

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA**

JULIANA TONOLI CEVOLANI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO
DE CO₂ EM AQUÍFEROS SALINOS PROFUNDOS**

SÃO MATEUS

2016

JULIANA TONOLI CEVOLANI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO
DE CO₂ EM AQUÍFEROS SALINOS PROFUNDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Paula Meneguelo

SÃO MATEUS

2016

JULIANA TONOLI CEVOLANI

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ EM
AQUÍFEROS SALINOS PROFUNDOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 26 de outubro de 2016.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ana Paula Meneguelo
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Daniel da Cunha Ribeiro
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-orientador

Prof. Dr. Luiz Gabriel Souza de Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo

RESUMO

A maioria dos cenários de previsão de mudanças climáticas considera um aumento significativo das emissões de gases do efeito estufa, na ausência de ações mitigadoras. Porém, mesmo com ações mitigadoras a fim de limitar o aumento da temperatura global em 2°C, o suprimento primário de energia será 40% com base em combustíveis fósseis até a metade do século. A tecnologia para captura e armazenamento de carbono (CCS) é a única tecnologia capaz de obter significantes reduções das emissões a partir do uso de combustíveis fósseis. Uns dos principais questionamentos são se a técnica é segura e quais os impactos ambientais que implicam diretamente na aceitação da tecnologia e seu potencial desenvolvimento. A principal maneira para se responder a esses questionamentos é por meio da modelagem matemática do escoamento do CO₂ em seu local de armazenamento. Sendo assim, é apresentada uma ampla revisão sobre o armazenamento geológico de CO₂, com enfoque no armazenamento em aquíferos salinos e nos processos físicos e químicos que acometem o CO₂ injetado. É apresentada uma descrição completa do modelo matemático para esse sistema e dos submodelos termodinâmicos aplicados nas modelagens desenvolvidas nos trabalhos revisados. A partir da revisão dos trabalhos, concluiu-se que uns dos mecanismos de trapeamento mais importantes para o sucesso da armazenagem de CO₂ é o trapeamento residual (ou capilar), por ocorrer em períodos de tempo moderados referentes a esse sistema (centenas a milhares de anos) e por influenciar nos demais mecanismos de trapeamento. Com base nisso, foi desenvolvido um modelo matemático que permitiu a avaliação desse mecanismo, levando em consideração os efeitos da pressão capilar e a histerese da permeabilidade relativa. É reconhecido que os outros mecanismos de trapeamento do CO₂, não levados em conta no modelo apresentado, são importantes para o entendimento do comportamento do CO₂ e merecem ser considerados.

Palavras-chave: Armazenamento geológico de CO₂. Aquíferos salinos. Trapeamento residual. Histerese.

ABSTRACT

Most of the forecast scenarios on climate change reveal a significant increase of greenhouse gases emissions in the absence of mitigation actions. Notwithstanding, even with the existence of mitigation actions to limit the 2°C increase in global temperature, the primary power supply will be 40% based in fossil fuels until the mid of the century. Carbon Capture and Storage (CCS) is the only technology able to achieve significant emissions reductions based on the use of fossil fuels. One of the main questions is if this technique is safe and which are the environmental impacts that are directly related to the public acceptance of this technology. The main way to answer to this is through the mathematical modelling of the CO₂ flow in the storage site. It is presented a broad literature review about geological storage of CO₂ focused on storage in saline aquifers and the physical and chemical processes involved. It is presented a complete description of the mathematical modelling representing this system and the thermodynamic submodels applied to the modelling performed in the reviewed work. It was concluded that one of the most important mechanisms of trapping of the CO₂ to the success of the storage is the residual (or capillary) trapping, because it happens in a moderate time scale (hundreds to thousands of years) and because it influences the other trapping mechanisms). Based on this, it was developed a mathematical model that allowed to evaluate this mechanism, taking into consideration the capillary pressure effects and relative permeability hysteresis. It is recognized the other trapping mechanisms of CO₂, not considered in the model presented, are as much important as the residual trapping with the view to understand the fate of the injected CO₂, and need to be taken into account.

Keywords: Geological storage of CO₂. Saline aquifers. Residual trapping. Hysteresis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Contribuição das tecnologias e setores para as reduções cumulativas globais de CO ₂	15
Figura 2 – Captura, transporte e armazenamento de CO ₂	20
Figura 3 – Projetos de captura atuais.....	22
Figura 4 - Diagrama de fases do dióxido de carbono.....	38
Figura 5 - Formas de trapeamento do CO ₂ com o passar dos anos	45
Figura 6 – Mecanismos de trapeamento de dióxido de carbono em aquíferos salinos	47
Figura 7 – Injeção de CO ₂ em aquíferos salinos a) contendo somente água salgada e b) contendo água salgada e CH ₄ residual.	60
Figura 8 – Curva de permeabilidade relativa do sistema trifásico	93
Figura 9 - Ângulo de contato da histerese: a) ângulo de contato de avanço durante a embebição; b) ângulo de contato de recuo durante a drenagem	96
Figura 10 – Diagrama funcional da histerese da permeabilidade relativa	97
Figura 11 – Histerese da permeabilidade relativa ao gás	101
Figura 12 – Efeito da histerese da permeabilidade relativa.....	103

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Projetos de grande escala em operação	25
Quadro 2 – Projetos em Construção	27
Quadro 3 – Propriedades do CO ₂ puro	38
Quadro 4 – Propriedades da água pura	39
Quadro 5 – Mecanismos de trapeamento do CO ₂ em formações geológicas	41
Quadro 6 – Modelos empregados nos trabalhos de modelagem revisados.....	68
Quadro 7 – Resumo da modelagem matemática	120
Quadro 8 – Variáveis, suas dimensões e unidades no Sistema Internacional e no Americano de Unidades.	134
Quadro 9 – Prefixos de unidades.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conversão de unidades de comprimento.	134
Tabela 2 – Conversão de unidades de volume.	135
Tabela 3 – Conversão de unidades de massa.	135
Tabela 4 – Conversão de unidades de pressão.	135
Tabela 5 – Conversão de unidades de permeabilidade.	136
Tabela 6 – Conversão de unidades de viscosidade.	136
Tabela 7 – Conversão de unidades de temperatura.	136

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Parâmetro das equações de estado / Atividade do componente
\hat{a}	Parâmetro referente ao tamanho do íon no modelo B-dot
A	Parâmetro das equações de estado / Área da superfície de reação
A_γ	Parâmetro de Debye-Huckle
b	Parâmetro das equações de estado
B	Parâmetro das equações de estado
\hat{B}	Parâmetro de Debye-Huckle
B_γ	Parâmetro de Debye-Huckle
c	Parâmetros dos modelos para coeficiente de fugacidade / compressibilidade
C	Capacidade calorífica / Constante do modelo de Land (1968)
C_p	Calor específico a pressão constante
C_v	Calo específico a volume constante
d_l	Coeficiente de dispersão longitudinal
d_m	Coeficiente de difusão molecular
d_t	Coeficiente de dispersão tangencial
D	Tensor de dispersão
E_a	Energia de ativação
f	Fluxo fracionário / Fugacidade
f^*	Coeficiente de fugacidade
g	Gravidade
\vec{G}	Vetor gravidade
H	Entalpia específica / Constante da lei de Henry
I	Taxa de reação cinética
I	Matriz identidade
k_r	Permeabilidade relativa
K	Taxa constante da reação química / Constante de equilíbrio
\vec{K}	Tensor de permeabilidade
m	Concentração molar
M	Peso molecular
n	Número
N	Número de mols totais

p	Pressão
P	Pressão de injeção
P_b	Pressão capilar de entrada
\bar{q}	Vazão volumétrica/Área
Q	Produto da atividade iônica
R	Constante universal dos gases
r	Raio principal de curvatura da superfície
s	Saturação
S	Termo fonte/sumidouro
t	Tempo
T	Temperatura
U	Energia interna específica
\bar{v}	Velocidade intersticial
V	Volume molar
X	Fração molar
z	Carga do íon
Z	Fator de compressibilidade
Δl	Distância percorrida
Δx	Comprimento do meio

Símbolos Gregos

α	Função adimensional do fator acêntrico
β	Parâmetros do modelo de Stone II / Número de minerais
γ	Coefficiente de atividade
κ	Parâmetro de interação binário de Peng-Robinson
λ	Constante das equações de estado / Índice de distribuição do tamanho do poro / Parâmetro do método de Killough (1976) / Mobilidade
μ	Viscosidade
ν	Coefficiente de reação estequiométrica
ρ	Massa específica
σ	Tensão interfacial
τ	Tortuosidade

ϕ	Porosidade
ω	Fator acêntrico / Coeficiente de Born
Ω	Parâmetro das equações de estado

Subscritos e Sobrescritos

a	Componente / Ânion
c	Capilaridade / Propriedade crítica / Coeficiente de Kozeny-Carman / Cátion / Componente
D	Drenagem
e	Efetivo
E	Embebição
eq	Equilíbrio
Exp	Experimental
f	Fase / Fluido
F	Livre
g	Fase gasosa
i	Fase / Índice matricial / Inicial
j	Índice matricial
l	Componente
m	Componente / Coeficiente do modelo de Van Genuchten (1980) / Mineral
max	Máximo
n	Normalizado
o	Óleo
r	Residual
R	Propriedade reduzida
s	Sólido
t	Total / Trapeado
w	Fase aquosa
x, y, z	Direção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	OBJETIVOS.....	17
1.1.1	Objetivo geral.....	17
1.1.2	Objetivos específicos.....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	INTRODUÇÃO	19
2.2	CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO.....	19
2.3	PROJETOS DE CCS	21
2.4	CENTRO DE ESTUDOS SOBRE CCS.....	29
2.5	ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO ₂	31
2.5.1	Capacidade de armazenamento da formação.....	35
2.5.2	Propriedades do CO ₂ puro.....	37
2.5.3	Propriedades da água pura	38
2.5.4	Soluções aquosas de CO ₂ e NaCl.....	39
2.5.5	Comportamento do dióxido de carbono injetado	40
2.5.6	Mecanismos de trapeamento	41
2.5.7	Trapeamento do CO ₂ em operações de EOR	45
2.5.8	Trapeamento do CO ₂ em veios de carvão.....	46
2.6	ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM AQUÍFEROS SALINOS PROFUNDOS.....	46
2.7	ANÁLISES EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO DO CO ₂ EM AQUÍFEROS SALINOS	62
2.8	RESUMO DOS TRABALHOS	67
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	71

3.1	INTRODUÇÃO	71
3.2	EQUAÇÃO DE DARCY	71
3.3	EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE	73
3.4	EQUAÇÕES SUPLEMENTARES	75
3.5	EQUAÇÕES DE ESTADO	76
3.5.1	Equação de estado de Peng-Robinson estendida ao fluxo multifásico ..	77
3.5.2	Equação de estado de Redlich-Kwong	79
3.5.3	Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong	80
3.5.4	Equação de estado de Span e Wagner	81
3.6	FLUXO COMPOSICIONAL NÃO-ISOTÉRMICO	82
3.7	MODELAGEM GEOQUÍMICA.....	83
3.8	MUDANÇA DA PERMEABILIDADE ABSOLUTA DEVIDO À DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO MINERAL:	85
3.9	MODELOS PARA PRESSÃO CAPILAR.....	86
3.9.1	Modelo de Brooks-Corey (1964).....	87
3.9.2	Modelo de Van Genuchten (1980).....	88
3.9.3	Modelo linear	88
3.10	MODELOS PARA PERMEABILIDADE RELATIVA.....	89
3.10.1	Modelo de Corey (1954)	90
3.10.2	Modelo de Brooks-Corey (1964).....	90
3.10.3	Modelo de Killough (1976).....	91
3.10.4	Modelo de Van Genuchten (1980).....	91
3.10.5	Modelo de Stone II (1973):	92
3.11	MODELOS PARA HISTERESE DA PERMEABILIDADE RELATIVA.....	95
3.11.1	Modelo de Land (1968):.....	98
3.11.2	Modelo de Killough (1976).....	99
3.11.3	Modelo de Carlson (1981)	101

3.12	SUBMODELOS TERMODINÂMICOS.....	103
3.12.1	Submodelos para o coeficiente de fugacidade para o CO ₂ gasoso/supercrítico.....	104
3.12.1.2	<i>Modelo de Spycher et al. (2003)</i>	105
3.12.2	Submodelos para a solubilidade do CO ₂ na fase aquosa.....	107
3.12.3	Submodelo para o coeficiente de atividade para o CO ₂ dissolvido na fase aquosa	112
3.12.3.1	<i>Modelo de Drummond (1981 apud THOMAS et al., 2012)</i>	113
4	MODELO MATEMÁTICO	117
4.1	INTRODUÇÃO	117
4.2	CONSIDERAÇÕES DO MODELO.....	117
4.3	MODELO MATEMÁTICO.....	117
4.4	EQUAÇÕES SUPLEMENTARES	118
4.5	RESUMO DO MODELO.....	120
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	121
	REFERÊNCIAS.....	123
	APÊNDICE – SISTEMAS E CONVERSÕES DE UNIDADES.....	134

1. INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas tem sido um tema em pauta nas últimas décadas. A resposta política internacional a esse tema se iniciou em 1992 no Rio de Janeiro durante a *Rio Convention*, que incluiu a adoção da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas (UNFCCC). Esta teve como principal objetivo listar ações para o estabelecimento das concentrações atmosféricas dos gases do efeito estufa a fim de evitar o aumento da temperatura média global e das mudanças climáticas resultantes.

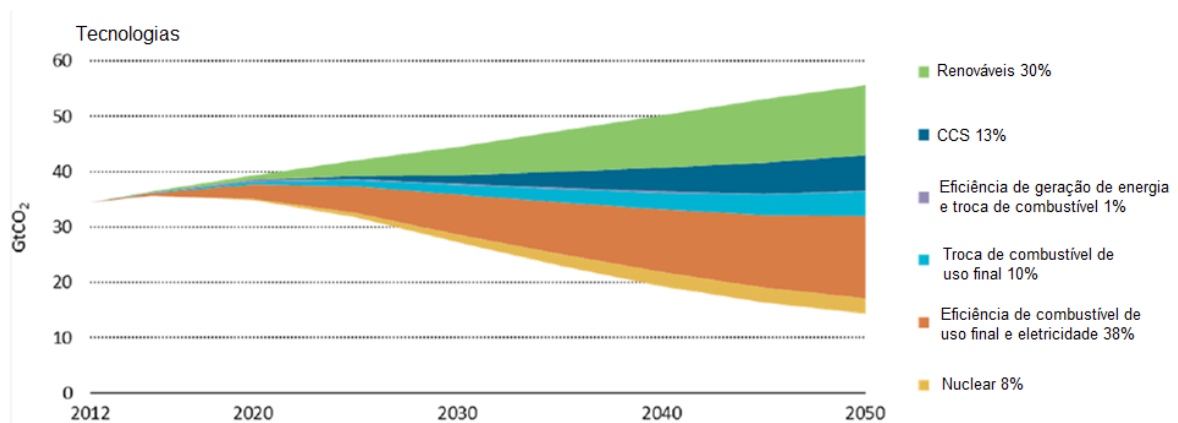
Em 1995, os países apresentaram negociações para fortalecer a resposta global à mudança climática. Para revisão da implementação da Convenção-Quadro, desde então é realizada anualmente a Conferência das Partes (COP). Na COP3 em 1997, foi adotado o Protocolo de Quioto, que propõe que os países desenvolvidos se comprometam legalmente a reduzir as emissões. Assim, enquanto a UNFCCC encoraja os países industrializados a estabilizarem as emissões de gases do efeito estufa com base em princípios definidos, o Protocolo de Quioto os compromete.

