

1 Introdução

As oscilações climáticas conhecidas como aquecimento global são consideradas como o resultado de problemas ambientais em todo o globo terrestre tendo como foco principal as emissões de gases de efeito estufa (CO_2 , fluorocarbonetos - CFC, N_2O , CH_4). O aquecimento global tem consequências socioeconômicas e ambientais de grande magnitude na sociedade do século XXI.

Este problema vem aumentando nas últimas décadas a um ritmo acelerado, e a compreensão de sua origem é fundamental para se definir quais medidas devem ser tomadas a fim de reduzir as drásticas oscilações climáticas.

Portanto, ter a capacidade de monitorar e estudar os gases de efeito estufa, nas suas diversas formas e nos variados cenários, é de fundamental interesse para a nossa sociedade.

Um dos gases de efeito estufa mais comum é o dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 é gerado principalmente na combustão de combustíveis fósseis, em processos bioquímicos da natureza, como a respiração celular, fotossíntese, também pode ser encontrado em abundância em reservatórios geológicos.

A importância dos combustíveis fósseis na economia contemporânea é imensurável, (veja figura 1), já que observa-se a dependência das tecnologias energéticas com as emissões de CO_2 . Há forte dependência da sociedade nestes combustíveis, tanto que alguns índices de desenvolvimento econômico são baseados nos níveis de concentração de dióxido de carbono (CO_2), grande parte proveniente da queima de combustíveis fósseis, utilizados pela indústria na geração de energia e no transporte (IPCC,2009).

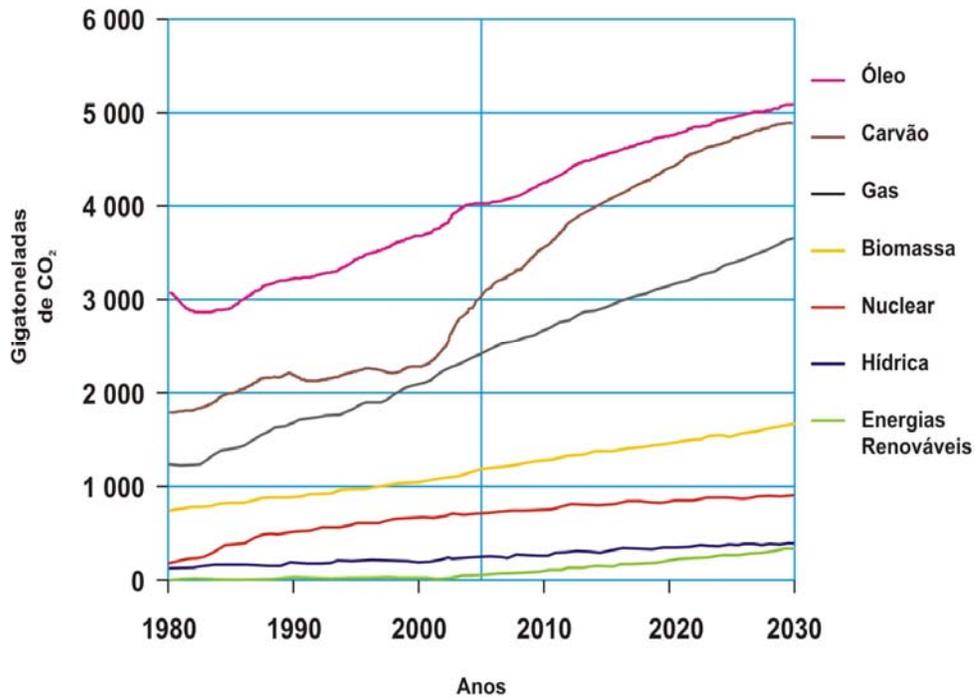


Figura 1 - Relação entre os setores energéticos e as emissões de CO₂ (IPCC, 2009).

Esse conceito é obviamente antigo, e contextualiza um entendimento limitado desenvolvido nas décadas de 60 e 70, a respeito do desenvolvimento de uma nação. Nos dias de hoje, existe uma tendência, liderada pelos países considerados desenvolvidos, para diminuir a emissão de gases de efeito estufa, investindo principalmente em fontes de energia limpa. A figura 2 mostra como a emissão de CO₂ vem aumentando de modo descontrolado ao longo dos anos e faz uma projeção do aumento para os anos futuros.

Um das alternativas para controlar o aumento desmesurado das quantidades de CO₂, são as fontes de energias limpas tais como: fotovoltaica, Solar, geotérmica, eólica etc. Neste aumento, todavia, por razões variadas e baseadas em limitações tecnológicas, essas fontes de energia não têm condições de suprir a demanda energética associada aos combustíveis fósseis.

