, Espite, etc.).

Cenozoico (Miocénico e, principalmente, Pliocénico)

- Soure;
- Caldas da Rainha – Óbidos (Arneiros);
- Bacia de Lignites e Diatomitos de Rio Maior: Coutos Mineiros do Espadanal e Da Quinta da Várzea;
- Vale de Santarém

(Sousa et al., 2012).

A figura 29 representa a distribuição das ocorrências em Portugal continental.

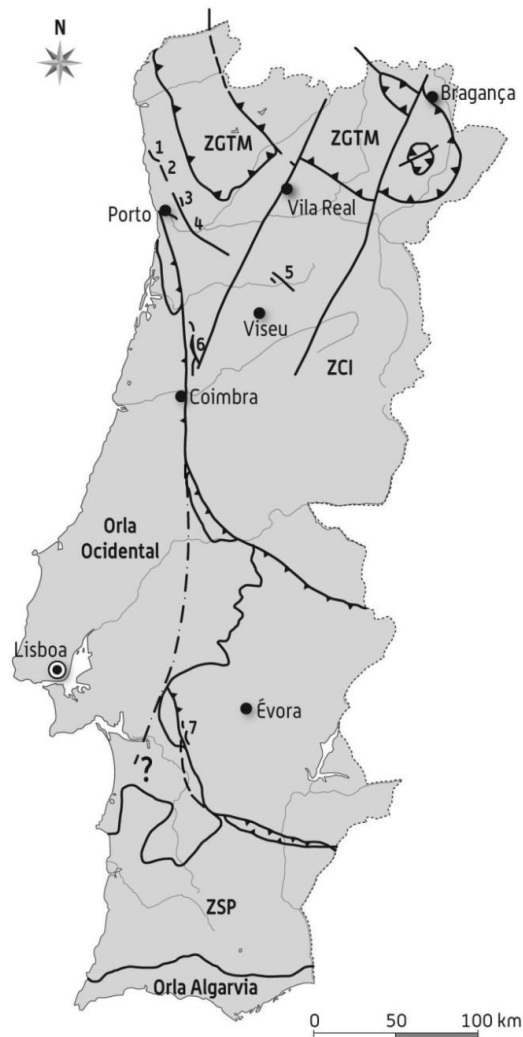


Figura 29 - Ocorrências de Carbonífero continental em Portugal: 1- Criaz–Serra de Rates (Vestefaliano?); 2- Casais–Alvarelhos (Bolsoviano?=Vestefaliano D?); 3- Ervedosa (Asturiano superior=Vestefaliano D superior); 4- Bacia do Douro (Estefaliano C inferior); 5- S. Miguel e Arco (Estefaliano?); 6- Bacia do Buçaco (Estefaliano C superior = Autuniano inferior); 7- Bacia de Santa Susana (Asturiano superior=Vestefaliano D superior a Cantabrian inferior). ZCI-Zona Centro-Ibérica; ZOM-Zona de Ossa-Morena; ZSP- Zona Sul-Portuguesa; ZGTM- Unidades alóctones da Zona Galiza-Trás-os-Montes. Adaptado de Lemos de Sousa & Wagner (1983a) e de Oliveira et al. (1992).

Escolhe-se a bacia carbonífera do Douro (fig. 30) para aferir a exequibilidade de uma modelação geomecânica adequada, devido ao conhecimento da zona, por ser uma bacia cuja exploração terminou e por ser alvo de estudo continuado.

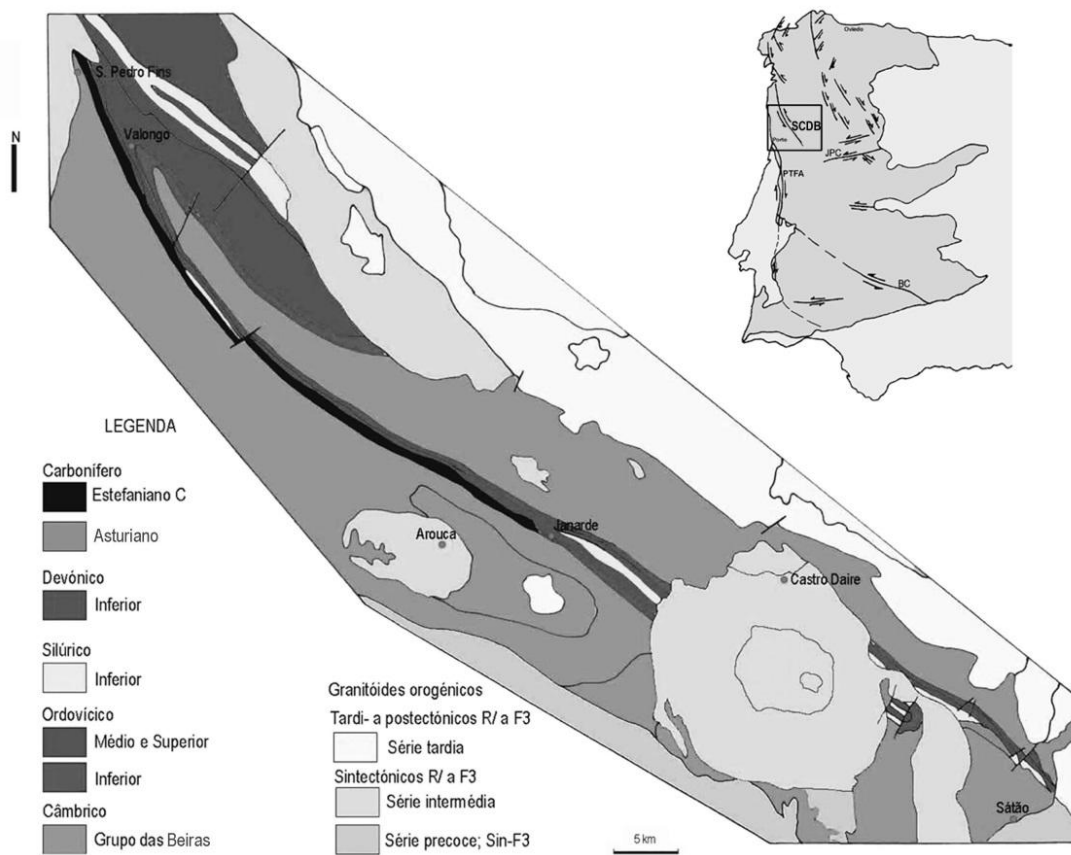


Figura 30. Bacia Carbonífera do Douro: Enquadramento geológico (Jesus, 2001, 2003).