A última COP realizada em Dezembro de 2015 em Paris (COP21) foi a primeira com o intuito de atingir uma obrigação legal e universal sobre o clima, que objetiva manter o aquecimento global abaixo de 2°C. A redução das emissões, a fim de atingir tal objetivo, requer o desenvolvimento de várias tecnologias de energia limpa, incluindo energia renovável, energia nuclear, tecnologias de transporte mais limpas, eficiência energética, e captura e armazenamento de carbono (GALE, 2004; IEA, 2013). Para a Agência Internacional de Energia (IEA), a tecnologia de captura e armazenamento de carbono (CCS) não resolve o problema de mitigação ou redução das emissões do efeito estufa de forma exclusiva, assim como as outras tecnologias também não, porém é uma parte necessária de um portfolio coerente de soluções energéticas que podem fortalecer umas as outras.

Do ponto de vista das emissões, a maioria dos cenários de previsão considera um aumento significativo das emissões de gases do efeito estufa, na ausência de ações mitigadoras. Porém, mesmo com ações mitigadoras a fim de limitar o aumento da temperatura global em 2°C, o suprimento primário de energia será 40% com base em combustíveis fósseis até a metade do século (IPCC, 2005; IEA, 2015).

De acordo com a IEA, CCS é a única tecnologia capaz de obter significativas reduções das emissões a partir do uso de combustíveis fósseis. Uma modelagem feita pela mesma agência mostra que a tecnologia de CCS pode atingir 13% da redução das emissões cumulativas necessárias para 2050 para limitar o aumento da temperatura média global em 2°C. Isso corresponde à captura e armazenamento em torno de 6 bilhões de toneladas de CO₂ (IEA, 2015). Pela análise da Figura 1 é possível observar a contribuição da tecnologia de CCS em relação às outras opções mitigadoras.

Figura 1 - Contribuição das tecnologias e setores para as reduções cumulativas globais de CO₂.



Fonte: Modificado de IEA (2015).

Assim, CCS tem um papel vital na transição global para uma economia sustentável de baixo teor de carbono, tanto no setor de geração de energia quanto no setor industrial, tal como o de ferro e aço, refinaria, petroquímico e cimento. Porém existem várias lacunas de conhecimento a serem preenchidas para o pleno desenvolvimento dessa tecnologia.

Uns dos principais questionamentos são se a técnica é segura e quais os impactos ambientais (GALE, 2004), que implicam diretamente na aceitação da tecnologia e seu potencial desenvolvimento. A principal maneira para se responder a esses questionamentos é por meio da modelagem matemática do escoamento do CO₂ em seu local de armazenamento. Como resultado da resolução do modelo é possível compreender o comportamento do mesmo durante o período de injeção, e principalmente após, quando se analisa como a pluma de CO₂ ficará retida no meio

poroso e os riscos de escape da formação e/ou de contaminação dos fluidos ao redor.

Vários são os locais propostos para armazenamento do CO₂ incluindo os aquíferos salinos profundos, reservatórios de óleo e gás depletados ou para EOR e as camadas de carvão não mináveis (GALE, 2004; IPCC, 2005;).

O armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos profundos é vantajoso devido à: sua grande capacidade de armazenagem em relação às outras opções de armazenamento; ampla disponibilidade ao redor do mundo, especialmente em regiões próximas a fontes estacionárias principais; por geralmente possuir características de pressão e temperatura adequadas para o armazenamento do CO₂ na fase supercrítica; e não ser empregado para consumo humano ou irrigação (BACHU, 2000; IPCC, 2005; HESSE et al., 2008). Porém, diferentemente dos reservatórios depletados de hidrocarbonetos, que são bem caracterizados em relação à geologia, hidrologia, geoquímica e geomecânica, os aquíferos salinos precisam ser avaliados em relação à capacidade e integridade dessas formações a fim de determinar seu verdadeiro potencial, ter a geologia bem descrita bem como os arredores, a fim de se determinar a integridade da rocha capeadora, a conectividade a outros aquíferos, e a contaminação de aquíferos de água potável (BACHU, 2000; GALE, 2004; IPCC, 2005).

A complexidade do comportamento do escoamento do CO₂ diante das características da formação de injeção, principalmente no que diz respeito à salinidade da água da formação e a mineralogia da rocha da formação, ditará o destino do CO₂, e conseqüentemente, a eficiência do armazenamento. Frente ao exposto, a modelagem do armazenamento geológico de CO₂ em aquíferos salinos é tema de diversos trabalhos (NGHIEM et al., 2004; JUANES et al., 2006; HESSE et al., 2008; BURTON et al., 2009; CELIA;NORDBOTTEN, 2009; SIFUENTES et al., 2009; LIU;ZHANG, 2011; GUNDOGAN et al., 2011; HOSSEINI et al., 2012; WANG et al., 2012, THOMAS et al., 2012). Em cada trabalho é usada uma abordagem diferente, de pontos de vista diferentes, tanto do modelador quanto dos modelos, e que na maioria das vezes conduzem a diferentes resultados das simulações quando aplicados a um mesmo problema (NORDBOTTEN et al., 2012). Esta diversidade de

modelos e escassa coerência entre os resultados obtidos são uns dos fatores que contribuem para as incertezas quanto ao emprego da técnica de CCS.

Devido a essa variedade de modelos e de resultados, o presente trabalho objetiva desenvolver um modelo matemático para o armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos profundos com base na comparação dos modelos mais recentemente desenvolvidos para essa finalidade.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver um modelo matemático para avaliar o comportamento do CO₂ armazenado em aquíferos salinos profundos, com base na comparação dos modelos mais recentemente encontrados na literatura e desenvolvidos para essa finalidade.

1.1.2 Objetivos específicos

Mais especificamente pretende-se:

- i. Estudar aspectos teóricos do escoamento em meios porosos do CO₂ durante o processo de armazenamento geológico, identificando principalmente:
 - a. Características da formação para aplicação da técnica;
 - b. Mecanismos de trapeamento;
 - c. Incertezas na modelagem;
 - d. Cenários de aplicação do armazenamento.
- ii. Estudar análises experimentais do comportamento do escoamento do CO₂ em meios porosos;
- iii. Realizar levantamento bibliográfico sobre a modelagem matemática do processo de armazenamento geológico do CO₂ em aquíferos salinos, destacando as principais ferramentas empregadas;
- iv. Análise qualitativa da influência das hipóteses nos resultados;
- v. Análise quantitativa dos resultados obtidos pelos modelos pesquisados;

- vi. Desenvolver um modelo matemático cujas hipóteses adotadas sejam aderentes ao comportamento físico do escoamento do CO₂ em meios porosos no contexto de aquíferos salinos profundos;
- vii. Para esta finalidade será desenvolvida uma pesquisa explicativa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono (*Carbon Capture and Storage* - CCS), frequentemente visualizada como uma tecnologia para o carvão é de fato um conjunto de tecnologias que podem ser adaptadas e aplicadas em diversas situações. Como exemplos de aplicações podem ser citados: os setores industriais de cimento e aço, principalmente; no processamento de gás natural, no qual o excesso de dióxido de carbono (CO_2) obtido da separação do gás natural pode ser armazenado ao invés de ser liberado para a atmosfera; em usinas de geração a gás ou a carvão; em associação com a bioenergia no chamado BECCS, no qual o CO_2 absorvido pela biomassa durante o seu crescimento e liberado durante a combustão é armazenado, resultando nas “emissões negativas”; e na recuperação avançada de óleo, que tem sido o principal impulsionador dessa tecnologia (IEA, 2015). O presente capítulo revisa resumidamente as etapas de captura e transporte da tecnologia de CCS. O enfoque maior do capítulo é dado para o armazenamento de dióxido de carbono, principalmente em aquíferos salinos. Os trabalhos de modelagem desse sistema são descritos juntamente com a teoria por trás dos processos governantes. Por fim, alguns trabalhos experimentais são descritos.

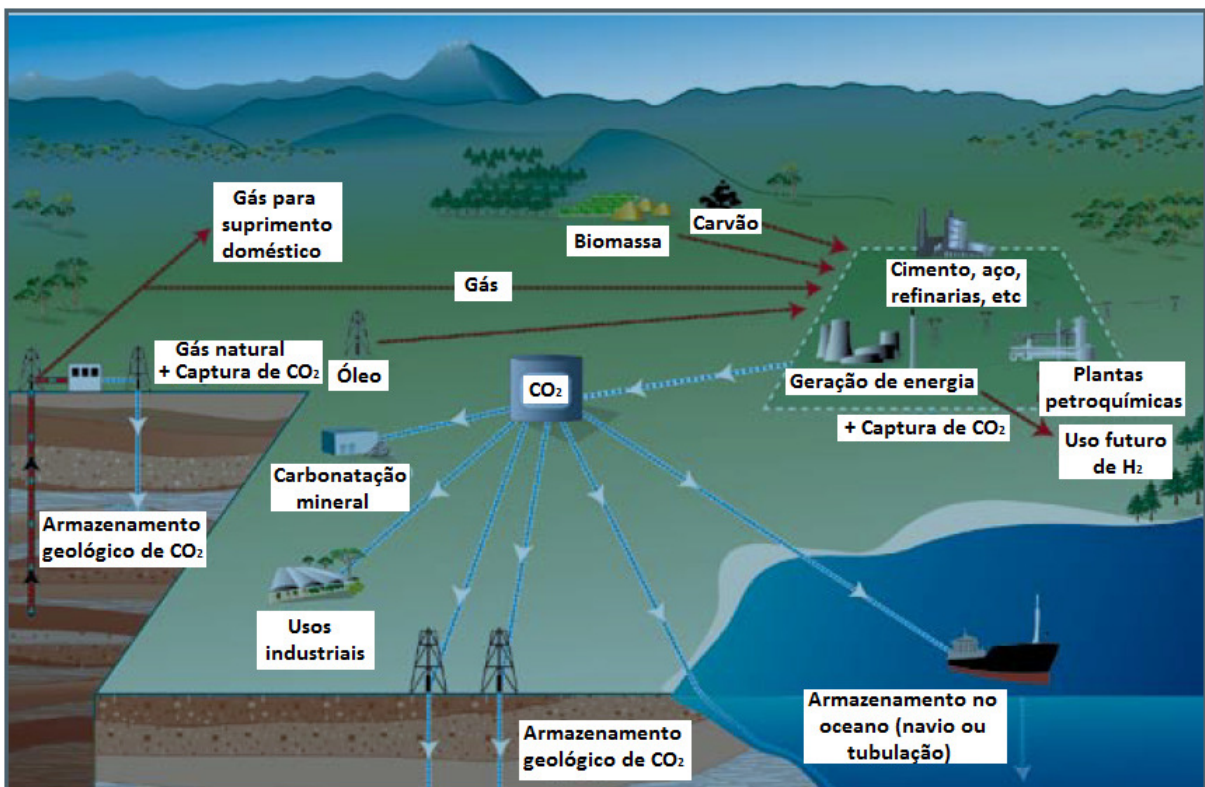
2.2 CAPTURA E ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO

O sistema de captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Storage* – CCS) consiste na captura do CO_2 emitido dos gases de combustão e de várias correntes de processos de grandes usinas de geração de energia e instalações industriais (Figura 2). O processo de captura do CO_2 pode ser dividido em quatro categorias: 1) processos de pré-combustão, em que o combustível de origem fóssil é convertido em duas correntes, uma rica em hidrogênio em outra rica em CO_2 ; 2) processos de pós-combustão, nos quais o dióxido de carbono é recuperado dos gases de combustão; 3) processos de desnitração, nos quais uma corrente de CO_2 concentrada pode ser produzida pela exclusão do nitrogênio dos processos de

combustão; e 4) processos industriais onde o CO₂ é produzido de forma pura, como na produção de amônia e hidrogênio.

O dióxido de carbono capturado é comprimido e então transportado principalmente por meio de tubulações, ou por navios no caso do transporte marinho em grandes distâncias, e é armazenado em local adequado para o isolamento por centenas a milhares de anos ou para uso em processos industriais.

Figura 2 – Captura, transporte e armazenamento de CO₂.



Fonte: Adaptado de CO₂CRC (2005).

O armazenamento geológico de CO₂ (*Carbon Geologic Storage* - CGS) se dá pela injeção do CO₂ antropogênico em formações geológicas cuidadosamente selecionadas e que possuem características propícias à contenção desse fluido. O dióxido de carbono pode ser armazenado no meio geológico de diversas formas, através de vários mecanismos de trapeamento físicos e geoquímicos como resultado das suas propriedades nas condições de pressão e temperatura encontradas na superfície terrestre. A formação mais efetiva para o armazenamento

de CO₂ é aquela que é capaz de mantê-lo imóvel com o passar dos anos, em função da combinação desses mecanismos (BACHU, 2008).

A injeção de dióxido de carbono antropogênico foi iniciada na década de 70 no Texas, Estados Unidos, com o objetivo de se recuperar o óleo remanescente nos reservatórios, nas operações denominadas EOR (*Enhanced Oil Recovery*, HILL et al., 2013). Nesse período, a injeção de CO₂ em reservatórios geológicos ainda não era vista como uma potencial opção de mitigação das mudanças climáticas. Essa ideia só passou a ter maior credibilidade na década de 90, na qual o mundo passou a dar mais importância às condições climáticas, e tratados relevantes relacionados a essas questões foram apresentados, como o Protocolo de Quioto, em 1997. Nesta década, as pesquisas relacionadas a esse tema também foram intensificadas.

O progresso das pesquisas e o desenvolvimento de projetos de demonstração e em escala comercial permitiram maior credibilidade para a tecnologia de armazenamento de carbono associada à captura, que juntamente com outras opções de mitigação compõem um portfólio necessário para redução das emissões de gases do efeito estufa e das mudanças climáticas, conseqüentemente. Vários são os projetos atualmente em operação e que têm como um dos objetivos a injeção de CO₂ em subsuperfície e seu armazenamento. Os principais são descritos na seção 2.3.

Muitas das tecnologias requeridas para o armazenamento geológico do CO₂ em grande escala já foram desenvolvidas e aplicadas pela indústria de energia, seja na exploração e produção de hidrocarbonetos, no descarte de resíduos líquidos ou de gases ácidos, etc (IPCC, 2005; BACHU, 2008). O uso da infraestrutura existente em áreas que já tenham alguma das atividades supracitadas é interessante a fim de reduzir os custos de novos projetos de armazenamento de CO₂ (IPCC, 2005; HILL et al., 2013).

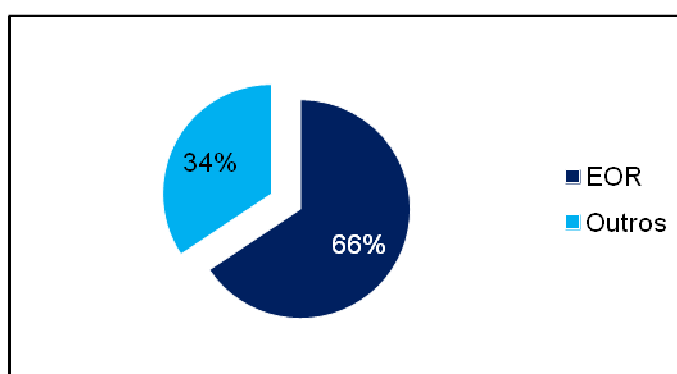
2.3 PROJETOS DE CCS

Apesar da tecnologia de Captura e Armazenamento de Carbono ser considerada por alguns pesquisadores e especialistas como uma forma custosa de se prolongar a geração de energia baseada em combustíveis fósseis e de contrabalançar ou

competir com os esforços por fontes renováveis (HOLLOWAY, 2005; PRAETORIUS; SCHUMACHER, 2009), é uma tecnologia efetiva para atingir as grandes reduções de emissões de gases do efeito estufa (GALE, 2004; IPCC, 2005; BACHU, 2008; CÂMARA et al., 2011; STIGSON et al., 2012, NYKVIST, 2013). Além disso, é sabido que sem o CCS, o custo da mitigação mais do que dobraria, aumentando numa média de 138% (IPCC, 2014). Apesar do avanço da tecnologia de CCS na última década, ainda é necessário um desenvolvimento acelerado de sua empregabilidade para atender os objetivos climáticos internacionais, que é limitar que a temperatura global aumente menos do que 2°C até 2050 (NYKVIST, 2013; GLOBAL CCS INSTITUTE, 2015a).