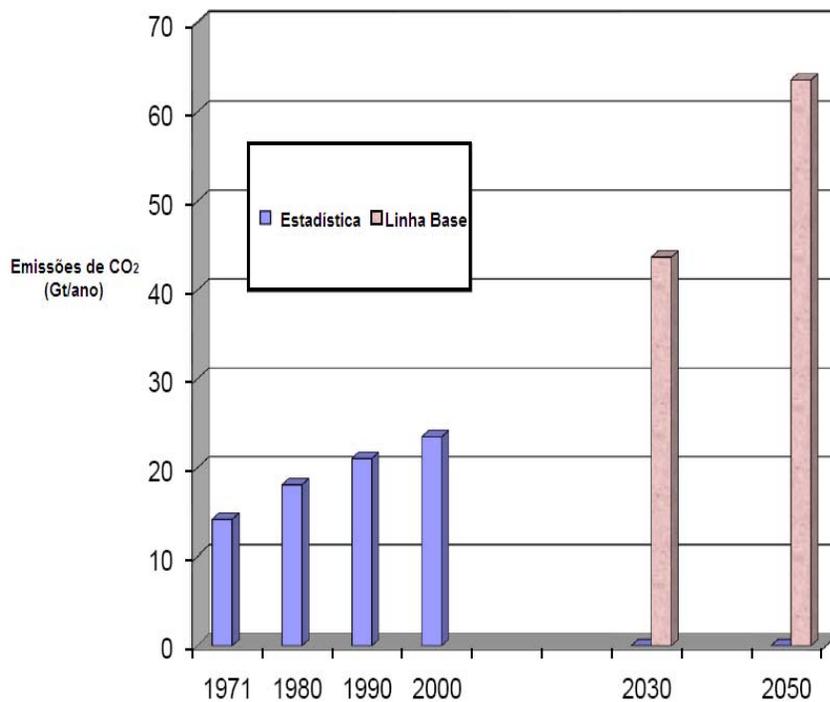


Figura 2 - Projeção estatística das emissões de CO₂ por ano (EnergyTechnology Perspectives, 2008).

Assim, espera-se que o consumo de combustíveis fósseis deva continuar por décadas. Como um exemplo claro do que foi discutida, a figura 3 mostra a forte dependência dos diferentes setores energéticos nos combustíveis fósseis e as conseqüentes contribuições de CO₂ para a atmosfera terrestre, assim como sua projeção até o ano 2050.

Dessa forma o método mais eficaz para se diminuir a emissão de gases de efeito estufa reside na implementação de sistemas de combustão mais eficientes. Com o aumento exagerado da queima de combustíveis fósseis, as concentrações de CO₂ na atmosfera aumentaram consideravelmente, trazendo como conseqüência um aumento global da temperatura terrestre, veja figura 4.

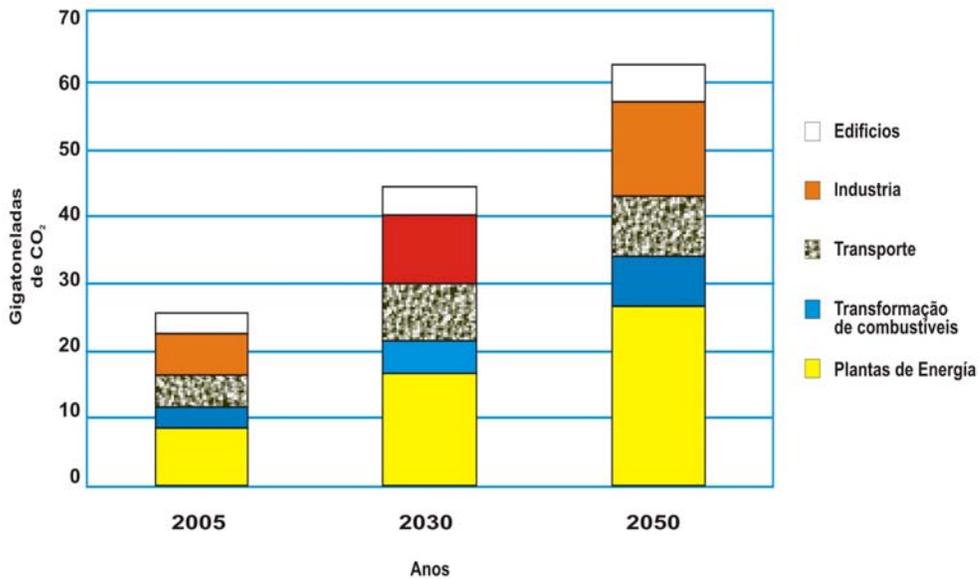


Figura 3 - Projeções das contribuições de CO₂ feitas pelos sectores energéticos(IEA-CCS 2008).

O gás de maior interesse neste trabalho é o dióxido de carbono. O CO₂, também conhecido como gás carbônico, faz parte da composição da troposfera (a camada mais próxima da terra, com espessura entre 10 e 15 km). Segundo medições de 2005, a sua concentração em volume é 380ppm (Benson, e Sally M, 2007).

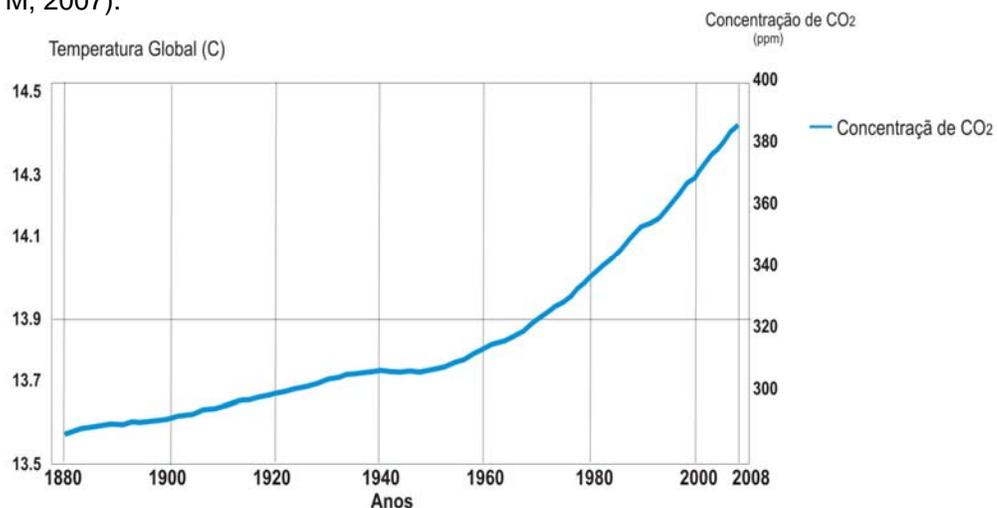


Figura 4 – Concentração de CO₂ vs aumento Temperatura Global (Karl Melillo, e Peterson 2009).

