2
Revisão Bibliográfica

O presente capítulo visa uma apresentação dos tópicos relacionados ao tema desta dissertação. Dentre esses tópicos serão abordados os seguintes temas: as propriedades do dióxido de carbono (CO_2), ciclo do carbono, toxicidade do CO_2, aquecimento global, armazenamento geológico de CO_2 descrevendo brevemente sobre os processos de captura, separação, transporte, injeção e monitoramento; tecnologias de monitoramento, formações geológicas possíveis de armazenagem de CO_2 e aspectos geológicos do campo de estudo.

2.1. Propriedades do Carbono (C) e do Dióxido de Carbono (CO_2)

O carbono (C) é o quarto elemento mais abundante na Terra, constituindo aproximadamente 0,2% da crosta terrestre e 0,03% em volume da atmosfera (na forma de dióxido de carbono), segundo os autores Hampel e Hawley (1973). O carbono pode se apresentar de duas formas distintas, a forma orgânica (presente nos seres vivos e seres mortos não decompostos) e na forma inorgânica (presente em rochas).

O carbono apresenta-se em pelo menos seis formas alotrópicas diferentes: grafite (alfa e beta), diamante, lonsdaleíta (diamante hexagonal), caoíta, carbono (VI) e os fulerenos. Os fulerenos são dispostos de várias formas, apresentando-se com uma estrutura poliédrica com um átomo de carbono em cada vértice.

Segundo Peixoto (1997) todas essas formas alotrópicas do carbono têm uma estrutura cristalina bem definida. Existem, porém outras formas de carbono que são amorfas, ou que possuem um baixo grau de cristalinidade; dentre estas, pode-se citar: o negro de carbono (usado em pneus, tintas, papel carbono etc.), o carvão comum (de uso doméstico como combustível em churrasqueiras, na fabricação de filtros etc.) e o coque, usado em siderúrgicas. Para cada um destes há um conjunto específico de propriedades físico-químicas.

O dióxido de carbono (sinônimos: anidrido carbônico, gás carbônico) é um composto químico formado por um átomo de carbono e dois átomos de oxigênio, sua fórmula química é CO_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

A estrutura molecular deste gás apresenta uma geometria linear e apolar, mostrada na Figura 2.1. As atrações intermoleculares são fracas, por isso, em condições ambientais apresenta-se na forma de gás.

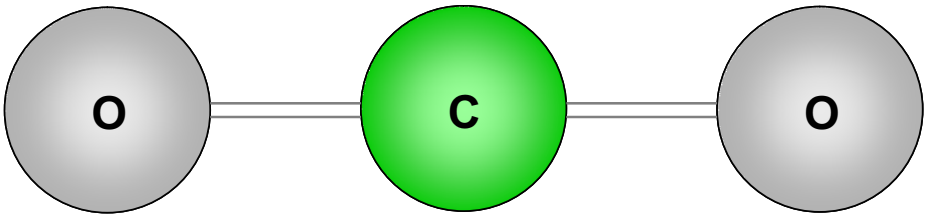

Figura 2.1 – Esquema da molécula do dióxido de carbono.

O CO_2 é um gás imprescindível a vida terrestre, haja vista que é um dos compostos essenciais para a fotossíntese (processo pelo qual os seres fotossintetizantes transformam energia solar em alimento, que é a fonte de sobrevivência dos seres vivos). Este é um dos processos do ciclo carbônico que será descrito no próximo item.

O CO_2 é o gás exalado na respiração dos organismos vivos durante o metabolismo dos mesmos. O dióxido de carbono é também o produto da transformação parcial de carboidratos durante sua fermentação para obtenção de álcool. Como aplicabilidade deste gás, tem-se: a utilização em bebidas como refrigerantes, extintores de incêndio como forma de isolar o oxigênio combustível e a utilização como efeito anestésico em pequenos animais se utilizado a uma concentração de 30 a 40% com gás oxigênio.

Este gás, juntamente com outros gases da atmosfera, fixa parte da radiação solar que é emitida pela Terra na forma de radiação infravermelha, e é através deste fenômeno natural (denominado efeito estufa) que a temperatura média da Terra permanece positiva, caso não houvesse este processo a temperatura média do planeta seria de aproximadamente -10ºC.

Entretanto com o crescimento econômico e conseqüente aumento da queima de combustíveis fosseis uma grande quantidade de CO_2 tem sido liberada na atmosfera o que está gerando um agravamento deste efeito estufa. A gravidade deste efeito ocasiona danos em escala mundial como alterações climáticas, elevação do nível dos oceanos, aumento da biomassa terrestre e oceânica, modificações nas vegetações, aumento na incidência de algumas doenças, dentre outros problemas.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.2. Ciclo do Carbono

O ciclo do carbono é o geossistema que descreve os movimentos do carbono entre a atmosfera, a litosfera, a hidrosfera e a biosfera. Os principais processos englobados neste sistema são trocas gasosas entre a atmosfera e o oceano, trocas provenientes da respiração e fotossíntese, queima de materiais orgânicos, processos de intemperismo e precipitação de carbonato de cálcio.

O ciclo do carbono pode ser classificado em dois tipos: ciclo geológico (ciclo lento) e clico biológico (ciclo rápido).

2.2.1. Ciclo Geológico do Carbono

O ciclo geológico do carbono é considerado como um ciclo lento, pois atua em escala geológica (milhões de anos). Segundo Common e Stagl (2005) este ciclo pode ser considerado como uma integração à própria estrutura do planeta. Mais de 99% do carbono terrestre está contido na litosfera, sendo a maioria composta por carbono inorgânico armazenado em rochas sedimentares. O carbono orgânico contido na litosfera está armazenado em depósitos de combustíveis fósseis.

O ciclo geológico engloba um ciclo entre a litosfera, os oceanos (hidrosfera) e a atmosfera. O dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera, combinado com a água proveniente de precipitações forma o ácido carbônico, o qual reage com o cálcio e com o magnésio da crosta terrestre, formando carbonatos. Através dos processos de lixiviação, estes carbonatos são arrastados para os oceanos, onde se acumulam no seu leito em camadas, ou são absorvidos por organismos marinhos que depois de se deteriorarem, também se depositam no fundo do mar. Estes sedimentos por sua vez acumulam-se ao longo de milhares de anos, formando as rochas sedimentares.

A continuação do ciclo ocorre quando as rochas sedimentares sofrem processos tectônicos de subducção, onde as rochas são sujeitas a grandes pressões e temperaturas, derretem-se e reagem com outros minerais e libertam CO_2 para a atmosfera, completando-se assim o ciclo. Pode-se observar este ciclo na Figura 2.2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

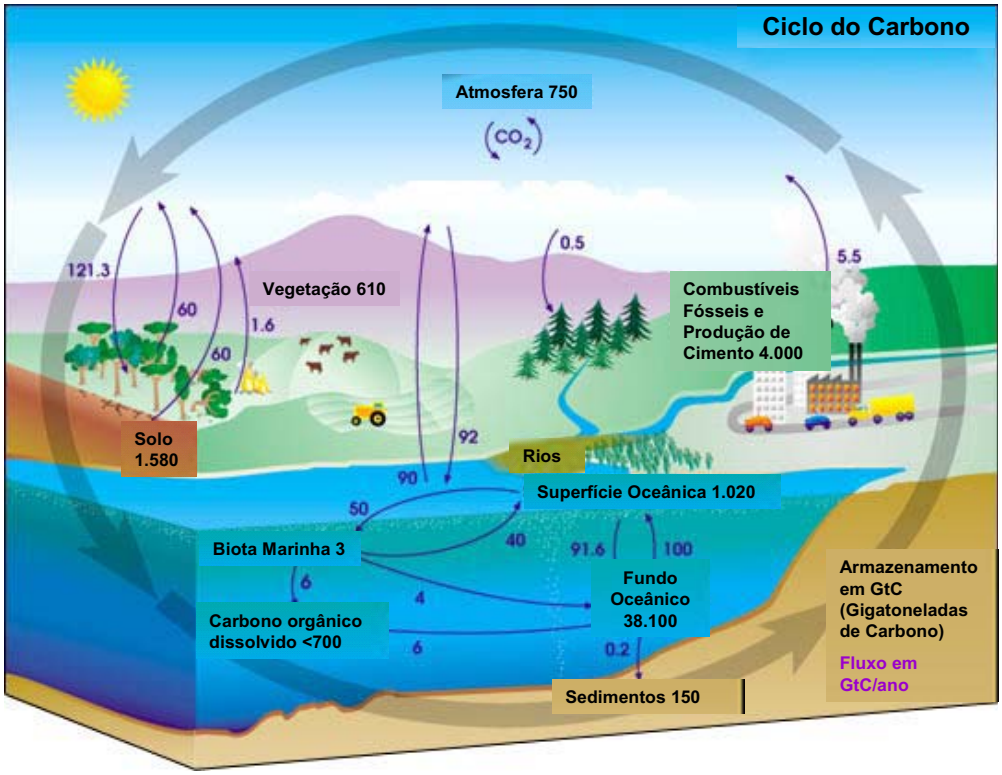

Figura 2.2 – Esquema do ciclo geológico e biológico do carbono. Modificado de Earthobservatory, (2010).

2.2.2. Ciclo Biológico do Carbono

O ciclo biológico é relativamente rápido se comparado ao ciclo geológico. Estima-se que a renovação do carbono atmosférico se procede a cada 20 anos.

Existem para este ciclo três grandes reservatórios ou estoques de carbono: o terrestre, a atmosfera e os oceanos.

O estoque terrestre e o atmosférico estão relacionados ao ciclo do carbono através das plantas e animais. Com o processo da fotossíntese as plantas absorvem a energia solar e CO_2 da atmosfera produzindo oxigênio e hidratos de carbono (açúcares como a glicose), que são utilizados para o crescimento da planta. Os animais e as plantas absorvem os hidratos de carbono e pelo processo de respiração emitem CO_2 para a atmosfera.

Outros processos que evidenciam este ciclo são a decomposição orgânica e a respiração de fungos e bactérias. A emissão de CO_2 nesses processos devolve o carbono biologicamente fixado nos reservatórios terrestres para a atmosfera.

Os processos de fotossíntese e respiração são regidos pelas seguintes equações químicas:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Respiração:

$C_6H_{12}O_6$ (matéria orgânica) + $6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6\ H_2O$ + energia Equação 2. 1

Fotossíntese:

$6CO_2 + 6H_2O$ + energia (luz solar) $\rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$ Equação 2. 2

É notável que a maior troca entre reservatórios terrestre e atmosférico são provenientes da fotossíntese e da respiração.

Observa-se também que o ciclo do carbono é facilmente interferido por mecanismos diversos, dentre esses, a alteração climática é um fator muito relevante. Das interferências causadas no ciclo do carbono pelos efeitos da alteração climática, pode-se citar:

- Em curta escala de tempo nota-se que o aquecimento aumenta as taxas de respiração heterotrófica (respiração dos animais e dos microorganismos do solo) em terra, mas esse efeito em longo prazo pode alterar o fluxo gasoso entre a terra e a atmosfera;
- O aquecimento diminui a solubilidade do CO_2, por conseqüência a captação de CO_2 pelos oceanos se reduz;
- Estima-se que o aumento vertical da estratificação nos oceanos acompanha as taxas de aquecimento global. Como efeito tem-se a redução do armazenamento do CO_2, redução do transporte do excesso de carbono para grandes profundidades do oceano e mudanças na produção biológica.

Atualmente o mundo apresenta uma taxa de transferência natural de carbono entre os estoques menor que a taxa de transferência da litosfera para a atmosfera, devido às ações antrópicas de exploração de combustíveis fósseis. Sendo assim, o quadro mundial apresenta um desequilíbrio no ciclo do carbono com um considerável aumento das concentrações de CO_2 na atmosfera.

O presente trabalho realizou ensaios microbiológicos de medidas de NMP (número mais provável) com o intuito de avaliar a distribuição de CO_2 proveniente da respiração e da decomposição orgânica e inorgânica no solo. Os ensaios e resultados serão descritos nos próximos capítulos.

2.3. Aquecimento Global e Efeito Estufa

As mudanças climáticas provenientes do aumento do efeito estufa são decorrentes do aumento das concentrações de CO_2 e de outros gases que potencializam esse efeito na atmosfera. A natureza, a extensão e o tempo

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

dessas mudanças ainda são uma incerteza. No entanto, as mudanças mais esperadas são o aumento da temperatura média global e o conseqüente aumento do nível dos oceanos.

De acordo com o Programa de Meio Ambiente das Nações Unidas (*United Nations Environment Programme,* 2000) a estimativa até 2025 é que a temperatura média global aumente 1,5°C, com o conseqüente aumento de aproximadamente 20 cm no nível dos oceanos devido ao descongelamento das calotas polares (Gunter, 2005).

As mudanças climáticas revelam-se como um resultado grave de um paradoxo mundial; de um lado a pretensão de atingir níveis maiores de crescimento econômico e do outro lado, a necessidade de se manter as condições básicas à vida.

A problemática desta mudança climática engloba dois fatores principais: a intensificação da emissão dos gases potencializadores do efeito estufa por meio de ações antrópicas (além da emissão natural); e pelo fato destes gases permanecerem ativos na atmosfera por longos períodos contribuindo para um maior desequilíbrio do sistema por meio do efeito acumulativo.

Os principais gases do efeito estufa são: o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), os hidrofluorcarbonos (HFC's), os clorofluorcarbonos (CFC's) e o hexafluoreto de enxofre (SF_6). Sendo os três primeiros derivados de emissões naturais e antrópicas e os demais produzidos exclusivamente pela atividade humana.

A liberação desses gases na atmosfera ocasiona um efeito denominado efeito estufa, onde se tem um aumento da densidade da camada atmosférica pela maior concentração de gases-estufa, promovendo uma elevação da temperatura, alterando as condições de manutenção da vida e do controle do sistema climático.

Para minimizar esse efeito, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas com o intuito de reduzir a emissão e a geração desses gases, principalmente o CO_2, por ser um gás que é liberado em maior quantidade e concentração se comparado com os demais descritos.

A redução do consumo de energia, o aumento da eficiência dos equipamentos visando um melhor aproveitamento e menor emissão, e a captura e estocagem do CO_2 em meios geológicos são alternativas que estão sendo empregadas na tentativa de reduzir o efeito estufa.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4. Armazenamento de CO_2: Captura - Separação - Transporte - Injeção e Monitoramento

A principal fonte de energia no mundo, segundo o *Intergovernmental Panel on Climate Chang* (IPCC, 2001) é proveniente da queima de combustíveis fósseis (aproximadamente 86%), sendo essa capaz de emitir cerca de 75% de CO_2. As demais fontes de energia mais utilizadas são: a energia nuclear, hidroeletricidade e a energia renovável (biomassa, geotérmica, eólica e energia solar).

Em 2002, 149 exajoules (EJ = 10^{18} J) de óleo, 91 EJ de gás natural e 101 EJ do carvão foram consumidas a nível mundial (*International Energy Agency* IEA, 2004). O consumo de energia cresceu em média 1,4% entre os anos de 1990 e 1995, e 1,6% por ano entre os anos 1995 e 2001.

A média global de emissão de CO_2 aumenta a uma taxa de 1% ao ano para o intervalo entre os anos de 1990 e 1995 e a um acréscimo de 1,4% ao ano para o intervalo entre os anos de 1995 e 2001.

A Figura 2.4 apresenta os dados de emissão do CO_2 ao longo dos anos.

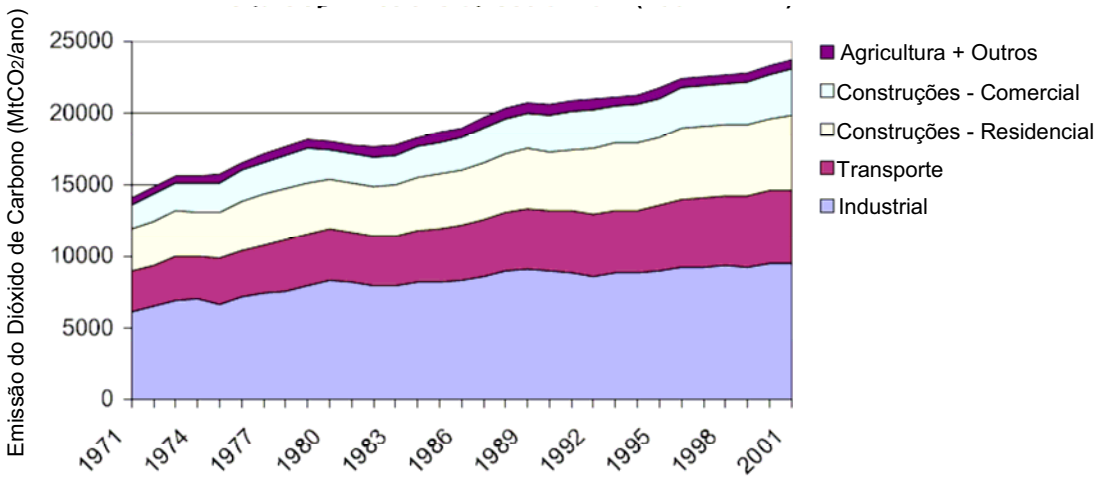

Figura 2.3 – Gráfico da emissão mundial de CO_2 devido a queima de combustíveis fósseis por setores da economia (1971 a 2001). No setor da indústria está incluso as industrias energéticas como por exemplo o refino de petróleo. Modificado de IEA (2003).

Para reverter esse quadro estão sendo propostas diversas formas para a mitigação do CO_2, dentre esses processos a captura e armazenamento em meios geológicos do dióxido de carbono vem se revelando uma técnica bastante promissora.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Esta nova tecnologia visa acelerar o processo natural do ciclo do carbono para o subsolo já que o processo inverso, através da queima de combustível fóssil, acelera de forma substancial a emersão do carbono para a atmosfera. A Figura 2.4 apresenta um diagrama esquemático deste processo.

