# Revisão bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura referente a trabalhos voltados para o estudo de seqüestro geológico de CO<sub>2</sub> através do armazenamento em aqüíferos salinos.

Dentre os trabalhos pesquisados foi possível identificar os seguintes tópicos de interesse para o presente trabalho:

- 1. Princípios do armazenamento de CO<sub>2</sub> em aqüíferos salinos
- 2. Propriedades do CO<sub>2</sub>
- 3. Propriedades da água
- 4. Análogos naturais de CO<sub>2</sub>
- 5. Características favoráveis para o armazenamento
- 6. Simulação do armazenamento de CO<sub>2</sub> em aqüíferos salinos
- Experiências práticas adquiridas na injeção de CO<sub>2</sub> em aqüífero salino (caso Sleipner)

A seguir serão apresentadas as principais idéias extraídas da revisão bibliográfica.

# 2.1

## Princípios do armazenamento de CO<sub>2</sub> em aqüíferos salinos

Os mecanismos principais de aprisionamento de  $CO_2$  em aqüíferos salinos profundos podem ser classificados em físico, iônico, mineral e por gás residual. No mecanismo de aprisionamento físico o  $CO_2$  é armazenado em uma fase separada (imiscível) no estado supercrítico, gasoso e/ou líquido, dependendo das condições de temperatura e pressão, as quais estão diretamente relacionadas com a profundidade, gradiente geotérmico, temperatura da superfície, e massa específica da água subterrânea. Sob as condições geológicas (temperatura e pressão) mais comuns o  $CO_2$ vai adquirir uma massa específica menor do que a massa específica da água salgada do aqüífero. Portanto, ocorrerá segregação gravitacional e o  $CO_2$  será retido pela existência de um selo de baixa permeabilidade. Por isto este mecanismo é também conhecido como aprisionamento estrutural. Neste tipo de mecanismo o risco de vazamento pode ser alto, uma vez que o armazenamento do  $CO_2$  dependerá da capacidade selante da estrutura.

No mecanismo de aprisionamento iônico, ou de solubilidade, o carbono é retido em espécies dissolvidas na água subterrânea ( $CO_3^{2^-}$ ,  $HCO_3^-$ , por exemplo, com a proporção das espécies variando principalmente em função do pH). A solubilidade do dióxido de carbono e, portanto, a quantidade aprisionada desta forma, irá aumentar com a pressão e diminuir com a temperatura e salinidade da água subterrânea. Assim, aqüíferos salinos irão reter menos  $CO_2$  na forma dissolvida do que aqüíferos de água doce, sob as mesmas condições de temperatura e pressão. Neste mecanismo o risco de vazamento é considerado baixo.

No mecanismo de aprisionamento mineral o carbono é imobilizado na estrutura de uma fase sólida como calcita (CaCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, magnesita (MgCO<sub>3</sub>), siderita (FeCO<sub>3</sub>), ankerita ((Ca,Mg,Fe)CO<sub>3</sub>) ou dawsonita (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>). Mesmo sendo considerado um processo lento (centenas de anos) em condições geológicas normais, em função da existência de barreiras químicas cinéticas, o aprisionamento mineral já foi demonstrado tanto experimentalmente como por modelagem numérica. O carbono será permanentemente incorporado na litosfera e, por isso, pode ser considerado como o mais seguro e duradouro modo de aprisionamento. A desvantagem em relação aos outros mecanismos é que a formação de fases minerais pode provocar danos de formação, com redução de porosidade e permeabilidade da rocha. As previsões de longo tempo destes tipos de reações apresentam ainda alguma incerteza.

No mecanismo de aprisionamento por gás residual, à medida que o  $CO_2$  é injetado no meio poroso sua saturação aumenta até que ele forma uma fase contínua e começa a fluir (processo de drenagem). Quanto ao processo inverso, ou seja, o meio poroso está inicialmente saturado com  $CO_2$  e a fase água vai aumentando gradativamente sua saturação, dá-se o nome de processo de embebição.

A diferença fundamental entre as curvas de permeabilidade relativa dos dois processos (figura 5) reside na saturação mínima que produz fluxo do CO<sub>2</sub>. Em um processo de embebição a água penetra no meio poroso, alojando-se junto à parede dos poros e nos capilares de menor diâmetro, deslocando o CO<sub>2</sub> para os capilares de maior diâmetro, nos quais existe uma corrente contínua deste fluido. Esse processo continua até que a saturação de CO<sub>2</sub> seja reduzida a um valor (residual) tal que o CO<sub>2</sub> fica "ilhado", deixando de fluir devido ao efeito Jamim. O risco de vazamento do CO<sub>2</sub> retido através deste mecanismo pode ser considerado baixo.



Figura 5 - Curvas de permeabilidade relativa genéricas para o CO<sub>2</sub> (embebição e drenagem) e para a água salgada.<sup>26</sup>

O carbono inicialmente retido por aprisionamento físico pode, eventualmente, ser aprisionado ionicamente (por dissolução progressiva de parte da fase supercrítica, por exemplo) ou em um mineral (por carbonatação a partir do carbono dissolvido), com o tempo geológico.

Referências deste tópico: 1, 26 e 27

## 2.2

### Propriedades do CO<sub>2</sub>

Este capítulo destina-se a apresentar, principalmente em forma gráfica, as propriedades do  $CO_2$  obtidas em laboratório e encontradas na literatura. Serão mostrados o diagrama de fases, massa específica, viscosidade, solubilidade em

água pura, solubilidade em água salgada e fator de compressibilidade. Adicionalmente é apresentado o intervalo de variação de cada uma das propriedades para um intervalo de pressões e temperaturas iniciais esperado para a maioria dos aqüíferos candidatos ao processo de injeção de  $CO_2$  (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa).

Para maior precisão, e também para comparação com os dados de laboratório, os valores de cada propriedade do  $CO_2$  e para cada uma das duas condições que compõem o intervalo escolhido, foram obtidos com o aplicativo Winprop 2008.1. Este programa foi utilizado, juntamente com o simulador de fluxo GEM 2008.1, para a obtenção dos resultados que serão apresentados no capítulo 5.

A figura 6 mostra o diagrama de equilíbrio de fases do  $CO_2$ . Observa-se que a temperatura crítica do  $CO_2$  é 31 °C e a pressão crítica é 7,4 MPa. De acordo com o intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa), que aparece em amarelo na figura, o  $CO_2$  pode se apresentar no estado líquido ou no estado supercrítico.



Figura 6 – Diagrama de equilíbrio de fases do CO<sub>2</sub>, e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção.<sup>24</sup>

Na figura 7 a massa específica do  $CO_2$  é relacionada com temperatura e pressão. Mais uma vez tomando como referência o intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa, o  $CO_2$  pode ter uma massa específica variando de 831 kg/m<sup>3</sup> até 645 kg/m<sup>3</sup>.