Este gás tem vários usos comerciais, em algumas bebidas (carbonatadas), em refrigeração, como líquido refrigerante das máquinas

refrigeradoras, ou em estado sólido como gelo seco. O mesmo pode ser utilizado junto com a água como solvente nos processos com fluidos supercríticos, por uma presença quase nula de resíduos, e ainda como material ativo para gerar luz coerente (laser de CO₂).

Neste contexto existem tecnologias que utilizam o CO₂, tais como captura e armazenamento de carbono (CCS) e a recuperação avançada de petróleo (EOR), que necessitam de ferramentas de monitoramento e controle desenvolvidas para controlar, ou pelo menos reduzir, as emissões deste gás de efeito estufa. A captura e armazenamento de CO₂ (CCS) em reservatórios geológicos envolvem um sistema de tecnologias integrado em três fases: captura, transporte e armazenamento.

Cada fase da cadeia do processo de CCS possui diversas tecnologias, com diferentes graus de maturidade. Algumas têm sido utilizadas comercialmente durante anos. Estas tecnologias têm como finalidade a captura de grandes quantidades de CO₂, em reservatórios geológicos por longos períodos de tempo (Dooley J.J et al., 2006).

O monitoramento e controle de emissões fazem parte de um pacote de medidas importantes que devem ser implementadas para combater as emissões dos gases de efeito estufa. A criação de novas ferramentas deve ocorrer em áreas como: economia energética, energias renováveis e mudanças no modo de vida da sociedade, para que seja possível a existência e vida de futuras gerações.

Segundo o estudo realizado pelo (IEA – Institute Energy Agency e a ETP - Energy Technology Perspectives 2008, Energy Technology analysis) o estado físico do CO₂ tem impacto direto na difusão da substância através dos poros das rochas e, portanto, é de extrema importância para operações de CCS (Hawkins David e George Peridas, 2007). Do ponto de vista do transporte e da injeção, a fase da substância se relaciona diretamente com a integridade e o bom funcionamento dos equipamentos.

Esta dissertação trata do desenvolvimento de uma ferramenta para detectar a mudança de fase do CO₂, assim como também pode ter outras aplicações em várias outras situações de interesse além de CCS e EOR.

Como exemplo tem a execução de um projeto de CCS em reservatórios geológicos. Em virtude das elevadas pressões no interior dos reservatórios, é difícil prever o estado físico do CO₂, que pode estar na fase gasosa, líquido ou ainda supercrítico.

O sensor desenvolvido e apresentado neste trabalho baseia-se em fibras ópticas e tem caráter demonstrativo de viabilidade da proposta técnica. Os resultados experimentais estão de acordo com dados de referência obtidos na literatura.

1.1. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral contribuir para o desenvolvimento de sensores para Dióxido de Carbono (CO_2) à fibra óptica, que possam ser aplicados em diversas situações de interesse prático tais como, por exemplo, em subsolo, para monitorar projetos de armazenagem de carbono (CCS).

Para atingir tal objetivo optou-se primeiro desenvolver um sensor baseado em técnicas ópticas que permitisse a detecção da mudança de fase do CO_2 . Em uma próxima fase pretende-se desenvolver sensores que permitam identificar a concentração do CO_2 . Para cumprir com os objetivos desta primeira etapa o sensor deve possuir certas características, tais como:

- Ter o potencial de ser aplicado em áreas extensas (necessidade de uma grande quantidade de sensores distribuída em uma grande área).
- Permitir um nível de precisão adequado para que se possa medir o índice de refração.
- Exigir pouca manutenção e calibração.

A finalização desta primeira etapa representa um primeiro passo em direção a futuros trabalhos e pesquisas em CO_2 em busca do desenvolvimento e da otimização das tecnologias de CCS e EOR. Estas contribuem ao mesmo tempo para uma melhor utilização dos recursos energéticos disponíveis em um campo de petróleo e evitam as emissões de dióxido de carbono para a atmosfera associadas às mudanças climáticas que afetam drasticamente nosso ambiente natural.

1.2. Justificativa

A concentração dos gases de efeito estufa na atmosfera tem aumentado a taxas não observadas nos últimos milhões de anos. As consequências previstas são devastadoras, e algumas delas já estão sendo vivenciadas.

Desde a época da revolução industrial a atividade humana produziu 300 Gt de dióxido de carbono (CO_2). Nos próximos 25 anos, outras 300 Gt de CO_2 (Nordhaus, 2007) serão emitidas. Isto significa um aumento na liberação de CO_2 na atmosfera entre o período compreendido entre o fim da revolução industrial até os dias de hoje.

A efetividade do armazenamento geológico de carbono em reservatórios porosos ao longo dos anos é fundamental para a implementação segura de projetos de CCS (Carbon Capture and Sequestration). Após a injeção do CO_2 no subsolo deve-se garantir sua permanência. Sem esta garantia, o objetivo principal deste tipo de ação (evitar as emissões de CO_2 para a atmosfera com a finalidade de reduzir o efeito estufa) não seria alcançado. Por questões de segurança deve-se também, evitar o vazamento do CO_2 (um gás asfixiante e mais pesado que o ar) para a superfície.