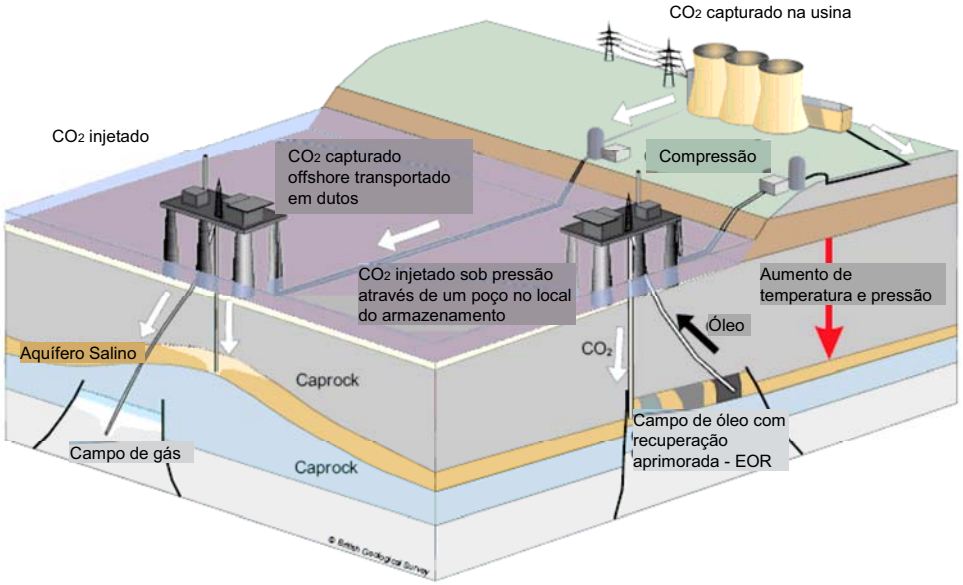

Figura 2.4– Diagrama do processo do seqüestro de carbono geológico. Modificado de *British Geological Survey* (BGS, 2010).

2.4.1. Histórico

A injeção de CO_2 em formações geológicas foi primeiramente realizada no Texas, USA nos anos 70 como parte de um projeto de recuperação aprimorada de petróleo. Na época não houve muito interesse neste conceito de armazenamento de CO_2, o enfoque da época era a maior eficiência que o gás apresentava em relação ao método convencional de recuperação terciária de petróleo (*i.e.* injeção de água). Ou seja, na verdade, tal conceito era somente mais uma rota tecnológica destinada a aumentar a produtividade dos campos de petróleo.

A injeção de CO_2 com o contexto de aprisionamento de dióxido de carbono teve pouca influência até os anos 90. Após esta data gerou-se um interesse maior a respeito desta técnica.

Em 1996 a empresa Statoil inaugurou o primeiro projeto em larga escala para aprisionamento de carbono no mar do Norte (Noruega) em um campo de gás natural.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Com o passar dos anos, a idéia adquiriu maior competência devido a pesquisas aliadas a órgãos como o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*). Assim sendo, a partir da década de 90 começaram a surgir nos Estados Unidos, Canadá, Japão, Europa e Austrália alguns projetos de pesquisa sobre tal conceito (IPCC, 2005).

No ano de 2000, 84 projetos a nível comercial já estavam sendo executados com esta técnica no mundo, desses; 72 encontravam-se nos Estados Unidos.

Abaixo segue descrita uma rápida definição de cada etapa desta técnica (*i.e.* captura, separação, transporte, injeção e monitoramento do CO_2):

2.4.2. Técnicas de Captura do CO_2

A primeira etapa do armazenamento geológico do dióxido carbono é a captura e a separação do CO_2 dos demais gases.

De acordo com o Centro de Pesquisa *The Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies* (CO2CRC, 2009) a captura de CO_2 tem um grande potencial em fontes estacionárias, como: em processos industriais, refinarias, usinas termelétricas, indústrias petroquímicas, siderúrgicas e num futuro próximo na produção de hidrogênio.

A captura é um processo que promove o isolamento do CO_2 de um fluxo de efluentes gasosos com posterior compressão até a fase liquida ou supercrítica. Nota-se que o dióxido de carbono apresenta estados distintos dependendo das condições de temperatura e pressão conforme mostrado na Figura 2.5.

Na maioria dos casos de captura, a concentração de CO_2 resultante é de 99% embora algumas concentrações mais baixas também sejam aceitáveis.

Por aproximadamente 80 anos o CO_2 foi capturado em processos industriais (Kohl e Nielsen, 1997) apesar da captura, a maior parte deste volume de gás era eliminado na atmosfera, pois não havia nenhum incentivo ou exigência para o armazenamento do mesmo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

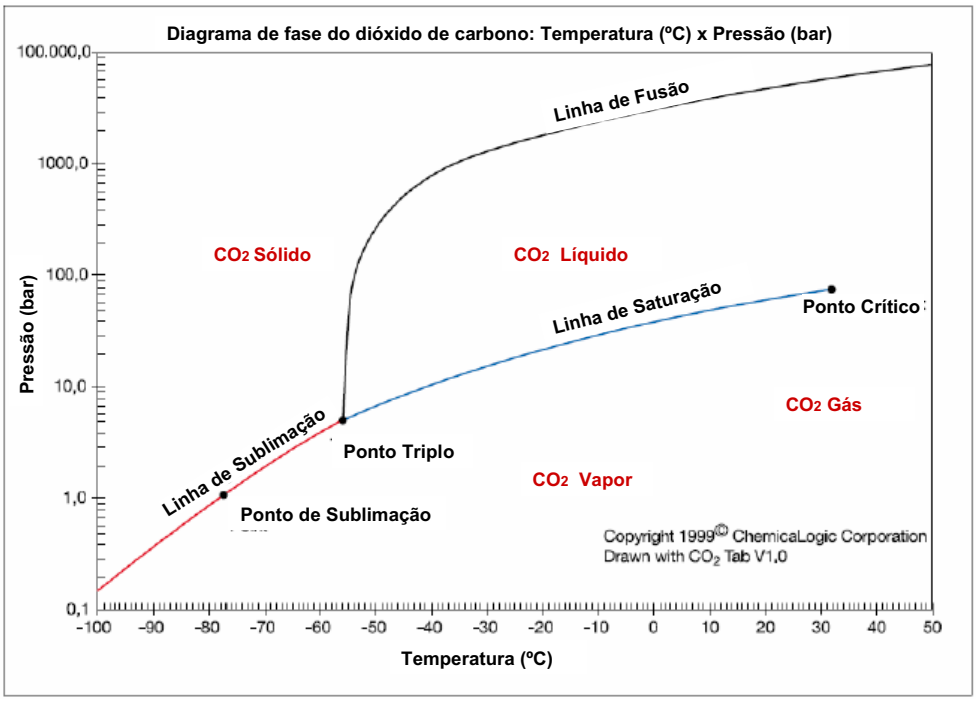

Figura 2.5 – Diagrama de fases do dióxido de carbono: Temperatura (ºC) x Pressão (bar). Modificado de Chemicalogic, (2010).

Alguns exemplos de captura de CO_2 em processos industriais são utilizados na fabricação de amônia, alcoóis e combustíveis sintéticos líquidos. Algumas fontes industriais de CO_2 que ainda não são capturadas incluem processos de produção de cimento, aço e processos de fermentação de comidas e bebidas.

Cabe ressaltar que a possibilidade de captura de CO_2 do ambiente não será discutida, visto que a concentração no ar é muito pequena, aproximadamente 380 ppm (Lackner, 2003); para essas taxas é mais rentável a utilização de técnicas que visam à absorção de CO_2 pela biomassa, por exemplo. Além das baixas concentrações do gás, este gás provém de inúmeras fontes espalhadas o que dificulta a sua retirada da atmosfera.

Existem atualmente muitas pesquisas visando o desenvolvimento de novas tecnologias para captura do CO_2 de fontes industriais gasosas. As diferentes técnicas de captura existentes são classificadas em função do tipo da fonte emissora e podem ser enquadradas em três grandes grupos: pós-combustão (captação do CO_2 da massa gasosa após a queima do combustível), oxi-combustão (injeção de oxigênio para aumentar a concentração de CO_2) e pré-combustão (captura antes da queima do combustível fóssil).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

A seguir serão descritos esses três sistemas básicos de captura de dióxido de carbono para combustíveis fósseis e biomassa.

2.4.2.1. Captura por Pós-Combustão

Segundo o IEA (2003) a captura de CO_2 proveniente da queima de combustíveis fósseis e de biomassa é chamada de captura de pós-combustão. Ao invés de serem lançados na atmosfera os gases provenientes desta combustão conhecidos como gases de exaustão (CO_2, vapor de água, dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio) passam por um equipamento que separa a maior parte do CO_2.

Normalmente para a separação entre o CO_2 e os demais gases da combustão é utilizado um produto químico solvente de maneira similar a um "filtro". Este solvente absorve o dióxido de carbono durante o trajeto do CO_2 na tubulação de saída. Essa técnica, amplamente empregada atualmente, utiliza um grupo de compostos chamados aminas. Eles absorvem o CO_2 formando ligações químicas, especialmente quando em alta pressão e baixa temperatura. O solvente pode posteriormente ser aquecido, o que irá libertar vapor de água e deixará para trás uma trilha concentrada de CO_2. Esse processo é também denominado de "lavagem".

Após a remoção das impurezas e da separação do CO_2, o gás é comprimido e transportado para ser armazenado e os demais gases são eliminados na atmosfera.

Além das aplicações industriais; os principais sistemas de referência para essa técnica de captura pós-combustão são os atuais sistemas instalados em processos de extração de petróleo, carvão e usinas de gás natural (IEA, 2004).

A Figura 2.6 apresenta um esquema da captura por pós-combustão.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

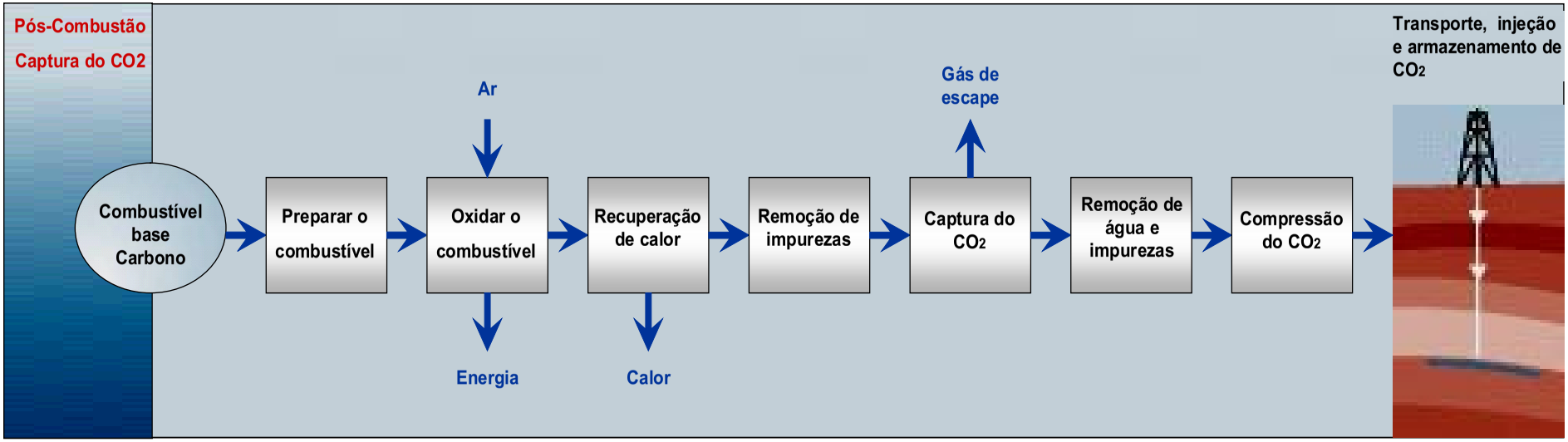

Figura 2.6 – Processo da captura do CO_2 por pós-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, 2010).

A Figura 2.7 mostra um esquema do processo dentro da câmara de combustão. A combustão do combustível fóssil gera uma produção de gases de exaustão que são separados, no caso, por solventes de amina, capturando o CO_2 e liberando nitrogênio e vapor. A Figura 2.8 mostra uma visão geral do processo de pós- combustão.

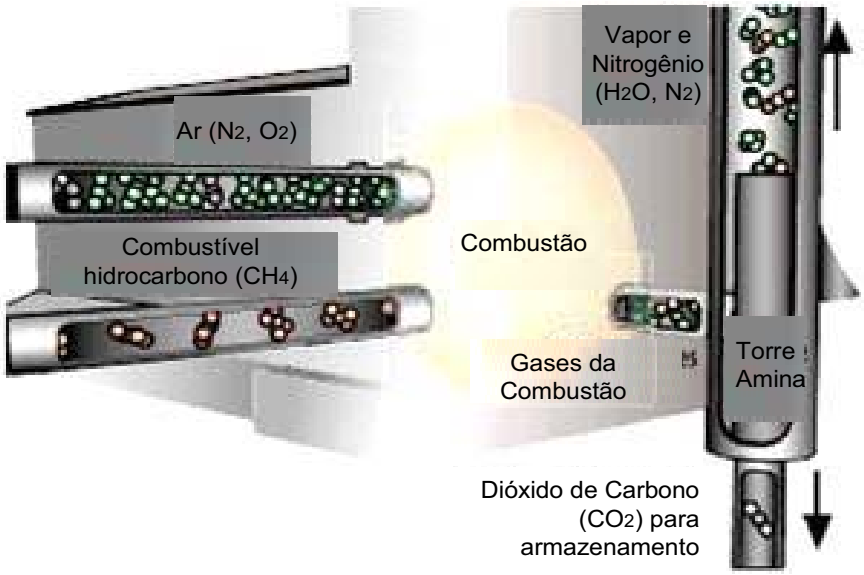

Figura 2.7 – Processo dentro da câmara de pós-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, 2010)

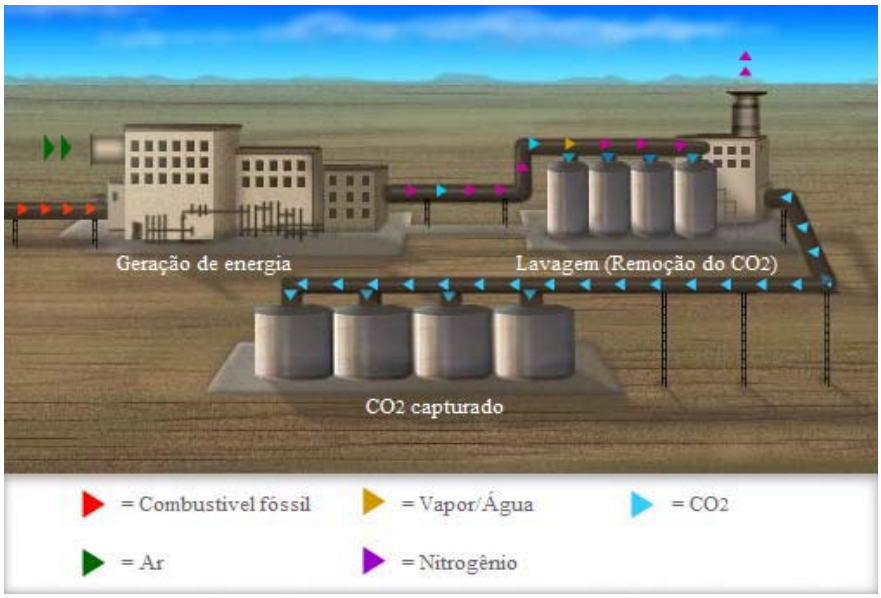

Figura 2.8 – Esquema geral da captura do CO_2 por pós-combustão. (Planetseed, 2010).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Há também outros solventes utilizados para a dissolução do CO_2 sem ligação química, este é um processo de absorção física. O CO_2 se dissolve sob pressão e posteriormente é removido do solvente com redução da pressão. Após esse processo o solvente pode ser reutilizável.

Outra técnica para capturar o CO_2 em processos de pós-combustão é através do resfriamento dos gases de escape até a temperatura que o dióxido de carbono se torne líquido. Entretanto este processo despende de uma energia considerável para a refrigeração (destilação criogênica). A vantagem é que o líquido pode ser facilmente transportado.

Ainda há outra maneira de realizar essa separação através da utilização de películas finas chamadas de membranas. Certos gases passam por uma membrana mais rápidos que outros o que permite a separação de diferentes gases.

Cabe lembrar que é necessário realizar uma pré-remoção dos gases (produzidos ou naturais do processo de combustão) NO_x e SO_x que são gases que reagem quimicamente com o solvente alcalino. Essa reação tem como resultado a formação de sais que podem levar a uma perda de capacidade de absorção do solvente, além do risco de formação de sólidos na solução.

Assim sendo, as tecnologias utilizadas no processo de pós-combustão são a absorção, a adsorção, a separação criogênica e as membranas semipermeáveis. Segundo Guerra e Gonzalez (2009). as tecnologias mais aplicáveis são as duas primeiras citadas. Cada uma dessas tecnologias de separação será descritas no item Técnica de Separação do CO_2.

As vantagens desse processo são que: a técnica pode ser adaptada e utilizada em indústrias antigas e já em uso; é uma técnica já utilizada pelas indústrias de refrigerante, o uso de solventes a base de aminas já vem sendo utilizado a mais de sessenta anos, ou seja, já há uma grande experiência com esse tipo de compostos.

Como limitações da técnica têm-se os custos elevados com a substituição de solventes degradados e com o absorvedor, gastos elevados de energia para a compressão do CO_2.

2.4.2.2. Captura por Oxi-Combustão

A oxi-combustão utiliza-se do oxigênio quase puro para realizar a combustão ao invés de utilizar o ar, com isso tem-se como resultado desta combustão basicamente CO_2 e água.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

A temperatura é bastante elevada nesta queima, entretanto o CO_2 e a água produzidos podem ser reciclados e lançados ao incinerador para reduzir o calor gerado. Os sistemas para a separação dos gases provenientes desta combustão são semelhantes aos citados no tópico acima (captura por pós-combustão).

A Figura 2.9 apresenta um esquema da captura por oxi-combustão.

Neste tipo de combustão o oxigênio puro é obtido através do processo de separação de ar e empregado na combustão. A Figura 2.10 apresenta um esquema do processo dentro da câmara de combustão.

Os gases de exaustão da combustão (vapor de água e o dióxido de carbono) são separados por refrigeração e compressão do fluxo gasoso. Após o resfriamento o gás exausto pode conter de 80 a 98% de CO_2 (variável de acordo com o tipo de combustível utilizado na combustão. O CO_2 após sua compressão pode ter sua umidade diminuída e pode ser purificado mais uma vez antes de ser transportado para estocagem.

A separação do oxigênio com o ar é geralmente realizada por destilação criogênica, esse procedimento necessita de um elevado gasto de energia o que torna uma dificuldade desta técnica de captura.

Atualmente está sendo pesquisada uma nova técnica de separação do oxigênio, esta técnica é chamada de *looping* químico e consiste na separação do oxigênio por oxidação de óxidos metálicos durante a combustão. Neste processo a eficiência da captura aproxima-se de 100% (*Scottish Centre for Carbon Storage*, 2009). A Figura 2.11 mostra uma visão geral do processo de oxi-combustão.