Figura 7 – Massa específica do  $CO_2$  em função da temperatura e pressão. Modificado de Bachu (2000). <sup>24</sup>

Na referência 19 também podem ser encontrados valores experimentais de massa específica do CO<sub>2</sub> em função da pressão a várias temperaturas. Para obter tais propriedades nas temperaturas de interesse para o presente estudo (as temperaturas de interesse foram calculadas em função das profundidades dos aqüíferos simulados nesta tese, ver item 5.2.1), foi necessário interpolar os dados da referência 19, uma vez que os ensaios não foram realizados nas temperaturas exatas necessárias para o trabalho aqui relatado (23,7; 43,4 e 82,8 °C). Foi também necessário extrapolar para pressões mais elevadas as massas específicas e viscosidades (nas 3 temperaturas anteriormente interpoladas).

A figura 8 mostra o gráfico resultante para um intervalo amplo de pressões (os intervalos de interesse, para cada temperatura, serão apresentados posteriormente).



Figura 8 – Massa específica do CO2 em função da pressão a várias temperaturas (valores experimentais, interpolados e extrapolados), e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (região em amarelo).<sup>19</sup>

Na figura 9 as viscosidades absolutas do  $CO_2$  são relacionadas com temperatura e pressão. O intervalo de viscosidades que o  $CO_2$  pode assumir nas mesmas condições que estão sendo consideradas (de 68 °F e 1450 psi até 212 °F e 4351 psi) é de 0,07 cP até 0,054 cP.

Os gases com comportamento de gás ideal (baixas pressões) apresentam uma variação crescente da viscosidade com a temperatura. Para pressões elevadas (comportamento não-ideal) os gases têm comportamento idêntico ao dos líquidos, isto é, a sua viscosidade cresce com o aumento da pressão e decresce com o aumento da temperatura. Esta característica pode ser observada na figura 9.<sup>21</sup>



Figura 9 – Viscosidade do CO<sub>2</sub> em função da temperatura e da pressão, e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (região em amarelo).<sup>15</sup>

Na referência 19 também são encontrados valores experimentais de viscosidade do  $CO_2$  em função da pressão a várias temperaturas. Para obter tais propriedades nas temperaturas de interesse para o presente estudo, foi necessário interpolar os dados da referência 19, uma vez que os ensaios não foram realizados nas temperaturas exatas necessárias para o trabalho aqui relatado.

Foi também necessário extrapolar para pressões mais elevadas as massas específicas e viscosidades (nas 3 temperaturas anteriormente interpoladas). A figura 10 mostra o gráfico resultante para um intervalo grande de pressões (os intervalos de interesse, para cada temperatura, serão apresentados posteriormente).



Figura 10 – Viscosidade do CO<sub>2</sub> em função da pressão a três temperaturas (valores experimentais, interpolados e extrapolados).<sup>19</sup>

Na figura 11 é apresentada a solubilidade do  $CO_2$  na água pura, em função da temperatura e da pressão. Para a água doce, e considerando o intervalo de pressões e temperaturas escolhidas, o  $CO_2$  pode ter uma solubilidade variando de 6,5 % em massa até 5,3 % em massa. Apenas para efeito de comparação, a solubilidade do metano, nas mesmas condições, é muito menor do que a solubilidade do  $CO_2$ .

Pode-se também observar na figura 11 que no intervalo de interesse de temperaturas a solubilidade do  $CO_2$  na água doce diminui com o aumento da temperatura. No caso de se considerar uma temperatura constante a solubilidade do  $CO_2$  na água doce sempre aumentará com o aumento da pressão.



Figura 11 – Solubilidade do CO<sub>2</sub> na água pura em função da temperatura e da pressão. Modificado de Bachu & Adams (2003), e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (região em amarelo).<sup>25</sup>

Outros resultados laboratoriais para a solubilidade do  $CO_2$  na água pura, retirados da referência 16, são mostrados na figura 12.



Figura 12 – Efeito da temperatura e da pressão na solubilidade do CO<sub>2</sub> na água pura. <sup>16</sup>

Quanto à água salgada, figura 13, admitindo uma salinidade de 10 % em massa (100 000 ppm) e o mesmo intervalo de pressões e temperaturas considerados anteriormente (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa), a solubilidade do CO<sub>2</sub> diminui com relação ao caso anterior (água doce), variando de 5,2 % em massa até 3,7 % em massa. Pode-se ainda observar na figura 13 que a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água salgada sempre diminui com o aumento da salinidade.



Figura 13 – Solubilidade do CO<sub>2</sub> na água salgada em função da salinidade, da temperatura e da pressão. Modificado de Bachu & Adams (2003), e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (região em amarelo).  $^{25}$ 

Outros resultados laboratoriais para a solubilidade do CO<sub>2</sub> na água salgada, retirados da referência 16, são mostrados na figura 14.



Figura 14 – Efeito da salinidade na solubilidade do  $\text{CO}_2$  na água.  $^{17}$ 

Voltando para as propriedades do  $CO_2$  puro, na figura 15 é mostrado o fator de compressibilidade do  $CO_2$  em função da pressão e da temperatura. Mais uma vez tomando como referência o intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais de 68 °F e 1450 psi até 212 °F e 4351 psi, o  $CO_2$  pode ter um fator de compressibilidade variando de 0,22 até 0,66.



Figura 15 – Fator de compressibilidade do CO<sub>2</sub>. <sup>13</sup>

Referências deste tópico: 1, 13, 15, 21, 24, 25

# 2.3

## Propriedades da água

Este capítulo destina-se a apresentar as propriedades da água obtidas em laboratório que foram encontradas na literatura.

Serão mostrados o diagrama de fases, a massa específica, a viscosidade e o fator de compressibilidade. Adicionalmente é apresentado o intervalo de variação de cada uma das propriedades para um intervalo de pressões e temperaturas iniciais esperado para a maioria dos aqüíferos candidatos ao processo de injeção de  $CO_2$  (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa). Para exemplificar as propriedades da água salgada adotou-se uma salinidade de 100 000 ppm mássica de NaCl.

A figura 16 mostra o diagrama de equilíbrio de fases da água pura. A temperatura crítica da água pura é 374,14 °C e a pressão crítica é 22,09 MPa.

De acordo com o intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais estabelecido como possível para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa), a água pura se apresenta sempre no estado líquido.



Figura 16 – Diagrama de equilíbrio de fases da água pura, e intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais que estabelecemos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (região em amarelo).<sup>3</sup>

A massa específica, a viscosidade e a compressibilidade da água salgada são conhecidas para o intervalo de temperaturas de 0 a 275 °C, de pressões de 0 a 200 MPa e de salinidade de 0 a 250 000 ppm de NaCl.