5.2 Projecto de injeção na zona de Germunde

5.2.1. Geologia e Geografia

Tal como já foi referido, o projecto de injeção de CO₂, contempla a bacia carbonífera do Douro como alvo preferencial. Constitui o mais extenso afloramento de carbónico continental existente em Portugal. Uma faixa de aproximadamente 50km de comprimento por 500m de largura, desde São Pedro Fins situado a Este do Porto, até Janarde, localizada a Este de Arouca.

Descrita por Pinto de Jesus (Jesus, 2001) como uma bacia intramontanhosa constituída por camadas conglomeráticas, arenosas, arcóscicas, lutíticas e carbonosas, resultante da sedimentação exclusivamente continental e em cuja base se encontra uma brecha que o autor relacionava com um depósito de vertente estruturado a partir da denudação do substrato circunvizinho. Na figura 31 reproduz-se parte da carta geológica de Portugal, referente à bacia carbonífera do Douro.

Esta bacia é definida como sendo a totalidade dos afloramentos ao longo do Sulco Carbonífero Durico-Beirão [SCDB] e da sua série estratigráfica, à qual é atribuída por Wagner e Lemos de Sousa (1983a), Eagar (1983) e Fernandes et al (1997), a idade Estefaniano C Inferior.

A orientação geral das camadas da bacia do Douro é aproximadamente $N130\pm 10^\circ E$, apresentado inclinações quase sempre para o quadrante NE, variando entre 45° e 90° .

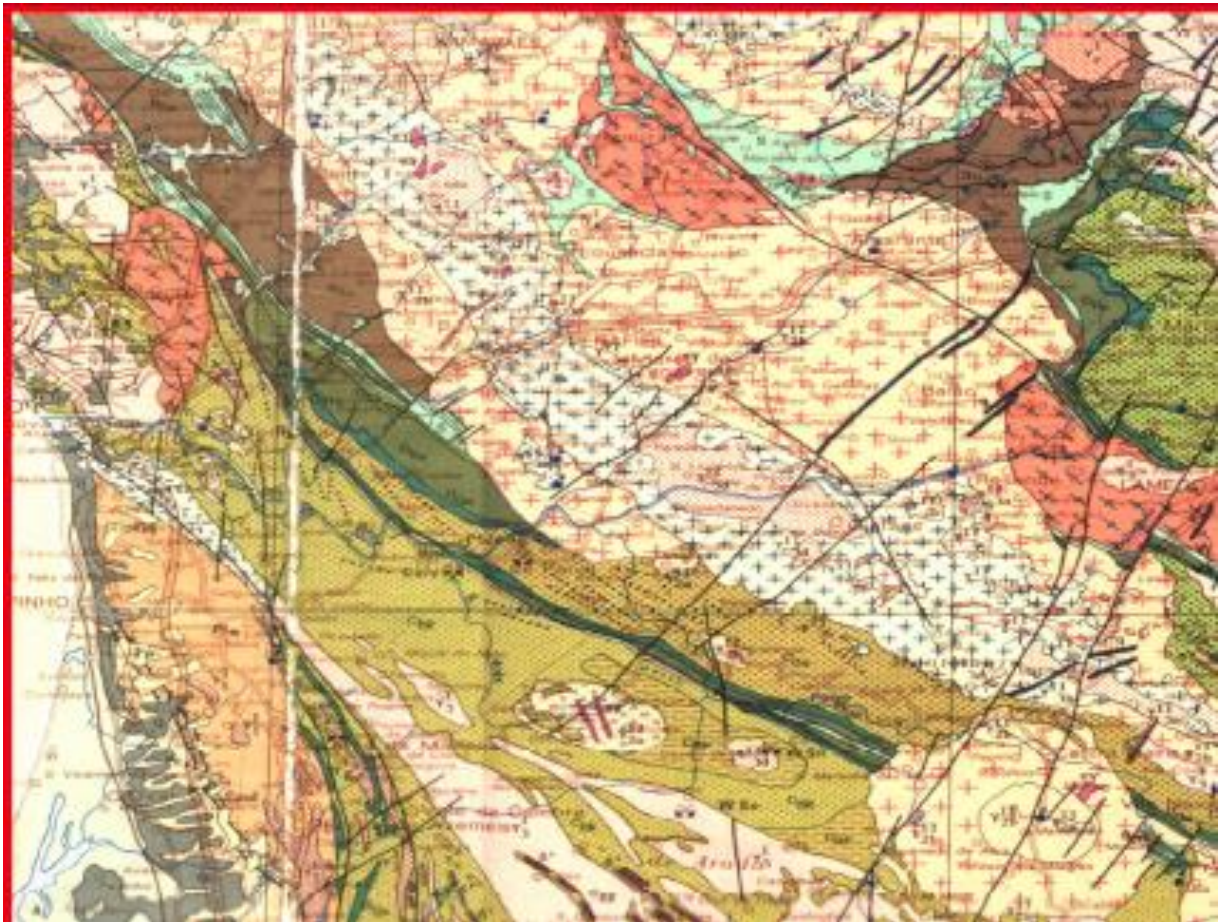


Figura 31. Bacia Durico-Beira, a partir da carta geológica de Portugal, escala 1/50 000. Folhas 9c 9d13b

A SW encontramos um limite que corresponde a uma discordância angular com inconformidade dos depósitos do muro da BCD sobre os do complexo Xisto-Grauváquico. A NE, os corpos sedimentares do tecto da BCD são truncados por falha inversa, a qual faz com que as camadas do Paleozoico inferior, estruturadas no flanco inverso do anticlinal de Valongo, cavalguem as camadas carboníferas. No sector de são Pedro da cova, a estrutura tectónica é bastante complexa e a ramificação dos acidentes tectónicos provocou por escamização, a formação da designada bacia oriental (Cunha, P. P., 2012)

Na figura 32 pode observar-se uma representação tridimensional da área em estudo. Trata-se de uma estrutura tectónica regional, cuja componente oblíqua provoca laminação, de NW para SE, das formações do Paleozoico Inferior do flanco inverso do anticlinal de Valongo, bem como das camadas do topo da série carbonífera. Em estreita relação com este cavalcamento ocorre a rotação das camadas do tecto do Estefaniano C inferior (Jesus, 2003).