Como vantagens têm-se que essa técnica emite taxas menores de poluentes perigosos devido à combustão completa. Outro ponto favorável é a adequação desta técnica em usinas já existentes.

As limitações da técnica, além do alto custo da separação, é que ainda não há dados experimentais, pois se trata de uma técnica em fase inicial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

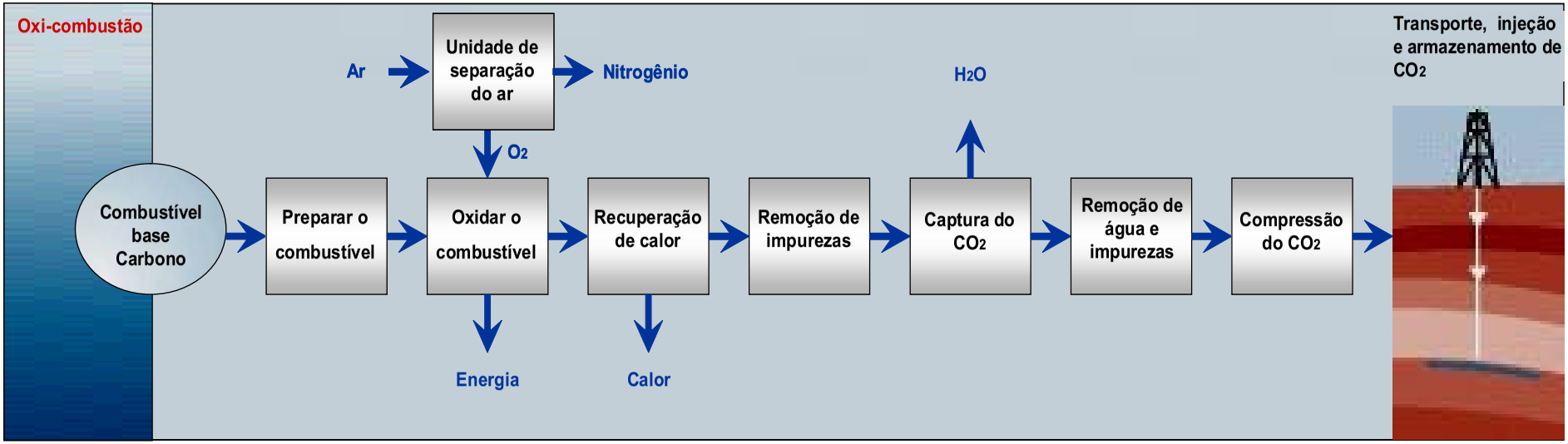

Figura 2.9 – Processo da captura do CO_2 por oxi-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, ,2010).

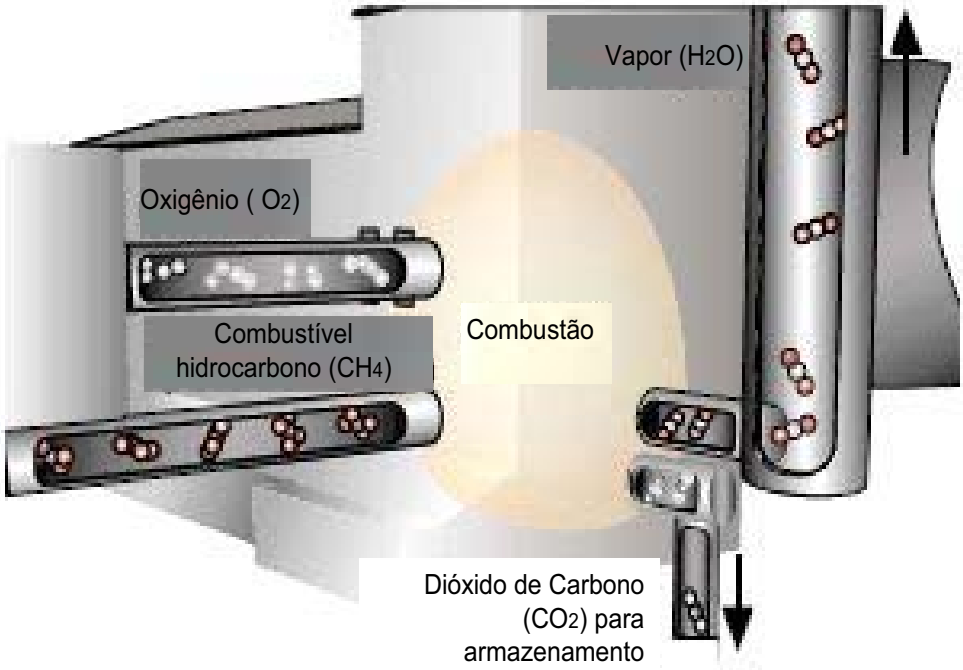

Figura 2.10 – Processo dentro da câmara de oxi-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, 2010).

.

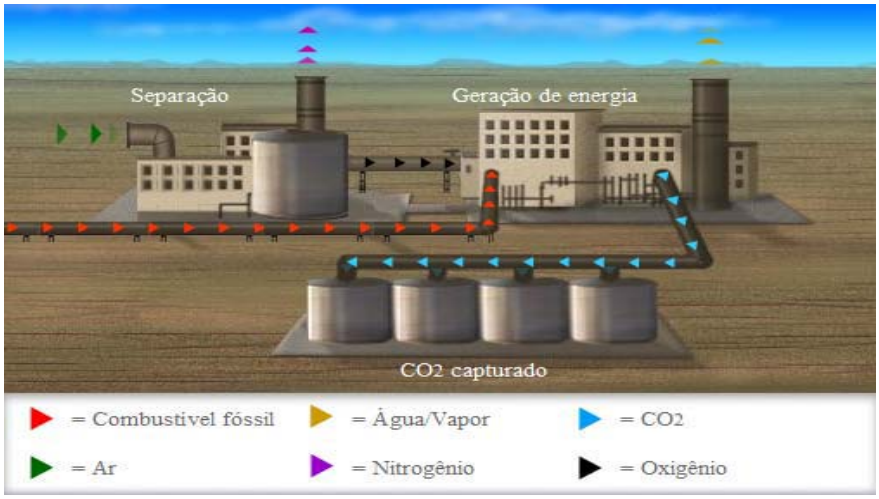

Figura 2.11 – Esquema geral da captura do CO2 por oxi-combustão. (Planetseed, 2010).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4.2.3. Captura por Pré Combustão

Na captura por pré-combustão o CO_2 é capturado antes da queima do combustível fóssil. Este processo envolve a reação do combustível com oxigênio ou ar e/ou vapor, para produção do "gás síntese" ou "gás combustível". Este gás é composto por monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono é reagido com o vapor em um reator catalítico, chamado de conversor de mudança, para transformar-se em CO_2 (reação de "*shift*" – conversão do CO para o CO_2) e hidrogênio.

O CO_2 é então separado, geralmente por absorção física ou química (utilizando solventes químicos e físicos), resultando em um combustível rico em hidrogênio. Este combustível pode ser utilizado em muitas aplicações, tais como caldeiras, fornos, turbinas a gás, motores e células de combustível.

Além da absorção química e física, outros métodos de separação podem ser citados neste processo de captura de pré-combustão: membranas poliméricas, *looping* químico e a separação em usinas de energia com sistema de gaseificação (Figueroa *et al.*, 2008).

Na Figura 2.12 tem-se um esquema da captura por pré-combustão.

A Figura 2.13 mostra um esquema do processo dentro da câmara de combustão. E a Figura 2.14 representa um esquema geral do processo de pré-combustão.

A captura por pré-combustão já é uma tecnologia utilizada em escala industrial em refinarias de petróleo, em indústrias de gás natural e termoelétrica de carvão. Esta técnica oferece uma maior concentração de CO_2 se comparado à captura por pós-combustão. O custo desta técnica é inferior devido à alta pressão do dióxido de carbono, o que facilita no processo de compressão.

Uma limitação desta técnica é que não pode ser adaptada as indústrias antigas como na captura por pós-combustão, e a instalação despende de altos investimentos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

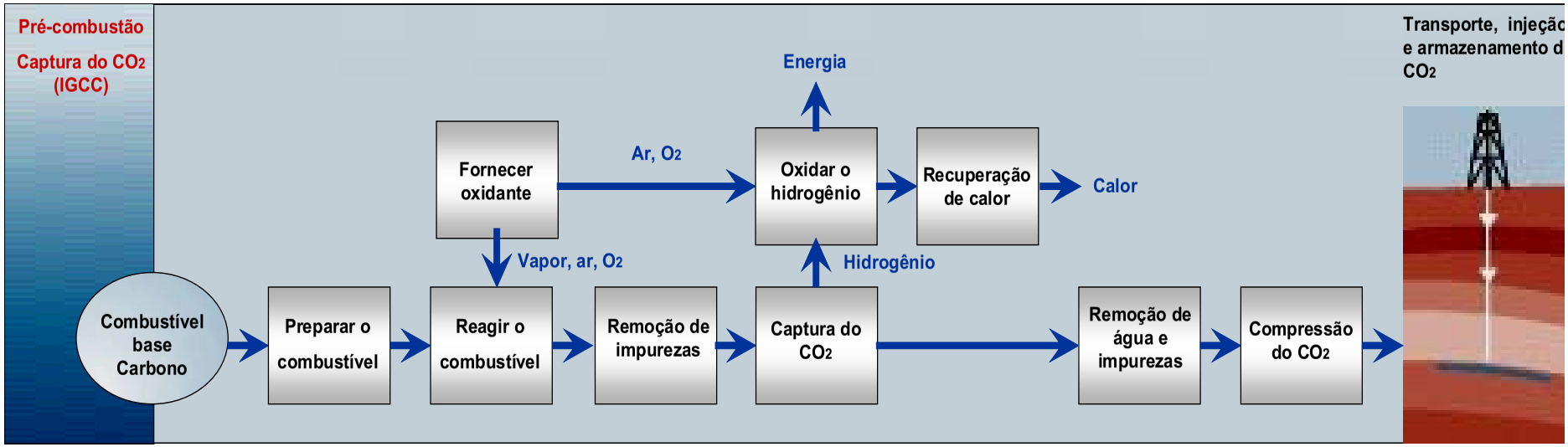

Figura 2.12 – Processo da captura do CO_2 por pré-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, 2010),

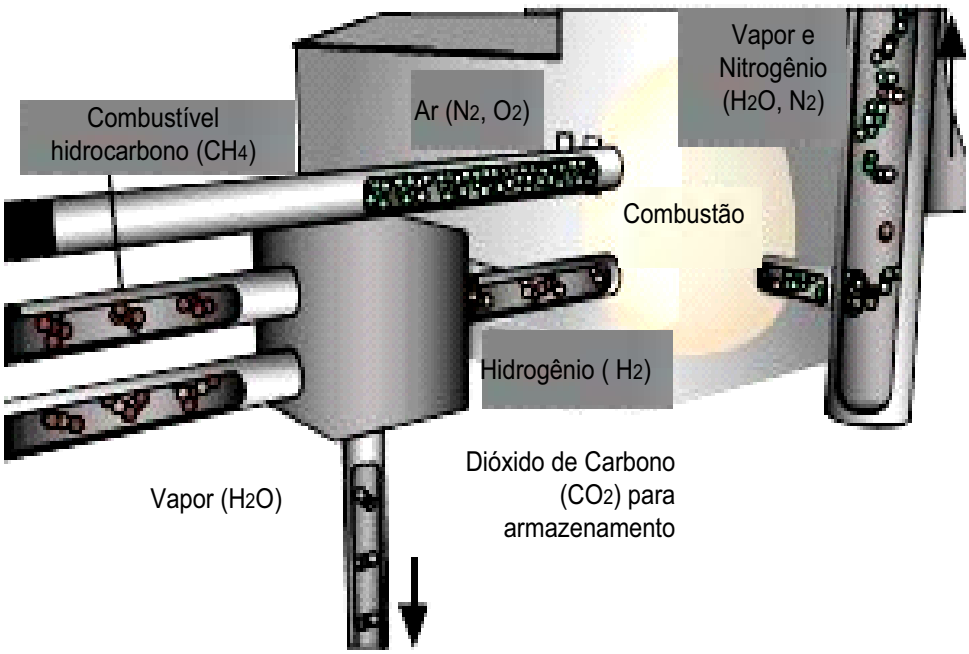

Figura 2.13 – Processo dentro da câmara de pré-combustão. Modificado de Scottish Centre for Carbon Storage (SCCS, 2010).

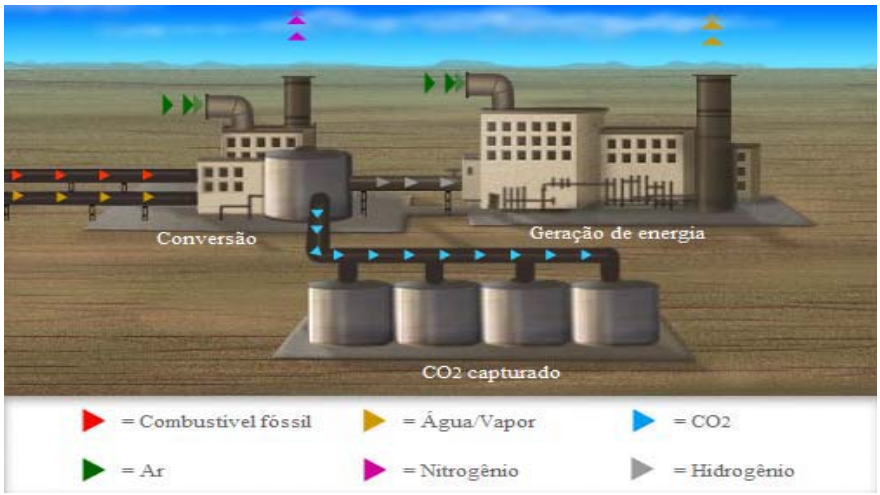

Figura 2.14 – Esquema geral da captura do CO2 por pré-combustão. (Planetseed, 2010)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4.3. Técnica de Separação do CO_2

No tópico Técnicas de Captura do CO_2 foram citadas algumas técnicas de separação do dióxido de carbono. No presente item essas técnicas serão descritas com maior detalhe.

As principais técnicas de separação do dióxido de carbono utilizadas são a absorção físico-química, separação com o uso de membranas minerais ou orgânicas, adsorção, a criogenia e atualmente o *looping* químico.

A técnica mais empregada atualmente é a absorção com solventes a base de aminas, devido ao grande uso desses solventes no setor industrial. Entretanto essa técnica se utilizada em larga escala poderá trazer danos econômicos e ambientais, dado a quantidade de solvente que é necessário para o processo. De acordo com o *Canada's CO_2 Capture and Storage Information Source* (CCS101, 2010) uma central de 300 MW utiliza aproximadamente 600 toneladas de amina por dia.

2.4.3.1. Absorção

A absorção química é um processo em que "um gás é absorvido em um solvente líquido pela formação de um composto quimicamente ligado. Quando utilizado em usinas térmicas para capturar o CO_2 em sistemas de pós-combustão, por exemplo, o gás de combustão é borbulhado através do solvente em uma coluna absorvente. Em seguida o solvente passa através de um regenerador aonde o CO_2 absorvido é expulso ("*stripped*") do solvente, utilizando vapor em contracorrente a uma temperatura de 100 – 120ºC. O vapor d água condensa, originando um fluxo de CO_2 de alta concentração (>99%), que pode ser comprimido para utilização comercial ou estocagem" (Licks, 2008).

Danielson (1973) menciona que a absorção de um gás é o mecanismo pelo qual um ou mais elementos são removidos de uma corrente gasosa, por dissolução desses elementos num solvente líquido seletivo, que reage com o gás, possibilitando a separação. Do ponto de vista da poluição do ar, a absorção é útil como método de reduzir ou eliminar a descarga de poluentes do ar na atmosfera.

A absorção do CO_2 pode ser realizada de maneira física ou química, sendo a absorção física a menos utilizada em processos de captura do CO_2. A absorção química apresenta um custo elevado devido à utilização de grande

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

quantidade de solventes, mas é um processo lucrativo se aplicado a comercialização do CO_2 capturado.

Cabe ressaltar que é necessário remover as impurezas do gás (NO_x e SO_x), conforme anteriormente descrito, antes da realização da separação do CO_2 por esse processo; uma vez que, um problema bastante comum nesta técnica é a corrosão das torres de absorção decorrentes dos solventes químicos.

2.4.3.2. Membranas

As membranas são sistemas semelhantes aos filtros, *i.e.* são materiais nos quais alguns gases conseguem penetrar e outros ficam retidos. Atualmente esta técnica se encontra em escala laboratorial, e não se pode prever quando poderá ser utilizada em larga escala.

A seleção do tipo do componente da membrana leva em consideração o fluxo do gás que passa pela membrana e a diferença de pressão antes e depois da membrana. Os materiais mais comumente utilizados na confecção dessas são: polímeros, óxidos metálicos e cerâmica.

Os materiais que compõe as membranas podem ser divididos em dois grupos: sintético e biológico. As membranas sintéticas são novamente divididas em dois subgrupos: orgânicas (poliméricas) e inorgânicas.

As membranas mais utilizadas para separação de CO_2 são as orgânicas poliméricas, porém as membranas inorgânicas cerâmicas também estão sendo bastante utilizadas. As membranas apresentam dois tipos de configuração: espiral e tubular.

Atualmente há pesquisas com a utilização de outros materiais para a fabricação dessas membranas, dentre esses materiais pode-se citar: membranas de carbono, de alumina, de sílica e de zeólitas.

A separação dentro da membrana pode ser explicada pelo fenômeno de permeabilidade seletiva. Na Figura 2.15 tem um exemplo de uma membrana que realiza a separação do dióxido de carbono do nitrogênio. O ar é fornecido ao cartucho da membrana, e observa-se que o dióxido de carbono passa rapidamente pelas fibras da membrana, fazendo com que o nitrogênio fique retido e seja liberado por outra extremidade da membrana. Com isso o processo de separação é realizado com eficácia.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

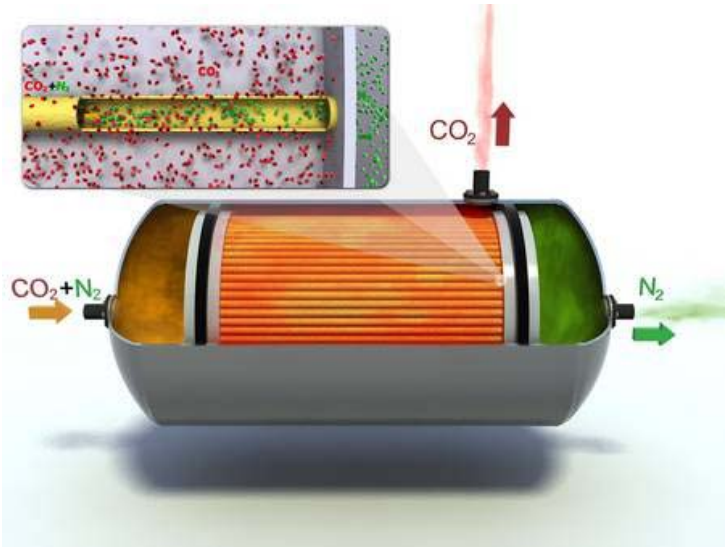

Figura 2.15 – Esquema da membrana utilizada para a separação do CO_2. (Bellona, 2010).