A tabela 2 mostra o banco de dados existente para massa específica da salmoura, a partir do qual foi gerada uma correlação para obtenção da massa específica da salmoura como função da temperatura, pressão e salinidade.<sup>11</sup>

Tabela 2 – Banco de dados empregado na geração de correlação para massa específica da água salo	jada. <sup>11</sup>
---	---------------------

TABLE 1: Brine den	sity databa	ase.			The Market			
Reference	N	Temperature Range (° C)	Pressure Range (MPa)	Salinity Range (mol/kg H <sub>2</sub> O)	Quantity Measured	o (fraction, except as noted)	Weighted RMS (fraction, except as noted)	Weighted AE (fraction, except as noted)
Adams <sup>(11)</sup> (1931)	30/30	25	0.1 - 200	0.0 - 5.7	v/vo	200 × 10 <sup>-6</sup>	103 × 10 <sup>-6</sup>	0
Freyer <sup>(12)</sup> (1931)	6/6	20	0.1	0.17 - 5.4	Cw	0.5%	0.5%	-0.38%
Gibson (2, 3) (1949)	174/175	25 - 85	0.1 - 100	0.9 - 5.7	. y	50 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	34 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	$-3.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-3}/\text{g}$
Millero <sup>(15</sup> (1969)	83/84	0 - 55	0.1	0.01 - 1.0	p-pw	$60 \times 10^{-6} -$ 100 × 10^{-6} g/cm <sup>3</sup> .	36 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	4.7 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Rowe & Chou <sup>(4)</sup> (1970)	0/144	22 - 175	1-30	0.0 - 5.7	Cw	5%	3.3%	-0.5%
Chen et al <sup>(16)</sup> (1977)	0/179	0 - 50	10 - 100	0.03 - 2.0	¢v.	not used	0.26 cm <sup>3</sup> /mol	0.09 cm <sup>3</sup> /mol
Hilbert <sup>(5)</sup> (1979)	318/356	20 - 250	10 - 200	0.02 - 5.7	۷	$500 \times 10^{-6} -$ 2,500 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	470 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g	190 × 10 <sup>-6</sup> cm <sup>3</sup> /g
Chen et al <sup>(17)</sup> (1980)	0/57	0 - 35	0.1	0.01 - 1.5	ρρ <sub>w</sub>	not used	31 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	3.5 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Dessauges et al <sup>(18)</sup> (1980)	0/58	15 - 45	0.1	0.06 - 5.9	P-Pw	not used	31 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	11.3 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Rogers et al <sup>(19)</sup> (1982)	54/54	75 - 200	2	0-4.4	ρ	$200 \times 10^{-6} - 500 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	$154 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	-83 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Gates & Wood <sup>(6)</sup> (1985)	40/40	25	0.1 - 40	0.05 - 5.0	p-pw	$60 \times 10^{-8} -$ $300 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$	51 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	-1.2 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Osif(8, 9, 10) (1988)	253/254	93 - 132	6 - 138	0-3.67	v/vo	250 × 10 <sup>-6</sup>	120 × 10 <sup>-6</sup>	28 × 10 <sup>-6</sup>
Majer et al <sup>(7)</sup> (1988) Set I	250/250	50 - 275	0.1 - 40	0.056 - 5.0	p-pw	104 × 10 <sup>-6</sup> – 5,000 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	88 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	37 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Majer et al <sup>(7)</sup> (1988) Set II	163/163	48 - 277	0.6 - 33	0.0026 - 3.1	ρ-pw	72 × 10 <sup>-6</sup> – 1,000 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	77 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	21 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Mironenko et al <sup>(20)</sup> (2001)	90/90	0-20	0.1	· 0.009 - 6.0	ρ	300 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	170 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>	-70 × 10 <sup>-6</sup> g/cm <sup>3</sup>
Combined	1,461/1,940	0-277	0.1 - 200	0.0 - 6.0	The second			1 - Alter and

N – number of points used in fit/number of points in database.  $\sigma$  – estimated measurement error used in weighted nonlinear regression. Weighted RMS – weighted root mean square deviation between calculated and measured values. Weighted AE – weighted average deviation between calculated and measured values.

Implementando-se a correlação para massa específica da salmoura da referência 11, de acordo com o intervalo de variação de temperaturas e pressões iniciais estabelecidos como possíveis para os aqüíferos candidatos ao processo de injeção (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa), e desta vez admitindo também uma salinidade de 1,9 mols NaCl/Kg H<sub>2</sub>O (100000 ppm de NaCl), a água salgada pode ter uma massa específica variando de 1074 kg/m<sup>3</sup> até 1040 kg/m<sup>3</sup>.

No processo de injeção de  $CO_2$  em aqüíferos salinos, a massa específica da água salgada aumenta com a solubilização do  $CO_2$ .

Pode-se observar na figura 17 a variação da massa específica da salmoura com a temperatura para algumas combinações de salinidade e pressão. Já a figura 18 mostra a variação da massa específica com a pressão para as três temperaturas referentes às três profundidades de aqüífero nas quais o processo de injeção de  $CO_2$  será analisado (capítulo 5).



Figura 17 – Variação da massa específica da salmoura em função da temperatura, salinidade e pressão (correlação empírica).<sup>11</sup>



Figura 18 – Variação da massa específica da salmoura a 100 000 ppm NaCl em função da pressão, a três temperaturas (correlação empírica).<sup>11</sup>

As figuras 19 e 20 mostram as variações da viscosidade em função da temperatura para os extremos água pura e água salgada com 250 000 ppm de NaCl.



Figura 19 – Viscosidade da água pura em função da temperatura para várias pressões, mostrando a extrapolação gerada no escopo do trabalho de referência 11.<sup>11</sup>



Figura 20 – Viscosidade da água salgada, salinidade de 250 000 ppm de NaCl, em função da temperatura a várias pressões, mostrando a extrapolação gerada no escopo do trabalho de referência 11.<sup>11</sup>

Implementando-se as correlações para viscosidade da água salgada e para compressibilidade da água salgada, ambas da referência 11, e adotando-se as

mesmas premissas anteriores (de 20 °C e 10 MPa até 100 °C e 30 MPa), os intervalos de variação da viscosidade e da compressibilidade da água salgada são: de 1,2 cP até 0,36 cP e de 36,2E-6 cm<sup>2</sup>/kgf até 37,2E-6 cm<sup>2</sup>/kgf, respectivamente.

A tabela 3 apresenta um resumo das propriedades do  $CO_2$  e da água salgada mostradas nos capítulos 2.2 e 2.4, referentes às condições de 20 °C e 10 MPa e 100 °C e 30 MPa.