A maioria dos projetos de CCS em operação fornece ou pretende fornecer CO₂ para EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Dos 32 projetos de captura (Figura 3) em estágio de planejamento avançado, construção ou operação, 21 projetos estão fornecendo CO₂ para EOR, enquanto 11 estão armazenando ou irão armazenar CO₂ em aquíferos salinos ou campos depletados de óleo e gás (IEA, 2016).

Figura 3 – Projetos de captura atuais



Fonte: Produção própria (2016).

Existem atualmente 15 projetos de grande escala em operação ao redor do mundo (Quadro 1), com a capacidade de capturar até 28 milhões de toneladas de CO₂ por ano, porém somente 7,5 milhões de toneladas estão sendo armazenadas com monitoramento e verificação apropriados. Estão em construção mais sete projetos, que juntamente com os anteriores representam o dobro de projetos que existiam no início da década e possuem a capacidade de captura total de CO₂ de 40 milhões de toneladas por ano. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), para atingir o objetivo de limitar o aumento da temperatura climática em 2°C é necessário

que 540 milhões de toneladas de CO₂ estejam sendo armazenadas por ano em 2025 (IEA, 2016). Abaixo encontra-se um resumo dos principais projetos de CCS em operação. Os dados foram retirados dos sites institucionais do *Global CCS Institute* (2015b), ZeroCO₂ (2016) e do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT, 2015).

O primeiro projeto de armazenamento de CO₂ desenvolvido em escala comercial foi o projeto *Sleipner*, no Mar do Norte, Noruega, que entrou em operação em 1996. O CO₂ é capturado do gás natural produzido do campo de *Sleipner West* e injetado na formação Utsira, um reservatório salino profundo, com capacidade estimada de armazenamento de 600 bilhões de toneladas de CO₂. Devido ao tamanho do projeto e tempo de duração, é base para vários estudos sobre o armazenamento de dióxido de carbono (JOHNSON et al., 2004).

Outro projeto a ser citado é o de Snøhvit também na Noruega, iniciado em 2008. Nele, o CO₂ é capturado em uma planta de GLP no norte da Noruega e transportado por tubulação até a parte *offshore*, onde é injetado em uma formação salina profunda no campo de gás de Snøhvit. A quantidade injetada máxima está planejada para 31-40 milhões de toneladas de CO₂.

Os dois projetos mais recentemente inaugurados são o Quest, no Canadá, e Uthmaniyah, que é um projeto de demonstração de CO₂ associado à EOR na Arábia Saudita. O primeiro iniciou-se em novembro de 2015 e é capaz de capturar e armazenar em uma formação salina profunda até 1,2 milhão de toneladas de CO₂ oriundas das emissões advindas da extração de *oil sands*, se destaca por ser o primeiro projeto a aplicar a tecnologia nesta área. O segundo é o primeiro projeto desenvolvido na Arábia Saudita e planeja capturar 0,8 milhão de toneladas de CO₂ de uma planta de gás.

De grande importância também é o projeto Boundary Dam, em Saskatchewan no Canadá, que é o primeiro projeto de CCS em grande escala aplicado ao setor energético, inaugurado em outubro de 2014. O CO₂ é capturado da planta de geração de energia com base no carvão e tem como operação de armazenamento primária um reservatório de óleo para EOR. O projeto tem capacidade de capturar 1 milhão de toneladas de CO₂ por ano. Os Estados Unidos é o país que possui o maior número de projetos em escala comercial operando, sendo que em oito deles o CO₂ é injetado a fim de se recuperar os hidrocarbonetos remanescentes no

reservatório (EOR). A citar, os oito projetos são: Val Verde, no Texas, que está em operação desde 1972; Shute Creek, no Wyoming, que opera desde 1986; Weyburn-Midale, que está em operação desde 2000; Enid, no estado de Oklahoma, em operação desde 2003; Century Plant, no Texas, que opera desde 2010; Coffeyville, no Kansas, e Lost Cabin, no Wyoming, que são os mais recentes e entraram em operação em 2013. Dentre esses projetos, vale destacar o projeto de Weyburn-Midale, desenvolvido em parceria com o Canadá, no qual o CO₂ é capturado de uma planta de produção de metano a partir do carvão na Dakota do Norte, é transportado via tubulação até Weyburn, na província de Saskatchewan no Canadá, onde é injetado em dois reservatórios carbonáticos, Weyburn e Midale. O primeiro volume de CO₂ capturado foi enviado para o Canadá em 2000. Atualmente são capturados aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano.

Outro projeto relevante de CCS-EOR nos Estados Unidos é o Air Product Port Arthur. A captura do CO₂ de uma refinaria do Texas iniciou-se em 2013 e o CO₂ é transportado via tubulação até o campo de óleo West Hastings para EOR, onde é injetado no arenito Frio.¹ A capacidade máxima de captura de CO₂ é de até um milhão de toneladas por ano.

O Brasil possui um projeto em escala comercial voltado para CCS atualmente. O Projeto Lula, é liderado pela Petrobras e está em operação desde 2013. Tem a capacidade de capturar 0,7 milhões de toneladas de CO₂ por ano e está localizado na costa do Rio de Janeiro. O CO₂ é capturado de uma planta de processamento de gás *offshore* e diretamente injetado, sem a necessidade de transporte, em um reservatório carbonático no campo de Lula, na Bacia de Santos com objetivo de EOR. Essa região é de interesse para o desenvolvimento de projetos de CCS devido ao alto teor de CO₂ encontrado no gás associado ao óleo extraído do pré-sal (8%-18%) e a possibilidade de se injetar o CO₂ diretamente no reservatório, como é feito no projeto Lula.

¹ Vários trabalhos foram desenvolvidos com base nos dados do arenito Frio, por exemplo: Ghomian et al., 2008 e Muller et al., 2009.

Quadro 1 – Projetos de grande escala em operação

Projeto	Capacid. de Captura (Mtpa)	Tipo de Captura	Tipo de Armazenamento	Indústria	País
Sleipner West	0,9	Pré-combustão	Aquífero salino profundo	Processamento de gás natural	Noruega
Weyburn-Midale	3	Pré-combustão	EOR	Gás natural sintético	Canadá/EUA
Val Verde	1,3	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	EUA
Enid	0,68	Separação industrial	EOR	Produção de fertilizante	EUA
Shute Creek	7	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	EUA
In-Salah	1,2	Pré-combustão	Reservatório de gás depletado	Processamento de gás natural	Argélia
Snøhvit	0,7	Pré-combustão	Aquífero salino profundo	Processamento de gás natural	Noruega
Century Plant	8,4	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	EUA
Coffeyville	1	Separação industrial	EOR	Produção de fertilizante	EUA
Lost Cabin	0,9	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	EUA
Air Products Port Arthur	1	Separação industrial	EOR	Produção de hidrogênio	EUA
Lula	0,7	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	Brasil
Boundary Dam	1	Pós-combustão	EOR	Usina com base no carvão	Canadá
Quest	1,2	Separação industrial	Aquífero salino profundo	Produção de hidrogênio	Canadá
Uthmaniyah	0,8	Pré-combustão	EOR	Processamento de gás natural	Arábia Saudita

Fonte: Fonte: MIT (2015); Global CCS Institute (2015b); ZeroCO₂ (2016).

Nota: Mtpa - Milhões de toneladas de CO₂ por ano.

Outro projeto que merece destaque no Brasil é o projeto piloto de injeção de CO₂ em Miranga, na Bacia do Recôncavo, iniciado em 2009. O objetivo do projeto é testar as tecnologias que podem contribuir para o desenvolvimento de projetos na região do pré-sal da Bacia de Santos, como o de Lula.

O Projeto In-Salah, na Argélia iniciado em 2004, apesar de atualmente estar com injeção temporariamente suspensa, é um dos pioneiros mundiais em armazenamento e monitoramento de CO₂ em grande escala. Assim, é uma importante fonte de informação para os demais projetos sobre práticas modernas de monitoramento, modelagem e verificação.

Em relação aos projetos em estágio de construção, resumidos no

Quadro 2, vale destacar: 1) Alberta Carbon Trunk Line, no Canadá, que visa transportar o CO₂ de duas plantas industriais para operações de EOR. Sua capacidade inicial de captura será de 1,6-2,0 milhões de toneladas de CO₂ por ano, e irá permanentemente armazenar até dois bilhões de toneladas de CO₂ em reservatório de óleo e gás depletados durante o tempo de vida do projeto. Ainda não foi confirmada uma data para o início da operação, mas estima-se que seja no final de 2016, início de 2017. 2) Gorgon CO₂ Project, na Austrália, poderá ser um dos maiores projetos de CCS do mundo. O projeto de demonstração em escala comercial irá capturar e armazenar entre 3,4 e 4 milhões de toneladas de CO₂ por ano, em um total de 120 milhões de toneladas no tempo de vida do projeto. Quando completo, o projeto terá capacidade de armazenar cerca de 11% da atual quantidade de emissões anuais da Austrália Ocidental. O CO₂ será capturado diretamente de um campo de gás antes de ser liquefeito e será transportado para ser injetado em um aquífero salino. A estimativa é que o projeto inicie a operação em 2017. 3) Kemper County IGCC, nos Estados Unidos, objetiva capturar cerca de 3,5 milhões de toneladas de CO₂ por ano de uma IGCC (*Integrated Coal-fired Combined Cycle Systems*) e transportar para ser utilizado em operações de EOR. É estimado que a operação inicie-se no fim de 2016. 4) Petra Nova Carbon Capture Project, também nos Estados Unidos, objetiva capturar 90% das emissões de CO₂ de uma das maiores plantas de geração de energia com base em carvão no país e transportá-lo para ser usado em operações de EOR. O projeto será desenvolvido em escala comercial e é estimado que inicie sua operação em 2016.

Quadro 2 – Projetos em Construção

Projeto	Capacidade de Captura (Mtpa)	Tipo de Captura	Tipo de Armazenamento	Indústria	País
Abu Dhabi CCS Project (Fase 1)	0,8	Separação industrial	EOR	Produção de ferro e aço	Emirados Árabes Unidos
Alberta Carbon Trunk Line	0,3-0,6	Separação industrial	EOR	Produção de fertilizante	Canadá
Alberta Carbon Trunk Line	1,2-1,4	Separação industrial	EOR	Refino de óleo	Canadá
Gorgon CO ₂ Project	3,4-4	Pré-combustão	Aquífero salino	Planta de Processamento de Gás Natural	Austrália
Illinois Industrial CCS Project	1	Separação industrial	Aquíferos salino	Produção química	EUA
Kemper County IGCC	3	Pré-combustão	EOR	Usina de Geração de Energia	EUA
Petra Nova Carbon Capture Project	1,4	Pós-combustão	EOR	Usina de Geração de Energia	EUA

Fonte: MIT (2015); Global CCS Institute (2015b); ZeroCO₂ (2016).

Nota: Mtpa - Milhões de toneladas de CO₂ por ano.

É importante destacar que a China, como o maior emissor de CO₂ no mundo (IPCC, 2014) e signatária do protocolo de Kyoto (UNFCCC, 2014), possui vários projetos de CCS em estágio de planejamento, porém poucos em estágio de operação. A maioria tem a tecnologia de CCS aplicada à operações de EOR. Dos projetos em operação cita-se: PetroChina Jilin Oil Field EOR Project foi o primeiro projeto de CCS-EOR na China e iniciou-se em 2009. O CO₂ é capturado de uma planta de processamento de

gás natural e transportado para ser injetado no campo de óleo *onshore* de Jilin. É injetado em torno de 0,2 milhões de toneladas de CO₂ por ano e o projeto tem objetivo de aumentar sua capacidade na fase seguinte, estimada para iniciar em 2017.

As camadas não mináveis de carbono também são uma opção a ser considerada como local de armazenamento para o CO₂. Porém, até o presente momento não foram encontrados registros nas fontes pesquisadas de algum projeto que esteja sendo planejado, avaliado, ou em construção, além de projetos pilotos, que tenham como local de armazenamento esta opção. O desenvolvimento de projetos pilotos e de demonstração com essa finalidade ajudará no melhor entendimento desses locais de armazenamento e no desenvolvimento da técnica. Na literatura podem ser encontrados trabalhos referentes a estudos experimentais (YU et al., 2008; PINI et al., 2009) e de modelagem (SHI; DURUCAN, 2005; ROSS et al., 2009), testes de campo (FUJIOKA et al., 2010) e projetos micro-pilotos (WONG et al., 2007) bem como análises econômicas dessa atividade (FALTINSON;GUNTER, 2009; WONG et al., 2010), o que demonstra o interesse crescente também pelas camadas de carvão não mináveis como local de armazenamento de dióxido de carbono.

Apesar de ser perceptível um avanço no desenvolvimento de projetos de CCS, é necessário que o mesmo seja acelerado a fim de atingir a quantidade esperada de CO₂ armazenado nas próximas décadas, com o objetivo de mitigar as mudanças climáticas. Para tanto é necessário, além do suporte financeiro e a disseminação de conhecimento e esclarecimento sobre a tecnologia para garantir a aceitação pública, o desenvolvimento de uma regulação clara que abranja todas as fases do ciclo de vida de um processo de captura, transporte e armazenamento do CO₂. Além disso, também é necessário o desenvolvimento de técnicas de monitoramento, modelagem e verificação do CO₂ armazenado, a fim de se garantir a segurança e a eficiência do armazenamento, principalmente nos projetos que já estão em operação à alguns anos e ainda não fazem essa parte importante do ciclo de vida de um processo de CCS.

2.4 CENTRO DE ESTUDOS SOBRE CCS

O avanço da tecnologia de CCS e sua crescente aceitação como opção para mitigação das mudanças climáticas ao longo das duas últimas décadas, resultaram na criação de diversos grupos de pesquisa e associações focadas no desenvolvimento e implementação dessa tecnologia.

Uma revisão interativa e explicativa sobre a tecnologia de CCS pode ser encontrada online na página denominada *CCS Browser*² criada pelo Projeto de Captura de CO₂ (CCP), formado em 2000. O CCP é uma parceria entre várias das principais companhias de energia mundiais, inclusive a Petrobras, que trabalham em conjunto para o avanço das tecnologias para o suporte do desenvolvimento em escala industrial da captura e armazenamento de carbono. O CCP tem se empenhado em mais de 150 projetos a fim de aumentar as aplicações científicas, econômicas e de engenharia do CCS, e devido às atividades que desenvolve, vem recebendo reconhecimento internacional, inclusive do Fórum de Liderança em Sequestro de Carbono (CSLF).

O Fórum de Liderança em Sequestro de Carbono (CSLF), formalizado em 2003, visa tornar as tecnologias de CCS amplamente disponíveis internacionalmente, além de identificar e abordar os problemas mais amplos relacionados. Composto por 24 países, inclusive o Brasil, mais a Comissão Europeia, o CSLF estabelece um perfil amplo de colaboração entre seus membros com o objetivo de facilitar o desenvolvimento de técnicas custo-efetivas de captura e armazenamento seguro e em longo prazo de dióxido de carbono. Dentre outros objetivos, o fórum promove a integração de todos os setores da comunidade de pesquisa internacional, incluindo a indústria, a academia, e as organizações governamentais e não-governamentais (CSLF, 2008).