A capacidade de filtragem de uma membrana é limitada. Para usinas onde a produção de CO_2 é elevada, esta técnica ainda não é viável economicamente.

2.4.3.3. Adsorção

Segundo Danielson (1973), adsorção é o nome do fenômeno em que as moléculas de um fluído entram em contato e aderem à superfície de um sólido. Por este processo, os gases, líquidos e sólidos, mesmo em concentrações muito pequenas, podem ser seletivamente capturados ou removidos de uma corrente do ar, por meio de materiais específicos, conhecidos como adsorventes.

Há três tecnologias distintas de adsorção: *Pressure Swing Adsorption – PSA, Temperature Swing Adsorption – TSA e Electrical Swing Adsorption – ESA*.

Pressure Swing Adsorption – PSA

A tecnologia da adsorção PSA contém materiais especiais de adsorção como carvão ativado e zeólitas. As zeólitas são consideradas os materiais mais eficazes para a separação do CO_2 por adsorção (Gomes e Yee, 2002).

Os materiais empregados na adsorção são dispostos em pequenos poros e utilizados como adsorventes. Quando o sistema é solicitado, o dióxido de carbono fica retido nos adsorventes e os demais gases conseguem passar e são eliminados. Quanto maior a pressão, mais gás é adsorvido; quando a pressão é reduzida o gás é liberado ou dessorvido. Ou seja, para esta técnica são utilizados gases em alta pressão e baixa temperatura.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Quando o material de adsorção perde a sua capacidade ele pode ser reutilizado reduzindo a pressão e liberando-o para um novo ciclo.

Uma das principais aplicações desta tecnologia é para a remoção do CO_2 como etapa final da síntese do hidrogênio, em larga escala comercial para uso em refinarias de petróleo e na produção de amônia (NH_3). As refinarias freqüentemente usam tecnologia de PSA na remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S) para hidrogênio e assim reciclar os fluxos das unidades de hidrotratamento e hidrocraqueamento.

Outra aplicação do PSA é a separação de dióxido de carbono a partir do biogás para aumentar o metano (CH_4) contido nele. Através da PSA o biogás pode apresentar uma qualidade semelhante à do gás natural. Em unidades geradoras de nitrogênio esta técnica também é utilizada para produzir gás nitrogênio de alta pureza (99,5% ou mais) para suprimento de ar comprimido.

Pesquisas atuais estão investindo nesta técnica para captura de grandes quantidades de CO_2 a partir de usinas a carvão para posterior armazenamento geológico.

A PSA é uma opção econômica para pequena produção de oxigênio de pureza razoável, ou o nitrogênio através do ar. A tecnologia PSA tem uma grande utilização na indústria médica para produzir oxigênio, especialmente em áreas onde outras técnicas ainda não são acessíveis.

Também tem sido discutido o uso do PSA como uma alternativa futura para a tecnologia de solventes não regeneráveis utilizados em trajes espaciais a fim de economizar peso e estender o tempo de funcionamento de ações no espaço.

Thermal / Temperature Swing Adsorption – TSA

A tecnologia de TSA é utilizada para remover as impurezas de um gás, com um processo semelhante a PSA. A diferença entre as técnicas é de que na TSA a reutilização do material é feito através do aquecimento do adsorvente. Ou seja, a regeneração do material é feita com o aumento da temperatura, entretanto a pressão permanece inalterada.

Algumas razões para se utilizar esta técnica ao invés da PSA são: quando as pressões estão abaixo de 400 KPa, quando os custos operacionais para utilizar a PSA são muito elevados (geralmente a técnica de TSA é menos dispendiosa para operar, apesar de o custo inicial ser mais elevado se comparado a PSA), quando as impurezas do produto são elevadas e não são exeqüíveis com a técnica PSA.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Electrical Swing Adsorption – ESA

A tecnologia ESA é uma técnica que pode ser uma alternativa para redução do consumo energético por aplicação direta de eletricidade para a regeneração do adsorvente. A regeneração é realizada pelo aumento de temperatura do adsorvente utilizando efeito Joule de eletricidade que passa por um condutor. A regeneração do adsorvente é realizada pela redução da capacidade de equilíbrio.

O conceito é muito semelhante aos das técnicas acima citadas, entretanto há diferenças substanciais na unidade produtividade (aquecimento elétrico é muito mais rápido) e para concentrar gases não-condensáveis (o aquecimento não é realizado com diluente)

Outra diferença é com relação ao material, nesta técnica utiliza-se fibra de carvão ativado para a adsorção. Para tornar esse material mais eficaz algumas características podem ser alteradas como o tamanho dos poros e a área de contato. Como a fibra do carvão possui alta condutividade, gases adsorvidos podem ser liberados rapidamente se for utilizado uma corrente elétrica de baixa voltagem. Neste caso, a pressão do sistema permanece inalterada e a temperatura é minimamente alterada (IEA, 2002).

2.4.3.4. Criogenia do Ar

A criogenia está relacionada à destilação a baixas temperaturas, e é uma técnica de separação dos gases através da condensação. Essa técnica é realizada em três etapas principais: compressão, remoção de contaminantes e separação (destilação criogênica).

Inicia-se o processo com a ingestão de grandes volumes de ar atmosférico. O ar é então comprimido e filtrado para a remoção de partículas sólidas. Após a compressão é realizada a remoção de água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. O ar então é resfriado a aproximadamente -185ºC (300ºF) e em seguida com base em diferentes pontos de ebulição é separado em seus componentes elementares na forma de oxigênio liquido, argônio e nitrogênio.

2.4.3.5. *Looping* Químico

A técnica de *looping* químico é baseada na utilização de um metal oxidado utilizado como condutor do oxigênio. Neste sistema há dois reatores, no primeiro reator, reator de ar, o óxido de metal é reduzido enquanto o combustível é

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

convertido em CO_2 e água, nesta etapa o CO_2 é facilmente separado por condensação. A reação que descreve esse processo é uma reação endotérmica. No segundo reator, reator de combustível, o metal (ou óxido mais reduzido) reage com o ar em uma reação exotérmica na qual os gases são compostos basicamente só por nitrogênio e pouca concentração de oxigênio não reagido com metal (Lyngfelt, 2004).

O principio do *looping* químico pode ser implementado em turbinas a gás ou turbinas a vapor. As vantagens desta técnica é que ao reagir o combustível com óxido metálico, o exausto possui altas concentrações de CO_2 (IPCC, 2007).

Esta técnica ainda se encontra em estágio inicial de desenvolvimento, entretanto há grandes investimentos na identificação e síntese dos melhores agentes carreadores de oxigênio. Esta técnica atualmente está sendo vista como uma das mais promissoras para o processo de separação do CO_2 com custos mais baixos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4.4. Transporte

O transporte consiste na movimentação do CO_2 de sua origem (captura) até o reservatório onde será armazenamento. O transporte pode ser realizado por caminhão, trem, navio, mas para grandes quantidades de CO_2 é economicamente viável utilizar o pipeline (dutovia).

O CO_2 pode ser transportado em três estados físicos: gasoso, liquido e sólido. Para o transporte em grande escala de CO_2 gasoso ou líquido utiliza-se tanques, gasodutos e navios. Observa-se conforme o diagrama de fases mostrado na Figura 2.5, que o CO_2, se transportado a uma pressão próxima a atmosférica, fica em estado gasoso e ocupa um grande volume que inviabiliza o seu transporte devido à necessidade de instalações muito grandes.

O volume pode ser reduzido por liquefação, solidificação ou hidratação. A liquefação é uma técnica utilizada para o transporte de gás por navio e é utilizada também para o transporte de LPG (Gás Liquefeito de Petróleo) e LNG (Gás Natural Liquefeito). O processo de solidificação é outro método de redução de volume do CO_2, entretanto é uma técnica que despende de muito mais energia se comparado a liquefação. Ambas as técnicas acima citadas estão sendo utilizadas para o transporte do dióxido de carbono.

O processo de transportar o CO_2 não é um problema muito relevante para o armazenamento geológico de carbono em países desenvolvidos, haja vista que nestes locais a infra-estrutura de dutos já é existente. Entretanto a nova

instalação de dutos em áreas onde há uma grande densidade populacional, que produz grandes quantidades de CO_2, confere a este processo um fator adicional a ser considerado relativo à segurança dessas instalações.

2.4.4.1. Transporte por Dutovias

Atualmente o transporte em dutos é a técnica mais utilizada para o transporte do CO_2, por ser uma técnica simples e economicamente viável. Para o transporte do CO_2 por dutos é usual reduzir o gás transportado com uma pressão bastante elevada (entre 10 e 80 MPa) (IPCC, 2005).

A lista abaixo apresenta algumas especificações para o transporte de CO_2 em dutos. Observa-se que essas especificações são originárias de um projeto de EOR (Recuperação Avançada de Petróleo - *Enhanced Oil Recovery*) e parte de suas descrições não se aplicam no processo de armazenamento geológico de CO_2, como por exemplo, a quantidade de nitrogênio que é relevante para o EOR, mas que não há influência para o processo de armazenamento geológico de CO_2.

Especificações da qualidade do CO_2 (IPCC, 2005):

a) Dióxido de carbono: o produto deve conter no mínimo noventa e cinco por cento em mol (95%) de dióxido de carbono;

b) Água: o produto não deve conter água livre, e não deve conter mais de $4{,}8 \times 10^{-4}$ em kg/m³ de fase de vapor;

c) Gás sulfídrico: o produto não deve conter mais de mil e quinhentos partes por milhão (1500 ppm), em peso, de sulfeto de hidrogênio (H_2S);

d) Enxofre: o produto não deve conter mais de mil e quatrocentos e cinqüenta partes por milhão (1450 ppm), em peso, de enxofre total;

e) Temperatura: o produto não deve exceder a temperatura de 48,9ºC;

f) Nitrogênio: o produto não deve conter mais de quatro por cento em mol (4%) de nitrogênio;

g) Hidrocarbonetos: o produto não deve conter mais de cinco por cento em mol (5%) de hidrocarbonetos;

h) Oxigênio; o produto não deve conter mais de dez partes por milhão (10 ppm), em peso, de oxigênio;

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

i) Glicol; o produto não deve conter mais de $4x10^{-5}$ l/m³ de glicol e em nenhum momento o glicol poderá estar presente em estado líquido nas condições de pressão e temperatura do gasoduto.

Cabe lembrar que quando o duto que está carregando o CO_2 atravessa uma área urbana as especificações de concentração máxima de H_2S devem ser restritamente obedecidas. Na Figura 2.16 apresenta uma foto do transporte de CO_2 por dutos.

Figura 2.16 – Transporte do CO_2 por dutos. (CO_2 Capture Project, 2010).

2.4.4.2. Transporte por Navios

Locais onde a distância entre a fonte emissora dos gases dista muito do local de injeção e armazenamento do CO_2 uma opção de transporte é a utilização de navios. O gás é pressurizado a aproximadamente 0,7 MPa e é transportado liquefeito, assim como ocorre com o transporte de LPG (Gás Liquefeito de Petróleo).

A quantidade de CO_2 a ser transportado deve ser planejada de acordo com a capacidade do navio e de acordo com o tempo do translado (incluindo o tempo de ancoragem) do navio.

Caso o local de armazenamento seja "*onshore*", o CO_2 deve ser armazenado temporariamente em tanques de estocagem. Caso o local de armazenamento seja "*offshore*" (no oceano), o navio deve descarregar o CO_2 para uma plataforma que tenha um tanque de armazenamento flutuante, para

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

então injetá-lo e armazená-lo. (IPCC, 2005). A Figura 2.17 apresenta um navio que faz o transporte de CO_2.

Figura 2.17 – Transporte do CO_2 por navios. (CO_2 Shipping, 2010)

2.4.4.3. Transporte por Trens e Caminhões

A utilização de trens e caminhões para o transporte de CO_2 é uma opção para locais onde não há dutos e a distância a ser percorrida é pequena. O transporte é realizado a uma temperatura de -20ºC e 2 Mpa de pressão. (IPCC, 2005). A Figura 2.18 apresenta um caminhão que realiza o transporte do CO_2.

Figura 2.18 – Transporte do CO_2 por caminhões. (Supercryo, 2010).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4.5. Injeção

A injeção de CO_2 consiste em depositar dióxido de carbono em um reservatório de armazenamento. Dentre os reservatórios de armazenamento atualmente utilizados podem-se citar as formações geológicas, fundos e sedimentos oceânicos.

A concepção de uma injeção de CO_2 é muito semelhante a uma injeção de gás em um campo de petróleo ou de armazenagem de gás natural. Os componentes do fundo do poço precisam ser preparados para suportarem elevadas pressões e para resistir à corrosão. O número de poços necessários para um projeto de armazenagem irá depender de uma série de fatores, incluindo a taxa de injeção total, permeabilidade e espessura da formação, a pressão máxima de injeção e a disponibilidade de área de superfície para a injeção nos poços.

Para um melhor controle, os poços de injeção são geralmente equipados com duas válvulas, uma para o uso regular e uma reservada para a segurança do desligamento. Jarrel *et al.* (2002) recomendam que seja utilizado uma válvula com fechamento automático em todos os poços de CO_2 para garantir que nenhuma liberação ocorra e para impedir que o CO_2 retorne para o sistema de injeção.

A injeção de CO_2 em poços de campos maduros remete a uma importante avaliação mecânica e da qualidade do cimento utilizado no poço bem como da manutenção do poço. Qualquer vazamento presente no poço pode ser um caminho preferencial para a migração do CO_2.

A Figura 2.19 apresenta um esquema de poço utilizado para injeção de CO_2, nota-se que este poço é equipado com um empacotador para isolar a pressão entre os intervalos de injeção. Observa-se também que todos os materiais utilizados nos poços de injeção devem ser projetados para suportar picos de volume, pressão e temperatura. No caso de injeção de gás úmido (contendo água livre), o uso de materiais resistentes à corrosão é essencial.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

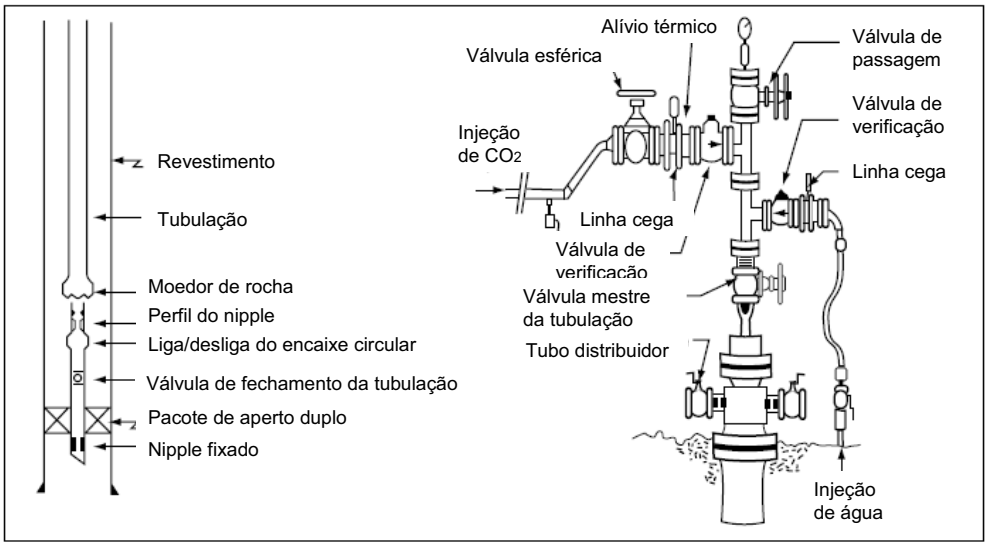

Figura 2.19 – Esquema de injeção típica de CO_2 e configuração dos poços de petróleo. Modificado de IPCC, (2005).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.4.6. Monitoramento

Uma vez que o dióxido de carbono está armazenado ele deve ser monitorado. Sendo o CO_2 o principal gás gerador do efeito estufa, ele também é extremamente perigoso a vida em elevadas concentrações. Por isso seu monitoramento é necessário não apenas para um passivo ambiental, mas para assegurar de que a operação de armazenamento de carbono é eficiente, ou seja, que o CO_2 injetado não retornará a atmosfera e que permanecerá no local armazenado por um longo período.

O monitoramento é necessário para diversos propósitos:

- Garantir e documentar a eficácia da injeção, fazendo um controle das pressões injetadas;
- Verificar a quantidade de CO_2 injetado e que ficou armazenado nas formações geológicas;
- Otimizar a eficiência do projeto de armazenamento, incluindo a utilização do volume de armazenamento, pressão de injeção e novas perfurações de poços;
- Demonstrar, com técnicas de controle adequadas, que o CO_2 permanece na formação geológica;
- Detectar fugas e fornecer um sistema de alerta que futuramente podem exigir uma ação de reparo.

Antes de iniciar os processos de armazenamento de CO_2 em uma região é necessário realizar um estudo base. Esse estudo deve ser realizado para servir de comparativo com dados de estudos posteriores, além de auxiliar no entendimento dos fluxos naturais do local.

Muitas das tecnologias de monitoramento descritas a seguir foram desenvolvidas para aplicação na indústria do petróleo e gás. A maioria dessas técnicas pode ser utilizada para acompanhar projetos de armazenamento em diversos tipos de formações geológicas.

As técnicas de monitoramento são apresentadas a seguir.

2.4.6.1. Tecnologias de Monitoramento das Taxas de Injeção e Pressão

As medidas das taxas de injeção são procedimentos comuns na prática de extração do petróleo, e os instrumentos para este fim são comercialmente disponíveis. As medidas são feitas por *gauges* (sensores) na cabeça do poço ou através de coletores distribuídos próximos a cabeça.