	20 °C e	10 MPa	100 °C e 30 MPa				
	CO <sub>2</sub>	água salgada 100 000 ppm NaCl	Ia salgada CO <sub>2</sub>				
fase	líquido	líquido	super-crítico	líquido			
ρ (kg/m³)	831	1074	645	1040			
μ (cP)	0,07	1,2	0,05	0,36			
Z	0,22	-	0,66	-			
c (cm²/kgf)	9 E-6	36 E-6	3 E-6	37 E-6			
Solubilidade (%m)	5,2	-	3,7	-			

Tabela 3 – Propriedades do CO2 e da água salgada em duas condições de pressão e temperatura.

Conclui-se com base na tabela 3 que, no intervalo de variação de temperaturas e pressões escolhido como representativo da maioria dos aqüíferos salinos candidatos ao processo de injeção de dióxido de carbono, ou seja, de 20°C e 10 MPa até 100°C e 30 MPa:

- O CO<sub>2</sub> pode se apresentar no estado líquido e no estado super-crítico, já a água salgada a 100 000 ppm de NaCl se encontra sempre no estado líquido;
- A massa específica do CO<sub>2</sub> é sempre menor do que a massa específica da água salgada;
- A viscosidade absoluta do CO<sub>2</sub> é sempre menor do que a viscosidade absoluta da água salgada, mas a diferença entre as viscosidades do CO<sub>2</sub> e da água salgada dimuniu do estado 1 (20°C e 10 MPa) para o estado 2 (100°C e 30 MPa);

- O fator de compressibilidade do CO<sub>2</sub> aumenta do estado 1 para o estado 2;
- O CO<sub>2</sub> torna-se menos compressível, do estado 1 para o estado 2, ao passo que a compressibilidade isotérmica da água salgada permanece praticamente constante;
- A solubilidade do CO<sub>2</sub> na água salgada a 100 000 ppm diminui do estado 1 para o estado 2.

Referências deste tópico: 3, 11

## 2.4

### Análogos naturais de CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono está disponível em muitas partes do mundo, tanto por ocorrências naturais em reservatórios subterrâneos como por atividade industrial. Muitos reservatórios de gás produzem  $CO_2$  em várias porcentagens da corrente total de gás. Estas ocorrências naturais são principalmente aproveitadas como fontes de  $CO_2$  para projetos de recuperação terciária de petróleo.

As condições encontradas nestes reservatórios de  $CO_2$  podem ser consideradas análogas às condições que teríamos ao armazenar o  $CO_2$  em diversos tipos de rocha.

Atualmente, os reservatórios conhecidos com as maiores concentrações de  $CO_2$  estão no oeste dos Estados Unidos, Leste Europeu, Indonésia e em vários campos nas regiões montanhosas das Américas Central e do Sul. Nos EUA mais de 50 áreas já foram identificadas com reservas cujas concentrações são 50 mol % de  $CO_2$  ou mais.

A figura 21 mostra alguns dos mais notáveis reservatórios de CO<sub>2</sub> dos Estados Unidos da América, juntamente com seus carbodutos.



Figura 21 – Áreas com fontes naturais de  $CO_2$  e a rede de carbodutos nos EUA. <sup>19</sup>

Conforme mostrado na tabela 4, as maiores áreas ativas de reservas naturais de  $CO_2$  são: LaBarge-Big Piney em Wyoming (~20 Tcf ou 1 B ton), Bravo Dome no Novo México (~12 Tcf ou 0.6 B ton) e McElmo Dome no Colorado (~12 Tcf). Muitas bacias em Utah contêm de 3 a 6 Tcf de  $CO_2$  de alta pureza mas não têm sido desenvolvidas com objetivo de projetos de recuperação terciária de petróleo.

	Recuperaçã	o final média	Teor CO <sub>2</sub>	Capacidade média carboduto			
	E9 m <sup>3</sup>	E6 ton.*	mol %	E6 m <sup>3</sup> /d	E3 ton./d*		
LaBarge-Big Piney Southwestern Wyoming	637	1183	77	12	22		
Bravo Dome Northeastern New México	283	526	99	16	29		
McElmo Dome Southwestern Colorado	311	578	95	23	43		
Sheep Mountain Southeastern Colorado	42	79	97	12	22		
Jackson Mississippi	127	237	95	16	30		
Gordon Creek e Farnham Dome Central Utah	64	118	98	-	-		
Escalante Anticline e Paradox Basin Southern Utah	64	118	79	-	-		
St. Johns Eastern Arizona	184	342	82	-	-		
Total:	1713	3180	-	79	147		

Tabela 4 – Fontes naturais de CO<sub>2</sub> nos EUA. <sup>19</sup>

\* 15,6 °C e 1 atm

A reserva total estimada de  $CO_2$  dos EUA vai de 2,7 a 3,7 bilhões de toneladas, com capacidades de tubulações existentes de até 184 mil toneladas por dia. A última grande descoberta de campo fonte de  $CO_2$  foi feita no leste do Arizona em 1994.

O reservatório de  $CO_2$  na estrutura McElmo, no Colorado, é o análogo mais bem documentado e de onde se extrai a maior quantidade de  $CO_2$  comercial no mundo. Uma grande quantidade dos 14,6 milhões de toneladas produzidas anualmente a partir de 59 poços é transportada por 800 km em carbodutos até a Bacia do Permiano (*Permian Basin*) desde 1984. Desde o início de sua exploração comercial em 1976, não foi registrado nenhum vazamento de CO<sub>2</sub> através de um sistema de detecção na superfície.

Referências deste tópico: 1, 19

2.5

### Características favoráveis para o armazenamento

Os aspectos importantes para o processo de injeção de  $CO_2$  em aqüíferos salinos estão principalmente relacionados à capacidade de armazenamento e diminuição do risco de vazamento.

Diversos critérios devem ser considerados na avaliação do potencial para o seqüestro de  $CO_2$  de uma bacia sedimentar: sua geologia e condição tectônica, seu regime geotérmico, o regime hidrodinâmico das águas de formação e os aspectos econômicos relacionados à infra-estrutura.

De modo geral as características geológicas desejáveis são: a boa qualidade permo-porosa e a existência de uma rocha selante de grande continuidade, garantindo altas vazões de injeção e minimizando o risco de vazamento.

É necessário também considerar o efeito indesejável decorrente da existência de falhas que poderão se tornar condutivas durante o processo de injeção, devido ao aumento da pressão. Já o regime hidráulico deve prover um deslocamento das águas de formação numa escala de tempo geológico, diminuindo desta forma a possibilidade de a água com  $CO_2$  dissolvido atingir rapidamente uma rota de escape.