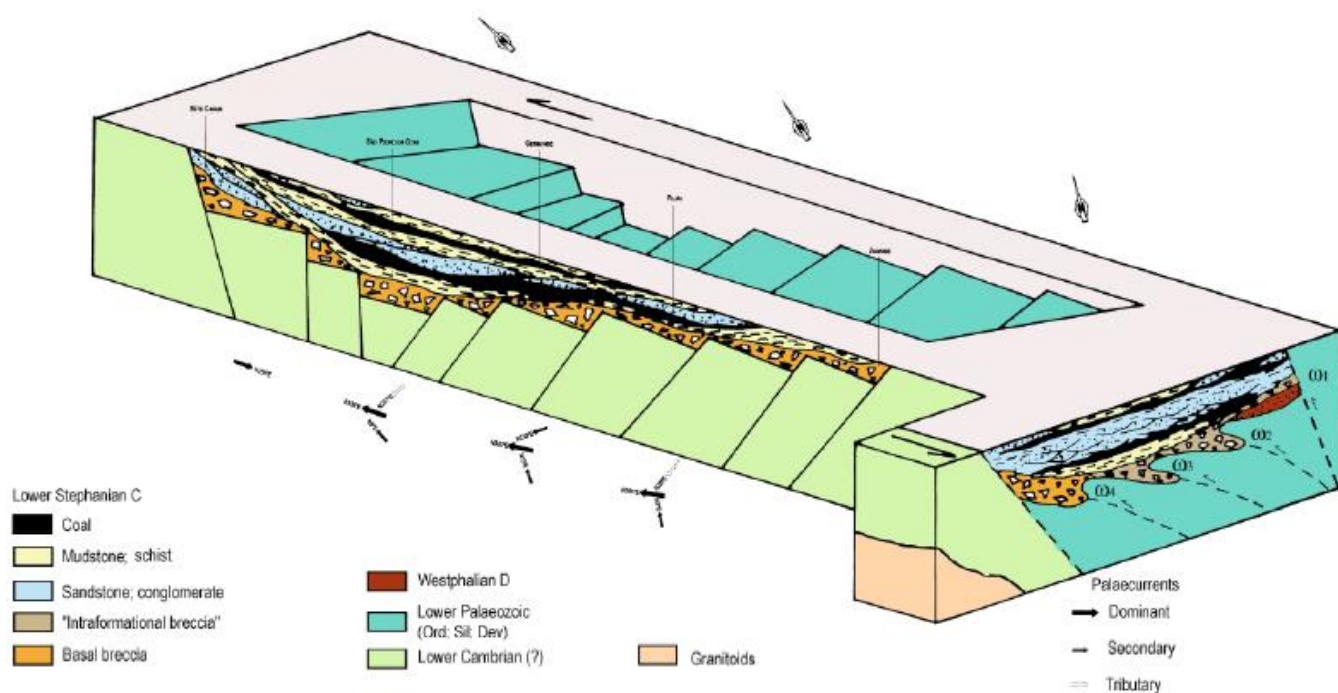


Figura 32. Representação tridimensional da zona em estudo. (Jesus, 2003)

As metantracites durienses viram o início da sua exploração em 1812. Inicialmente e até meados dos anos trinta, a exploração era em pequena escala tendo a partir daí crescido e intensificando-se, promovendo um aumento demográfico localizado. Mais tarde e com sucessivas baixas do preço do petróleo, a crise pôs fim, em 1970, à maior e mais intensa exploração de carvão em Portugal.

O projecto de sequestração geológica nas meta-antracites durienses é ainda alvo de estudo e demonstração. Continua a ser um caso, tal como outros no mundo inteiro, em espera e análise, na expectativa de concordâncias sociais, técnicas e políticas que envolvem não só a sequestração mas a mitigação de gases nocivos e a resolução das problemáticas associadas.

Na bacia carbonífera do Douro, foi seleccionada a zona de Germunde, não só pelo conhecimento da área mas, principalmente, por existir ali a maior quantidade de carvão passível de ser utilizado como meio preferencial de armazenamento de CO₂.

5.2.2 Execução *in situ*

Como um dos principais custos na fase inicial é a perfuração, optou-se por um modelo de sondagem o menos dispendioso possível, mas que nos permitisse obter todo o tipo de dados indispensáveis para análise laboratorial. Na figura 33 está representado o corte geológico com os respectivos furos de injeção e monitorização. O modelo apresentado prevê a possibilidade de reutilização dos furos de controlo Fc1 e Fc2, para a eventual recuperação de metano, no caso de uma injeção de CO₂ com sucesso.