A precisão na medida depende de uma série de fatores, dentre elas a estimativa precisa da densidade é fundamental. Pequenas mudanças de temperatura e pressão podem ter grandes efeitos sobre a densidade. Wright e Majek (1998) desenvolveram um sistema de taxa de fluxo combinando onde utilizaram cromatografia gasosa para medir pressão, temperatura e pressão diferencial.

As medidas de pressão de injeção na superfície e em formação são realizadas através de manômetros instalados sobre os poços de injeção e/ou através de orifícios na tubulação da superfície perto do poço. Uma grande variedade de sensores está disponível no mercado para medidas de pressões na superfície e na formação do poço. Geralmente esses sensores são automatizados e muitas vezes são conectados a válvula de corte que irá parar ou reduzir a injeção caso a pressão ultrapasse um determinado limite de segurança ou se houver uma queda de pressão, como resultado de um vazamento. Esse controle de pressão é usado para garantir a segurança de não haver ruptura no fundo do poço.

Outra tecnologia que está sendo utilizada são sensores *gauges* com transmissão via fibra ótica com sensores de temperatura. Os cabos de fibra-ótica são instalados nos poços, conectados a sensores e fornecem em tempo real a

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

pressão e a temperatura ao longo do poço. Com esse sistema obtêm-se medidas mais confiáveis e um melhor controle.

Com esses dados de pressão e temperatura do CO_2 injetado é possível saber em qual estado o CO_2 se encontra (supercrítico, liquido ou gás) e a quantidade precisamente injetada na formação.

2.4.6.2. Tecnologias de Monitoramento da Distribuição Subterrânea do CO_2

Diversas técnicas podem ser utilizadas para monitorar a distribuição do transporte de CO_2 pelo subsolo. A escolha da técnica é especificada de acordo com o local onde a injeção está sendo realizada.

Durante a injeção, o CO_2 é espalhado através do reservatório de forma heterogênica devido às variações de permeabilidade do mesmo (Moberg *et al.* 2003).

Uma técnica utilizada para esse monitoramento direto é a utilização de traçadores (geralmente são utilizados gases não presentes no reservatório). O caminho subterrâneo percorrido pelo CO_2 é estabelecido quando o traçador atinge o poço de produção ou poço de monitoramento. Deve-se notar que o uso desta técnica apresenta poucas informações sobre a distribuição espacial do CO_2. O uso de traçadores foca no caminho do CO_2 do poço de injeção até o local de armazenamento, não apresentando a real formação da pluma. Para se ter uma melhor configuração da distribuição pode-se realizar estudos comparativos entre os levantamentos de referência (anteriormente realizados) da qualidade de água e/ou da composição isotrópica.

Técnicas geoquímicas também podem ser realizadas para entender melhor o layout de distribuição do CO_2 no reservatório (Czernichowski-Lauriol *et al.* 1996; Gunter *et al.* 2000; Wilson e Monea, 2005). Cabe notar que a injeção de CO_2 pode ocasionar mudanças químicas nos fluidos do reservatório indicando um aumento de acidez.

Na superfície a medida direta dos fluxos de CO_2 pode ser obtida através de técnicas como espectroscopia infravermelha (Miles *et al.*, 2005; Pickles, 2005; Shuler e Tang, 2005).

As técnicas indiretas para o acompanhamento do transporte subterrâneo do CO_2 incluem uma variedade de estudos sísmicos e não-sísmicos, geofísica e geoquímica (Benson *et al.*, 2004; Arts e Winthaegen, 2005; Hoversten e Gasperikova, 2005).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

As técnicas sísmicas são utilizadas para medir a velocidade e a energia de absorção de ondas, geradas artificialmente ou naturalmente através das rochas. A transmissão destas ondas é alterada pela natureza da rocha e pelos fluidos contidos nela. Os geradores dessas ondas podem estar na superfície (sísmica convencional) ou sensores instalados no interior do poço (perfis sísmicos verticais). Também é utilizada uma combinação desses métodos, colocando sensores e fontes no subsolo para a transmissão de impulsos de ondas horizontais através do reservatório (tomografia transversal ou inter-poço).

A utilização de micro sísmica também apresenta um valor potencial. Micro sismos detectados e acompanhados demonstram a dinâmica do reservatório, apresentando diferenças de pressão que podem identificar uma pequena fratura. Esses pequenos sismos de magnitude -4 a 0 na escala Richter são captados por sensores de matrizes estáticas muitas vezes cimentadas em poços abandonados (Wilson e Monea, 2005), esses eventos micro sísmicos permitem um monitoramento da mudança de pressão e conseqüente movimento do CO_2 no reservatório.

Técnica utilizando geofísica, eletromagnetismo, potencial elétrico (Benson *et al.*, 2004; Hoversten e Gasperikova, 2005) também podem ser utilizadas para monitorar o caminho do CO_2 no subsolo. Com a injeção do dióxido de carbono há um aumento do fluxo do fluido na rocha, este fluxo produz um potencial elétrico que pode ser medido através de ensaios elétricos ou eletromagnéticos.

2.4.6.3. Tecnologia para o Monitoramento da Integridade dos Poços de Injeção

Atualmente há uma grande variedade de tecnologias disponíveis para o monitoramento da integridade dos poços de injeção. Técnicas como o CBL (*Cement Bond Logs*) é uma delas, podendo auxiliar a detectar a deterioração na parte cimentada do poço e também pode indicar qualquer interação química dos fluidos com possíveis formações ácidas no cimento.

Cabe ressaltar que antes que um poço de extração de petróleo seja utilizado para injeção de CO_2 este deve passar por testes que verifiquem sua qualidade e que garanta a integridade se solicitado a pressões de projeto. Esses testes são relativamente fáceis de serem executados; fecha-se o poço no topo e na base ou na região em que se quer avaliar, e aplica pressão. A sua integridade será função da capacidade de manter a pressão aplicada. Em geral os poços

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

que não atendem essas solicitações são descartados e outro poço é perfurado, entretanto dependendo do caso pode haver um reparo no poço.

A pressão de injeção é monitorada cuidadosamente para garantir que não haja problemas, um rápido aumento de pressão poderia indicar problemas com o poço embora a indústria sugira que é mais provável que seja perda de injetividade no reservatório.

Sondas de temperatura e de detecção de sons também são utilizadas para detectar possíveis falhas no poço. Mudanças bruscas de temperatura ao longo de comprimento do poço são indicativos de vazamento. Da mesma forma, o ruído também pode ser associado com vazamentos na tubulação de injeção (Lippmann e Benson, 2003).

2.4.6.4. Tecnologias para o Monitoramento Local de Efeitos Ambientais

Caso haja vazamento do CO_2 injetado em formações geológicas e este migrar para os aqüíferos subterrâneos há métodos que verificam e detectam as mudanças na qualidade da água subterrânea. Entretanto é desejável que se identifique o vazamento antes que isso ocorra, para evitar a contaminação do aqüífero.

Métodos de monitoramento sísmico como os citados no tópico: Tecnologias de Monitoramento da Distribuição Subterrânea do CO2, podem ser utilizados na identificação de vazamentos antes que o CO_2 atinja o aqüífero.

Entretanto caso o CO_2 entre em contato com o aqüífero pode-se identificar esse contato através de amostragem de águas subterrâneas e análises de presença de íons tais como: Na, K, Ca, Mg, Mn, Cl, Si, HCO_3 e SO_4, além da variação do pH, alcalinidade, isótopos estáveis (13C, 14C, 18O, 2H) e gases incluindo os gases de hidrocarbono, CO_2 e isótopos associados (Gunter *et al.*, 1998).

Além disso, as análises das amostras de águas subterrâneas podem ser feitas através de elementos traçadores que são conduzidos através da acidez da água. Métodos como adsorção e *inductively coupled plasma* (ICP) podem ser utilizados para verificar com precisão a qualidade da água. Métodos menos sensíveis de análise em campo também estão disponíveis para avaliar a qualidade da água subterrânea (Clesceri *et al.* 1998)

Traçadores naturais (isótopos de C, O, H, gases nobres associados ao CO_2 injetado, perfluorcarbono e SF_6) também podem fornecer um parâmetro dos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

impactos do armazenamento nas águas subterrâneas (Emberley *et al.* 2002; Nimz e Hudson, 2005). Os traçadores naturais como o C e os isótopos de S podem ser capazes de relacionar as alterações na água subterrânea diretamente com o CO_2 através de "impressões digitais" do CO_2.

O vazemento pode também ser detectado pelo fluxo e qualidade do ar atmosférico. Os sensores de monitoramento do CO_2 no ar são amplamente utilizados, como exemplo tem-se os sistemas de estufas, aquecimento, ventilação, ar condicionado dentre outras aplicabilidades onde o CO_2 atmosférico é medido.

Esses sensores geralmente funcionam por infravermelho e são equipamentos pequenos e portáveis facilmente utilizados em campo. Para validação destas medições periodicamente utiliza-se a cromatografia gasosa.

O método mais preciso para a medição do CO_2 no ar é a espectrometria de massa, entretanto é um método complexo para se levar a campo a fim de realizar a medição. Mais comumente utilizado em campo são as medições de CO_2 através do ar presente no solo. As medidas deste fluxo no solo são feitas por analisadores de infravermelho (Oskarsson *et al.*, 1999); as medidas realizadas em solo serão descritas com mais detalhes no próximo tópico (Apresentação do Programa Experimental).

Outra opção para o monitoramento do fluxo de ar é através das *Eddy Covariance*. Miles *et al.*, (2005) concluíram que essa técnica é bastante promissora para o monitoramento em locais de armazenamento de CO_2 para detectar vazamentos perigosos e vazamentos que possam ocasionar danos econômicos de viabilidade dos processos de armazenamento geológico.

Sensoriamento remoto baseado em dados de satélites também pode ser utilizado para a realização do monitoramento do ar atmosférico, entretanto esta técnica é bastante complexa devido ao comprimento longo que o CO_2 percorre, além da variabilidade inerente do CO_2 atmosférico, um pequeno vazamento ou uma difusão na atmosfera poderia ficar imperceptível a este monitoramento.

O monitoramento do CO_2 em solos pode ser realizado através da medida da concentração do gás presente nos vazios do solo. A determinação do dióxido de carbono neste meio é bastante complexa, pois o gás não permanece estático.

Existem diversas maneiras para a medição do CO_2 no solo, dentre elas pode-se citar a micrometeorologia. Através deste método é possível medir o gradiente da concentração do CO_2 presente acima do nível do solo com um analisador de gás infravermelho. Como analisadores pode-se utilizar o "*Bowen Ratio Energy Balance*" - *BREB* e/ou uma câmara de solo, tal procedimento

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

consiste em colocar um recipiente fixado junto ao solo e ligado a um medidor de gás. Segundo Dugas (1993), ambos os métodos apresentam resultados complementares. A câmara é um método mais simples e de baixo custo e o BREB é um método mais custoso, entretanto realiza medições em áreas maiores.

2.4.6.5. Tecnologias de Monitoramento através de Métodos Analíticos

Dentre os métodos analíticos para a determinação do CO_2 em solos pode-se citar a combustão a seco e a combustão úmida. A combustão a seco é um procedimento que apresenta resultados de alta precisão e exatidão. A amostra é oxidada na presença de $Cr_2O_7^{2-}$ e CO_3O_4/Ag em forno, à uma temperatura entre 1.020 e 1.500 °C, alimentado com O_2 sob pressão de 30 kPa. As moléculas orgânicas são oxidadas na forma N_xO_y e CO_{2-} H_2O + O_2, que são carregadas, nas formas de gás, para um forno de redução, sob fluxo de hélio. O forno de redução contém íons Cu, à temperatura de 750 ^oC, de onde o N sai na forma de N_2. Posteriormente, o N_2 e o CO_2 são separados em uma coluna cromatográfica e determinados com detector apropriado. (Nelson e Sommers, 1996).

A combustão úmida é um método mais acessível se comparado a combustão seca. Este método é realizado através da redução do dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) por compostos de C orgânico e subseqüente determinação do $Cr_2O_7^{2-}$ não reduzido por titulação de oxirredução com Fe^{2+} ou por técnicas colorimétricas (Nelson e Sommers, *op. cit.*).

Cabe ressaltar que ambos os métodos são caros e lentos. E apesar do método da combustão apresentar uma boa precisão nos resultados, a oxidação do dicromato determina apenas o carbono orgânico e gera resíduos tóxicos que necessitam disposição adequada (Mandari *et. al*, 2005).

Métodos Não-Destrutíveis

O método *Near Infra-red Spectroscopy (NIRS)* e *Mid Infra-red Spectroscopy (MIRS)* ambas as técnicas são consideradas inovadoras e permitem a determinação de elementos distintos em diversas matrizes, inclusive o solo. A partir da reflectância em faixas de espectro com comprimentos de onda entre 800 e 2500nm para o NIRS e 2500 a 25000nm para o MIRS. Esses novos equipamentos realizam análise não destrutiva das amostras, e não necessitam de gases, reagentes e outros insumos fundamentais como ocorre nos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

equipamentos tradicionais (Brunet et. al, 2007; Minasny *et al.*, 2008). Essas técnicas apresentam vantagens por seu custo inferior e pela rapidez se comparado as técnicas já descritas.

Método Indireto

O fluxo do CO_2 pode ser determinado através do método indireto que utiliza o gás Radônio como gás "traçador". O método de avaliação do fluxo de CO_2 é obtido simultaneamente com o fluxo do ^{222}Rn no solo juntamente com as medidas das concentrações do CO_2 e do ^{222}Rn presente no ar intersticial dos solos ao longo de todo perfil de estudo.

O Radônio (^{222}Rn) é um gás nobre radioativo, incolor e inodoro, sua densidade é de 9,73 g/L em condições normais de temperatura e pressão. É produzido pela serie radioativa do ^{238}U, pela emissão de radiação alfa do ^{226}Ra. A Figura 2.20 apresenta as séries radioativas referentes à produção do radônio.

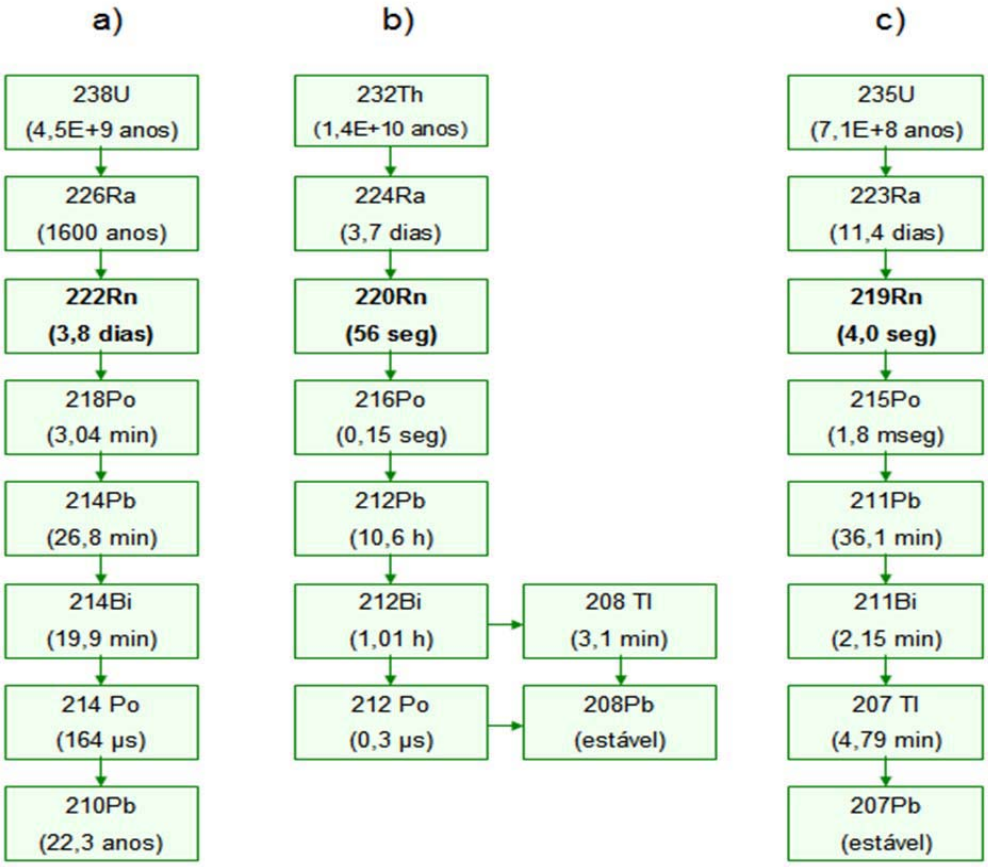

Figura 2.20 – Séries radioativas com os respectivos valores de meia-vida de cada elemento: a) ^{238}U, b) ^{232}Th, ^{235}U. Modificado de Nazaroff (1992).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

O período de desintegração é de 3,82 dias (Tisley, 1992). A unidade de atividade radioativa é denominada Becquerel (Bq) e é definida como sendo a quantidade de material no qual um núcleo decai por segundo. A concentração do radônio é expressa por essa unidade dividida pela unidade de volume. No presente trabalho a concentração será dada por Bq/m³.

Como observado na Figura 2.20 existem isótopos naturais do ^{222}Rn, o thoron (^{220}Rn) produzido na série de decaimento do ^{232}Th e o actinon (^{219}Rn) produzido na série de decaimento do ^{235}U.

Por ser um gás praticamente inerte, apresenta-se como um dos elementos mais utilizados para investigação. Visto que o ^{222}Rn é formado pela série de desintegração do urânio no interior da crosta terrestre, ele se difunde livremente através do ar e da água intersticial, escapando para a atmosfera mediante um fluxo convectivo (Mogro-campero e Fleischer, 1977; Cox *et al*., 1980; Williams, 1985; Steinitz *et al*., 1995), ou fluxo advectivo (Kraner *et al*., 1964; Clements e Wilkening, 1974; Israelsson, 1980; Schery *et al*., 1982, 1984; Holford *et al*., 1993), ou através de gases transportadores como o CO_2 (Fleischer *et al*., 1980; Irwin e Barnes, 1980; Hauksson, 1981; Kristiansson e Malmqvist, 1982; King *et al*.,1996); ou por simples difusão (Tanner, 1964 ; 1980 ; Schery *et al*., 1984).

A difusão do radônio nos solos varia numa faixa de 2 m de profundidade para solos não-saturados até valores baixos como 1 cm para solos saturados (Tanner, 1964, 1980). A distribuição do radônio em distâncias maiores necessita de métodos de transporte mais eficazes, geralmente nestes casos o gás é transportado através de um gás ou fluido transportador (Shapiro *et al*., 1982).