Em 2005, os governos da província de Alberta e do Canadá juntamente com membros das indústrias decidiram se unir com o objetivo de permitir o avanço de projetos de CCS. Foi formado então o ICO₂N, composto por 11 companhias conectadas à indústria de energia. Desde então, o grupo tem se esforçado para promover o avanço em grande escala de projetos de CCS no Canadá e apresentado o conhecimento adquirido para a comunidade interessada (ICO₂N, 2015).

² <http://www.ccsbrowser.com>

A Associação de Captura e Armazenamento de Carbono (CCSA) foi fundada em 2006 com o objetivo de desenvolver e implementar o CCS no Reino Unido, na União Europeia e internacionalmente. É composta por membros das diversas áreas que compõem todo o ciclo da tecnologia de CCS, inclusive membros acadêmicos. A CCSA foca no desenvolvimento de políticas regulatórias, técnicas e econômicas que sustentam o modelo de negócios do CCS e suporta o desenvolvimento em escala dessa tecnologia; promove o reconhecimento e aceitação do CCS como opção de redução das emissões de CO₂; e destaca a importância do aprendizado adquirido a partir dos projetos já em operação para construção de novos projetos (CCSA, 2016).

O Instituto Global de Captura e Armazenamento de Carbono (Global CCS Institute) foi estabelecido em 2009, sendo financiado inicialmente pelo governo australiano, com o objetivo de acelerar o desenvolvimento do CCS globalmente, para que essa tecnologia de fato atue na redução das emissões de gases do efeito estufa. Dessa forma, o instituto promove a partilha de conhecimento sobre a tecnologia e fornece conselhos baseado em fatos para o desenvolvimento de novos projetos. Seus membros são variados, sendo composto de governos, corporações globais, pequenas empresas, grupos de pesquisas e organizações não-governamentais (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2015b).

A região europeia possui vários centros de pesquisas com foco na captura e armazenamento de carbono. Dentre eles pode-se citar o Centro de Pesquisa de Captura e Armazenamento de Carbono no Reino Unido (UKCCSRC), que foi estabelecido em 2012 e possui uma rede para troca de conhecimento aberta a qualquer pessoa interessada em contribuir em pesquisa e inovação para CCS (UKCCS Research Center, 2016).

O projeto de Pesquisa sobre os Impactos e Segurança no Armazenamento do CO₂ (RISCS) é um projeto europeu que, diferente das pesquisas anteriormente citadas que focam no desenvolvimento comercial do CCS, objetiva melhorar o entendimento dos possíveis impactos ambientais do armazenamento geológico de dióxido de carbono. Foi desenhado para estudar uma ampla faixa de impactos potenciais, fornecendo ferramentas para o desenvolvimento da legislação apropriada, influenciando no desenvolvimento e novos projetos, e para ajudar a garantir o gerenciamento seguro dos locais de armazenamento de CO₂. Além de instituições

de pesquisa e associações ambientais da indústria, o Programa de P&D em Gases do Efeito-estufa da Agência Internacional de Energia (IEAGHG) também faz parte desse projeto (RISCS, 2015).

Além de centros de pesquisas, a Europa também possui uma Plataforma Tecnológica para Plantas de Geração de Energia com Base em Combustíveis Fósseis com Zero Emissões (ZEP), fundada em 2005. ZEP é uma aliança de partes interessadas na Captura e Armazenamento de Carbono com os objetivos de tornar essa tecnologia viável comercialmente nos próximos anos e acelerar o processo de P&D para o desenvolvimento da tecnologia futura para CCS, servindo como orientadora para a Comissão Europeia em relação à pesquisa, demonstração e desenvolvimento do CCS (ZEP, 2016).

Outro centro de pesquisa que merece destaque é o Programa de Tecnologias de Captura e Sequestro de Carbono no Instituto de Tecnologia de Massachusetts. Iniciado em 1989, o programa conduz pesquisas em tecnologias para captura, aproveitamento e armazenamento do CO₂ proveniente de grandes fontes estacionárias (MIT, 2015).

No Brasil, existe o Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC). Lançado em 2006, as atividades de pesquisa no centro visam a análise da potencialidade, risco, capacidade, durabilidade e rentabilidade das atividades de armazenamento geológico do CO₂ associadas ou não à produção de energia (óleo, gás natural e hidrogênio). Dentre os objetivos está a implementação de projetos piloto e de demonstração de armazenamento de CO₂ no Brasil com foco na análise do potencial real para o armazenamento geológico de CO₂ no Brasil. Em 2014 o centro lançou o primeiro Atlas Brasileiro de Captura e Armazenamento Geológico de CO₂ (CEPAC, 2014).

2.5 ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂

Acumulações naturais de CO₂ ocorrem em vários tipos de rochas sedimentares diferentes, principalmente calcários, dolomitas e arenitos, e com uma variedade de rochas selantes (argilito, folhelho, sal e anidrita), tipos de trapa e várias

profundidades de reservatório. Estes locais têm sido amplamente estudados como análogos dos locais de armazenamento de CO₂ propostos pela engenharia (IPCC, 2005). Porém, existem diferenças entre eles: as acumulações naturais alojam o CO₂ sobre períodos de tempo muito longos e em locais aleatórios, alguns dos quais podem ter o escape natural do fluido armazenado. Nos locais determinados a partir dos estudos de engenharia, as taxas de injeção de CO₂ objetivadas são altas e os locais são necessariamente penetrados pelos poços de injeção.

Nem todas as formações são favoráveis ao armazenamento de CO₂. Além da profundidade adequada (acima de 800 m), as principais características que a formação deve ter para ser um bom local de armazenamento são (VAN DER MEER, 1993; IPCC, 2005; BACHU, 2008):

- 1) capacidade e injetividade (os sedimentos acumulados devem ter espessura considerável, contendo formações rochosas permeáveis, para permitir que o fluido seja injetado na formação);
- 2) presença de uma formação capeadora ou estruturas trapeadoras que impeçam que o fluido escape da formação de armazenamento e contamine as formações ao redor ou atinja a superfície;
- 3) o ambiente geológico deve ser estável para impedir a migração e o vazamento do CO₂ móvel da formação de armazenamento.

As bacias sedimentares são o meio geológico mais provável de possuir essas características (HOLLOWAY, 2005; BACHU, 2008). As bacias que provavelmente apresentam baixo potencial de armazenamento são as que possuem as seguintes características (IPCC, 2005): 1) são finas (≤ 1000 m); 2) têm relações fracas entre a rocha reservatório e a selante; 3) possuem várias falhas e fraturas; 4) estão no interior de regiões dobradas; 5) possuem sequências altamente discordantes; 6) passaram por processos significantes de diagênese, ou 7) possuem reservatórios sobrepresurizados.

Para implementação do CCS é necessário o levantamento de dados de caracterização dos reservatórios alvo para o processo. De acordo com o relatório especial do IPCC (2005), as descrições geológicas dos poços e amostras são

necessárias para caracterizar a formação de armazenamento e as propriedades da rocha selante. Pesquisas sísmicas são necessárias para definir a estrutura geológica em subsuperfície e identificar falhas e fraturas que podem criar caminhos para vazamento. As medidas de pressão da formação são necessárias para mapear a taxa e direção de fluxo das águas subterrâneas. Amostras da qualidade da água são necessárias para demonstrar o isolamento entre as águas subterrâneas profundas e rasas.

Um fator chave para a garantia de sucesso nas operações de armazenamento geológico de CO₂ é a integridade hidráulica das formações ao redor do reservatório e do próprio poço de injeção (CAILLY et al., 2005). Durante a injeção, os impactos mecânicos dependem de parâmetros críticos, incluindo os limites superior e inferior de pressão e temperatura suportado pelo reservatório, a orientação e mecânica das falhas existentes, as propriedades mecânicas das rochas, as tensões *in situ* e a profundidade e forma do reservatório.

A injeção de CO₂ causa um aumento da pressão de poro, que conduz à expansão do reservatório, que por sua vez pode causar tensões de cisalhamento no reservatório e na rocha capeadora (formação porosa de baixa permeabilidade). Quando essa mudança na pressão de poro ocorre próxima a uma falha, pode conduzir a reativação de falhas existentes no reservatório ou no entorno dele durante a injeção. As mudanças da pressão dos poros ao longo do reservatório causa uma variação nas tensões *in situ*. As altas pressões de injeção associadas com as baixas temperaturas do fluido de injeção também podem induzir o fraturamento hidráulico, que pode afetar a rocha capeadora e integridade hidráulica do reservatório.

Os modelos e análises geomecânicas são requeridos para (VAN DER MEER, 1993; IPCC, 2005; CAILLY et al., 2005):

- identificar a pressão máxima de injeção que não irá induzir fraturas no reservatório;
- caracterizar as tensões *in situ* e as falhas presentes no reservatório e ao redor;
- determinar o comportamento delas em pressões de reservatório induzidas pela injeção de CO₂;

- permitir a localização dos poços injetores distantes de zonas com falhas.

A disponibilidade dos dados geomecânicos para o local de sequestro, a integração dos processos químicos e geomecânicos que podem modificar as propriedades mecânicas das rochas e o monitoramento da microsismicidade induzida são dados chave para uma análise geomecânica melhor (CAILLY et al., 2005).

As principais formações adequadas para o armazenamento geológico de CO₂ são os aquíferos salinos, os reservatórios de óleo e/ou gás depletados ou para EOR e as camadas de carvão não mináveis ou para recuperação especial de metano (*Enhanced Coalbed Methane* - ECBM).

Em áreas que contenham acumulações de hidrocarbonetos, a implementação da injeção de CO₂ associada às operações de EOR pode ser viável devido ao benefício econômico adicional oriundo da produção incremental de óleo, que pode cobrir os custos relacionados ao ciclo de vida de um projeto de CCS. Dependendo das estratégias operacionais, o CO₂ pode ser injetado em operação de EOR e posteriormente ser armazenado; pode ser injetado em um aquífero conectado como mero propósito de armazenamento; ou uma combinação de ambos (HOSSEINI; NICOT, 2012). No caso de reservatórios depletados, apesar da estrutura presente e conhecimento dessas áreas de armazenamento, poucos são os reservatórios depletados ou quase depletados existentes (IPCC, 2005). Além disso, o armazenamento de CO₂ nesses reservatórios não proporciona uma mitigação dos custos de captura, transporte e injeção do CO₂ antropogênico, como ocorre nas operações de CO₂-EOR. Esses campos, quando convertidos para o armazenamento de CO₂, certamente terão quantidades consideráveis de óleo remanescente que no período da conversão não são economicamente viáveis de serem produzidos ou não se tem tecnologia desenvolvida para tal, mas que podem se tornar lucrativas no futuro. Esta situação cria um impasse para utilização desses campos depletados e é necessária uma avaliação econômica para comparação entre CO₂-EOR e o sequestro geológico, considerando os possíveis preços do óleo no futuro e os valores dos créditos para o armazenamento de CO₂ (STEVENS et al., 2000).

A injeção de CO₂ associado à ECBM também oferece benefícios econômicos. No entanto, a tecnologia para este fim ainda não está plenamente desenvolvida e existe

a falta de conhecimento dos processos de injeção e armazenamento associados (IPCC, 2005). O metano é um gás abundantemente encontrado em veios de carvão, e como consequência do sequestro de carbono, é liberado. Apesar de também ser um gás do efeito estufa, o metano pode ser usado no lugar do carvão como um combustível mais limpo (BACHU, 2000; BACHU, 2008). A maioria dos poços produtores de metano das camadas de carvão no mundo está a uma profundidade menor do que 1000 m (BACHU, 2000).

O destino futuro provável de um veio de carvão, assim como nos casos do armazenamento de dióxido de carbono em reservatórios depletados de hidrocarbonetos, é um fator determinante de sua adequabilidade para o armazenamento e na seleção do local de armazenamento. A existência de conflitos entre mineração e armazenamento de CO₂ é possível, particularmente para veios de carvões em profundidades mais rasas (IPCC, 2005).

Comparado com os outros reservatórios, a segurança do armazenamento de dióxido de carbono nas camadas de carvão é menos entendida. Além disso, o desenvolvimento da tecnologia para esse fim se encontra atrasado em comparação com as outras opções de armazenamento (GALE, 2004). No caso de o CO₂ ser injetado e armazenado na camada de carvão, é provável que fique retido em um período de tempo geológico, caso o local de armazenamento não sofra uma perturbação. O mesmo serve para as demais opções.

É estimado que mais de 99% do CO₂ injetado na formação adequada permaneça armazenado de forma segura por milhares de anos (IPCC, 2005; GHOMIAN et al., 2008). Ou seja, a maioria do gás fica livre por vários anos durante o processo de injeção e armazenamento geológico de CO₂. Por isso a necessidade de se determinar o comportamento da pluma de CO₂ na formação de armazenamento.

2.5.1 Capacidade de armazenamento da formação

Além da determinação de locais adequados para o armazenamento do CO₂, é necessária a determinação da capacidade de armazenamento da formação selecionada. Existem várias incertezas na determinação da capacidade de armazenamento geológico do CO₂ nas mais diversas opções de armazenamento. As

incertezas são decorrentes das simplificações assumidas nos cálculos e métodos usados, principalmente devido à extensão da área avaliada (por exemplo: nas estimativas da capacidade global) e das limitações impostas pela disponibilidade dos dados e da metodologia empregada, mesmo nas estimativas locais e regionais. De acordo com o relatório especial do IPCC (2005), a capacidade de armazenamento geológico de CO₂ em campos de óleo e gás varia de 675-900 GtCO₂, enquanto em veios de carvão não mináveis (ECBM) a capacidade varia de 3 GtCO₂ (estimativa inferior) à 200 GtCO₂ (estimativa superior).

As formações salinas ocorrem em bacias sedimentares em todo o mundo, tanto *onshore* quanto *offshore*, não sendo limitadas às províncias com hidrocarbonetos ou bacias de carvão. No entanto, a estimativa de sua capacidade de armazenamento é desafiadora devido às seguintes razões (VAN DER MEER, 1993; IPCC, 2005):

- existência de múltiplos mecanismos de trapeamento;
- os mecanismos operam simultaneamente ou em escala de tempo diferente;
- as relações e interações desses mecanismos são complexas e dependentes das condições locais;
- não existe uma metodologia única que sirva como base para a estimativa da capacidade de armazenamento de CO₂;
- somente dados limitados de sísmica e poço estão normalmente disponíveis.

Por estarem subjacentes a maioria dos pontos de fontes de emissão de CO₂ e não estarem limitados ao tamanho do reservatório, como o que acontece em reservatórios de óleo e gás depletados, os aquíferos salinos parecem ser os locais mais promissores para o armazenamento de CO₂ (NGHIEM et al., 2004).

A disponibilidade significativa de aquíferos salinos como reservatório geológico de CO₂ e a dificuldade de estimativa de sua capacidade de armazenamento se refletem nos valores encontrados na literatura (IPCC, 2005): mínimo de 1000 GtCO₂,

enquanto o valor estimado para a estimativa superior da capacidade de armazenamento pode ser uma ordem de grandeza maior.³

Vale ressaltar que devido às restrições impostas ao projeto de armazenamento, tais como: ser economicamente viável, tecnicamente factível, seguro, sustentável ambientalmente e socialmente e, aceitável pela comunidade, a capacidade de armazenamento que irá efetivamente ser usada é menor que a capacidade técnica estimada (IPCC, 2005).

Embora critérios de adequabilidade técnica sejam indicadores iniciais para a identificação de potenciais locais de armazenamento de CO₂, outras considerações devem ser levadas em conta após a seleção dos melhores candidatos como os aspectos econômicos, de segurança e ambientais. Por exemplo, se o local de armazenamento é distante das fontes de CO₂ ou está associado a um alto nível de incerteza técnica, então o seu potencial de armazenamento pode nunca ser levado em consideração.