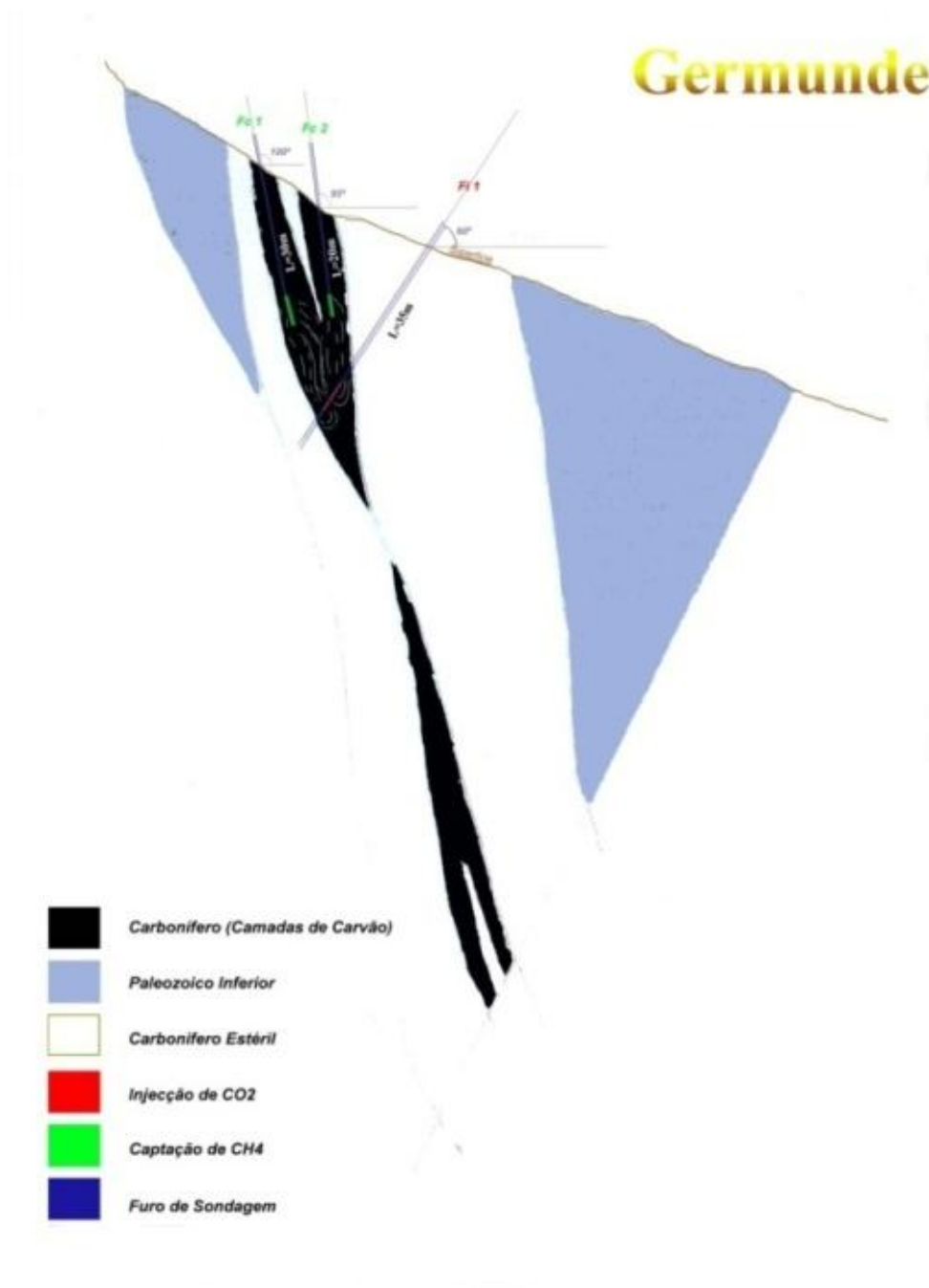


Figura 33. Corte geológico com os furos para injeção e monitorização. (Sousa, 2006 a partir dos seminários de Geo.Eco. e Geo.Apl. Candeias,2005)

Posteriormente, a injeção do CO₂ realizar-se-á por este mesmo furo de sondagem, na área demarcada a vermelho, com recurso a um tamponamento ou *plugging* destinado a restringir a injeção a essa mesma zona.

Dado o que foi sendo referido ao longo da tese, de modo a acautelar uma modelação adequada, devem-se verificar os volumes injectados, taxas de injeção, pressões à superfície e no fundo do poço.

Interessa otimizar a eficiência do projecto, confirmar a capacidade do reservatório, testar diferentes pressões e cadências de injeção ou eventualmente decidir a execução de novos poços. Interessa a detecção de fugas, acautelar a criação de novos caminhos subterrâneos que permitam a ligação a poços na vizinhança ou a falhas que potenciem afloramentos à superfície e eventos sísmicos. Interessa verificar se os modelos concebidos correspondem à realidade de campo e adaptá-los para situações futuras.

As pressões no poço não podem exceder o limite de pressão de rotura do reservatório. A tecnologia actual permite a monitorização das taxas de injeção, das pressões da formação e do topo do furo, temperatura e variação do estado do CO₂ em tempo real.

De modo a rentabilizar os custos envolvidos na perfuração, o furo Fi1 (representado na figura 34) terá um comprimento diminuto de aproximadamente 35m com uma inclinação de 60° com a vertical.

A sondagem foi planeada de forma que, com apenas este furo, se possam realizar duas operações e assim reduzir os custos. São elas:

- A recolha de carotes de carvão, em quantidade suficiente para realizar todos os testes laboratoriais e pelo menos outro tanto para armazenamento e posterior inspecção, caso se julgue ser necessário.

- Mais tarde, a injeção do CO₂ realizar-se-á por este mesmo furo de sondagem, na área demarcada a vermelho, com recurso a um tamponamento ou *plugging* destinado a restringir a injeção a essa mesma zona.

Para os furos de controle Fc1 e Fc2, foi também estudado o modo de reduzir os custos envolvidos e o reaproveitamento dos furos. Deste modo, os dois furos acompanham longitudinalmente as camadas de carvão, sem atravessarem outro meio e assim minorarem a existência de interferências químicas, físicas e geológicas. Com uma profundidade de 20m e 30m estes dois furos de monitorização preveem também mais do que uma utilização:

- Na área demarcada a verde, com recurso a um tamponamento ou *plugging* destinado a isolar a zona de monitorização, será realizada o controlo dos índices de metano e CO₂, supondo uma pluma de dispersão semelhante à esquematizada na figura 34 (desde a zona vermelha de injeção à zona de monitorização a verde).

- No futuro e caso os ensaios comprovem a viabilidade do projecto, estes dois furos poderão ser utilizados para a captura do gás metano proveniente da metade superior da camada de carvão.