Com o presente trabalho deseja-se utilizar o conhecimento adquirido, no desenvolvimento do sensor proposto, para auxiliar os projetos de CCS nas etapas de transporte, para a identificação da fase líquida ou gasosa. Esta informação também é importante na etapa de armazenagem do CO_2 para monitorar a fase supercrítica encontrada no reservatório os resultados da pesquisa também podem ser aplicados na caracterização de propriedades importantes do CO_2 , tais como o índice de refração, densidades e viscosidade, todas utilizadas como base no desenvolvimento de futuros projetos de CCS e de EOR.

1.3. Aplicação

São cada vez maiores as pesquisas relacionadas ao CO₂ em áreas como o meio ambiente e a indústria de petróleo, que são na realidade as áreas mais relacionadas a este gás. Com relação ao meio ambiente, as pesquisas focam-se na detecção das emissões de CO₂ em fontes fixas ou móveis (UNFCCC, 2006 a). Na indústria do petróleo o foco de estudo está em projetos que envolvam a captura e armazenamento de CO₂ (Carbon Capture and Storage - CCS), assim como também sua injeção em diferentes tipos de reservatórios (Recuperação Avançada de Petróleo EOR).

1.3.1. Detecção das emissões do CO₂ em fontes fixas ou móveis

O aumento das emissões de CO₂ proveniente de fontes fixas ou móveis deriva, em sua grande maioria, do uso de combustíveis fósseis como fonte energética para a realização de trabalho. A queima destes combustíveis libera grandes quantidades de CO₂ à atmosfera causando danos graves ao nosso planeta, como é exemplificado na figura 5.

Alguns fatores que colaboram para agravar o efeito estufa são: a utilização de termoelétricas, indústrias que empregam combustíveis fósseis para desenvolvimento de seus trabalhos, a utilização de meios de transportes (carros, ônibus, caminhões), o crescente desmatamento e as queimadas florestais (Hollway s et al., 2007).

As indústrias, na tentativa de reduzir essas emissões de gás carbônico, estão melhorando seus processos e investindo em tecnologias menos poluentes. Além disso, há a necessidade de se utilizar tecnologias que permitam atingir os objetivos de monitorar e controlar o aumento destas emissões.

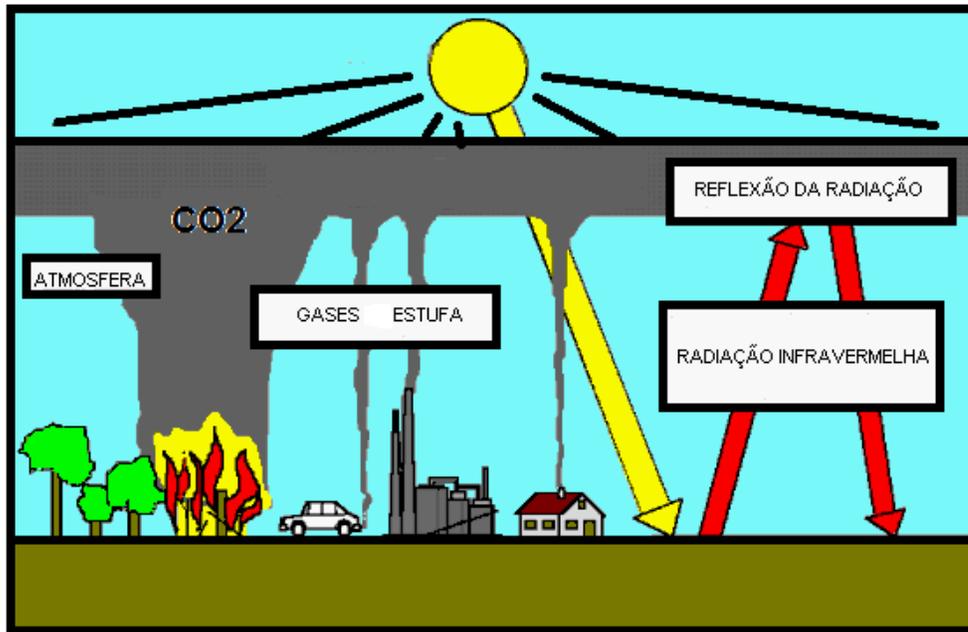


Figura 5 - Fontes fixas e móveis de CO₂ (IEA CCS.2008).

1.3.2.

Captura e armazenamento de carbono (Carbon Capture and Storage - CCS)

As tecnologias de seqüestro e captura de dióxido de carbono (CCS) são cada vez mais conhecidas como uma medida para diminuir ou controlar as emissões dos gases do efeito estufa. Elas envolvem diferentes combinações de tecnologias e métodos na captura, transporte e armazenamento de CO₂.

No CCS o CO₂ é extraído e capturado de usinas de energia, refinarias, plantas de amônia, hidrogênio e atividades industriais a pré-combustão usada na produção de hidrogênio ou combustíveis ricos em hidrogênio e a geração de eletricidade a partir da integração do ciclo combinado de gasificação (IGCC). Ainda como outros exemplos pode-se citar os processos de manufatura (produção de uréia), ou a separação do gás natural durante a exploração de campos petróleo com um significativo conteúdo de CO₂ (Haefeli Suzanne et al., 2004).