2.5.2 Propriedades do CO₂ puro

Os reservatórios geológicos para armazenamento de dióxido de carbono geralmente se encontram em profundidades acima de 800 m, na qual o CO₂ se encontra em estado supercrítico (Figura 4). Nesse estado, no qual as temperaturas são maiores do que 31,1 °C (304,1 K) e as pressões maiores do que 7,38 MPa (73,8 bar), referentes ao ponto crítico, a sua massa específica se assimila ao de um líquido porém seu comportamento é similar ao de um gás, permitindo que ele utilize de maneira eficiente os espaços porosos das formações de injeção (VAN DER MEER, 1993; BACHU, 2000,).

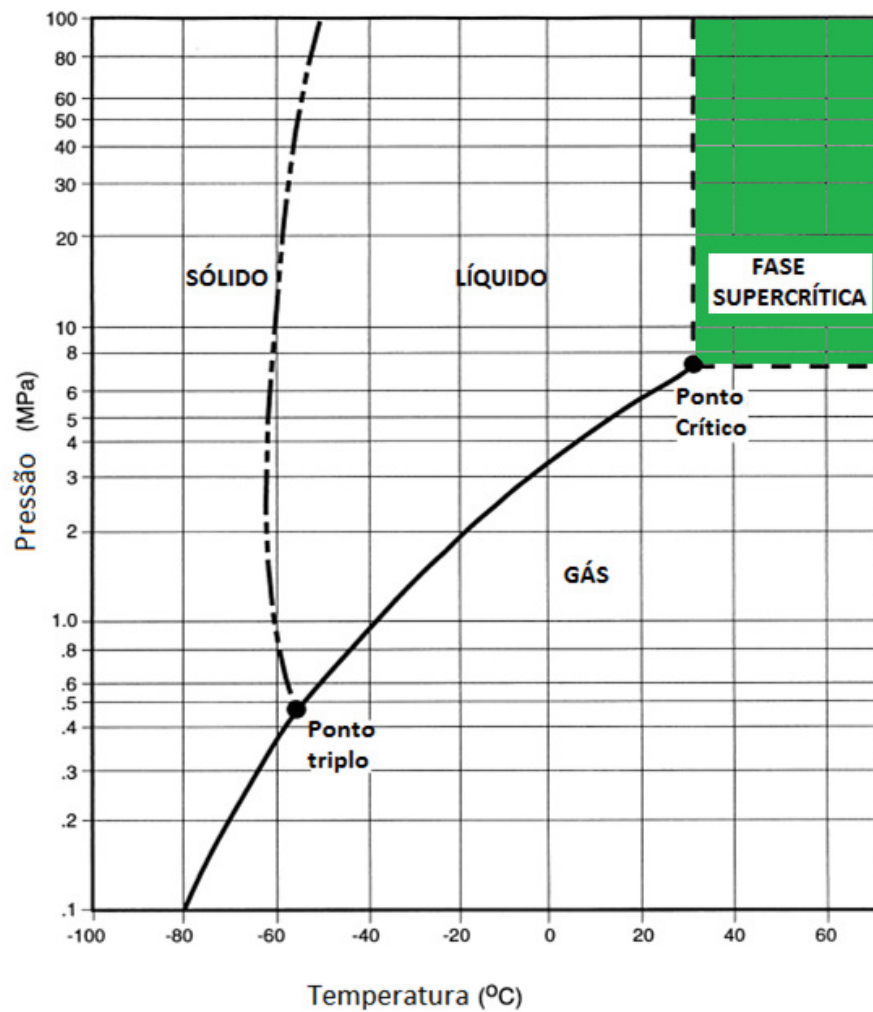
Existem na literatura várias correlações para prever as propriedades termofísicas do CO₂ (SAEEDI, 2012). Dentre as mais aplicadas encontra-se a de Span e Wagner (1996). As propriedades do CO₂ são resumidas no Quadro 3.

³ O valor inferior estimado é referente às trapas volumétricas dentro das formações salinas, nas quais o CO₂ na fase livre pode acumular-se. O maior valor da estimativa se baseia nos demais mecanismos de armazenamento, principalmente a dissolução.

2.5.3 Propriedades da água pura

As propriedades da água são bem estabelecidas na literatura para uma faixa de pressão e temperatura. As mesmas são resumidas no Quadro 4.

Figura 4 - Diagrama de fases do dióxido de carbono



Fonte: Bachu (2000).

Quadro 3 – Propriedades do CO₂ puro

Propriedade	Valor
Massa molecular	44,009 $\frac{g}{mol}$

Pressão crítica (p_c)	7,3773 MPa
Temperatura crítica (T_c)	304,1282 K
Massa específica crítica (ρ_c)	467,6 $\frac{kg}{m^3}$
Pressão no ponto triplo	0,51795 MPa
Temperatura no ponto triplo	216,592 K

Fonte: Span e Wagner (1996).

Quadro 4 – Propriedades da água pura

Propriedade	Valor
Massa molecular	18,015 $\frac{g}{mol}$
Pressão crítica (p_c)	22,064 MPa
Temperatura crítica (T_c)	647,096 K
Massa específica crítica (ρ_c)	322 $\frac{kg}{m^3}$
Pressão no ponto triplo	611,655 Pa
Temperatura no ponto triplo	273,16 K
Massa específica do líquido no ponto triplo	999,793 $\frac{kg}{m^3}$
Massa específica do vapor no ponto triplo	0,597657 $\frac{kg}{m^3}$

Fonte: Saeedi (2012).

2.5.4 Soluções aquosas de CO₂ e NaCl

O entendimento do comportamento das soluções aquosas de CO₂ e NaCl é de suma importância, principalmente no contexto de armazenamento geológico de dióxido de carbono em aquíferos salinos.

Nesse sistema, as principais fases esperadas de serem encontradas são uma fase gasosa rica em CO₂ e uma fase líquida rica em água. A solubilidade mútua do CO₂ gasoso e a água salgada do aquífero interfere na capacidade de armazenamento do

mesmo no aquífero (devido à influência nos mecanismos de trapeamento) e também altera as propriedades termofísicas dos fluidos. Portanto, a previsão dessa solubilidade mútua e dos efeitos consequentes sobre as fases fluidas é importante para o estudo desses sistemas.

As propriedades dos fluidos, tanto da água quanto do CO₂, tais como massa específica, viscosidade, e solubilidade, dependem da temperatura, pressão e salinidade e, portanto variam com a profundidade do aquífero. A massa específica do CO₂ varia entre 266 e 766 kg/m³ nas profundidades de interesse, enquanto sua viscosidade varia na faixa de 0,02-0,06 mPa.s, condições correspondentes ao estado supercrítico do CO₂. Já a massa específica da água e a viscosidade variam na faixa de 945-1230 kg/m³ e 0,19-1,58 mPa.s, respectivamente. Essa diferença considerável na massa específica é responsável pelo comportamento do CO₂ injetado, principalmente nos aquíferos salinos.

2.5.5 Comportamento do dióxido de carbono injetado

Uma vez injetado no espaço poroso de uma formação permeável, o CO₂ pode (IPCC,2005): i) migrar em resposta aos gradientes de pressão criados pelo processo de injeção; ii) fluir em resposta aos gradientes hidráulicos naturais; iii) sofrer empuxo causado pelas diferenças de massa específica entre o CO₂ e os fluidos da formação; iv) sofrer difusão molecular; v) se dispersar e formar dedos viscosos causados pelas heterogeneidades da formação e o contraste de mobilidade entre o CO₂ e o fluido da formação; vi) se diluir no fluido da formação; vii) passar por mineralização; viii) ser trapeado no espaço poroso (permeabilidade relativa); e ix) adsorver no material orgânico.

De acordo com Van Der Meer (1993), a injeção de CO₂ em aquíferos salinos especificamente, foco da presente dissertação, possui dois mecanismos de deslocamento preponderantes: a diferença de massa específica entre o CO₂ e a água da formação, que resulta em segregação gravitacional e; a diferença na mobilidade entre o CO₂ e a água.

Quando o CO₂ é forçado a entrar no reservatório, o gradiente de pressão estabelecido ao redor do poço injetor causa o fluxo na região próxima ao poço. As

forças viscosas e de gravidade são as duas forças principais que atuam nessa região durante a injeção (ASHRAF, 2014). O balanço estabelecido entre essas forças muda dependendo das propriedades dos fluidos e da distância do ponto de injeção. Próximo ao poço a velocidade de fluxo é alta, e as forças viscosas dominam. Distante do injetor as velocidades de fluxo viscoso são mais baixas e as forças gravitacionais dominam, conduzindo ao movimento do CO₂ para a parte superior da formação de injeção. Em cada posição no meio, um balanço de forças resulta em um vetor de força resultante que pode causar o fluxo em uma direção particular (ASHRAF, 2014).

O CO₂ injetado migra abaixo da rocha selante devido às forças de empuxo em decorrência da diferença de massa específica entre a água e o CO₂. Durante este período algumas outras formas de transporte atuam e conduzem ao trapeamento seguro do CO₂ a partir de diversos mecanismos.

2.5.6 Mecanismos de trapeamento

O CO₂ injetado em formações geológicas é mantido trapeado por períodos geológicos de tempo a partir da combinação de mecanismos físicos e químicos, os quais são descritos abaixo e resumidos no Quadro 5.

Quadro 5 – Mecanismos de trapeamento do CO₂ em formações geológicas

Mecanismos		Duração após a injeção
Físicos	Trapeamento estático.	Até dezenas de anos após a injeção.
	Trapeamento residual.	Pode ser até milhares de anos.
	Trapeamento hidrodinâmico: combinação de diferentes mecanismos, incluindo todos os mecanismos físico-químicos possíveis.	O trapeamento primário é até dezenas de anos, enquanto o secundário é até uma escala geológica após a injeção.

Químicos	Trapeamento por adsorção.	Até dezenas de anos após a injeção.
	Trapeamento por dissolução (solubilidade e iônico).	Até centenas de anos.
	Trapeamento mineral.	Até uma escala geológica (dezenas de milhares a milhões de anos).

Fonte: Modificado de Xi (2011).

2.5.6.1 Mecanismos físicos

Inicialmente, o CO₂ é trapeado por mecanismos primários físicos, os quais são o trapeamento estático e o hidrodinâmico. O trapeamento estático (estrutural e estratigráfico) ocorre quando o CO₂ é imobilizado como um gás ou fluido supercrítico livre (BACHU, 2008). O trapeamento estrutural se refere às estruturas presentes na rocha, sejam elas dobras ou fraturas. Estas últimas, a depender das circunstâncias, podem atuar como barreiras de permeabilidade ou caminhos preferenciais para o fluxo de fluido. Já as trapas estratigráficas são decorrentes de processos deposicionais e/ou diagenéticos (IPCC, 2005; BACHU, 2008). O trapeamento hidrodinâmico ocorre principalmente em formações que não possuam uma trapa fechada e nas quais o fluido flui de forma lenta, conduzindo à longo tempo de residência do CO₂ na formação de injeção. O trapeamento hidrodinâmico conduz ao trapeamento residual ou capilar. O trapeamento residual ocorre em sua maioria após a injeção do CO₂ (BACHU, 2008) e se dá devido a tensão interfacial entre o CO₂ e o fluido da formação e as propriedades de histerese da permeabilidade relativa (IPCC, 2005; BACHU, 2008). A medida que o dióxido de carbono migra, vai deslocando a água presente na formação de injeção (processo denominado de drenagem). Com a migração do CO₂, a água da formação reentra no espaço poroso (processo denominado de embebição) o que conduz à desconexão de uma fração da pluma de CO₂ na forma de bolhas, levando a retenção e imobilidade de parte do CO₂ na saturação de gás irreduzível (BACHU et al., 1994).

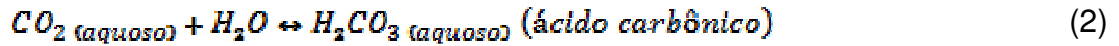
As trapas estruturais e estratigráficas presentes nos reservatórios de hidrocarbonetos demonstram boa capacidade de selagem e armazenamento desses fluidos durante períodos geológicos de tempo, o que os tornam um possível local para o armazenamento do CO₂. As características desses locais, como a eficácia das trapas presentes, as propriedades conhecidas do reservatório e a infraestrutura existente fazem com que o armazenamento de dióxido de carbono em reservatórios depletados de hidrocarbonetos seja uma opção mais simples e mais barata do que as demais opções de armazenamento geológico (BACHU, 2000). Porém, as barreiras apresentadas por esses locais de armazenamento que já foram citadas anteriormente, tornam essa opção questionável.

2.5.6.2 Mecanismos químicos

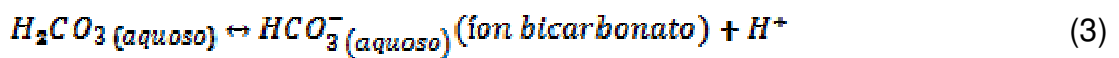
O trapeamento geoquímico ocorre quando o CO₂ é adsorvido pelos materiais orgânicos contidos em carvões e folhelhos (trapeamento por adsorção), ou se dissolve nos fluidos em subsuperfície. Quando o CO₂ se dissolve na água esse processo não é reversível, e então fica trapeado no chamado de trapeamento por solubilidade. O CO₂ dissolvido conduzirá a formação de espécies iônicas à medida que a rocha se dissolve, acompanhada por um aumento no pH (trapeamento iônico). Uma parte desse CO₂ na fase aquosa pode reagir quimicamente com a matriz rochosa e ser convertida para minerais carbonáticos, no processo chamado de trapeamento mineral (IPCC, 2005; BACHU, 2008). O trapeamento mineral corresponde à forma mais permanente de armazenamento geológico e, portanto é a que garante maior segurança ao armazenamento (SIFUENTES et al., 2009). A formação de minerais carbonáticos ocorre da reação continuada dos íons bicarbonato com cálcio, magnésio e ferro dos minerais silicáticos tais como argilas, micas, cloritas e feldspatos presentes na matriz rochosa (GUNTER et al., 1993; GUNTER et al., 1997). Porém, para que esse mecanismo produza efeitos relevantes são necessários centenas a milhares de anos (IPCC, 2005; GHOMIAN et al., 2008), como pode ser observado na Figura 5.