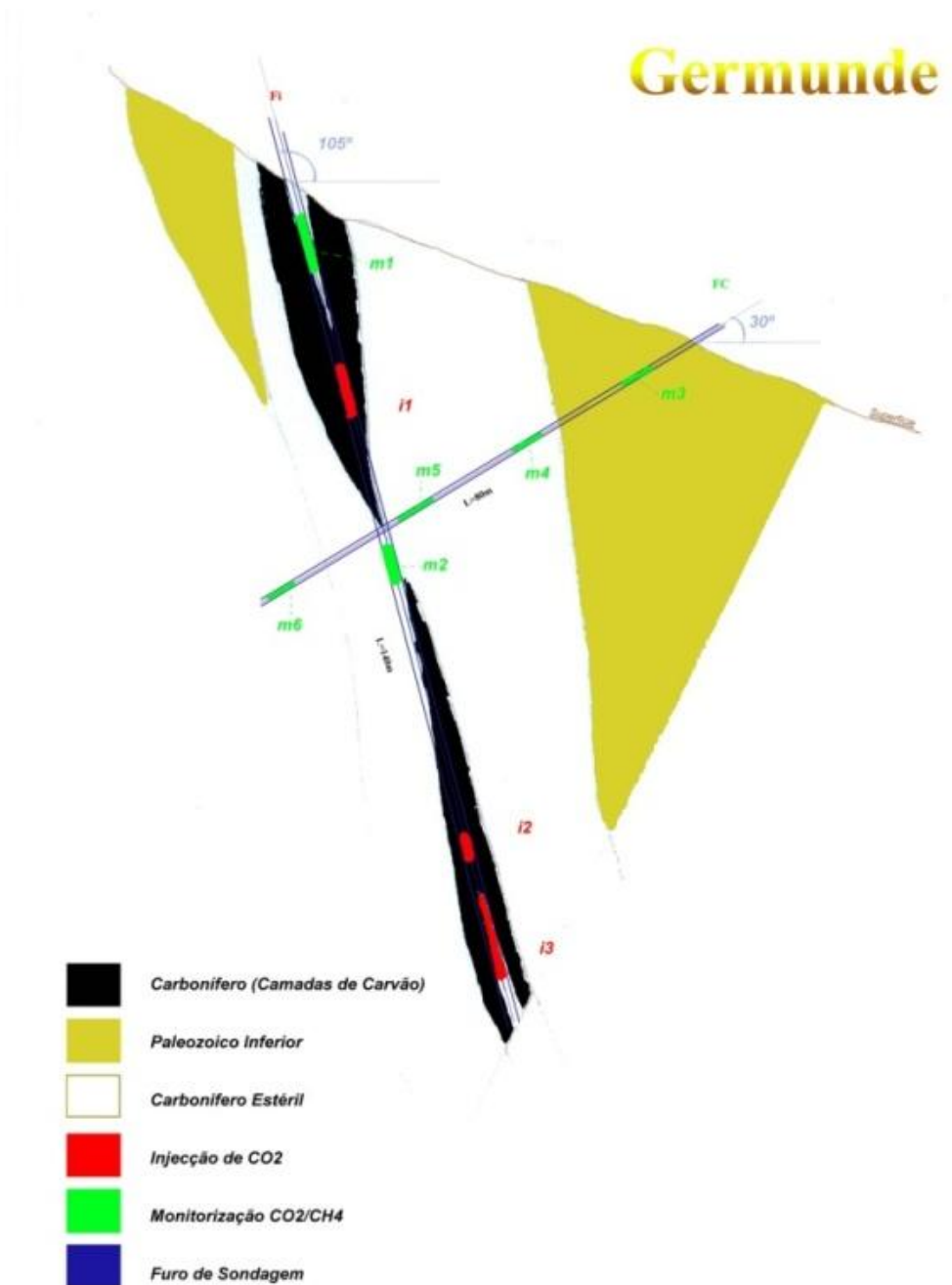


Figura 34. Corte geológico com os furos para injeção e monitorização. (Sousa, 2006. A partir dos seminários de Geo.Eco. e Geo.Apl. Candeias,2005)

5.2.3 Considerações para modelação

Uma vez que a variação no módulo de elasticidade se deve à adsorção de CO₂ na matriz carbonífera, estes poderão ser correlacionados. Assume-se que a redução do módulo terá uma curva do tipo Langmuir o não quer dizer, necessariamente, que esta seja uma função linear da adsorção.

Os modelos devem prever as mudanças nas propriedades do jazigo e do maciço. A computação terá de ter em conta as propriedades mecânicas da formação e o eventual dano do poço. As estimativas de variação nas propriedades como porosidade, permeabilidade e fluxos hidrogeológicos permitirão a simulação dos escoamentos e os comportamentos geomecânicos.

Ilustre-se como caso de simulação numérica, a recuperação otimizada de metano ECBM proveniente do carvão de uma reserva Vietnamita (Huy et al., 2010). Foi construída uma modelação numérica para o jazigo de Mao Khe no Vietname. A simulação para estudos de sensibilidade dos factores predominantes na produção de CH₄, tais como a permeabilidade, taxa de injeção e espaçamento entre poços foram executados tendo como parâmetros a capacidade de adsorção do CO₂ e CH₄ e variando a temperatura e viscosidade da água e do CO₂ em função da temperatura do jazigo (40 a 60° C). Foi elaborada uma simulação com 5 poços de modo a avaliar a injectividade e a produtividade ao alterar o espaçamento entre estes. Na figura 35 é possível observar a saturação de CO₂ para um dos poços de injeção em diferentes intervalos de tempo.