Outra característica desejável do regime hidráulico é que ele favoreça o aprisionamento do  $CO_2$  por mecanismo mineral. As melhores condições para o seqüestro de  $CO_2$  são similares às características adequadas para a existência de acumulações de hidrocarboneto. Assim, é possível em alguns casos aproveitar a infra-estrutura já instalada nos locais produtores de petróleo e gás natural.<sup>24</sup>

Um tipo de aqüífero considerado adequado para o armazenamento duradouro de  $CO_2$  é o encontrado na Bacia de Alberta, no Canadá (figura 22).



Figura 22 - Representação esquemática de fluxo natural de fluido governado por rebatimento erosional [erosional rebound] (limite de sequência erosional) (tempo geológico).

Os aqüíferos podem possuir naturalmente certa quantidade de carbono inorgânico em solução na água da formação. Em termos gerais, quanto maior esta quantidade inicial de carbono em solução na água menor será a quantidade de  $CO_2$ que poderá entrar em solução como conseqüência do processo de injeção.

Este sistema aquoso inicial é controlado pela dissolução do CO<sub>2</sub> na água e interações com minerais carbonáticos e siliciclásticos. Uma vez que não existem modos de medir diretamente o carbono inorgânico total, foi desenvolvida uma metodologia para estimar o teor de carbono atual na água de formação. Esta técnica se baseia nas análises padrão das águas de formação coletadas pela indústria do petróleo durante a exploração e produção de hidrocarbonetos. O teor atual de carbono é avaliado com base na concentração de íons carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) e bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), provenientes dos ensaios laboratoriais, e com as relações entre as atividades destas espécies no equilíbrio na condição do aqüífero.<sup>25</sup>

Com relação à profundidade pode-se afirmar de um modo geral que aqüíferos mais profundos são mais atrativos para o processo de armazenagem de  $CO_2$  em termos de propriedades do  $CO_2$  e pressão de armazenagem.

Com o aumento da pressão as diferenças entre as massas específicas do CO<sub>2</sub> da água diminuem, com isso a razão de mobilidade é reduzida e e consequentemente o movimento relativo entre eles. A capacidade de armazenagem também aumenta, já que para um dado volume disponível para armazenagem uma maior pressão significa maior quantidade de matéria estocada. 28

Grande parte das estratégias propostas para reduzir o risco de vazamento de  $CO_2$ , decorrente do processo de injeção, está relacionada com a maximização da quantidade de  $CO_2$  retido, segundo o mecanismo de aprisionamento iônico e por gás residual. Isto acontece, pois dada certa quantidade de  $CO_2$  a ser injetado, aumentando a quantidade de  $CO_2$  retida pelo mecanismo iônico ou de gás residual, diminui a quantidade que necessitará ser retida pelo mecanismo físico, justamente o que apresenta maior risco de vazamento. Portanto as práticas, sugeridas se baseiam em diminuir ao máximo a quantidade de  $CO_2$  móvel (imiscível) na região do topo estrutural selante e das falhas geológicas.

Dependendo das características petrofísicas do sistema rocha-fluido, que determinam a magnitude e a variação da saturação de gás residual, a quantidade de  $CO_2$  armazenada sob a forma de gás residual, num determinado processo de injeção, pode ser maior do que a quantidade retida segundo o mecanismo iônico ou mineral.<sup>7</sup>

Uma das práticas sugeridas para maximizar a quantidade de  $CO_2$  retido por efeitos capilares é injetar na base da estrutura. Como o  $CO_2$  é menos denso do que a água salgada nas condições de pressão e temperatura dos aqüíferos, terá fluxo ascendente por efeito gravitacional. Com isso deixa para trás a saturação residual (como conseqüência a dissolução na água é limitada). Recomenda-se que o volume máximo de  $CO_2$  a ser injetado seja estimado de tal forma que ao subir nunca atinja o topo selante como uma fase livre (imiscível). O  $CO_2$  armazenado deste modo terá pequena probabilidade de escapar do aqüífero.<sup>6,9</sup>

A existência de camadas de baixa permeabilidade pode ser uma característica desejável uma vez que retarda a migração ascendente do  $CO_2$  e ajuda sua distribuição lateral.<sup>9</sup>

Outra estratégia proposta para reduzir a possibilidade de escape do  $CO_2$  do aqüífero é a injeção através de poços horizontais localizados na base da estrutura. Nesta opção haveria uma maior área de contato do  $CO_2$  com a água no ponto de injeção, favorecendo o aprisionamento iônico e por gás residual.<sup>5</sup>

Um trabalho mais recente mostra, através de simulação numérica, que o mecanismo de aprisionamento por gás residual pode ser otimizado pela injeção simultânea, ou alternada, de gás e água. Além de ser possível reter como gás residual uma maior quantidade de CO<sub>2</sub>, a injeção de água também diminui o risco

de vazamento, já que o  $CO_2$  fica imóvel antes de atingir o topo selante da estrutura.

Com relação ao mecanismo de aprisionamento mineral, a definição das condições adequadas é mais complexa.

A mineralização do  $CO_2$  depende do fornecimento de cátions ( $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  e Fe<sup>++</sup>) para a água da formação através da dissolução de minerais (anortita (\*), illita (\*\*) e annita) que devem estar presentes na rocha reservatório.

O processo de injeção de CO<sub>2</sub> reduz o pH da água e pode gerar dissolução dos minerais de carbonato, conseqüentemente voltando a estabilizar o pH. Este é um processo desejável para a mineralização do CO<sub>2</sub>.

A liberação do íon bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) é indesejável para o mecanismo de aprisionamento mineral. Segundo estimativas para um aqüífero siliciclástico, 1 m<sup>3</sup> de anortita é capaz de mineralizar 440 kg de CO<sub>2</sub>, 1 m<sup>3</sup> de illita é capaz de mineralizar 75 kg de CO<sub>2</sub> e 1 m<sup>3</sup> de illita pode mineralizar 860 kg de CO<sub>2</sub>.<sup>27</sup>

2.6

# Simulação do armazenamento de CO<sub>2</sub> em aqüíferos salinos

Este capítulo se destina a resumir trabalhos aonde foi empregado o aplicativo comercial GEM, da empresa Computer Modeling Group, para simular processos de injeção de  $CO_2$  em aqüíferos salinos.

Nos capítulos subseqüentes será mostrado o desenvolvimento de exercícios dentro do escopo desta dissertação com o software supracitado, bem como as premissas e equações consideradas no aplicativo.

No trabalho da referência bibliográfica número 2 foi realizada simulação numérica do processo de injeção de  $CO_2$  em aqüífero salino hipotético para ilustrar o efeito da gravidade, do mecanismo de aprisionamento iônico e do mecanismo de aprisionamento mineral.

Na modelagem o  $CO_2$  foi injetado durante 25 anos através de um poço vertical conectado ao aqüífero hipotético pela base. Passados os 25 anos a injeção foi interrompida e a simulação continuou por mais 400 anos com o poço fechado.