Na forma de reações, os mecanismos de trapeamento químicos podem ser assim representados (BACHU, 2008):

- Trapeamento por solubilidade:



- Trapeamento iônico:



- Trapeamento mineral:

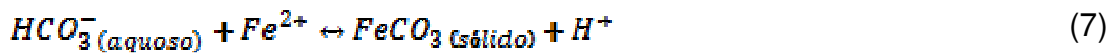
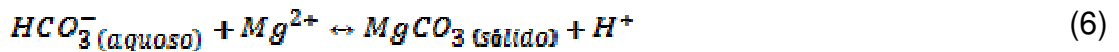
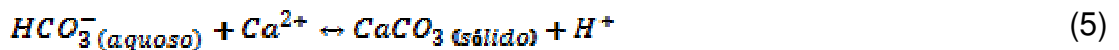
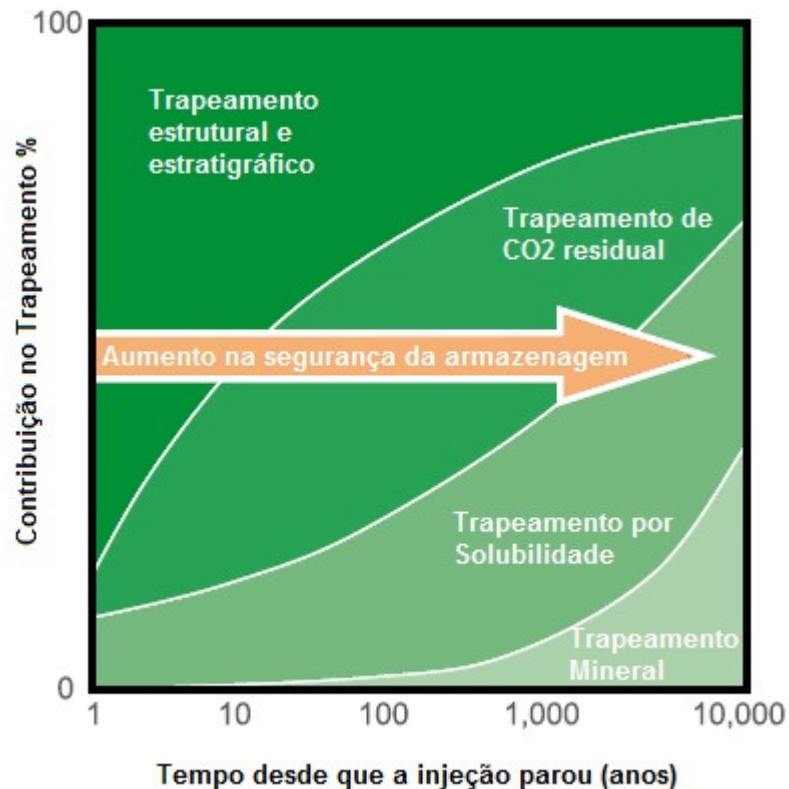


Figura 5 - Formas de trapeamento do CO₂ com o passar dos anos



Fonte: IPCC, 2005 (p. 208).

2.5.7 Trapeamento do CO₂ em operações de EOR

O dióxido de carbono é cerca de dez vezes mais solúvel em óleo do que a água, e sob certas condições de temperatura, pressão e tipo de óleo (em geral óleos médios a leves, com grau API maior do que 25) é miscível com o óleo. Tais propriedades fazem com que o CO₂, ao ser injetado em reservatórios contendo óleo e/ou gás que se adequem aos critérios de miscibilidade, funcione como um solvente dos componentes orgânicos, reduzindo a viscosidade do óleo e a tensão interfacial entre o óleo e a rocha, aumentando sua mobilidade, permitindo que o óleo flua para os poços produtores (BACHU, 2000; BACHU, 2008; HILL et al., 2013). Uma parte do CO₂ injetado é produzida junto com o óleo e na superfície é separada do óleo e da água em equipamentos adequados, recomprimida e reinjetada para dentro do reservatório novamente (BACHU, 2000; HILL et al., 2013). A parte restante injetada substitui o óleo presente na formação e permanece alojada nos poros da rocha por meio dos mecanismos supracitados (HILL et al., 2013).

2.5.8 Trapeamento do CO₂ em veios de carvão

O processo de trapemento do CO₂ em carvões para temperaturas e pressões acima do ponto crítico ainda não é bem entendido (LARSEN, 2003). O dióxido de carbono ao ser injetado em camadas de carvão é inicialmente adsorvido devido à afinidade entre os dois, que é maior do que a do metano com o carvão, e em consequência o metano é liberado (MAZZOTTI et al., 2009). Aparentemente a adsorção é gradualmente substituída pela absorção e o CO₂ se difunde ou “dissolve” no carvão. O dióxido de carbono reduz a temperatura requerida para a transição do carvão de uma estrutura vítrea e quebradiça para uma estrutura mais plástica, o que pode afetar a permeabilidade que é a propriedade petrofísica principal que controla o desempenho de uma operação de ECBM (LARSEN, 2003; PINI et al., 2009). Além disso, o carvão incha com a adsorção e/ou absorção do CO₂, o que reduz a permeabilidade e, como consequência, a injetividade em algumas ordens de magnitude (SHI; DURUCAN, 2005; MAZZOTTI et al., 2009). Por afetar tanto a injetividade do CO₂ quanto a recuperação de CH₄, a permeabilidade é um dos fatores determinantes na seleção do local de armazenamento (PINI et al., 2009).

2.6 ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM AQUÍFEROS SALINOS PROFUNDOS

Os aquíferos contendo água salina que não é usada para consumo humano, uso industrial ou irrigação já são usados como local de descarte de resíduos líquidos perigosos e não perigosos. Similarmente às operações de EOR e EGR (*Enhanced Gas Recovery*) e ao sequestro geológico em reservatórios depletados de hidrocarbonetos, a tecnologia já está madura, podendo ser aplicada imediatamente (BACHU, 2000; BACHU, 2008; HILL et al., 2013). As altas pressões encontradas nos aquíferos indicam que os mesmos suportam as pressões de injeção de CO₂. Portanto, os aquíferos salinos possuem o maior potencial para o sequestro de CO₂ em meios geológicos em termos de volume, duração, viabilidade econômica e impacto ambiental mínimo ou nulo (BACHU, 2000; GALE, 2004; IPCC, 2005; BACHU, 2008).

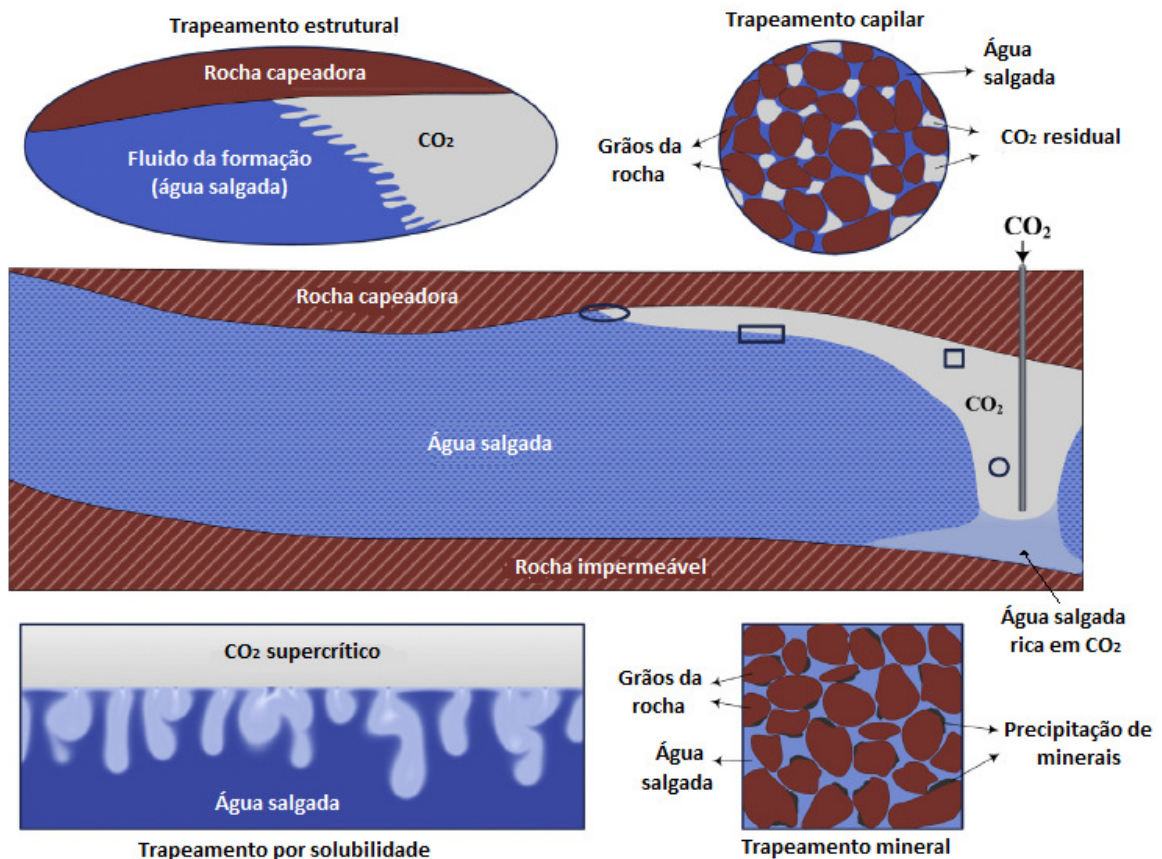
A Figura 6 representa os mecanismos de trapeamento do CO₂ em aquíferos salinos. Em longo termo (cerca de centenas a milhares de anos), uma quantidade considerável de CO₂ se dissolve na água e migra para baixo. Quando o fluxo está longe da influência do raio de injeção do poço, a escala de tempo para o fluido atingir a superfície pode ser de milhões de anos (BACHU et al., 1994). Dessa forma, o dióxido de carbono é sequestrado hidrodinamicamente por períodos geológicos de tempo, devido à baixa velocidade de fluxo e o alto tempo de residência e à dispersão hidrodinâmica (BACHU, 2000).

A mistura do CO₂ e água no sistema poroso da rocha reservatório produz CO₂ dissolvido, ácido carbônico e íons bicabornato.⁴ A acidificação da água do poro reduz a quantidade de CO₂ que pode ser dissolvida. Por outro lado, as rochas que amortecem o pH da água do poro para valores mais altos (reduzem a acidez), facilitam o armazenamento do CO₂ como uma fase dissolvida.

A solubilidade do CO₂ na água da formação também é influenciada pela salinidade, temperatura e pressão (GUNDOGAN et al., 2011). A solubilidade diminui com o aumento da salinidade e aumento da temperatura e em geral aumenta com o aumento da pressão (SIFUENTES et al., 2009; GUNDOGAN et al., 2011; THOMAS et al., 2012).

Figura 6 – Mecanismos de trapeamento de dióxido de carbono em aquíferos salinos

⁴ Equações 1 - 3.



Fonte: Adaptado de Emami-Meybodi et al. (2015), p.239.

O dióxido de carbono também pode ser permanentemente armazenado pela mineralização. O trapeamento mineral é decorrente das reações geoquímicas que ocorrem quando a água salgada (de baixo pH) reage com os minerais da rocha da formação hospedeira, formando precipitados de carbonatos insolúveis. Porém esse processo leva longos períodos de tempo para ocorrer, da ordem de centenas a milhares de anos (GHOMIAN et al., 2008). A reação do CO₂ com a água da formação e as rochas pode resultar em produtos que afetam a porosidade do meio e o fluxo da solução através dos poros (NGHIEM et al., 2004). Essas mudanças também foram visualizadas e quantificadas em estudos experimentais de injeção de CO₂ em aquíferos salinos carbonáticos ou areníticos (IZGEC et al., 2008; PERRIN et al., 2009; SAEEDI et al., 2012; LABOISSIÈRE, 2014).

O restante do CO₂ que não se dissolveu formará uma pluma que deslocará a água salgada presente na formação num processo de drenagem, com o aumento da

saturação do CO₂, e que fluirá para o topo do aquífero devido ao fluxo hidrodinâmico natural e ao empuxo, decorrente da diferença de massa específica entre o CO₂ e a água (BACHU, 2000). Ao atingir o topo, o CO₂ continua fluindo como uma única fase. Quando a injeção termina, o CO₂ continua a migrar para cima e desloca a água na ponta da pluma, enquanto na borda final a água desloca o CO₂ em um processo como o de embebição. Um rastro de CO₂ residual e imóvel, na forma de bolhas desconectadas, é deixado para trás devido a tensão interfacial entre o CO₂ e a água da formação e as propriedades de histerese da permeabilidade relativa, e o fluxo não é possível mesmo se existir um caminho com permeabilidade adequada (IPCC, 2005; BACHU, 2008). Portanto, o trapeamento residual do gás ocorre em grande parte ou em sua totalidade após a injeção (BACHU, 2008).

As previsões do comportamento do escoamento do CO₂ injetado, incluindo os efeitos das reações geoquímicas, podem não ser validadas diretamente na escala de campo porque essas reações podem levar centenas a milhares de anos. Dessa forma, ao longo dos anos, vários autores estudaram o comportamento do CO₂ injetado e as características do armazenamento em aquíferos salinos a partir da construção de modelos, que é o foco desse trabalho.

Com o objetivo de observar o comportamento do CO₂ supercrítico em subsuperfície, investigar a física do processo, e obter dados para validação posterior dos resultados da simulação, Ghomian et al. (2008) desenvolveram uma simulação da injeção de CO₂ na formação salina Frio, na Costa do Golfo americano. Na simulação foi considerada a histerese da permeabilidade relativa, para se levar em conta o efeito do gás trapeado no aquífero. Diferentes cenários foram simulados para investigar o espalhamento lateral e vertical da pluma de CO₂ no aquífero, durante 12 dias de injeção e dez anos de monitoramento. Os autores afirmaram em seu estudo que as formas mais desejáveis de armazenar o CO₂ por longos períodos de tempo são o trapeamento residual e por solubilidade. O CO₂ também pode ser armazenado e trapeado como um mineral, mas devido a escala de tempo necessária para tal processo, este aspecto não foi levado em conta no estudo. Para a simulação foi utilizado um modelo geocelular especificamente desenvolvido para o aquífero Frio, uma tabela PVT precisa, bem como outras informações obtidas das amostras de testemunho do poço de injeção. Foi utilizado o modelo de Corey (1954) para construir as curvas de permeabilidade relativa e a histerese da permeabilidade

relativa do gás foi modelada usando uma equação de Land (1968) modificada. Para calibração dos dados foi usado o simulador CMG-GEM (2004), e a equação de estado de Peng-Robinson modificada foi utilizada para adequar os dados experimentais para a solubilidade do CO₂ e a massa específica da água salgada. Os autores concluíram que a previsão da forma da pluma de CO₂ em subsuperfície e a quantificação da saturação do CO₂ em torno do poço de observação foi crucial para o melhor entendimento do comportamento do CO₂ injetado. De acordo com o estudo, somente 2-5% do CO₂ ficou na forma livre e móvel, porém essa pequena quantidade está longe de atingir o topo do reservatório durante o período de tempo simulado.

Seguindo a mesma linha, Sifuentes et al. (2009) estudaram a influência das propriedades físicas na eficácia do armazenamento do CO₂ em aquíferos, levando-se em conta os mecanismos de dissolução e trapeamento residual. Os efeitos da histerese da permeabilidade relativa também foram considerados e seis parâmetros foram variados: permeabilidade horizontal, permeabilidade vertical, salinidade da água da formação, pressão e saturação residual de gás. Os autores concluíram que o trapeamento residual é mais rápido e mais efetivo do que o mecanismo de trapeamento por solubilidade, sendo o primeiro mais influenciado pela saturação do gás residual e pela salinidade da água do aquífero (de forma positiva), enquanto o segundo sofre maior influência da salinidade (de forma negativa) e da permeabilidade horizontal. A partir da análise paramétrica realizada, os autores destacaram que os efeitos da histerese precisam ser levado em conta nesse tipo de armazenamento, no qual o processo de embebição é essencial para o mecanismo de trapeamento residual. Isto destaca a importância da permeabilidade relativa, também ressaltada em outros estudos (JUANES et al., 2006; HESSE et al., 2008; BURTON et al., 2009).

Juanes et al. (2006) estudaram o trapeamento residual (capilar) e seu efeito sobre o trapeamento hidrodinâmico, levando em conta a histerese da permeabilidade relativa e negligenciando os efeitos da pressão capilar. Em decorrência da escala de tempo variada dos mecanismos de trapeamento, somente os trapeamentos hidrodinâmico e capilar são investigados, o que ajudou na simplificação do modelo, já que os fluidos (água e dióxido de carbono) podem ser considerados imiscíveis. Os autores utilizaram o software Eclipse 100 (versão 2005A) para simular quatro cenários

diferentes e avaliar o impacto do trapeamento residual e da histerese da permeabilidade relativa na migração e distribuição do CO₂ injetado num projeto de sequestro. A avaliação das permeabilidades relativas no Eclipse foi feita pela interpolação dos pontos dos dados disponíveis. O modelo de trapeamento usado foi o proposto por Land (1968). Nele foi aplicado o modelo de Killough (1976) para a histerese da permeabilidade relativa. O período de injeção simulado variou a cada caso, porém todos os resultados foram exibidos considerando um período de 500 anos do início da injeção. A partir do estudo realizado, os autores concluíram, além de outras coisas, que a histerese da permeabilidade relativa influencia diretamente no volume de CO₂ imobilizado pelo trapeamento capilar e deve ser levada em conta na modelagem.