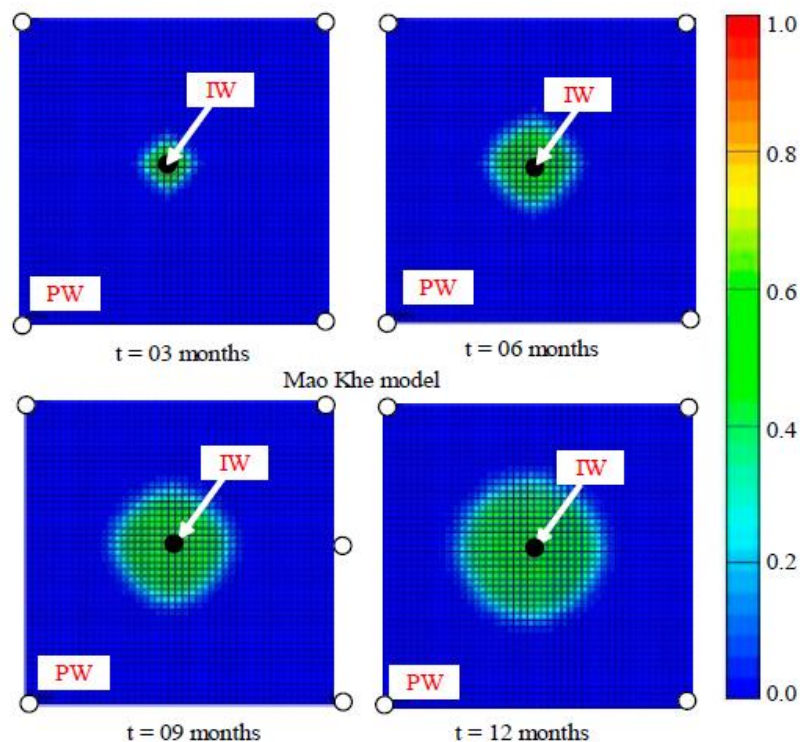


Figura 35. Saturação de CO₂ para um dos poços de injeção em diferentes intervalos de tempo em Mao Khe, Vietnam (Huy et al., 2010) .

Os resultados demonstraram que a injeção de CO₂ é aproximadamente proporcional ao número de injectores. No entanto, o tempo para a taxa de produção máxima é aumentado com a configuração de 5 poços devido aos atrasos provocados pelo aumento das operações de perfuração. Do ponto de vista económico o custos de perfuração dos poços e o seu espaçamento são parâmetros importantes a ter em conta na altura de decidir a melhor configuração para produção.

Há que verificar se existem condições mecânicas suficientes para que sejam executados, com segurança, poços de injeção com a criação de cavidades, se necessário. É importante que o CO₂ possa ser injectado com pressões elevadas sem que haja rupturas.

O comportamento do maciço associado à criação de cavidades pode ser imprevisível e gerar instabilidade que ponha em risco o projecto. A sobre fracturação potenciará os mecanismos de fuga do CO₂ e complicará a simulação, já por si complexa, da injeção do CO₂ nas formações carboníferas e nas cavidades existentes ou criadas pela injeção do CO₂ no estado supercrítico.

Devido às condicionantes descritas:

Ausência de dados.

O insuficiente conhecimento da relação de variação de parâmetros em cadeia (Variação da pressão de injeção=> temperatura => porosidade (compressão e dilatação dos poros) => adsorção => permeabilidade => injectividade => Módulos de elasticidade => Tensões).

Interessa modelar os fenómenos geomecânicos envolvidos no maciço de Germunde. Importa simular as condições de deformação e tensão. Acompanhar e actualizar de forma célere os dados obtidos em ensaios de campo e estimados em laboratório. Para o efeito existem actualmente muitos programas comerciais e livres que recorrem ao método dos elementos finitos para tentar modelar numericamente o caso em estudo como por exemplo Z-soil, Comsol Multiphysics ou pacotes adicionais para Matlab. A opção preferencial recaiu, inicialmente, sobre o Plaxis não só por ter sido desenvolvido especialmente para modelação e cálculos geotécnicos mas principalmente por ser de uso corrente no departamento de minas do IST. No entanto uma simulação responsável, com um ciclo de respostas (*input* actualizado da variação dos parâmetros) automáticas e computação associada de termo-hidro-mecânica, deve ser acautelada e para casos desta natureza foram usados num passado recente (projecto CARBOLAB) uma associação de códigos/programas/robots (*software*) entre o TOUGH2/EOS7CS responsável pela computação da termo-hidro-dinâmica e o CODE_ASTER® que faz simulação geomecânica. (Loschetter, A. et al.,2012)

De modo a possibilitar a associação foi criado um “supervisor”(código/software) em python (linguagem de programação). Este supervisor gere a relação dos dois códigos associados e assegura a computação dos parâmetros de entrada para cada um.

Esta associação de ferramentas computacionais que requer a implementação de 3 relações principais:

- i. Actualização da porosidade que depende das solicitações mecânicas (tensões e pressões) e da adsorção. (A permeabilidade é actualizada pelo TOUGH2 através da relação porosidade-permeabilidade);
- ii. Computação da pressão de gás nos poros;
- iii. Computação da deformação induzida pela adsorção. (Loschetter, A. et al.,2012)

6 Conclusões e desenvolvimento futuro.

É necessário realizar ensaios laboratoriais que permitam avaliar a variação do módulo de elasticidade, a variação da permeabilidade e resistência das amostras recolhidas na presença do CO₂, em confinamento triaxial e com injeção do gás a diferentes pressões e temperaturas. Para melhor conhecimento das amostras e posterior correlacionamento, devem também ser realizados ensaios com análise petrográfica e adsorção isotérmica de CO₂, pelo método volumétrico.

É necessário fazer ensaios *in situ* com diferentes patamares de pressão e caudais acautelando períodos de pausa para melhor monitorização de fugas e eventuais taxas de produção de CH₄.

Sem os ensaios *in situ*, dada a anisotropia e os fenómenos de *swelling* e *shrinkage* resultantes da injeção e da temperatura, não será possível estabelecer a estimação das constantes necessárias à modelação (seja numérica, seja analítica).

Será necessária uma consciencialização social, cívica e política por parte das populações. Existem custos inerentes e riscos geotécnicos associados, nomeadamente o aumento da fracturação. Poderá a experimentação *in situ* ser uma forma de avançar cientificamente e civilizacionalmente. Serão os valores físicos do sistema internacional e os valores humanos que decidirão acerca da praticabilidade deste tipo de projectos.