Na figura 6 são mostrados os métodos mais comuns empregados na captura de CO₂ tais como: separação por membranas, absorção física e química, adsorção e destilação criogênica. O método de separação por membrana é utilizado na separação de gases a partir das interações físicas ou químicas, permitindo com que alguns componentes do gás passem através da

membrana mais rapidamente que outros. O fluxo de gás que passa através da membrana é levado pela diferença da pressão da membrana. Estas membranas podem ser feitas de diferentes tipos de materiais permeáveis, de origem cerâmica, metálica ou polimérica.

Para sua implementação, é necessário a realização de múltiplos estágios e ciclos das correntes de gás, o que o torna um sistema complexo com um alto consumo de energia.

A destilação criogênica é um processo amplamente utilizado para a purificação de CO₂ de fluxos de gás que contenham altas concentrações de CO₂ (> 50%) (GUPTA; COYLE; THAMBIMUTHU, 2003). Neste processo o fluxo de gás é liquefeito quando passa por uma série de compressores e é refrigerado a temperaturas baixas.

A adsorção é um processo que ocorre devido às forças intermoleculares entre o CO₂ presente em um determinado fluxo de gás e a superfície do material que permite a separação por adsorção, esta seletividade de adsorção dos gases está diretamente relacionada com fatos como: as forças de superfície, temperatura do sistema, tamanho do poro do adsorvente e a pressão parcial do gás.

Existem três tipos de adsorção aplicáveis para este tipo de captura:

- **Adsorção por troca elétrica (ESA)**, esta é realizada passando uma corrente elétrica de voltagem baixa pelo adsorvente.
- **Adsorção por troca de pressão (PSA)**, o Adsorvente é regenerado pela redução de pressão
- **Adsorção por troca de temperatura (TSA)**, O Adsorvente é regenerado com o aumento da temperatura.

Os processos de adsorção ainda não são considerados atrativos na separação do CO₂ a grande escala como consequência do limite da capacidade e seletividade dos adsorventes de CO₂ (ESRU, 2003).

A absorção é um processo de concentração de uma substância gasosa ou líquida em um solvente líquido. Na captura do CO₂, o CO₂ é retido em um determinado solvente, esta absorção pode ser física ou química.

Na absorção física emprega-se correntes gasosas que apresentam elevadas pressões parciais de CO₂, neste processo só é necessário um vaso de *flash* para a separação do CO₂ do solvente, enquanto a absorção química refere-

se aos processos onde um gás é absorvido em um solvente líquido pela formação de um composto quimicamente ligado.

A absorção química também pode ser dividida em duas classes: a primeira refere-se aos processos de soluções aquosas de alcoaminas; Uma segunda categoria é formada por processos que usam soluções de carbonato de potássio.

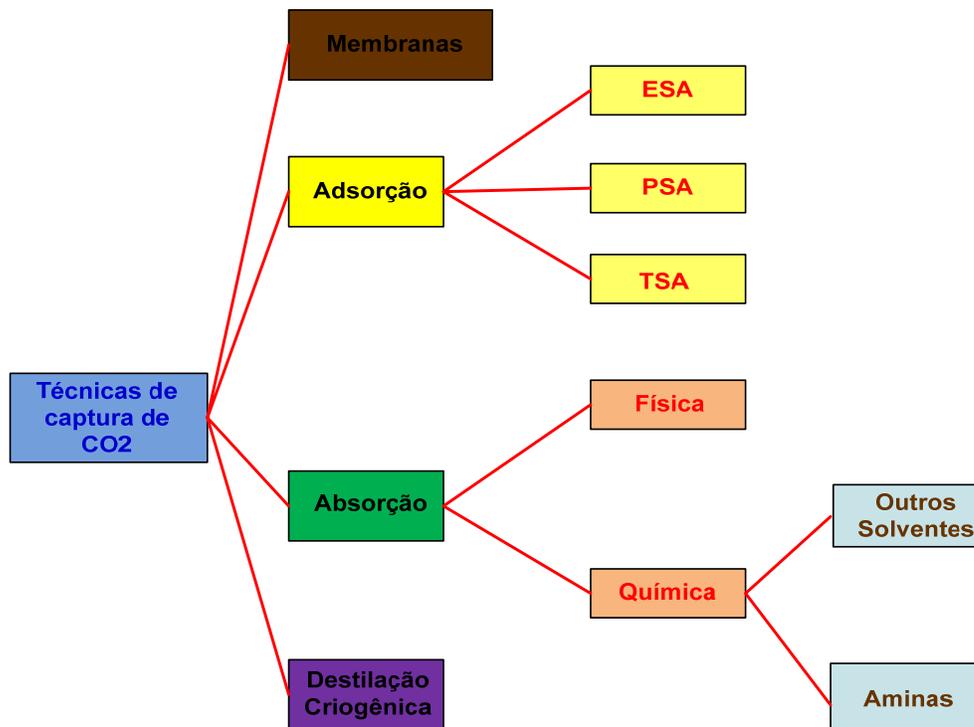


Figure 6 - Técnicas de captura do CO₂.

A figura 7 exibe de forma resumida as técnicas fases que constituem o processo de captura e sequestro de carbono (CCS). As tecnologias usadas em cada fase do CCS possuem diferentes etapas de desenvolvimento, umas são mais evoluídas que outras. Além disso, algumas são viáveis economicamente enquanto outras tecnologias estão ainda em teste.

O transporte de CO₂ pode ser feito por gasoduto ou navio (IPCC 2005). No transporte por navio geralmente o CO₂ é liquefeito (fase líquida) com a finalidade de ocupar um menor volume, enquanto se ele é transportado por oleoduto normalmente é comprimido (fase gasosa).