Motivados pelo armazenamento geológico de CO₂, Hesse et al. (2008) apresentaram um modelo de equilíbrio vertical com interfaces bem definidas para verificar o processo de trapeamento residual que ocorre com a migração da pluma de CO₂ como uma corrente gravitacional em um aquífero confinado bidimensional. Os autores focaram no efeito da eficiência de varredura vertical. Várias considerações foram feitas ao modelo, dentre as quais as mais limitantes foram a homogeneidade do meio poroso, a saturação uniforme da pluma de CO₂ e a incompressibilidade do CO₂. Os efeitos capilares bem como a dissolução do CO₂ na água salgada do aquífero foram desconsiderados, uma vez que foram analisados aquíferos profundos de baixa permeabilidade, nos quais a dissolução seria lenta, e o trapeamento residual se tornaria o principal mecanismo de trapeamento, do ponto de vista dos autores. O desenvolvido modelo permitiu uma análise do efeito de varredura vertical imperfeito sobre o tempo e distância de migração da corrente, que era objetivo dos autores. A influência da saturação residual de CO₂ sobre a varredura vertical foi fator determinante na distância de migração vertical. Em relação ao armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos esses efeitos observados são fatores limitantes para a eficiência do mesmo. Os autores puderam concluir que o trapeamento residual é eficiente em aquíferos inclinados com baixas razões de mobilidade e altas saturações residuais de CO₂. Isso pode permitir o armazenamento do CO₂ em aquíferos que não possuem trapas estruturais, caso o CO₂ seja injetado distante o suficiente da sua parte mais rasa.

O efeito da formação de dedos viscosos, devido à diferença de mobilidade entre o CO₂ e a água presente em aquíferos salinos, sobre a diminuição da eficiência de varredura, já havia sido estudado anteriormente por Van Der Meer (1993). O autor destacou que um reservatório que seja mais profundo (e com uma razão de mobilidade mais próxima de um) será mais atrativo para o armazenamento de CO₂ em um volume confinado, pois serão mais fracos os efeitos causados pelos dedos viscosos.

A injetividade caracteriza a facilidade com a qual o fluido pode ser injetado dentro de uma formação geológica e é definida como a taxa de injeção dividida pela diferença de pressão entre o ponto de injeção dentro do poço e a formação. Junto com a capacidade da formação de armazenamento, a injetividade também é uma característica de interesse no desenvolvimento de projetos de CCS. Os fatores delimitadores dessas características são avaliados em alguns trabalhos encontrados na literatura (BURTON et al., 2009; YANG et al., 2011; WANG et al., 2012).

Burton et al. (2009) desenvolveram um modelo unidimensional com base na lei de Darcy e na teoria modificada de fluxo fracional de Buckley-Leverett, levando-se em conta a solubilidade mútua do CO₂ e da água. Os autores avaliaram o efeito da permeabilidade relativa na injetividade e concluíram que a variação nas curvas de permeabilidade relativa influencia em uma variação considerável da injetividade e, portanto é muito importante que seja quantificada, pois influenciará também na quantidade de poços de injeção nos projetos de sequestro geológico de CO₂.

Yang et al. (2011) examinaram os efeitos das técnicas de completação e da heterogeneidade do reservatório sobre o sequestro do CO₂, com o objetivo de entender como as técnicas de completação afetam o armazenamento do CO₂ em aquíferos rasos e profundos e como os parâmetros que descrevem a heterogeneidade do reservatório dominam a capacidade de armazenamento e a injetividade do CO₂. Para tanto, para planejar a simulação foi realizado um planejamento de experimentos usando o *software* iSight 10.0 com design de fatorial completo, devido ao baixo número de parâmetros. Foram construídos dois modelos de reservatórios no *software* CMG-GEM (2005) com base em dados publicados para representar um aquífero salino profundo e um aquífero raso. A equação de Peng-Robinson foi selecionada para prever as composições do equilíbrio de fase e as

massas específicas das várias fases. Dentre as técnicas de completação analisadas, foram observados os efeitos da completação parcial, da orientação do poço, da profundidade de onde se começa a horizontalidade do poço e do comprimento do poço horizontal. O efeito da heterogeneidade foi investigado a partir de várias combinações de três parâmetros: a permeabilidade média, a razão entre a permeabilidade vertical e horizontal, e a variação da permeabilidade (coeficiente de Dykstra-Parsons), que neste estudo foi usada para medir a uniformidade do reservatório pela dispersão vertical dos valores de permeabilidade. Os resultados da simulação foram avaliados usando o *software* iSight 10.0. Os autores concluíram que, poços horizontais, sua localização e comprimento podem ser os fatores que mais influenciam a capacidade de armazenamento e injetividade do CO₂, a depender do conhecimento das características do reservatório e do nível de heterogeneidade do mesmo. Em relação ao efeito da heterogeneidade, a permeabilidade média teve maior efeito no total de CO₂ injetado, seguida pela razão entre a permeabilidade vertical e horizontal e pela variação de permeabilidade, que afeta muito mais a injetividade do CO₂ do que a capacidade de armazenamento.

Wang et al. (2012), com o objetivo de determinar a capacidade de armazenamento do CO₂ injetado em formações salinas abertas, construíram um modelo base para investigar o desempenho do sistema para uma configuração geral de parâmetros e estratégia de injeção. Apesar de simples se comparado com os modelos citados anteriormente, o modelo criado simula o fluxo e os processos de transporte de um sistema bifásico (líquido e gás) com três componentes (CO₂, água e NaCl dissolvido). Foram simulados outros casos nos quais o conjunto de parâmetros e estratégia de injeção foram sendo alterados, um por vez, e os resultados foram sendo comparados com o caso base. As simulações foram conduzidas usando o código TOUGH2-MP/ECO2N. Para calcular a pressão capilar e as permeabilidades relativas para o fluxo bifásico em todos os casos simulados é usado o modelo de Van Genuchten (1980). As formações foram consideradas homogêneas, fator que é considerado típico pelos autores para formações adequadas para armazenamento de CO₂, que tenham porosidade e permeabilidade altas o suficiente. Os autores concluíram que o sistema com fronteiras laterais abertas permite maior capacidade de armazenamento de CO₂, e que a saturação de CO₂ residual tem influência significativa na distribuição da pluma de CO₂ e na massa de CO₂ armazenada nesse

sistema. Também concluíram que, o aumento do número de poços de injeção melhora a capacidade de armazenamento de CO₂.

Além dos fenômenos já descritos, a injeção do CO₂ em aquíferos salinos causa a vaporização da água da formação na fase gasosa, conduzindo a precipitação de sal (Figura 7a). Essa precipitação pode causar a redução da porosidade e da permeabilidade ao redor do poço, influenciando na injetividade do CO₂. Zeidouni et al. (2009) desenvolveram um modelo analítico que considera a homogeneidade do aquífero, e não leva em conta os efeitos da difusão/dispersão, das forças capilares e gravitacionais para avaliarem a quantidade de sal que precipita como causa da vaporização da água salgada na fase gasosa, onde essa precipitação ocorre e sua influência na porosidade e permeabilidade. No modelo desenvolvido, o sistema ternário CO₂-água salgada-sal é aproximado para um sistema binário CO₂-água salgada, e o sal que precipita é considerado imóvel e só ocorre na região ao redor do poço de injeção. A solução analítica foi aplicada a um problema específico do Laboratório Nacional Lawrence Berkeley e estendido para avaliar o efeito da precipitação do sal sobre a porosidade e permeabilidade. Os autores concluíram que os resultados analíticos condizem com os resultados numéricos obtidos por outros autores que aplicaram o mesmo problema usando o simulador TOUGH2 (2007). Além disso, também concluíram que a perda na injetividade depende do grau de redução da permeabilidade da formação com o aumento da saturação do sal. A influência das mudanças de permeabilidade sobre a injetividade também foi observada em simulações de Van Der Meer (1993).

Muller et al. (2009) também estudaram o efeito da precipitação de sal devido à evaporação da água no CO₂ injetado em aquífero salino usando dois códigos para a simulação, o TOUGH2/ECO2N (versão 2.0 de 1999) e um simulador baseado em linhas de corrente inicialmente projetado na Universidade de Stanford. O primeiro foi desenvolvido para aplicações em sequestro geológico de CO₂ em aquíferos salinos. A simulação baseada em linha de corrente é um método para modelar o fluxo multifásico em um meio heterogêneo; nesse caso, o fluido é transportado ao longo de linhas de corrente que seguem a velocidade instantânea, e são ideais para representar os caminhos de fluxo complexos em modelos multidimensionais. Como no período do estudo ainda não se tinham os dados de permeabilidade relativa do reservatório de interesse, foram usados dados experimentais de permeabilidade

relativa de reservatórios com características similares e que estavam publicados na literatura. Para adequação dos dados experimentais à formação de interesse, foi usado o modelo de Van Genuchten-Mualem (VAN GENUCHTEN, 1980) para a permeabilidade relativa da água salgada. A função de Corey (1954) foi usada para ajustar a permeabilidade relativa do gás (CO_2). Ambos os códigos predizem uma substancial deposição de sal próxima ao ponto de injeção, com impedimento severo associado à injetividade do CO_2 . Também foi simulado um pré-fluxo de água na formação antes da injeção do CO_2 como opção de mitigação desse impedimento. Os autores concluíram que esta opção mostrou-se viável na prevenção da precipitação e bloqueio do poro próximo ao poço, e que os sólidos se formaram em menor quantidade e mais distantes do ponto de injeção. Os autores também sugeriram a investigação de se pré-saturar o CO_2 com água antes da injeção.

Alguns autores fizeram análise paramétrica para identificar qual(is) parâmetro(s) mais influenciavam nos processos fundamentais de fluxo e armazenamento do CO_2 em aquíferos salinos (JOHNSON et al., 2004; LIU;ZHANG, 2011).

Johnson et al. (2004) desenvolveram um modelo para o transporte reativo do armazenamento de CO_2 em um aquífero salino em Sleipner, no Mar do Norte, com o objetivo de esclarecer e estabelecer as dependências dos parâmetros chave dos processos fundamentais do armazenamento de CO_2 , os mecanismos de trapeamento associados e a porcentagem de sequestro associado à cada tipo de trapeamento, num período de dez anos de injeção e dez de pós injeção. Para simulação e análise dos resultados os autores usaram um pacote computacional de criação própria que integra um simulador de transporte reativo, um *software* para suporte geoquímico, um banco de dados e um pacote gráfico. Nesse simulador, os autores usaram a formulação de Van Genuchten (1980) estendida para o cálculo da permeabilidade relativa e pressão capilar; a dependência da permeabilidade em função das mudanças de porosidade é calculada com base na equação de Kozeny normalizada; a equação de estado usada, diferentemente da maioria dos trabalhos na área que usam a equação de estado de Peng-Robinson, é a desenvolvida por Span e Wagner (1996); os coeficientes de atividade para os solutos aquosos carregados é a equação estendida de Debye-Huckle também conhecida por formulação B-dot (HELGESON, 1969), para os solutos neutros não polares foi usado o modelo de Drummond (1981 apud Johnson et al., 2004) e os coeficientes para os

solutos neutros polares foram considerados como sendo um. A partir dos resultados os autores concluíram que a permeabilidade controla o caminho de migração do CO₂, determinando a potencial eficiência dos trapeamentos por solubilidade e mineral, e que a presença de finas camadas de folhelhos na formação, características de Sleipner, retardam a migração vertical da pluma e promovem a migração lateral da mesma. A verdadeira eficiência desses mecanismos de trapeamento depende das características composicionais do aquífero e da rocha capeadora. Apesar de não ter sido realizada análise de sensibilidade, os autores concluíram a importância da mesma para o refinamento dos modelos dos processos simulados e dos parâmetros chave. Além disso, também destacam a incerteza presente nos processos e dados adotados no estudo e a necessidade de estender o mesmo em relação à escala de espaço e tempo, considerando diversos fatores importantes, como a heterogeneidade do aquífero.

Liu e Zhang (2011) também realizaram um estudo de sensibilidade paramétrica e análise na previsão da incerteza baseando-se em planejamento de experimentos e superfície de resposta, a fim de se determinar um modelo estratigráfico ótimo (capaz de capturar tanto a sensibilidade paramétrica e a incerteza da previsão de um modelo inteiramente heterogêneo). Foram criados três modelos em profundidades diferentes (1, 2 e 3 km). Foi aplicada uma técnica de *upscaling* para o cálculo da permeabilidade equivalente em cada unidade dos modelos estratigráficos, a fim de torna-los comparáveis. Não são consideradas reações rocha-fluido; nem a dissolução do CO₂ na água salgada, nem os efeitos não isotérmicos. A pressão capilar é desconsiderada, porém os autores reconhecem a importância dos efeitos da mesma e pretendem considera-los em trabalhos futuros. É usado o planejamento de experimentos de Plackett-Burman de dois níveis. Os parâmetros variados foram: gradiente vertical do fluxo do aquífero de fundo; gradiente geotérmico; nível de heterogeneidade do aquífero (variância $\ln k$ - permeabilidade); saturação de gás residual mínima; salinidade da água da formação; vazão de injeção e permeabilidade da rocha capeadora. Os parâmetros de saída usados para análise foram o CO₂ móvel na fase gasosa; o CO₂ trapeado na forma gasosa; o CO₂ dissolvido na fase aquosa; a água salgada deslocada do modelo de armazenamento para dentro do aquífero subjacente; e o vazamento da fase gasosa para dentro desse aquífero. A simulação é feita no módulo de solubilidade GASWAT do *software*

Eclipse (2009). O período de injeção varia de 20-40 anos e é avaliado um período de pós injeção de 500 anos. É aplicada a equação de estado de Peng-Robinson modificada para calcular a solubilidade do gás na fase aquosa quando a salinidade da água é alta. Os autores concluíram que para os modelos e parâmetros considerados, a variância da permeabilidade, a histerese da permeabilidade relativa do gás e a salinidade consistentemente impactam em um ou mais resultados da previsão. Quando a heterogeneidade é baixa, os modelos estratigráficos simples podem precisamente prever a forma da pluma e as frações mássicas do CO₂, porém quando a variância aumenta, são necessários modelos de resolução mais alta. Este tipo de abordagem é mais dinâmica do que a apresentada nos estudos anteriores, pois considera a influência de vários parâmetros ao mesmo tempo, ao invés de um parâmetro por vez. Hosseini et al. (2013) também citam a importância das heterogeneidades vertical e areal do reservatório, bem como da permeabilidade relativa para o entendimento do comportamento da pluma de CO₂ (migração e extensão).

Outros autores ainda avaliaram o desempenho de simuladores e modelos aplicados à injeção e armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos (NGHIEM et al., 2004; GUNDOGAN et al., 2011; THOMAS et al., 2012).

Nghiem et al. (2004) descreveram a modelagem do armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos profundos em um simulador composicional específico. Em relação ao comportamento do CO₂ quando injetado em formações desse tipo, os autores consideram os efeitos da dissolução/precipitação de minerais sobre a porosidade e permeabilidade, o efeito da variação da pressão capilar e ainda modela os fluxos dispersivo e convectivo do CO₂, as reações de equilíbrio químico na fase aquosa e as reações de precipitação mineral. Pruess e Zhang (2008), além de explorarem os efeitos da dissolução e convecção, também consideraram a difusão do CO₂ ao estar em contato com a água salgada dos aquíferos salinos. Porém, as simulações realizadas foram mais simples do que as do trabalho anterior, não levando em consideração as reações químicas e a heterogeneidade do meio poroso.