Bibliografia

- Baptista, J. P., Caracterização de Formações da Bacia Lusitaniana (zona emersa) para a produção de gás natural (não convencional), IST, 2011.
- Boden, T.A, G. Marland, G. and R.J. Andres Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions Burck, J, Marten, F., F., Bals, C., The Climate Change Performance Index Results 2015: ISBN 978-3-943704-24-2 <http://germanwatch.org/en/download/10407.pdf> , 2015.
- Falode O. A., Alawode A. J., Potentials, Prospects and Challenges of Geologic CO₂ Sequestration for Enhanced Coal-bed Methane Recovery in Nigeria. *American Journal of Science and Technology*. Vol. 1, No. 4, pp. 145-150., 2014.
- Flores, R. M., Coal and Coalbed Gas: Fueling the Future, 2013
- Fuenkajorn, K., Sriapai, T., Samsri, P, Effects of loading rate on strength and deformability of Maha Sarakham salt.- *International Journal of Coal Geology* 135-136 (2012) 10–23, 2012.
- Global CCS Institute 2011, The global status of CCS: 2010, Canberra ISSN 1838-9481
- Global CCS Institute 2011, The global status of CCS: 2011, Canberra, Australia. ISBN 978-0-9871863-0-0
- Gomes, A.I.M, Processos de injeção de CO₂ em formações carboníferas. Mestrado Integrado em Engenharia Civil - 2009/2010 - Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2010.
- Guo, P., Cheng, Y., Jin, K., Li, W., Tu, Q. Liu, H. Impact of Effective Stress and Matrix Deformation on the Coal Fracture Permeability. (2014) DOI 10.1007/s11242-014-0289-4, 2014.
- Hol, S., Peach, C. J., Christopher J. Spiers, C. J., Effect of 3-D stress state on adsorption of CO₂ by coal. *International Journal of Coal Geology* 93–1–15, 2012.
- Huy, Q., Sasaki, Q., Sugai Y., Maneeintr Kreangkrai, M., Tayfun Babadagli, M., Numerical Simulation of CO₂ Enhanced Coal Bed Methane Recovery for a Vietnamese Coal Seam Phung, *Journal of Novel Carbon Resource Sciences*, Vol. 2, pp. 1-7, Sep., 2010
- Jesus, Génese Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal): Um modelo (Vol1-Texto e anexos), 2001.
- Jesus, Génese Evolução da Bacia Carbonífera do Douro (Estefaniano C inferior, NW de Portugal): Um modelo (Vol2-Atlas de Litologias), 2003.
- Kansas Geological Survey, Integrated Subsurface Carbon Sequestration and Enhanced Coalbed Natural Gas Recovery Using Cement Kiln Emissions, Wilson County, Kansas:
- Li, S., Tang, D., Xu, H., & Yang, Z., 2012, The pore-fracture system properties of coalbed methane reservoirs in the Panguan Syncline, Guizhou, China. *Geoscience Frontiers*, 3, 853–862. doi:10.1016/j.gsf.2012.02.005, 2012.
- Li, X., Fang, Z., Current status and technical challenges of CO₂ storage in coal seams and enhanced coalbed methane recovery: an overview. DOI 10.1007/s40789-014-0002-9 (2014)
- Liu, H., Rutqvist, J., A New Coal-Permeability Model: Internal Swelling Stress and Fracture–Matrix Interaction. DOI 10.1007/s11242-009-9442-x
- Loschetter, A., Smai, F., Sy, S., Burnol, A., Leynet, A., Thoraval, A., SIMULATION OF CO₂ STORAGE IN COAL SEAMS: COUPLING OF TOUGH2 WITH THE SOLVER FOR MECHANICS CODE_ ASTER®; PROCEEDINGS, TOUGH Symposium, 2012.
- Ma, Q., Harpalani, S., Liu, S. A simplified permeability model for coalbed methane reservoirs based on matchstick strain and constant volume theory, *International Journal of Coal Geology* 85, 43–48, 2011.
- Majewska, Z., Majewski, S., & Ziętek, J. (2010). Swelling of coal induced by cyclic sorption/desorption of gas: Experimental observations indicating changes in coal structure due to sorption of CO₂ and CH₄. *International Journal of Coal Geology*, 83, 475–483. doi:10.1016/j.coal.2010.07.001, 2010.
- Masoudian, M. S., Airey, D. W., & El-Zein, A. (2013). Mechanical and flow behaviours and their interactions in coalbed geosequestration of CO₂. *Geomechanics and Geoengineering*, 8(April 2014), 229–243. doi:10.1080/17486025.2013.805252, 2013.
- Masoudian, M. S., Airey, D. W., & El-Zein, A., Experimental investigations on the effect of CO₂ on mechanics of coal. *International Journal of Coal Geology* 128–129 (2014) 12–23, 2014.
- Masoudian, M.S., Airey, D. W., Abbas El-Zein, A., A simplified permeability model for coalbed methane reservoirs based on matchstick strain and constant volume theory. *International Journal of Coal Geology* 128–129 (2014) 12–23, 2014
- Oil & Gas Journal: Enhanced CBM recovery, Coalbed CO₂ sequestration assessed. Week of July 14, 2003.
- Oilfield Review Winter 2012/2013: 24, no.4. CO₂ storage-One response to emissions. Schlumberger (2013)
- P. P. Cunha, M.J. Lemos de Sousa, A. Pinto de Jesus, C.F. Rodrigues, M. Telles Antunes e C.A. Tomas: O Carvão na Actualidade (2012).
- Palmer, I., Failure during CO₂ Injection in the Field, Coal-Seq VI, 10-11 April 2008 Houston Higgs-Palmer Technologies: http://www.coal-seq.com/Proceedings2008/Presentations/Ian%20Palmer_HT.pdf, 2008.
- Pan, Z., Connel, L.D., Modelling permeability for coal reservoirs: A review of analytical models and testing data. *International Journal of Coal Geology* 92– (2012) 1–44
- Perera, M. S. A. "Thesis Summary for Rocha Medal 2014" :Investigation of the Effect of Carbon Dioxide Sequestration on Coal Seams: A Coupled Hydro-Mechanical behavior, 2013.