<sup>\*</sup> CaAl2Si2O8

<sup>\*\* (</sup>K,H3O)(Al,Mg,Fe)2(Si,Al)4O10[(OH)2,(H2O)] – pertencente ao grupo de minerais mica. Referências deste tópico: 5, 6, 7, 9, 24, 25, 27, 28

Na figura 23 pode-se observar a situação do aqüífero no tempo de 50 anos. A figura 23 (a) mostra que grande quantidade de  $CO_2$  migrou para o topo, por ser mais leve do que a água salgada nas condições de pressão e temperatura simuladas, aonde se encontra numa fase livre (imiscível).

Na figura 23 (b) pode-se observar que as maiores concentrações de  $CO_2$ dissolvido na água salgada estão no topo (aonde foi atingida a concentração máxima de  $CO_2$  dissolvido e portando a água salgada encontra-se saturada de  $CO_2$ ) e na base próximo ao ponto de injeção.

A taxa de dissolução do  $CO_2$  na água salgada é muito rápida, portanto é admitido que o gás e o líquido estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, o gás se dissolve instantaneamente na água. A água apenas perde sua capacidade de dissolver o  $CO_2$  depois de atingida a concentração de saturação, que depende da condição de pressão, temperatura e salinidade. Neste aplicativo o  $CO_2$  pode também se dissolver na água irredutível.



Figura 23 – Vista lateral dos resultados da simulação (em t = 50 anos) da injeção de CO<sub>2</sub> em aqüífero salino. O poço injetor vertical está na extremidade esquerda.<sup>2</sup>

A figura 23 (c) indica, após comparação com a figura 23 (b), que nas células com maior concentração de  $CO_2$  dissolvido na água salgada a mesma apresenta uma massa específica maior.

As figuras 23 (d) e 23 (e) indicam que no tempo de 50 anos muito pouco do  $CO_2$  injetado foi mineralizado sob as formas de calcita (CaCO<sub>3</sub>) e dolomita ((Ca,Mg)CO<sub>3</sub>). A formação destes minerais é função, dentre outros aspectos, do fornecimento de cátions Ca<sup>++</sup> e Mg<sup>++</sup> provenientes da dissolução da anortita e Ilita, presentes na rocha-reservatório.

A figura 24 mostra os mesmos parâmetros, mas no tempo 400 anos. Pode-se concluir que após 400 anos o  $CO_2$  não mais existe sob a forma livre (a).



Figura 24 - Vista lateral dos resultados da simulação (em t = 400 anos) da injeção de  $CO_2$  em aqüífero salino.<sup>2</sup>

As figuras 24 (b) e 24 (c) mostram que a água salgada com maior massa específica, devido à presença de CO<sub>2</sub> dissolvido, sofreu segregação gravitacional. Esta convecção proporcionou uma maior dissolução do CO<sub>2</sub> livre que ocupava o topo. As figuras 24 (d) e 24 (e) indicam alta precipitação de calcita e dolomita na região justamente onde o CO<sub>2</sub> dissolvido na água está mais concentrado. Nesta mesma região ocorreu maior dissolução de anortita.

O trabalho da referência bibliográfica número 7 mostrou a modelagem de 10 anos de injeção de  $CO_2$ , através de um poço, seguidos de 1000 anos de simulação onde novamente o fluxo foi governado apenas por diferenças de massas específicas.

Os efeitos de reações químicas de dissolução e precipitação de minerais não foi considerado. Foi eleito um caso base e foram simulados casos derivados do cenário base variando individualmente a temperatura, permeabilidade horizontal, salinidade, relação entre as permeabilidades vertical e horizontal, saturação residual de gás e inclinação do aqüífero. Dentre tais parâmetros, o de maior influência na distribuição de  $CO_2$  entre os mecanismos de aprisionamento físico, iônico e por gás residual (o mecanismo de aprisionamento mineral não entra, pois não foram consideradas as reações geoquímicas) foi a saturação residual de gás.

A figura 25 mostra a distribuição da massa de  $CO_2$  armazenado sob as três formas em função da saturação de gás residual.



Figura 25 – Efeito da saturação de gás residual na distribuição de CO<sub>2</sub> entre os mecanismos de aprisionamento no tempo 1000 anos. <sup>7</sup>

Para valores pequenos de saturação de gás residual, quase 20% do  $CO_2$ ainda está móvel após 1000 anos. Desta forma, existe uma maior movimentação da fase rica em  $CO_2$  no período pós-injeção. Isto aumenta a extensão do contato entre o  $CO_2$  e a água salgada, o que por sua vez conduz ao aumento da dissolução do  $CO_2$  na salmoura. Por outro lado isto também permite a migração do  $CO_2$  para o topo selante do aqüífero. Em contraste, para valores maiores de saturação de gás residual, a maioria do  $CO_2$  está aprisionada como gás residual. Existe conseqüentemente menos  $CO_2$  dissolvido na água salgada e, mais importante, a quantidade de  $CO_2$  que ainda está móvel após 1000 anos é muito pequena.

No trabalho da referência bibliográfica número 6 foi construído um modelo numérico 2D de alta resolução com dimensões 400x100 pés. O objetivo foi analisar o fluxo gravitacional do CO<sub>2</sub> dentro do aqüífero. No instante inicial a parte inferior do modelo (os primeiros 12 pés) estava preenchida com CO<sub>2</sub> e água residual (saturação de CO<sub>2</sub> = 80%) e a parte superior (88 pés) com água salgada (saturação de água = 100%). Esta configuração visou representar a situação do aqüífero após injeção do CO<sub>2</sub> pela base. As fronteiras do modelo estavam fechadas.

O modelo foi gerado considerando um campo de permeabilidades obtido por geoestatística, sendo a permeabilidade média igual a 10 mD e o coeficiente de Dykstra-Parsons 0,7 (indica a magnitude da heterogeneidade de permeabilidades de um meio poroso, meio homogêneo = 0 e heterogêneo = 1).



Figura 26 – Distribuição de permeabilidade em modelo 2D, média = 10 mD. 6

A figura 27 mostra as curvas de permeabilidades relativas consideradas nas simulações e a respectiva análise de fluxo fracionário (teoria de Buckley-Leverett). Segundo tal análise o deslocamento da água pelo  $CO_2$  trará uma chegada do  $CO_2$  (breaktrought) com a saturação de  $CO_2$  na frente de avanço de 35%.