Finalmente o CO₂ depois de ser transportado até o reservatório ele é injetado e pode ser armazenado em diferentes tipos de reservatórios. Existem

três tipos de reservatórios para a injeção de CO₂, que são: aquíferos salinos, camadas de carvão e campos de petróleo maduros (UNFCCC,2006b). A figura 7 mostra os três tipos de reservatórios adequados para a injeção de carbono.

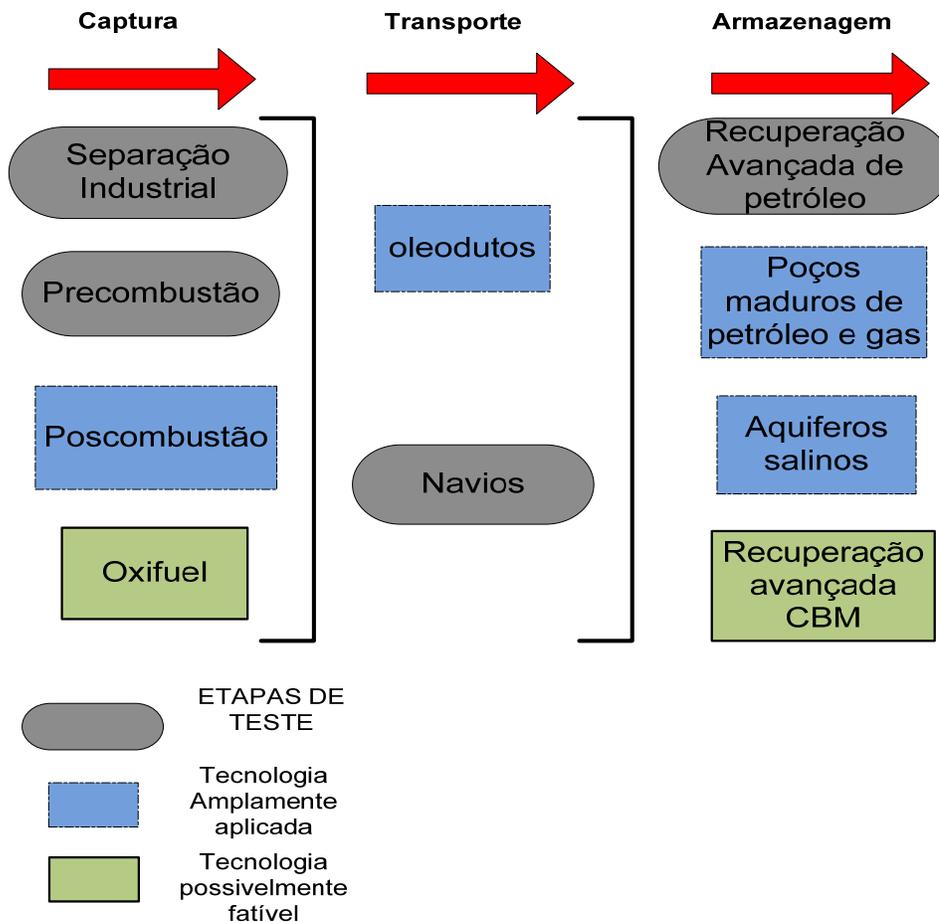


Figura 7 - Fases que constituem o CCS (IPCC, 2006).

Os aquíferos salinos são reservatórios que contêm água com grandes quantidades de sal não aptas para o consumo. Dessa forma, eles são uma ótima alternativa para estocar carbono com uma maior capacidade de armazenamento de CO₂, que segundo estimativas podem reter até 10 mil gigatoneladas do gás (Michaelowa, Axel and Daisuke Hayashi, 2006). Na figura 8 eles estão representados com o número (1).

As camadas de carvão retêm o CO₂ e liberam no processo o gás natural, que pode ser explorado e comercializado. No caso de depósitos localizados a grandes profundidades, o gás carbônico só pode ser armazenado. Este tipo de reservatório é representado na figura 8 com o número (2).

Os campos de petróleo e gás maduros onde se tem pouca produção de petróleo e gás, podem se transformar em uma boa oportunidade para armazenar CO₂ e aumentar o potencial de extração de petróleo do poço. Este de armazenamento é representado com o número (3) da figura 8.

Os custos de CCS têm uma grande variação, porque dependem das tecnologias usadas como, por exemplo na captura e separação, no transporte e na injeção e da profundidade onde o CO₂ será armazenado. Na tabela 1 são mostradas algumas estimativas dos custos para cada uma das fases que envolvem a captura e armazenamento do CO₂.