O intervalo de atividade do radônio presentes nos gases dos solos varia de 10 a 50 kBq/m³, entretanto os valores extremos podem ser extrapolados para 0 e 4,5MBq/m³ ou ainda para valores superiores quando há presença de minérios de urânio na região (Nazaroff *et al*., 1985).

Nas águas subterrâneas a presença do radônio é proveniente da desintegração do radio dissolvido dos minerais das rochas. O intervalo típico de concentração neste meio está entre 7 a 700 kBq/m³. Mesmo que o ^{222}Rn apresente solubilidade elevada na água há uma certa preferência do gás transitar pela fase gasosa do solo (Boyle, 1911).

As concentrações do radônio podem variar também relacionadas as condições atmosféricas (precipitações, variações na temperatura, pressão atmosférica, umidade do solo, ventos, etc.) (Shapiro *et al*., 1980, Schery e Petschek, 1983; Schery *et al*., 1984; Owczarski *et al.*, 1990; Schumann *et al.*, 1992). Outros fatores que alteram as concentrações do radônio estão

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

relacionados a processos mecânicos de alteração no estado de tensão do terreno, modificação na porosidade do solo, permeabilidade, presença de fendas e fissuras tais como atividades sismo-tectonicas e simo-vulcânicas (Mogro-Campero e Fleischer, 1977, King, 1980, Teng, 1980, Sugisaki *et al.*, 1983, Baubron *et al.*, 1990, Connor *et al.*, 1996, Heiligmann *et al.*, 1997).

Segundo Dueñas *et al*. (1995) o método indireto de avaliar o fluxo de dioxido de carbono no solo pode ser teoricamente descrito pela lei de Fick. A primeira lei de Fick propõe que o transporte de gás pela zona não saturada do solo ocorre através da difusão molecular, em que o fluxo do CO_2 e do Radônio podem ser calculados por:

$$\bar{J}_{Rn} = -D_{Rn}\bar{\nabla}C_{Rn} \qquad \text{Equação 2. 3}$$

Onde $\bar{J}_{Rn}$ é a densidade do fluxo, D_{Rn} é o coeficiente de difusão em massa do ^{222}Rn através do volume de poros médio e C_{Rn} é a concentração do ^{222}Rn no gás intersticial.

A segunda lei de Fick evolui da equação da primeira lei, nela é englobado o principio da conservação com a adição de termos que levam em conta o decaimento do ^{222}Rn. Assume-se que o decaimento do ^{222}Rn é homogêneo e a profundidade é independente do coeficiente de difusão D_{Rn}.

$$\frac{\partial C_{Rn}}{\partial t} = \frac{D_{Rn}}{\varepsilon}\nabla^2 C_{Rn} - \lambda_{Rn}C_{Rn} + \Phi_{Rn} \qquad \text{Equação 2. 4}$$

Onde ε é a porosidade do meio, definida pela relação entre o volume de vazios e o volume total, λ_{Rn} é a taxa de decaimento constante do ^{222}Rn e Φ_{Rn} é o poder de emanação no meio entre o volume intersticial.

A Equação 2.4 pode ser resolvida como estado estático com as seguintes condições de contorno $C_{Rn} \to 0$ a $z \to \infty$ e $C_{Rn} = C_{\infty,Rn}$ a $z \to \infty$:

$$C_{Rn}(z) = C_{\infty,Rn}\left(1 - e^{-\frac{z}{\bar{z}_{Rn}}}\right) \qquad \text{Equação 2. 5}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Onde:

$$\bar{z}_{Rn} = \sqrt{\frac{D_{Rn}}{\varepsilon \cdot \lambda_{Rn}}}$$ Equação 2. 6

Onde $\bar{z}_{Rn}$ é denominada profundidade de relaxamento e $C_{\infty,Rn}$ o valor de equilíbrio da radioatividade para grandes profundidades.

O fluxo na superfície do solo, $J_{0,Rn}$, é função da profundidade de relaxamento, assim:

$$J_{0,Rn} = -D_{Rn} C_{\infty,Rn} \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot \lambda_{Rn}}{D_{Rn}}} = -\frac{D_{Rn} C_{\infty,Rn}}{\bar{z}_{Rn}}$$ Equação 2. 7

De acordo com Dörr e Münnich (1987), a intensidade da fonte no solo de CO_2 pode decrescer exponencialmente com a profundidade:

$$\Phi_{CO_2}(z) = \Phi_{0,CO_2} e^{-\frac{z}{\bar{z}_{CO_2}}}$$ Equação 2. 8

Onde $\bar{z}_{CO_2}$ é a profundidade de relaxamento para o CO_2. No estado estático a solução da segunda lei de Fick se dá por:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = \frac{D_{CO_2}}{\varepsilon} \nabla^2 C_{CO_2} + \Phi_{CO_2}(z)$$ Equação 2. 9

Com as seguintes condições de contorno:

$$C_{CO_2}(z = 0) = C_{atm,CO_2}$$ Equação 2. 10

E:

$$\lim_{z \to \infty} C_{CO_2}(z) = C_{\infty,CO_2} + C_{atm,CO_2}$$ Equação 2. 11

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Sendo a solução descrita por:

$$C_{CO_2}(z) = C_{atm,CO_2} + C_{\infty,CO_2}\left(1 - e^{-\frac{z}{\bar{z}_{CO_2}}}\right)$$ Equação 2. 12

O coeficiente de difusão para zona não saturada em solos é dado por:

$$D = \frac{D_o}{k}$$ Equação 2. 13

Onde D_o é o coeficiente molecular de difusão no ar e k é a tortuosidade; parâmetro característico de cada tipo de solo que descreve a maior resistência à difusão devido à variação da difusão na seção transversal do solo pelos grãos do solo e pela região capilar preenchida por água (Nazaroff *et al.*, 1988).

O fluxo do CO_2 na superfície do solo pode ser obtido pelo arranjo das equações 2.3, 2.12 e 2.13:

$$J_{0,CO_2} = -\frac{D_{o,CO_2}}{k} \cdot \frac{C_{\infty,CO_2}}{\bar{z}_{CO_2}}$$ Equação 2. 14

E o fluxo do ^{222}Rn pode ser obtido pelo arranjo das equações 2.7 e 2.13:

$$J_{0,Rn} = -\frac{D_{o,Rn}}{k} \cdot \frac{C_{\infty,Rn}}{\bar{z}_{Rn}}$$ Equação 2. 15

A relação entre fluxos $\frac{J_{0,CO_2}}{J_{0,Rn}}$ pode ser obtida pelas equações 2.14 e 2.15 e não depende de parâmetros do solo:

$$J_{0,CO_2} = J_{0,Rn} \frac{D_{o,CO_2}}{D_{o,Rn}} \cdot \frac{C_{\infty,CO_2}}{C_{\infty,Rn}} \cdot \frac{\bar{z}_{Rn}}{\bar{z}_{CO_2}}$$ Equação 2. 16

A equação 2.16 permite avaliar o fluxo do CO_2 por um método indireto na superfície do solo usando medida das concentrações do CO_2 e do ^{222}Rn no perfil

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

(C_{∞,CO_2}, $C_{\infty,Rn}$, $\bar{z}_{CO_2}$ e $\bar{z}_{Rn}$) e medida direta do fluxo do ^{222}Rn pela superfície do solo ($J_{0,Rn}$). O fluxo do ^{222}Rn medido diretamente não é perturbado pela vegetação acima do solo, e também não é interferido pelas mudanças nas condições naturais induzidas pela amostragem. A taxa do coeficiente de difusão molecular para o CO_2 e para o ^{222}Rn é dada a uma temperatura constante (Jost, 1960).

Todas as equações acima citadas são derivadas com o pressuposto de que o gás transportado pela água do solo pode ser negligenciado. Essa hipótese é verdadeira para o ^{222}Rn e para o CO_2 porque o coeficiente de difusão para esses gases é 10^4 vezes menor em água que no ar. Na equação 2.3 não foi avaliado o fluxo macroscópico porque foi assumido a lei de Darcy, e o fluxo macroscópico pode ser descrito por:

$$J_{mac} = C \cdot v = C\left(-\frac{K}{\eta} \cdot \frac{dp}{dz} \right) \qquad \text{Equação 2. 17}$$

Onde K é a permeabilidade, η a viscosidade dinâmica e p a pressão absoluta. Para solos com coeficiente de permeabilidade baixos o fluxo macroscópico pode ser desprezado.

Apesar de haver muitas maneiras de monitoramento para o CO_2 armazenado e de essas tecnologias já serem amplamente utilizadas na indústria do petróleo; estas técnicas ainda necessitam ser aprimoradas, uma vez que esse monitoramento necessita de maiores cuidados durante um longo período de tempo.

2.4.6.6. Exemplos de Técnicas de Monitoramento em Uso

O monitormento é uma parte muito importante do processo de armazenamento geológico do CO_2. Alguns exemplos dessas técnicas serão apresentados, os exemplos foram escolhidos com o intuito de demonstrar a amplitude e diversidade das técnicas utilizadas para o monitoramento.

• Projeto de armazenamento de CO_2 de In Salah (Krechba, Algeria). O projeto de In Salah é um projeto em escala industrial. O CO2 injetado é roveniente da extração de gás natural. O armazenamento está sendo realizado em reservatório salino. Atualmente aproximadamente um milhão de toneladas de CO_2 vem sido injetado, estima-se que 17 milhões de toneladas sejam injetadas

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

neste reservatório. Diversas técnicas de monitoramento estão sendo uttilizadas neste campo, dentre elas pode-se citar as técnicas que utilizam elementos traçadores para avaliar o caminho do CO2, imagens de satélite, avaliação da pressão de cabeça do poço, amostragem de gás presente nos vazios do solo, monitoramento do fluxo. Essas técnicas foram adotadas desde o início da injeção do CO_2. Também foram realizados levantamentos sísmicos na região para levantamento das informações do reservatório. Esse mapeamento mostrou-se bastante útil para análise das variações laterais e para observar a qualidade do reservatório.

• Projeto de armazenamento de CO_2 no Campo de Vacuum, (Novo México, EUA). O campo de Vacuum apresenta produção de hidrocarbonetos com presença de poços velhos e novos. Neste campo está sendo utilizadaa a técnica de EOR. Para o monitoramento da região estão sendo utilizados levantamentos sísmicos e monitoramento da pressão dos poços.

• Projeto de armazenamento de CO_2 no campo de Kuparuk, (Alaska, EUA). É o segundo maior campo de petróleo em terra nos Estados Unidos. O campo apresenta muitas falhas. Neste campo está sendo utilizadaa a técnica de EOR. Como técnica de monitoramento tem-se os levantamentos sísmicos.

• Projeto de armazenamento de CO_2 no campo de Prudhoe Bay, (Alaska, EUA). É o maior campo da América do Norte e está entre os 20 maiores do mundo. O monitoramento está sendo realizado por levantamento sísmicos.

• Projeto de armazenamento de CO_2 no campo de Pinedale, (Wyoming, EUA). Foram utilizadas técnicas combinadas para o monitoramento od reservatório. O monitoramento utilizou micro-sísmica e sísmica.

• Projeto de armazenamento de CO_2 no campo de Peace River, (Alberta, Canadá). O monitoramento avaliou a temperatura e pressão do dióxido de carbono injetado, análises sísmicas e acompanhamento do volume de fluido do reservatório.

2.5. Toxicidade do CO_2

A saúde de cidadãos que habitam próximo a locais onde há injeção de dióxido de carbono deve ser priorizada. Os efeitos da exposição ao CO_2 em altas concentrações podem ser letais, entretanto a exposição a baixas concentrações do CO_2 também podem apresentar danos irreversíveis.

Os efeitos do CO_2 no ser humano podem ser apresentados como dificuldades respiratórias, arritmia cardíaca, convulsões, acidose, efeito

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

anestésico dentre outros. Esses efeitos dependem de características especificas do individuo (como idade, saúde, ocupação e estilo de vida) e da concentração com que se está exposto.

De acordo com Rice (2004) quando o oxigênio atmosférico atinge um grau inferior a 16% ocorre inconsciência imediata do indivíduo, seguida de asfixia e morte em repouso. Em estudos também realizados por Rice, apresentaram que a inalação de 30% de CO_2 em 70% de O_2 levou alguns pacientes a apresentaram convulsões acompanhadas de não funcionamento cerebral e arritmia cardíaca.

Um exemplo desta toxicidade foi presenciado no desastre de 1986 no Lago Nyos, Camarões. Na ocasião mais de 1500 pessoas morreram; vitimas da exposição a elevadas taxas de CO_2 provenientes de uma erupção límnica. Essa erupção é evidenciada geralmente em lagos de água doce, e ocorre quando a água saturada com um gás (neste caso o CO_2) vai se tornando mais densa, assim as camadas inferiores e superiores dos lagos não se misturaram permitindo que ocorra um tamponamento. Devido a um distúrbio nas camadas de água do lago, ocorre uma reação em cadeia na qual o dióxido de carbono dissocia-se da solução formando bolhas de gás. Estas se aglutinaram e sobem à superfície, levando junto de si o excesso de gás enquanto emergem. Com isso há uma liberação de elevadas concentrações de CO_2.

Estima-se que cerca de 1,6 milhões de toneladas de CO_2 foram liberadas no desastre do Lago Nyos, essa concentração atingiu uma extensão de 25 km de raio pelo período de uma hora. A Figura 2.21 apresenta uma foto do lago Nyos.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Figura 2.21 – Lago Nyos, Camarões. (Geo Arizona, 2010).

Para exposição prolongada a baixos níveis de CO_2 os efeitos são aparentemente benignos. Em estudo realizado por Rice, (2004) exposições de 3 dias a concentração de 1,2% de CO_2 pode resultar um aumento aproximado de 35% no fluxo cerebral e 20% no aumento da pressão sanguínea. Outros sintomas observados foram problemas relacionados a calcificação renal e alterações no metabolismo ósseo.

A Tabela 2.1 apresenta um resumo geral das concentrações e dos efeitos que o CO_2 pode causar nos seres humanos. Os dados foram computados por *Air Products* e Rice (2004).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Tabela 2.1: Alguns efeitos devido à exposição à concentrações distintas de CO_2

Concentração de CO_2	**Reações devido à exposição (Air Products 2004)**	**Reações devido à exposição (Rice 2004)**
1%	Ligeiro aumento na taxa de respiração.	A taxa de respiração aumenta em 37%.
2%	Aumento da taxa de respiração em 50% acima do normal. Exposição prolongada pode causar dor de cabeça e cansaço.	Taxa de ventilação aumenta em 100% aproximadamente. Aumento da taxa de respiração em 50% e aumento do fluxo sanguíneo cerebral.
3%	Dobro do aumento da taxa de respiração e dificuldades na respiração. Dificuldades auditivas, dor de cabeça.	Redução na tolerância respiratória e diminuição da resistência de inspiração e expiração.
4 - 5%	Aumento em ate quatro vezes a taxa de respiração. Sintomas de intoxicação são evidentes e ligeiros engasgos são pronunciados.	Aumento da ventilação em aproximadamente 200%. Dobro da taxa respiratória normal, tontura, dor de cabeça, confusão e dispnéia.
5 – 10%	Característico odor penetrante. Muita dificuldade em respirar, dor de cabeça, perda de visão, zumbido nos ouvidos e perda de consciência.	Entre 8 e 10% dores fortes de cabeça, tontura, confusão, dispnéia, transpiração, dificuldade na visão. Em 10% forte falta de ar seguidas de vômito, desorientação, hipertensão e perda de consciência.
50 - 100%	A perda de consciência ocorre mais rapidamente a um nível superior a 10%. A exposição prolongada a concentrações elevadas podem levar a morte por asfixia.	

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.6. Formações Geológicas Possíveis de Armazenagem de CO_2

A capacidade da formação geológica em armazenar CO_2 depende das propriedades geohidráulicas do meio, incluindo porosidade, condutividade hidráulica, permeabilidade, viscosidade, composição química, densidade do fluido contido nos poros da formação, dentre outros.

As formações mais utilizadas para o armazenamento de dióxido carbono são regiões que englobam áreas de reservatórios de óleo e gás natural, depósitos de formações salinas e minas de carvão desativadas. Nessas formações pode-se armazenar milhões de gigatoneladas (GtC) de CO_2, com a capacidade do armazenamento variando de acordo com a formação do reservatório. A Figura 2.22 apresenta um detalhe das formações que se adéquam ao armazenamento do CO_2.

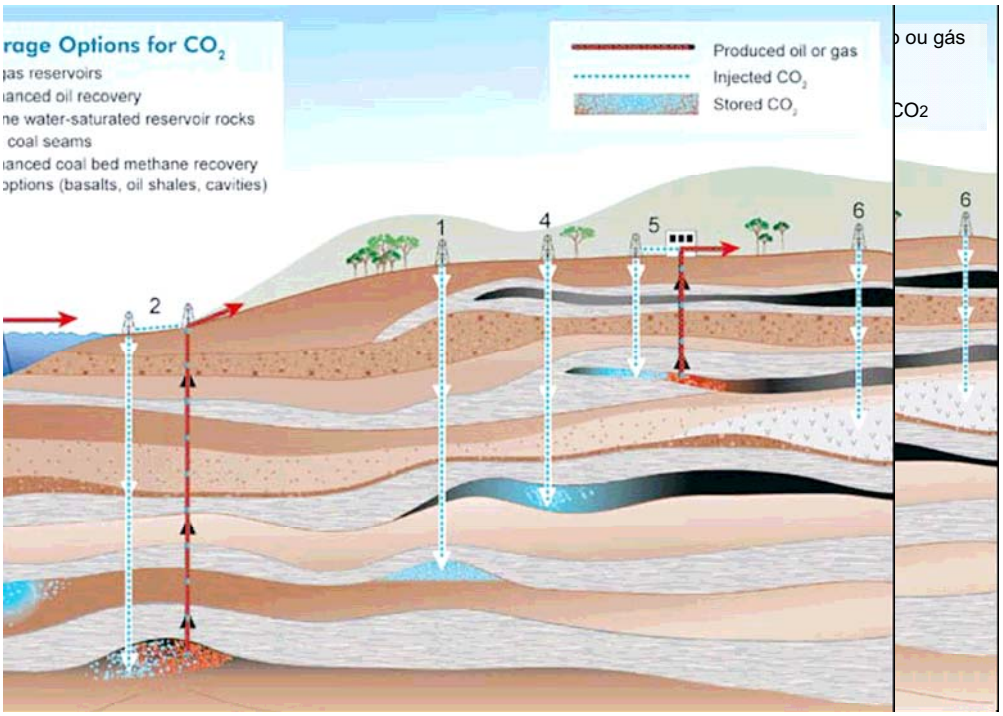

Figura 2.22 – Opções para o armazenamento de CO_2 em formações geológicas subterrâneas Modificado de IPCC (2005).