Figura 27 – (a) Modelo de curvas de permeabilidade relativa de drenagem para o sistema  $CO_2$  – água; (b) Respectiva análise de fluxo fracionário.<sup>6</sup>

A figura 28 mostra a distribuição de saturações de  $CO_2$  e as setas indicam os pontos em que o  $CO_2$  avançou mais, onde a saturação de  $CO_2$  na frente de avanço é semelhante à prevista pela teoria de fluxo fracionário. A frente não pode ser uniforme, pois com o fluxo ascendente do  $CO_2$  a água, que ocupava inicialmente o topo, assume um fluxo descendente. Além disso, o formato da frente de avanço é governado neste caso pela existência de heterogeneidades de permeabilidade, sendo que o efeito da formação de *fingerings* não é dominante.



Figura 28 – Distribuição de saturações de  $CO_2$  no tempo 3 meses (as setas indicam os pontos onde o  $CO_2$  avançou mais).<sup>6</sup>

A analogia desta simulação com a teoria de fluxo fracionário não é óbvia, uma vez que na simulação o fluxo é em contra corrente e na teoria as duas fases têm fluxos no mesmo sentido.

Um fator que contribui para a analogia é que a velocidade da fase água é quase zero onde o  $CO_2$  está avançando. Desta forma, o deslocamento é em contra corrente somente de um modo global.

A figura 29 (a) mostra o campo de velocidades da fase CO<sub>2</sub> ascendente e a figura 29 (b) mostra o campo de velocidades da fase água descendente. As cores claras indicam maiores velocidades.



Figura 29 – A mesma simulação, mas mostrando a magnitude das velocidades (a) da fase  $CO_2$  ascendente e (b) da fase água descendente. <sup>6</sup>

Com a variação das curvas de permeabilidade relativa, a saturação de  $CO_2$ atrás da frente de avanço também variará. Maiores valores desta saturação conduzirão a maiores quantidades de  $CO_2$  aprisionados sob a forma de gás residual. Por isso é importante ter uma boa caracterização petrofísica do sistema rocha-fluido no processo de injeção de  $CO_2$  em aqüíferos.

# Experiências práticas adquiridas na injeção de CO<sub>2</sub> em aqüíferos salinos (caso Sleipner)

Este capítulo destina-se a descrever algumas experiências adquiridas no monitoramento da operação de seqüestro de  $CO_2$  em aqüífero salino, que vem sendo realizado na área do campo de gás de Sleipner Leste. Os campos de Sleipner estão localizados no setor norueguês do Mar do Norte, a cerca de 250 km da costa oeste da Noruega (figura 30).



Figura 30 – Localização dos campos de Sleipner Oeste e Sleipner Leste.

O campo de Sleipner Oeste continha originalmente  $20 \times 10^9$  std m<sup>3</sup> de gás com um teor de CO<sub>2</sub> de 4 a 9,5%. Para possibilitar a exportação direta do gás via gasoduto para a Europa o teor máximo de CO<sub>2</sub> deve ser 2,5%. Portanto, para atingir esta especificação, é necessário retirar CO<sub>2</sub> do gás natural.

Em janeiro de 1991 foi criada na Noruega uma taxa para emissão de  $CO_2$ oriundo da queima de combustíveis fósseis. Atualmente esta taxa é de 0,72 coroas norueguesas por std m<sup>3</sup> (em maio de 2008, 1 coroa norueguesa valia 0,13 euros). Durante o planejamento do desenvolvimento do campo de Sleipner Leste a preocupação com o meio ambiente aumentou significantemente. Ventilando aproximadamente 1 milhão de toneladas de  $CO_2$  por ano para a atmosfera representaria um aumento de 3% no total norueguês de emissões de  $CO_2$ . Portanto acreditou-se que mesmo não oriundo da queima de combustíveis fósseis o  $CO_2$  separado do gás natural em Sleipner poderia tornar-se objeto de taxação.

O campo de Sleipner Oeste é produzido por uma plataforma "cabeça de poço", os fluidos são então transferidos para a plataforma Sleipner T, localizada sob o campo de Sleipner Leste e distante 12 km da plataforma "cabeça de poço". Na plataforma Sleipner T é realizado o processamento primário dos fluidos. O CO<sub>2</sub> separado do gás é encaminhado para a plataforma Sleipner A, que o injeta e também exporta o gás natural para Europa. Uma parcela do gás natural é injetada no campo de gás de Sleipner Leste com o objetivo de aumentar o fator de recuperação de condensado. A produção foi iniciada em 1996.



Figura 31 – Plataforma Sleipner T (primeiro plano a direita) e plataforma Sleipner A.

 $O CO_2$  é removido do gás natural por um processo de absorção por amina, em um dos módulos de processamento da plataforma Sleipner T. O gás passa através de duas grandes torres de contato de 35 metros de altura. O calor liberado pelo processo de amina roda dois geradores produzindo uma potência de 6 MW para uso na plataforma. O CO<sub>2</sub> é injetado próximo a base da formação numa vazão de 1,7 x  $10^6$  std m<sup>3</sup> / d através de um poço de alta inclinação (quase horizontal) perfurado a partir da plataforma Sleipner A.

Foi escolhido um ponto de injeção localizado abaixo de um selo de pequena extensão, desta forma era esperado que o  $CO_2$  livre preenchesse esta estrutura capeadora e vazasse sendo retido em estruturas selantes no norte e posteriormente no noroeste. Esta geometria de migração maximizaria a quantidade de  $CO_2$  na forma dissolvida. Estimativas indicavam que esta quantidade poderia chegar a 18% de todo o  $CO_2$  injetado.

As figuras 32 e 33 mostram o volume injetado acumulado de  $CO_2$  e a pressão de injeção, ambos em função do tempo.



Figura 32 – Volume injetado acumulado de CO2 em função do tempo.



Figura 33 - Pressão de injeção medida na plataforma em função do tempo.

O reservatório tem uma área de aproximadamente 26 mil km<sup>2</sup>, onde foi realizado um mapeamento sísmico 2D correlacionado com informações obtidas em cerca de 300 poços perfurados. Já na região próxima ao ponto de injeção de  $CO_2$  (raio de 20 km ao redor do poço injetor) buscou-se um maior detalhamento tendo sido feito, portanto, um mapeamento sísmico 3D com dados de 30 poços.

A figura 34 mostra (a) uma seção sísmica típica e (b e c) mapas de profundidade do topo do reservatório Utsira.



Figura 34 – (a) Seção sísmica típica passando pelo reservatório Utsira; (b) Mapa regional de profundidade do topo do reservatório Utsira (baseado em levantamentos sísmicos 2D e incorporando o dado 3D nas proximidades do ponto de injeção); (c) Mapa detalhado de profundidade do topo nas proximidades do ponto de injeção (IP – injection point).

O reservatório Utsira é relativamente simples e pode ser considerado bastante uniforme lateralmente em termos de propriedades de rocha. Próximo à região de injeção, o reservatório foi interpretado como um corpo arenoso altamente permeável com mais de 200 metros de espessura intercalado com camadas de baixa espessura e descontínuas de folhelho. A tabela 5 apresenta propriedades generalizadas da rocha-reservatório de Utsira a partir de plugues de testemunho, amostras laterais e amostras de calha.