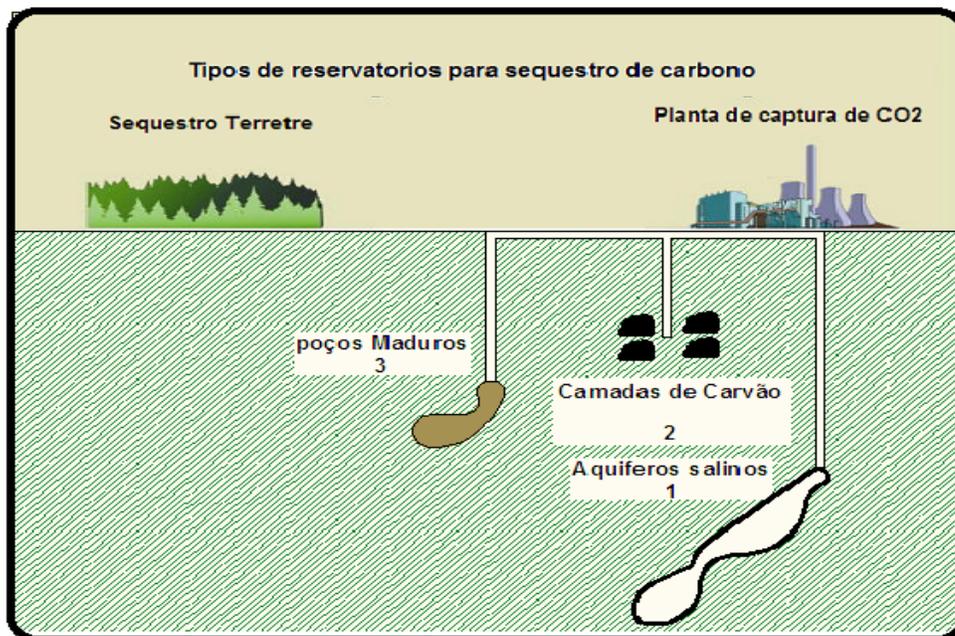


Figura 8 - Tipos de reservatórios para a injeção do CO₂. (yang e Choi, 2008).

Tabela 1 Custo de operação das fases do CCS (IPCC, 2005).

Etapa do CCS	Custo por tonelada de CO2
Captura em instalações novas de processamento de gás, plantas de hidrogênio e amônia	U\$ 5 até 55
Captura de carvão ou plantas de energia elétrica a gás	U\$15 até 75
Transporte dependendo do comprimento e volume	U\$ 1 até 8
Injeção	U\$ 0.5 até 8
Monitoramento de vazão	U\$ 1

1.3.3.

Recuperação avançada de petróleo (Enhanced oil recovery - EOR)

A recuperação avançada de petróleo é um método especial de recuperação usado para atuar em reservatórios onde o processo de recuperação convencional falharia, se fossem empregados ou seria de baixa eficiência.

Estes métodos convencionais falham como consequência da alta viscosidade do óleo do reservatório e as elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo, além disso, os métodos de recuperação avançada de petróleo provocam transformações termodinâmicas e hidrodinâmicas nos meios porosos, mudando a fase não isotérmica e facilitando a transferência de massa. Os métodos de recuperação podem ser divididos em três categorias:

- Térmico
- Solventes ou miscíveis
- Químico

1.3.3.1. Método de recuperação térmico

O método de recuperação térmico é usado em reservatórios com óleos muito viscosos. Esses métodos são usados com a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo através do aquecimento para aumentar a recuperação do petróleo. Existem dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório que são: Injeção de Fluidos Aquecidos e Combustão *in situ*.

A injeção de Fluidos Aquecidos, é caracterizada pela injeção de calor gerado na superfície e a utilização da água como meio de transporte até o interior do reservatório. A água normalmente é injetada na forma de vapor e também pode ser injetada a temperaturas elevadas, porém ainda no estado líquido.

Combustão *in situ* é iniciado pela injeção de ar aquecido no reservatório para produzir uma combustão. O calor gerado nesta combustão desencadeia processos químicos que tem como resultado final o aumento no fator de recuperação do reservatório (Thomas,2001).

1.3.3.2. Método de injeção de solventes ou miscíveis

O método tem como finalidade reduzir significativamente, as tensões interfaciais existentes entre a rocha e o fluido, estas tensões são de natureza físico-química.

Para atingir este alvo, usa-se a injeção de fluidos solventes que sejam miscíveis com o óleo presente no reservatório, para eliminar assim as tensões interfaciais e deslocar totalmente o óleo para fora da área que for contatada pelo fluido injetado. Os fluidos que podem ser utilizados como solventes para o deslocamento miscível são preferencialmente, nitrogênio, gás natural ou dióxido de carbono. Na figura 9 pode se observar em detalhe esta técnica de injeção de solventes que engloba os casos de hidrocarboneto miscível (Craft,1991).

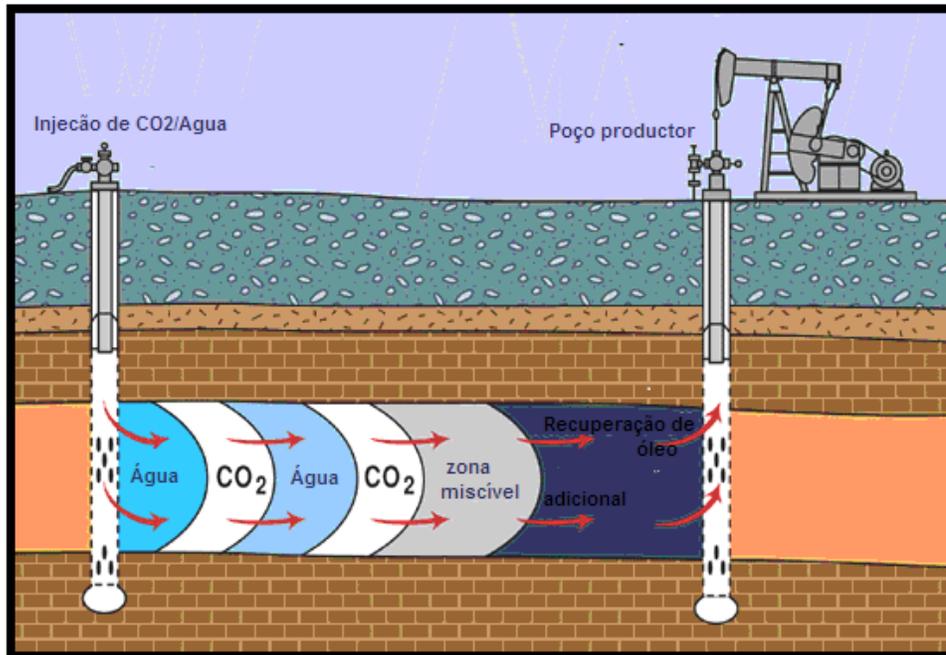


Figura 9 - Injeção em poços maduros (EOR). (IEA,2007).