Com relação à Figura 2.22, pode-se observar que o armazenamento deve ser feito injetando o CO_2, em uma forma mais densa, em profundas formações rochosas (IPCC, 2005). Para isso é necessário conhecer a geologia local com bastantes detalhes, pois o tipo de rocha onde o CO_2 será armazenado é extremamente importante para a segurança do projeto.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

A Tabela 2.2 mostra uma estimativa de armazenamento para cada uma dessas formações:

Tabela 2.2 Estimativa de armazenamento de CO_2. Modificado de IPCC, (2005)

Tipo de reservatório	**Estimativa mínima da capacidade de armazenamento ($GtCO_2$)**	**Estimativa máxima da capacidade de armazenamento ($GtCO_2$)**
Campos de extração de petróleo e gás	675*	900*
Minas inativas de carvão	3 - 15	200
Aqüíferos salinos profundos	1.000	Possivelmente 10^4 entretanto esse dado ainda é incerto
* esses números podem aumentar em 25% se os campos ainda não descobertos fossem incluídos nesta análise.		

Dentre as formações geológicas que apresentam potencial para o armazenamento do dióxido de carbono o solo é considerado o maior deles segundo Batjes (1996) e García-Oliva e Masera (2004).

Segundo Kooten *et al.*, 2004 cerca de 2/3 do carbono estocado nos ecossitemas terrestres encontram-se no solo. Apresentando uma camada de 0 a 100 cm cerca de 1500 a 2000 Pg (pentagrama) de carbono em diversas formas orgânicas, encontradas desde a liteira até o mais antigo carvão e compostos humificados (Amundson, 2001). Os primeiros 30 cm do perfil de solo apresentam praticamente a mesma quantidade de carbono que a biota terrestre e a atmosfera, cerca de 800 a 750 Gt C (Lal, 2004).

Cabe ressaltar que as formações geológicas ideais para o armazenamento de CO_2 devem apresentar solos impermeáveis, estáveis, que não possuam falhas e que possuam trapas geológicas eficientes (IPCC, 2005). Se o solo não atender as características poderá haver fuga do CO_2 por caminhos preferenciais como: pelos poros existentes, pelas falhas e fraturas geológicas, pelos poços existentes e não monitorados ou abandonados.

A Figura 2.23 apresenta possíveis caminhos preferenciais do escape do CO_2 injetado para o armazenamento em aqüífero salino.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

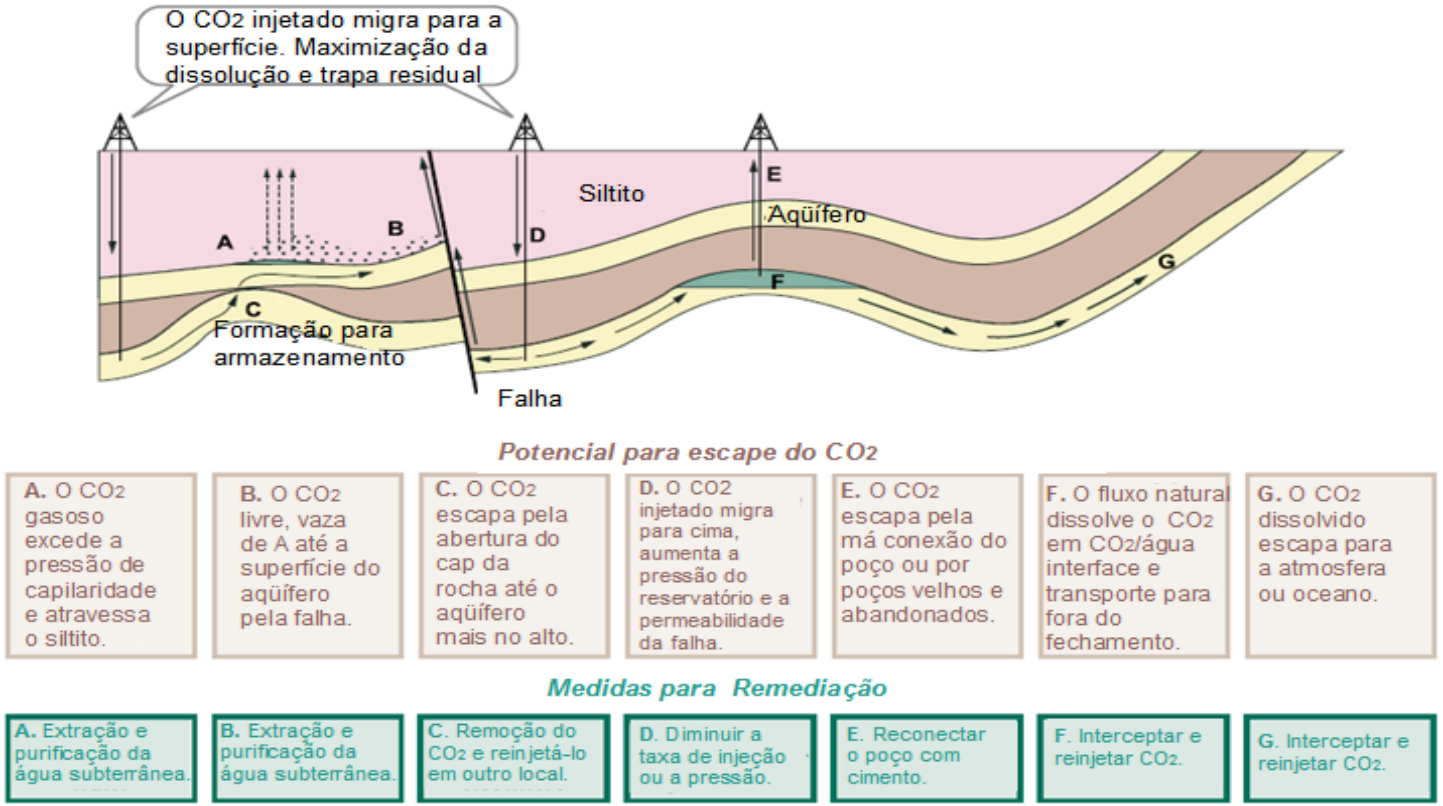

Figura 2.23 – Possíveis rotas de fuga do CO_2. Modificado de IPCC (2005).

Como se pode perceber através da Figura 2.23, há vários potenciais de fuga do CO_2 e soluções para cada um desses problemas.

2.6.1. Reservatórios de Petróleo e Gás

Reservatórios de petróleo e gás podem armazenar hidrocarbonetos aprisionados por milhões de anos o que assegura de que esses mesmos reservatórios podem armazenar CO_2 por milhões de anos também. Além de que esses reservatórios já foram bastante estudados e caracterizados pela indústria do petróleo, o que facilita as análises de potencial de armazenamento. Entretanto algumas questões podem surgir com esses reservatórios, principalmente com relação a sua integridade. Na perfuração de poços para a extração de petróleo muitas dessas áreas podem ter sofrido alterações nos campos de tensões e conseqüentemente pode ter ocorrido a alteração da estabilidade.

A injeção de CO_2 em poços de extração de petróleo é uma técnica usual, desde a década de 70 esse procedimento tem sido realizado. Na época esse processo era utilizado para recuperação aprimorada do petróleo – EOR (Recuperação Avançada de Petróleo - *Enhanced Oil Recovery*), com isso a produção de petróleo em um poço era ampliada devido à injeção do CO_2 que serve como um elemento impulsionador para o incremento de produção de petróleo neste poço. A Figura 2.24 apresenta um esquema básico desta técnica.

Nesta técnica, o CO_2 é bombeado através de poços de injeção para dentro do reservatório. O dióxido de carbono mistura-se com o óleo formando uma "zona miscível". A pressão dessa mistura força o óleo na direção do poço de produção, aumentando assim a produtividade.

Após a saída pelo poço de produção o CO_2 é separado do óleo e pode ser re-injetado ao fluxo de CO_2 para o poço de injeção.

Com a técnica de EOR (Recuperação Avançada de Petróleo - *Enhanced Oil Recovery*) a produção de petróleo pode aumentar em até 40% do volume de petróleo residual, que não poderia ser extraído pelas técnicas convencionais (SCCS, 2009).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

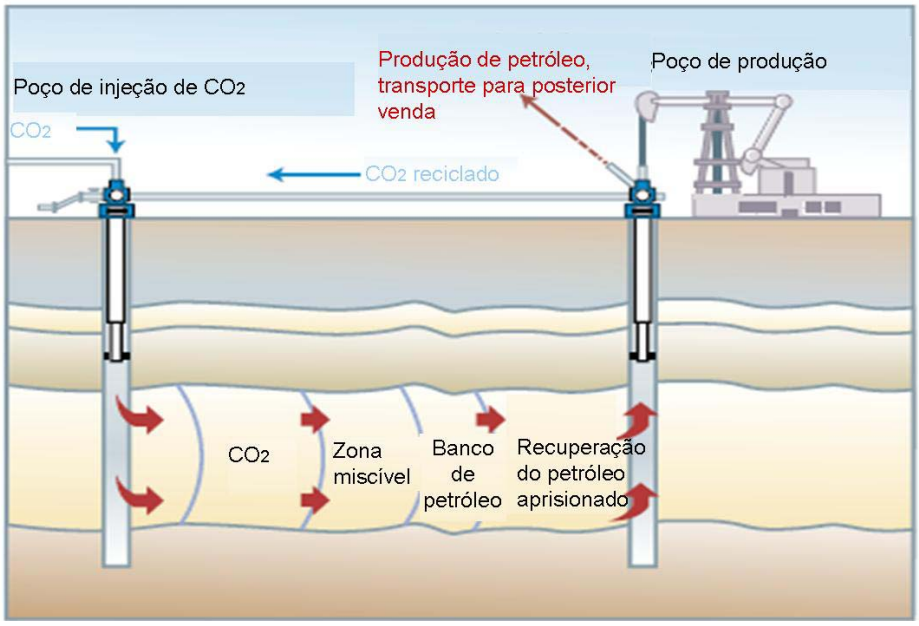

Figura 2.24 – Injeção de CO_2 para a técnica do EOR e estocagem de CO_2. Modificado de IPCC, (2005).

O armazenamento de CO_2 em reservatórios de petróleo e gás apresenta vantagens como o baixo custo de exploração da área haja vista que essas áreas já são bem conhecidas e monitoradas pela indústria de extração. O baixo custo de injeção do CO_2, uma vez que alguns equipamentos utilizados na injeção são também utilizados para a extração e já estão locados no campo. Além da economia na execução da perfuração do poço.

Como limitações a prática do armazenamento nessas formações tem-se que a capacidade é limitada, as injeções de CO_2 deverão ser realizadas a profundidades maiores de 800 m para assegurar que o CO_2 não se apresente em estado gasoso, o que facilita sua fuga (IPCC, 2005). Muitos poços antigos não apresentam monitoramento adequado caso haja algum dano nestas estruturas, essas podem ser vias preferenciais do escape do CO_2.

2.6.2. Minas de Carvão Inativas

Minas abandonadas ou minas de baixa lucratividade, são regiões de grande potencial para o armazenamento de CO_2. O dióxido de carbono se difunde através da estrutura porosa do carvão e é absorvido por ele. Esse procedimento é semelhante ao procedimento que o carvão realiza quando remove impurezas da água ou do ar.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

O carvão é composto por matéria orgânica e possui a propriedade de adsorver diversos gases, sua estrutura apresenta 25m³ de metano para cada tonelada de carvão (IPCC, 2005).

Quando se injeta CO_2 em minas de carvão há uma troca do metano nele presente pelo CO_2 devido à afinidade do carvão ser maior com o CO_2 que com o metano. Com isso o metano é deslocado e o CO_2 preenche o espaço anteriormente ocupado pelo metano. O metano retirado pode ser comercializado como fonte de energia.

Os reservatórios de carvão estão a uma profundidade estimada entre 300 a 1.500m, as condições de temperatura e pressão a essas profundidades asseguram que o CO_2 permaneça armazenado.

2.6.3. Aquíferos Salinos

Os aqüíferos salinos são reservatórios de água subterrânea que apresentam alta salinidade.

As formações salinas profundas são formadas por rochas sedimentares, geralmente arenitos que apresentam um bom potencial para o armazenamento de CO_2, além de que reservatórios de formações salinas possuem grandes volumes.

Em função do fato do CO_2 variar sua densidade de acordo com temperatura e pressão há uma relação de dependência com a profundidade de injeção. O dióxido de carbono deve então ser injetado a uma profundidade abaixo dos 800 m para assegurar que esteja numa fase densa (liquido ou supercrítico).

A essa profundidade o CO_2 apresenta uma densidade que varia de 0,5 a 0,9 g/cm³, ou seja, uma densidade inferior a da salmoura do reservatório salino. Assim o CO_2 permanece acima como flutuante e tende a subir naturalmente ao topo do reservatório.

A solubilidade do CO_2 na água contida no aqüífero pode dissolvê-lo parcialmente. Em alguns tipos de rocha, o CO_2 reage com os minerais e formam depósitos de carbonatos estáveis que se depositam no fundo do aqüífero. Esse fenômeno é denominado carbonatação mineral e ocorre devido a reação do CO_2 com óxidos metálicos presentes em minerais silicatos (como o magnésio, cálcio e ferro). Esses óxidos reagem com o CO_2 e produzem carbonatos inorgânicos estáveis que se precipitam gerando um aprisionamento geoquímico do CO_2.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

2.6.4. Oceanos

Aproximadamente 70% da superfície do planeta estão cobertas por oceanos, que apresentam profundidade média de 3.800m. Os oceanos realizam trocas naturais de CO_2 entre a atmosfera e as águas oceânicas. O fato do dióxido de carbono ser solúvel em água faz com que haja esta troca, assim quando há um aumento das concentrações de CO_2 na atmosfera o armazenamento de CO_2 pelos oceanos também aumenta. Estima-se que 500 $GtCO_2$ de um total de 1.300 $GtCO_2$ das emissões antropogênicas realizadas nos últimos 200 anos foram absorvidas pelos oceanos, (IPCC, 2005).

O limite de estocagem do CO_2 ainda não é conhecido, mas sabe-se que o armazenamento é afetado por diversos fatores dentre eles; pelo equilíbrio entre atmosfera e oceano, por fatores ambientais como o pH máximo aceitável no oceano.

Para o armazenamento em larga escala do CO_2 nos oceanos pode-se: realizar a injeção diretamente no oceano a grandes profundidades, fertilizar o oceano com adição de nutrientes para aumentar a taxa de absorção do CO_2 da atmosfera para o oceano, (IEA GHG, 1999).

A injeção direta do CO_2 não é uma técnica muito aplicada devido aos riscos neste tipo de estocagem. A aplicação direta de CO_2 nas águas oceânicas pode alterar a composição química da água prejudicando a vida marinha.

2.7. Aspectos Geológicos do Campo Petrolífero do Recôncavo Baiano

Os campos terrestres do estudo estão localizados num município do recôncavo baiano. Esses campos estão locados na Bacia do Recôncavo e referem-se à formação Barreiras.

De acordo com Schobbenhaus *et al.* (1984) a nomenclatura Barreiras com sentido estratigráfico foi empregada pela primeira vez por Moraes Rêgo (1930 1930 apud Baptista *et al*., 1984), para referir-se aos sedimentos terciários observados nos baixos platôs amazônicos e que guardavam marcas semelhantes com aqueles tabuleiros costeiros do nordeste e leste brasileiro.

A formação foi descrita por Rego como “leitos de argila de cores variegadas, geralmente vivas, vermelhas, verdes, brancas ou mosqueadas, com leito de areias inconsistentes e concreções ferruginosas...”.

Essa formação consiste de depósitos sedimentares de origem predominantemente continental (Bigarella, 1975; Lima, 2002). A formação

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

Barreiras tem sua extensão que abrange ao longo da costa brasileira o estado do Rio de Janeiro até o estado do Amapá.

O Recôncavo Baiano apresenta-se por uma série de grábens assimétricos (bloco abatido, relativamente alongado e estreito, limitado por falhas normais), com direção NNE-SSW (Norte-Nordeste / Sul-Sudoeste), apresentando 100 km de largura e 11500 km^2 de área, limitada pelo Alto de Aporá a Norte/Noroeste, pelo sistema de falhas da Barra ao Sul, pela falha de Maragogipe a Oeste, e pelo sistema de falhas de Salvador a Leste, e que durante 20 milhões de anos foram preenchidos numa espessura máxima de 6900m, por sedimentos lacustres (lagos), deltaicos (deltas) e fluviais, num processo controlado por falhas normais e zonas de transferência.

No estado da Bahia, estes sedimentos englobam quase que a totalidade dos sedimentos terciários e estendem-se pela faixa leste desde a linha de costa, ou o limite com os depósitos do quaternário, até as bordas das elevações do complexo cristalino, e que ocorre de forma sobreposta à umidade geomorfológica denominada Tabuleiros Costeiros (Brasil, 1987; Vilas Boas, 1996).