Tabela 5 – Propriedades generalizadas da rocha-reservatório de Utsira, a partir de plugues de testemunhos, amostras laterais e amostras de calha.

grain size	norosity	nermeshility	sand/shale ratio	% mineral									
	porosity	permeability		quartz	calcite	K- feldspar	albite	aragonite	mica and others				
fine (medium)	35 - 40 % (27 - 42 %)	1 - 3 Darcy	0.7 - 1.0 (0.5 - 1.0)	75	3	13	3	3	3				

O selo é formado por uma sucessão de rochas capeadoras que soma cerca de 700 metros de espessura e que são consideradas estratigraficamente complexas (figura 34 a). Nenhuma falha importante foi identificada até o momento na área de interesse. A tabela 6 mostra propriedades generalizadas das rochas capeadoras do reservatório de Utsira.

Tabela 6 – Propriedades generalizadas das rochas capeadoras, baseadas nas análises de amostras de calha.

sand	silt (2 - 63	clay		% mineral										CEC	тос		
(>63 μm)	μ <b>m)</b>	(<2 μm)	quartz	k-spar	alb	calc	mica	kaol	smect	chlor	pyr	gур	hal	sylv	bar	meq/100g	(%)
0 - 5%	40 - 60%	45 - 55%	30	5	2	3	30	14	3	1	1	1	2	1	5	6.0 - 20.2	0.68 - 1.28

A movimentação do  $CO_2$  injetado no reservatório foi monitorada através de aquisições sísmicas realizadas em diferentes tempos. O sucesso desta técnica foi possível, dentre outros aspectos, devido às grandes diferenças entre as velocidades do som no  $CO_2$  e na água. As conclusões obtidas com o monitoramento foram:

> O CO<sub>2</sub> tem fluxo ascendente na água como já era esperado. Isto ocorre devido à massa específica do CO<sub>2</sub> ser menor do que a da água nas condições do reservatório;

- As intercalações de folhelho agem como barreiras a migração vertical do CO<sub>2</sub> no intervalo de tempo analisado, sendo possível mapeá-las;
- As barreiras podem possuir áreas de vazamento localizadas ("chaminés"), ou podem ser semi-permeáveis, permitindo assim a migração do CO<sub>2</sub> que por sua vez será acumulado na próxima barreira acima;
- A quantidade de CO<sub>2</sub> na forma dissolvida parece ser bem menor do que a esperada, uma explicação possível é que as barreiras possuem áreas de vazamento localizadas e, portanto, não espalham muito o CO<sub>2</sub>.

A figura 35 apresenta uma seção sísmica, que passa pela região de injeção, em diferentes tempos.



Figura 35 - Inline 3838 através da área de injeção para levantamentos em 1994, 1999 e 2001, incluindo também as diferenças entre os dados de 1999-1994 e 2001-1994.

A informação da sísmica a respeito dos volumes de  $CO_2$  acumulados sob as intercalações de folhelho foi utilizada para calibração do modelo de simulação. Desta forma foi possível gerar previsões de rotas de migração do  $CO_2$  injetado mais precisas. A figura 36 mostra a comparação entre a distribuição espacial do  $CO_2$  injetado obtida no ajuste do modelo de simulação e a obtida a partir da interpretação sísmica.



Figura 36 - Imagem 3D simulada (esquerda) após 5 anos de injeção comparada com a interpretação sísmica.

Pode-se também observar na figura 36 a representação das áreas de vazamento localizadas ("chaminés") no simulador.

Após o ajuste do modelo de simulação aos dados obtidos nas interpretações sísmicas (não existem outros poços perfurados na região invadida pelo  $CO_2$ ) foram realizadas previsões de longo prazo. As simulações mostraram que apesar das intercalações de folhelhos agirem como barreiras temporárias ao fluxo vertical do  $CO_2$ , o mesmo se acumula em uma "bolha" única sob o selo principal no topo, poucos anos após o término do período de injeção.

Os resultados da modelagem mostraram também que esta "bolha" pode se dissolver totalmente na água salgada após 4000 anos. O  $CO_2$  livre que se concentra no topo da estrutura sob o selo irá se dissolver e se difundir na água salgada que por sua vez torna-se mais densa e migra para a base do reservatório. A água salgada isenta de  $CO_2$  ocupará então o lugar da água que migrou. Este processo convectivo favorece a dissolução e difusão molecular do  $CO_2$  na água. A figura 37 mostra os resultados de uma simulação deste efeito convectivo.



Figura 37 - Perfis de concentração (10 x 13,6 m) imediatamente abaixo do contato CO<sub>2</sub>-água. A partir de uma frente de difusão meta estável (esquerda superior) a pluma de convecção se desenvolve gradualmente. Esta convecção gera uma contribuição significativa a dissolução.

Outro aspecto é a difusão molecular ascendente do  $CO_2$  através dos folhelhos. Este fenômeno poderia representar uma rota de fuga do  $CO_2$  para a atmosfera. No caso de Sleipner o  $CO_2$  não atingiria o fundo do mar até centenas de milhares de anos após o final de período de injeção. Portanto este mecanismo de escape pode ser desprezado na prática.

Ainda com relação aos efeitos de longo prazo possíveis em Sleipner foram realizados ensaios estáticos (batelada) e dinâmicos para avaliar as reações químicas de dissolução e precipitação mineral. A figura 38 mostra uma representação esquemática do equipamento utilizado para os ensaios estáticos.



Figura 38 - Esquema do reator em batelada utilizado para avaliar as reações químicas.

Os ensaios na amostra de rocha do reservatório de Utsira revelaram mudanças na composição química do fluido associada, principalmente, a dissolução de minerais. Os experimentos mostraram um aumento rápido da concentração de  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  e um aumento menos acentuado da concentração de sílica. A figura 39 apresenta a variação da concentração de  $Ca^{2+}$ .

Total dissolved calcium 5.0E-02 4.5E-02 4.0E-02 Concentration (mol/kg H<sub>2</sub>O) 3.5E-02 3.0E-02 Measured Ca (blank) Measured Ca (CO2) 2.5E-02 Modelled Ca (blank) Modelled Ca (CO2) 2.0E-02 1.5E-02 1.0E-02 5.0E-03 0.0E+00 0 100 200 300 400 500 600 700 800 Time (days)

Figura 39 - Comportamento da concentração de Ca<sup>2+</sup> nos ensaios em batelada da reação da rocha com CO<sub>2</sub> e água, na temperatura e pressão do reservatório.

Referência deste tópico: 29

CO<sub>2</sub> experiment : pressurised with CO<sub>2</sub> Blank experiment: pressurised with N<sub>2</sub>