1.3.3.3. Método de recuperação químico

São métodos em que se pressupõe certa interação química entre o fluido injetado e os fluidos do reservatório. São eles: a injeção de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Os métodos mencionados não têm um ponto único de ataque.

Por exemplo, quando o óleo do reservatório tem viscosidade elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Se deseja reduzir as tensões interfaciais, o que é uma medida da miscibilidade entre a água do fluido injetado e do óleo, pode-se utilizar um tensoativo, também chamado de surfactante, para alcançar essa finalidade (Treybal 1980).

O uso de CO_2 em EOR ajuda a fornecer informação e a ganhar experiência em armazenagem e monitoração em curto prazo, para isto é preciso fazer injeções de CO_2 no momento oportuno da vida do reservatório.

No futuro, projetos de EOR e CCS podem ser geridos de forma diferente para maximizar o armazenamento. Na figura 10 pode-se ver uma projeção e um aumento das capacidades armazenadas de CO_2 nos projetos de EOR e CCS, ao longo do tempo, como uma medida para controlar o aumento das emissões de

CO₂ feitas pela sociedade. Para atingir estas metas é necessário desenvolver novas tecnologias relacionadas à estes projetos e a um menor preço (Treybal, 1980).

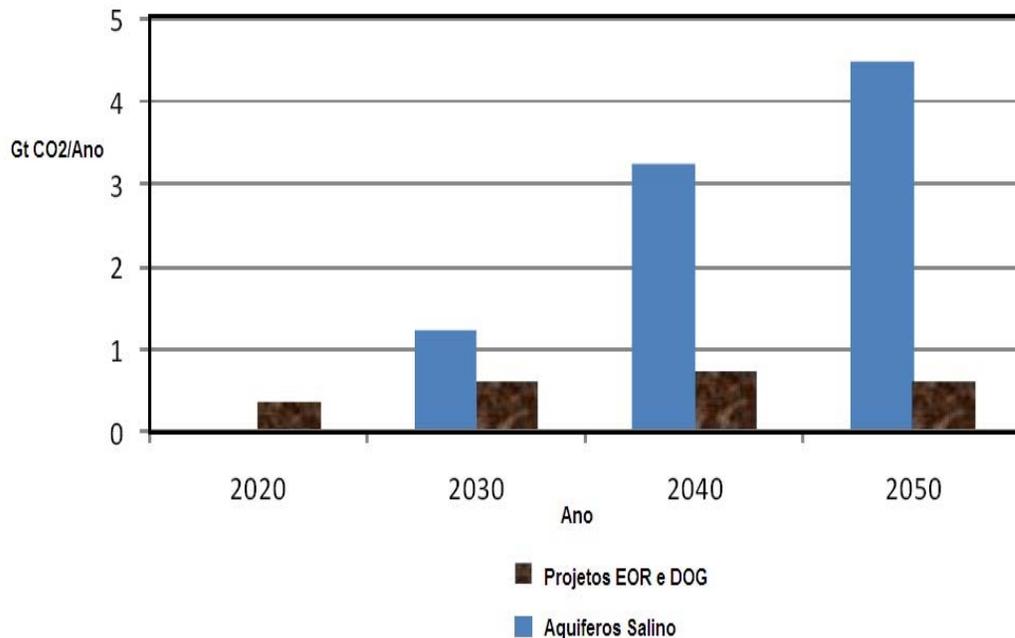


Figura 10 - Projeção de armazenagem do CO₂ (IEA-CCS-2008).

1.4. Conteúdo do Trabalho

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 – Revisão bibliográfica, Propriedades do CO₂ - traz um breve resumo sobre as propriedades termodinâmicas do CO₂ e sua importância na vida humana, sobre a fotossíntese e respiração, conceitos básicos sobre sensores, a classificação sensores de gás, químicos e ópticos e os trabalhos desenvolvidos recentemente sobre o tema.

O Capítulo 3 – Procedimento experimental do Sistema de Medição – traz a descrição da montagem do experimento para realizar os testes necessários e observar as mudanças de fase do CO₂ onde variou-se a temperatura e pressão bem como efetuou-se a calibração do sensor e sua curva característica.

Os resultados da avaliação experimental do sensor e do refratômetro de fibra óptica para medir as mudanças de fase em estudo constam do Capítulo 4. – Os resultados representam a mudança de fase do CO₂, a

repetitividade e estabilidades das medições bem como demonstram a forte relação entre a pressão, temperatura e o índice de refração.

No Capítulo 5 - Conclusões - apresenta-se o fechamento do trabalho, abordando as principais informações geradas, as considerações finais, revendo-se o cumprimento dos objetivos estabelecidos e mencionando algumas sugestões de aperfeiçoamento do sistema de medição de fase com fibra óptica, que poderão dar origem a novas pesquisas fazendo uso da ferramenta desenvolvida.