A Figura 2.25 e Figura 2.26 apresentam o mapa dos domínios tectônicos do estado da Bahia. A Figura 2.27 apresenta o mapa geológico da Bacia do Recôncavo. E por fim as Figura 2.28 e Figura 2.29 apresentam o arcabouço estrutural e campos de petróleo da região e a seção geológica respectivamente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

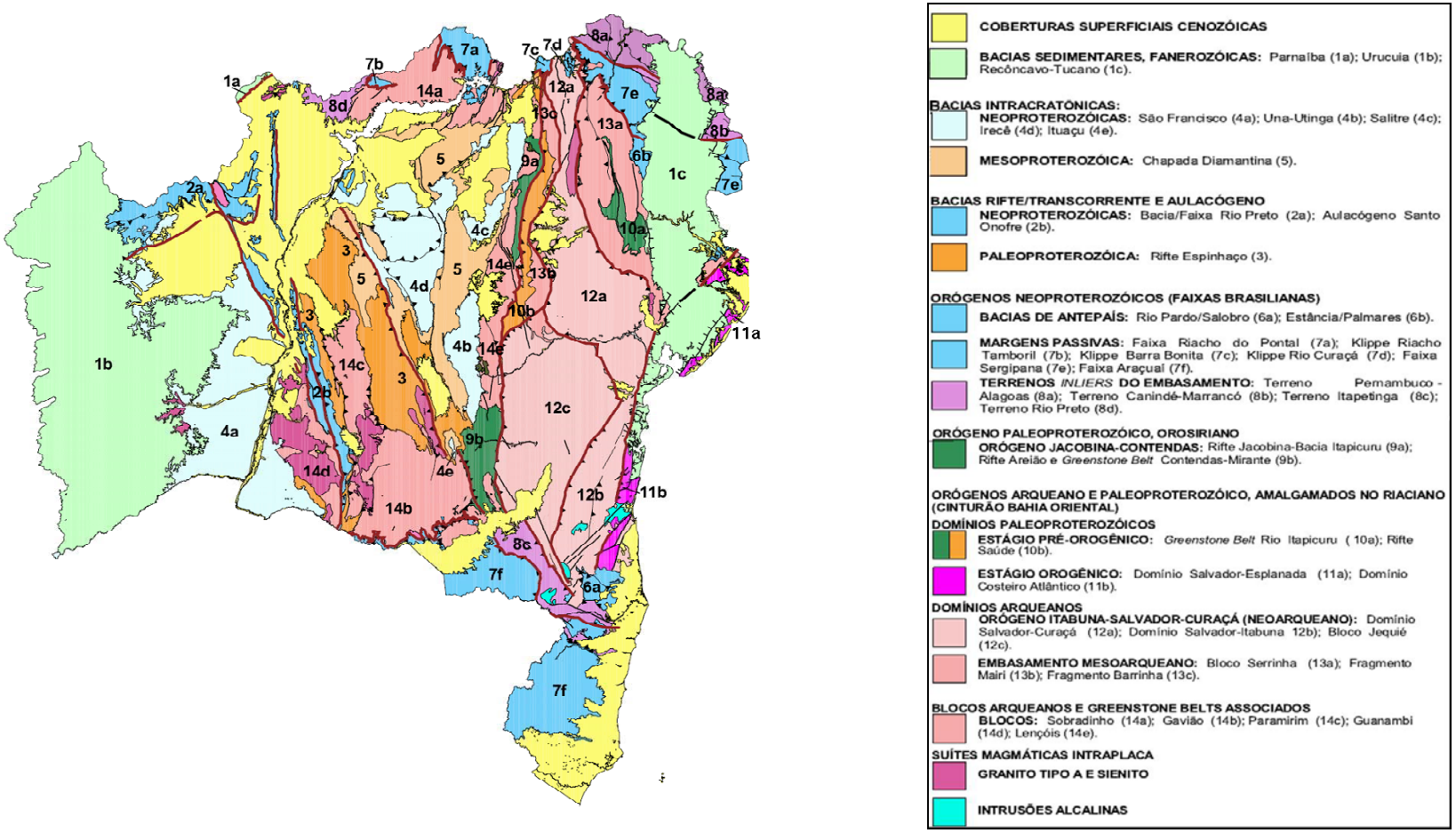

Figura 2.25 – Domínios tectônicos do Estado da Bahia (Delgado *et al.*, 2003).

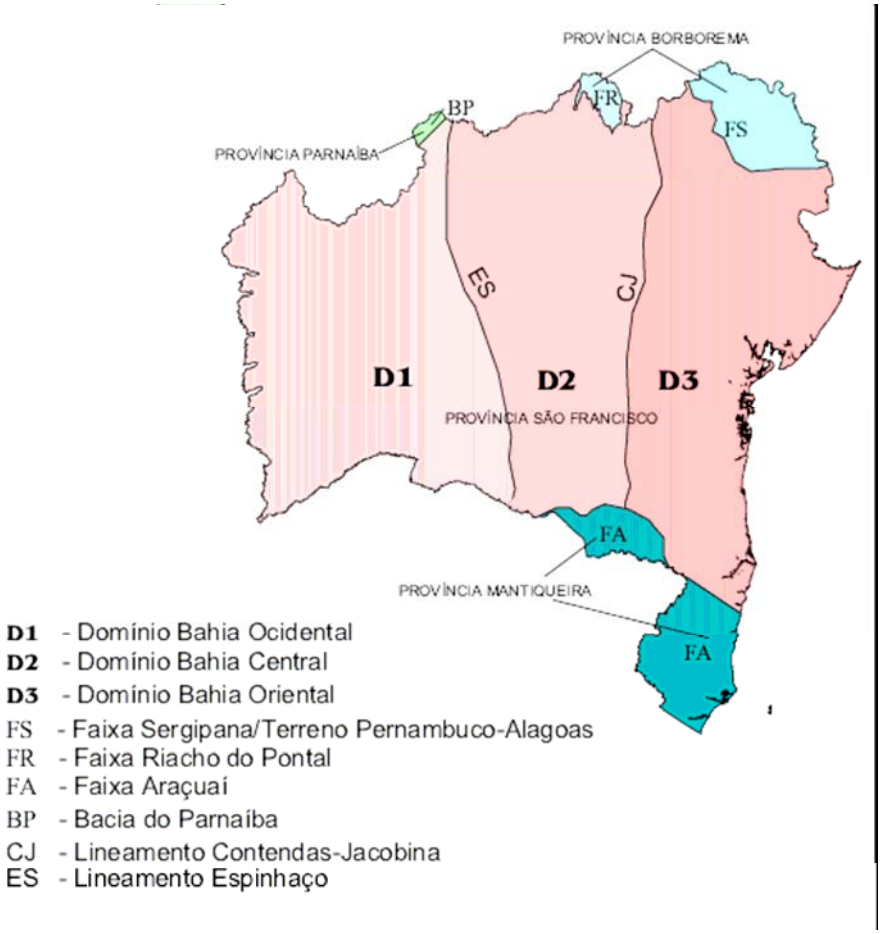

Figura 2.26 – Continuação: Domínios tectônicos do Estado da Bahia (Delgado *et al.*, 2003).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

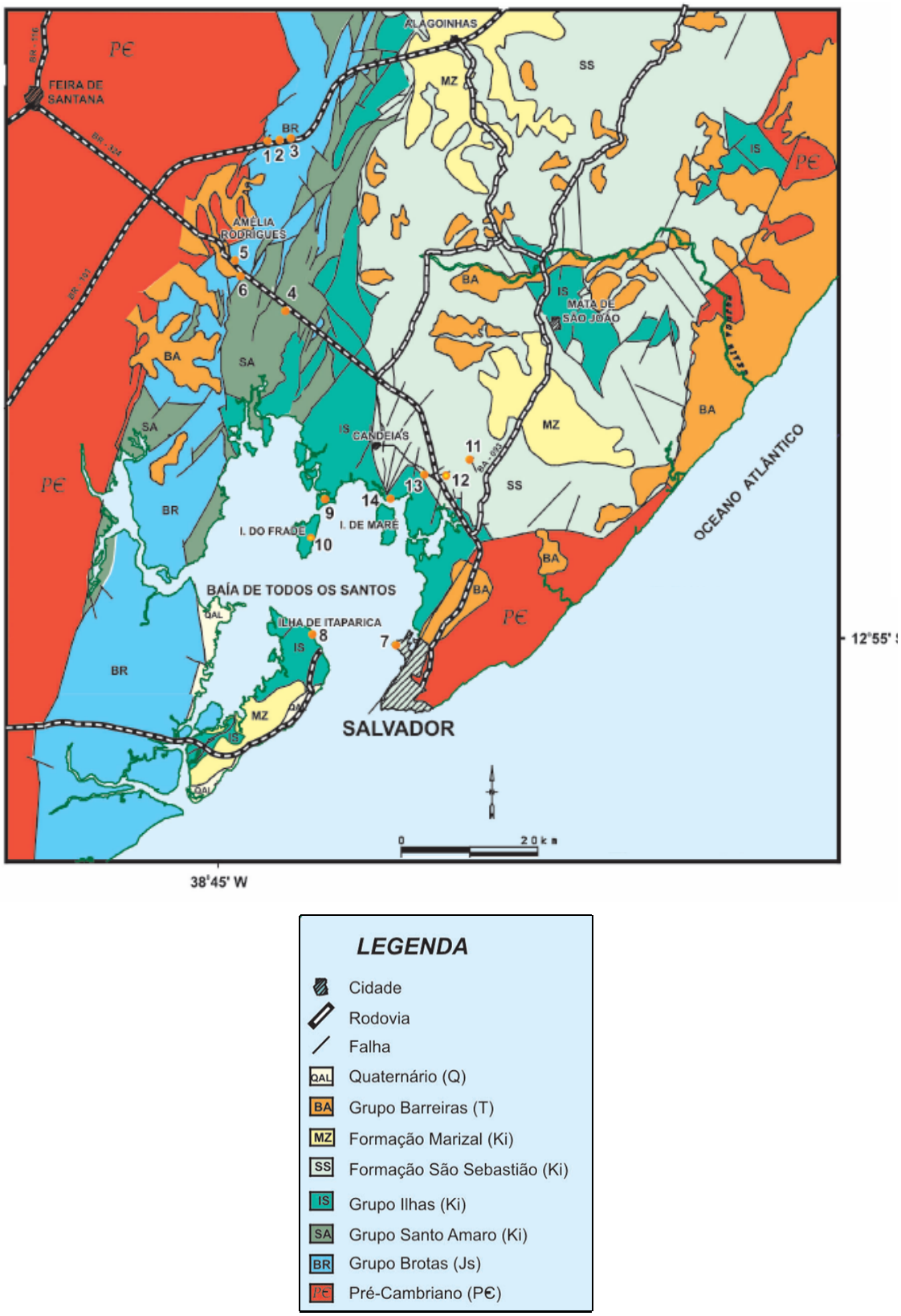

Figura 2.27 – Mapa geológico simplificado do Recôncavo Baiano (Magnavita *et al.*, 2005).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

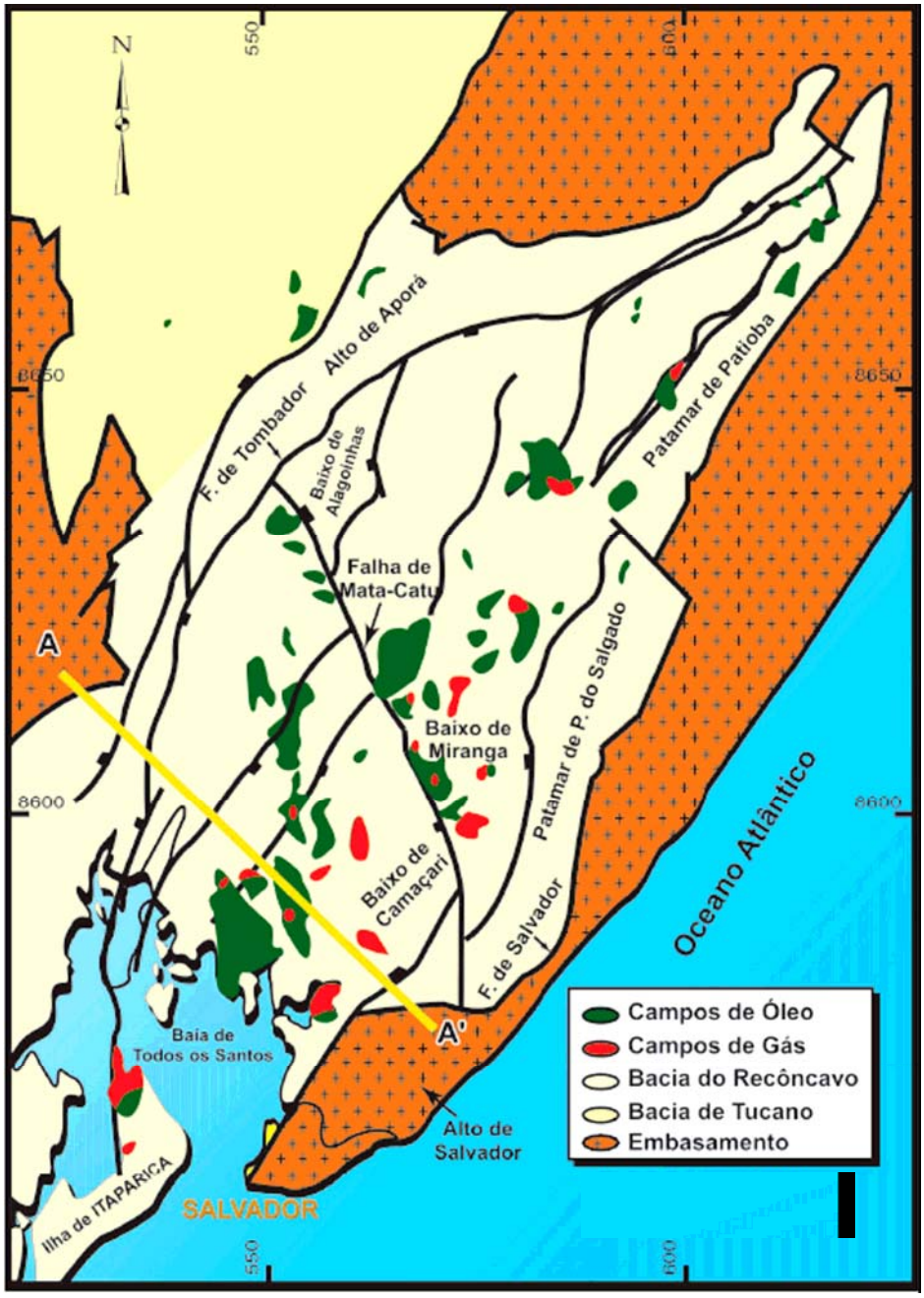

Figura 2.28 –Arcabouço estrutural e campos de petróleo da Bacia do Recôncavo. A-A' refere-se à seção da Figura 2.29 (Magnavita *et al.*, 2005).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

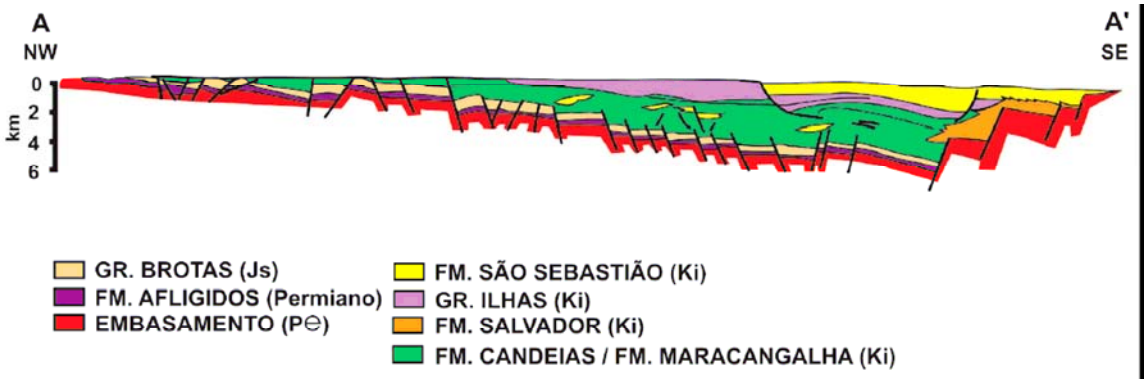

Figura 2.29 – Seção Geológica A-A' ao longo da porção sul da Bacia do Recôncavo (Magnavita *et al.*, 2005).

Os sedimentos mais antigos da bacia se depositaram no Permiano (280Ma a 250Ma), sob clima árido. Destacam-se os sedimentos marinhos clásticos, evaporitos e laminitos algais (Mb Pedrão), e os depósitos continentais lacustres, argilosos e avermelhados (Mb Cazumba).

Na fase pré-rift (150Ma a 145Ma), após a instalação de uma depressão, se depositaram intercalados, sob clima árido e tectônica moderada, sedimentos continentais fluvio-eólicos (Fm. Aliança – Mb. Boipeba, Fm. Sergi e Fm. Água Grande), e depósitos lacustres transgressivos (Fm. Aliança – Mb. Capianga e Fm Itaparica). Cabe citar que rift é um termo utilizado para designar vales formados e delimitado por falhamentos geológicos.

Posteriormente, na fase rift (145Ma a 123Ma), em ambiente de lago profundo assoreado, formaram-se folhelhos e arenitos turbidíticos (Fm. Candeias - Mb. Gomo), e, nas áreas mais estáveis e rasas, calcarenitos. Depois, ainda em profundidades elevadas, mas sob influência de fluxos gravitacionais, formaram-se espessas camadas de arenitos maciços finos com fragmentos de folhelho (Fm. Maracangalha - Mb. Pitanga-Caruaçu). Com a sobrecarga exercida por estes depósitos, iniciou-se o processo de argilocinese e o desenvolvimento de falhas lístricas. Depois, com a atenuação da atividade tectônica, a bacia sofreu progressivo assoreamento, assumindo uma geometria de rampa com sucessão cíclica de faces deltaicas e seqüências pelíticas/carbonáticas lacustres (Fm. Pojuca). Na borda oeste da bacia, a reativação de uma falha resultou na escavação do canyon de Taquipe, posteriormente preenchido por folhelhos, siltitos, arenitos e, subordinadamente, conglomerados, margas e calcarenitos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA

ostracodais (Fm. Taquipe), depositados como resultado de fluxos de detritos e correntes de turbidez. Depois disto, a deposição das fácies fluviais da Fm. São Sebastião pareceu representar o estágio final da sedimentação da bacia do Recôncavo, mas um novo ciclo tectônico promoveu a reativação das falhas, permitindo a preservação de espessos pacotes de sedimentos.

Na fase Pós-rift (115Ma a 105Ma), foram depositados conglomerados, arenitos, folhelhos e calcários (Fm Marizal). A ocorrência de sedimentos terciários está representada pelas faces de leques aluviais pliocênicos (Gr. Barreiras) e pelos folhelhos cinza-esverdeados e calcários, em ambiente marinho (Fm. Sabiá).

Os Folhelhos da Fm. Candeias (Mb. Tauá e Gomo) representam os intervalos geradores do óleo. Já os principais reservatórios envolvem os arenitos fluviais (finos a conglomeráticos) e eólicos (muito finos a médios) do Mb. Boipeba da Fm. Aliança e, principalmente, da Fm. Sergi e Fm. Água Grande, os arenitos relacionados a fluxos gravitacionais da Fm. Marfim, Fm. Pojuca, Mb. Gomo da Fm. Candeias e Mb. Caruaçu da Fm. Maracangalha.

Com relação ao tipo de solos há um amplo domínio de argissolos e latossolos amarelos nas áreas da formação Barreiras (Brasil, 1977; Embrapa, 1977-1979; Emprapa, 2000). A região é caracterizada por solos de textura arenosa, soltos, de fácil escavação e que acumulam água no período das chuvas (Ferreira, 1988).

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912766/CA