- Perera, M. S. A., CO₂ Sequestration effect on Outburst in Coal Mining. 2012.
- Perera, M. S. A., Ranjith, P. G., Airey, D. W., & Choi, S. K., Sub- and super-critical carbon dioxide flow behavior in naturally fractured black coal: An experimental study. *Fuel*, 90, 3390–3397. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.016, 2011.
- Qin He, Shahab D. Mohaghegh, and Vida Gholami: A Field Study on Simulation of CO₂ Injection and ECBM Production and Prediction of CO₂ Storage Capacity in Unmineable Coal Seam . *Journal of Petroleum Engineering*. Volume 2013, Article ID 803706, 8 pages .<http://dx.doi.org/10.1155/2013/803706>
- Rice, S. A., HUMAN HEALTH RISK ASSESSMENT OF CO₂: SURVIVORS OF ACUTE HIGH-LEVEL EXPOSURE AND POPULATIONS SENSITIVE TO PROLONGED LOW-LEVEL EXPOSURE, 2004.
- Rodrigues, C. F., Diniz, M. A. D. Sousa, M J. L., Unconventional coal reservoir for CO₂ safe geological sequestration. *Int. J. Global Warming*, Vol. 5, No. 1, 2013
- Romanov V, Soong Y (2008) Long-term CO₂ sorption on upper freeport coal powder and lumps. *Energy Fuels* 22(2):1167–1169
- Rutqvist, J. Birkholzer, J.T. Tsang, C.-F. : Coupled reservoir-geomechanical analysis of the potential for tensile and shear failure associated with CO₂ injection in multilayered reservoir-caprock systems (2008). <http://escholarship.org/uc/item/83k284c3>
- Rutqvist, J., J. Birkholzer, F. Cappa, C.-F. Tsang: Estimating maximum sustainable injection pressure during geological sequestration of CO₂ using coupled fluid flow and geomechanical fault-slip analysis, 2007.
- Saadabad, M. M., Airey, D. W., & El-Zein, A. (2014). Experimental investigations on the effect of CO₂ on mechanics of coal. *International Journal of Coal Geology*, 129, 12–23. doi:10.1016/j.coal.2014.04.001
- Sander, R., Connell, L.D., Pan, Z., M. Camilleri, M D. Heryanto, N. Lupton: Core flooding experiments of CO₂ enhanced coalbed methane recovery. *International Journal of Coal Geology* 131 (2014) 113–125
- Sinurat, P., THE OPTIMIZATION OF WELL SPACING IN A COALBED (2010)
- Sousa, A. M. S., Sequestração de CO₂ e produção de gás natural na bacia carbonífera do Douro. UTL-IST, 2006.
- South, C., Development of a 3d model to study the co₂ sequestration process in deep unmineable coal seams., (December), 13–14, 2010.
- Stephen Connolly, and Laurence Cusco: HAZARDS FROM HIGH PRESSURE CARBON DIOXIDE RELEASES DURING CARBON DIOXIDE SEQUESTRATION PROCESSES(2007)
- Wang, G., Zhang, X., Wei, X., Fu, X., Jiang, B., Qin, Y., A review on transport of coal seam gas and its impact on coalbed methane recovery; *Frontiers of Chemical Science and Engineering* June 2011, Volume 5, Issue 2, pp 139-161, 2011.
- Yang, Y. Zoback, M., The Effects of Gas Adsorption on Swelling, Visco-plastic Creep and Permeability of Sub-bituminous Coal. Stanford University, 2010.
- Yong Tang, Ruizhi Yang, and Xiaoqiang Bian. A Review of CO₂ Sequestration Projects and Application in China: Hindawi Publishing Corporation; *The Scientific World Journal*. Volume 2014, Article ID 381854, 11 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2014/381854>
- Zoback, M. D., Hannah Ross, H., Lucier, A., Geomechanics and CO₂ Sequestration Zoback. GCEP Technical Report, 2006

Páginas (www)

E.P.A., United States Environmental Protection Agency, 2013 <http://www.epa.gov/climatechange/ccs/>

Lawton, D.C., Department of Geology & Geophysics, University of Calgary. Mitigating climate change: Putting our carbon dioxide back into the ground http://earthsciencescanada.com/cfes/_ARCHIVE_jan7_2011/papersandreports/CO2_Sequestration.pdf, 2013

Comissão Europeia: Acção Clima, 2012; ec.europa.eu/clima/publications/docs/factsheet_ccs_pt.pdf, 2013

Licks, L.S., AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO POR ABSORÇÃO QUÍMICA VISANDO A APLICAÇÃO EM TERMELETRICAS A CARVÃO NO BRASIL, <http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/3351/1/000401642-Texto%2BCompleto-0.pdf>, 2008

IEO, International energy outlook, [www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2013).pdf) , 2011

PLVPQ, Portal de Laboratórios Virtuais de Processos Químicos, Universidade de Coimbra, http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=347&id=189&option=com_content&task=view, 2015

Scottish Carbon Capture & Storage, www.sccs.org.uk/map, 2014

Alberta, Canada <http://theyee.ca/News/2012/06/26/Carbon-Sequestration/> (desenvolvimento de projectos percussores), 2005

Imagem <http://www.kgs.ku.edu/PRS/publication/2006/2006-13/gif/p2-04.jpg> (cleat)

Imagem <http://www.kgs.ku.edu/PRS/publication/2006/2006-13/gif/p2-06.jpg> (volume de gás por rank), 2015

Imagem <http://www.yalescientific.org/wp-content/uploads/2011/10/Meserole-GG-article-5.gif> (vários meios), 2014

Uso de combustíveis fosseis <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>, 2014

Scottish Carbon Capture & Storage, www.sccs.org.uk/map, 2014

"Longannet carbon capture scheme scrapped," BBC News, Oct. 19, 2011. <http://www.bbc.com/news/uk-scotland-north-east-orkney-shetland-15371258>, 2011

British Petroleum (2014). BP Statistical review of world energy. <http://bp.com/statisticalreview>, 2014