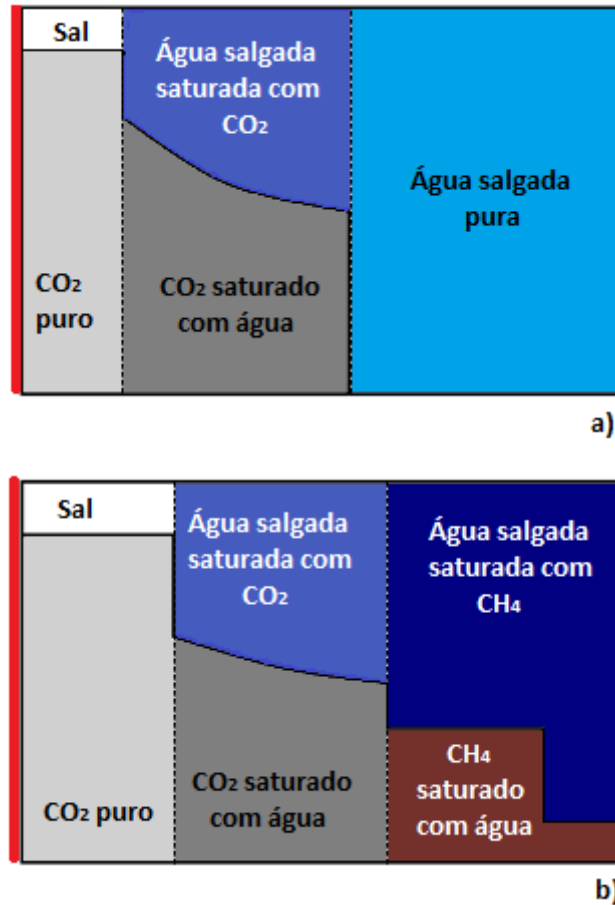
Gundogan et al. (2011) compararam três códigos numéricos – PHREEQC (versão 2.15, 1999), GEM (versão 2009.13) e TOUGHREACT (versão 1.21, 2006) – em relação à modelagem geoquímica para entender e prever o comportamento da

reatividade do CO_2 em relação à água salgada e a rocha. Os dados de entrada para os modelos cinéticos foram obtidos de três amostras de testemunhos de três formações alvo do Mar do Norte. A fugacidade do CO_2 foi calculada sob as condições do modelo de Duan e Sun (2003). Os efeitos de transporte não foram considerados, bem como os efeitos da pressão sobre as constantes de equilíbrio. Os modelos de atividade são cruciais para as reações de precipitação/dissolução mineral. Foi levado em conta uma correção da atividade devido a não-idealidade da solução. Nos códigos GEM e PHREEQC foi usado o modelo B-dot (HELGESON, 1969) para as espécies iônicas. PHREEQC calcula o coeficiente de atividade de espécies neutras com uma equação derivada de Drummond. TOUGHREACT usa a equação estendida de Debye-Huckel (HELGESON et al., 1981). Os autores concluíram que os diferentes resultados obtidos para as concentrações aquosas e a evolução das espécies minerais ocorreram principalmente devido às diferenças nos bancos de dados termodinâmicos e nos modelos de atividade, demonstrando o quanto é crítica a seleção dos dados e a importância da experiência do modelador para o resultado do processo de modelagem. Os autores ainda destacam que a modelagem do transporte reativo é a mais apropriada para a modelagem dos processos físicos e químicos do armazenamento do CO_2 , porém a modelagem em batelada, como feita no estudo em questão, fornece *insights* importantes dos caminhos das reações e dos processos químicos na fase aquosa, sendo considerada pelos autores como um bom ponto inicial para a construção de um modelo de transporte reativo.

Thomas et al. (2012) desenvolveram um modelo geoquímico para prever os efeitos da injeção de CO_2 em um aquífero salino profundo, como a mudança de pH da água salgada, a precipitação/dissolução mineral, e o potencial trapeamento por solubilidade do CO_2 . O transporte não foi considerado, ou seja, os cálculos foram considerados em batelada. O objetivo do estudo foi quantificar a sensibilidade total do modelo à seleção dos submodelos termodinâmicos. Foram testadas nove versões do modelo, utilizando diferentes combinações de submodelos para fugacidade do CO_2 supercrítico, coeficiente de atividade do CO_2 dissolvido na fase aquosa e para a solubilidade do CO_2 na água salgada. Para o cálculo do coeficiente de fugacidade do CO_2 nas fases gasosa e supercrítica foram usados três modelos: Spycher e Reed (1988); Spycher et al., (2003); e Duan et al., (2006). Para a

estimativa do coeficiente de atividade para o CO₂ dissolvido foram aplicados quatro submodelos: Drummond (1981 apud THOMAS et al., 2012, p. 32); Duan e Sun (2003); Rumpf et al., (1994, estendido por SPYCHER;PRUESS, 2005); e Spycher e Pruess (2010). Por fim, para a estimativa da solubilidade do CO₂ na fase aquosa foram aplicados quatro modelos: Wolery (1992) e Johnson et al. (1992); Duan e Sun (2003); Spycher e Pruess (2005); e Spycher et al. (2003, estendido por SPYCHER;PRUESS, 2005). Os autores concluíram que os nove modelos, apesar de usarem metodologias diferentes, produziram resultados similares. A partir da análise dos resultados, os autores observaram que o pH de equilíbrio previsto e a dissolução/precipitação mineral não são muito sensíveis aos submodelos termodinâmicos, enquanto que as estimativas para a concentração do CO₂ na água salgada e o potencial trapeamento por solubilidade demonstraram maior sensibilidade. Em relação à escolha dos submodelos, as previsões geoquímicas são mais sensíveis à escolha do submodelo do coeficiente de fugacidade do CO₂ e menos à escolha do submodelo para o coeficiente de atividade. A sensibilidade maior à escolha do submodelo para o coeficiente de fugacidade se deve às condições de pressão e temperatura às quais os modelos foram aplicados, produzindo um maior desvio padrão nos resultados. O modelo de Spycher e Reed (1988) particularmente, exibiu maiores discrepâncias nos resultados, por não ser adequado à faixa de P-T correspondente ao cenário de sequestro geológico de CO₂. Para o cálculo da solubilidade do CO₂ na fase aquosa, a sensibilidade à escolha do modelo foi intermediária. Nesse caso, o modelo que conduziu à maior discrepância nos resultados foi o modelo de Wolery (1992) e Johnson et al. (1992), por não levarem em consideração a dependência da pressão para os cálculos da concentração do CO₂ na água salgada, diferente dos outros três submodelos.

Figura 7 – Injeção de CO_2 em aquíferos salinos a) contendo somente água salgada e b) contendo água salgada e CH_4 residual.



Fonte: Produção própria (2016).

Hosseini et al. (2012), diferente dos trabalhos anteriormente apresentados, propuseram a extensão de uma solução analítica existente para o aumento da pressão do poço durante a injeção de CO_2 em aquíferos salinos, pela incorporação da presença de CH_4 dissolvido e/ou residual. A solução proposta adicionalmente considera a miscibilidade parcial do sistema CO_2 - CH_4 -água salgada e a histerese da permeabilidade relativa associada ao histórico de embebição da água salgada, a drenagem devido à injeção de CO_2 e o desenvolvimento de um banco de CH_4 . Assim como os demais, ocorre a região monofásica próxima ao poço de injeção, contendo somente CO_2 supercrítico puro, e uma região bifásica, que contém o CO_2 dissolvido na água salgada e a água vaporizada no CO_2 . A terceira fase, que nos sistemas anteriores é monofásica contendo somente água salgada, nesse sistema é bifásica, contendo o CH_4 e água salgada (Figura 7b). Os autores realizaram uma

simulação composicional numérica usando o *software* CMG-GEM (versão 2011) e os resultados foram comparados com a solução analítica. Foram estudados dois cenários com aquíferos raso e profundo e saturação de gás residual de 10, 2 e 0%. Verificaram que as soluções analíticas funcionam bem para os diferentes cenários avaliados. Segundo os autores, os resultados do modelo analítico permitiram visualizar que a aplicação da permeabilidade relativa com histerese diminui o aumento da pressão do poço e aumenta o comprimento do banco de CH₄ móvel, que ocorre devido principalmente ao aumento da mobilidade total do sistema.

Todos os trabalhos revisados apresentaram várias simplificações na modelagem implementada, seja para fins de viabilidade computacional ou para representação do mecanismo de interesse. Em decorrência dos vários processos físicos e químicos supracitados que afetam o CO₂ injetado nas diferentes maneiras dissertadas, a descrição matemática completa do problema torna-se complexa e inviável computacionalmente. Celia e Nordbotten (2009) publicaram um estudo a fim de determinar as questões mais importantes sobre o CO₂ injetado, com o objetivo de reduzir essa complexidade e tornar o problema mais tratável, focando principalmente na avaliação de possíveis vazamentos do CO₂ da formação de injeção. Esta abordagem é diferente de outras geralmente empregadas como o *upscaling* ou a decomposição do domínio, que são ineficazes de acordo com os autores, devido a limitação dos resultados do *upscaling* e a demanda computacional excessiva dos algoritmos para decomposição do domínio. Os autores então desenvolveram um conjunto de sete simplificações baseadas nos fatores dominantes do sistema: 1) interface bem definida entre as regiões contendo somente água salgada, água salgada e CO₂ e somente CO₂; 2) ambas as fases fluidas estão em equilíbrio vertical; 3) o período de maior risco de vazamento se concentra na fase de injeção e imediatamente pós injeção, então o modelo foca no fluxo bifásico e ignora as reações geoquímicas e a dissolução, que precisam de escala de tempo maiores para acontecerem; 4) mudanças de viscosidade e densidade devido à mudanças de pressão podem ser ignoradas, e os efeitos térmicos também, não havendo a necessidade de equações de balanço de energia; 5) forte separação de escalas entre as características espaciais dominantes do sistema 6) incerteza dos parâmetros relacionados ao caminho do vazamento são mais preponderantes do que a incerteza nos parâmetros da formação; 7) formações horizontais e

homogêneas. Os autores mostraram que, apesar da importância de se representar no modelo final todos os processos físicos e químicos envolvidos no problema de injeção de CO₂ para a descrição completa do sistema, o mesmo será praticamente inútil devido ao enorme custo computacional associado e à falta de dados de diversas escalas necessários para o modelo. Assim as simplificações apresentadas podem ser tomadas a parte ou no todo e reduzem a complexidade dos modelos matemáticos, porém deve-se avaliar a aplicabilidade das mesmas ao problema de interesse.

2.7 ANÁLISES EXPERIMENTAIS DO COMPORTAMENTO DO CO₂ EM AQUÍFEROS SALINOS

As análises experimentais de *core flooding*, assim como a modelagem e a simulação do processo de injeção de dióxido de carbono em reservatórios, tem importância significativa nos estudos do desempenho do deslocamento do CO₂ nas formações porosas, na identificação do comportamento do CO₂ e na determinação da eficiência dos processos de armazenamento.

Os testes de *core flooding* realizados em laboratório se referem aos experimentos nos quais as amostras de testemunhos são submetidas às condições simuladas próximas às condições naturais do reservatório. Os resultados permitem determinar quantitativamente como os fluidos se movem através da amostra do meio poroso, abrangendo os diferentes cenários geológicos (SAEEDI, 2012; SUN et al., 2016). Esse tipo de análise experimental permite complementar os estudos de simulação, que possibilitam avaliar a influência de heterogeneidades locais sobre o deslocamento dos fluidos nas formações porosas.

No caso específico da injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos profundos, a investigação dos processos de migração multifásica do CO₂ e água salgada é crucial para avaliar a capacidade de armazenamento e o potencial de segurança dos locais para sequestro geológico do CO₂ (PERRIN et al., 2009; LABOISSIÈRE, 2014; SUN et al., 2016).

Com o objetivo de analisar as mudanças na porosidade e na permeabilidade e caracterizar as principais reações químicas associadas à injeção de CO₂ em

aquíferos carbonáticos, Izgec et al. (2008) realizaram dez experimentos diferentes a partir da inundação de testemunhos e monitoramento por tomografia computadorizada. Os testemunhos utilizados eram altamente heterogêneos e os dados das mudanças de porosidade e as correspondentes mudanças na permeabilidade foram registrados para diferentes razões de injeção do CO_2 e diferentes concentrações de sal da água da formação. As mudanças da permeabilidade e da porosidade da rocha, como destacado em seções anteriores, são resultados dos processos de dissolução dos minerais rochosos, do transporte e da precipitação. A segunda parte do artigo é composta pela modelagem numérica do processo realizado nos experimentos e a equivalência do comportamento da permeabilidade obtido dos experimentos com os resultados do modelo foram apresentados. Os resultados experimentais foram avaliados considerando os efeitos da direção de fluxo, da salinidade, da taxa de injeção, da temperatura, da heterogeneidade e da injeção de água salgada saturada com dióxido de carbono. A partir da análise dos resultados, os autores concluíram principalmente que a tendência de mudança nas propriedades da rocha varia a cada caso, pois é relacionada à distribuição dos poros, composição da água do aquífero salino e também das condições termodinâmicas. Como também observado nos trabalhos de modelagem anteriormente descritos, a injetividade é alterada continuamente devido às reações químicas que ocorrem com a injeção de CO_2 , principalmente no caso de formações carbonáticas, e às alterações das propriedades da rocha como consequência.

Perrin et al. (2009) realizaram alguns estudos experimentais de deslocamentos por embebição e drenagem que ocorrem no processo de injeção de CO_2 em aquíferos salinos a fim de melhorar o entendimento do fluxo multifásico desse sistema e dos processos de trapeamento que acometem o CO_2 durante e após sua injeção. Foram feitas medidas do deslocamento em regime permanente do CO_2 com a água do aquífero e da permeabilidade relativa de duas amostras diferentes de rocha sobre uma faixa de vazão. Os resultados experimentais foram realizados em um aparato desenvolvido na Universidade de Stanford, descrito também na revisão de Sun et al. (2016) e acompanhados de algumas simulações preliminares realizadas no *software* TOUGH2MP/ECO2N. Nos experimentos, o CO_2 e a água salgada foram considerados em equilíbrio termodinâmico. Essa característica desconsidera os

efeitos de dissolução e difusão do CO_2 na água salgada, e da evaporação da água no CO_2 , que estão presentes em processos reais de injeção em aquíferos salinos profundos e que afetam os mecanismos de trapeamento, como o residual. A partir dos resultados, os autores puderam visualizar que a eficiência do deslocamento é fortemente afetada pela heterogeneidade presente no testemunho. Os autores também puderam relacionar a influência das vazões de fluxo sobre as saturações de CO_2 , e por consequência sobre as curvas de permeabilidade relativa. Em relação à comparação com os resultados das simulações numéricas, os autores concluíram que é necessária uma melhoria das correlações entre porosidade, saturação e pressão capilar para replicar as distribuições das saturações medidas nos experimentos.

Saeedi (2012) conduziu uma série de experimentos de inundação de testemunhos do arenito Berea. O principal objetivo da pesquisa desenvolvida foi investigar o desempenho do deslocamento do sistema CO_2 -água salgada-rocha sob procedimento de deslocamento imiscível. Para evitar a difusão do CO_2 na água salgada ou a evaporação da água no CO_2 e a formação de um processo miscível ou parcialmente miscível, a água salgada e o CO_2 foram mutuamente saturados um no outro. Como mencionado anteriormente, a dissolução do CO_2 na água conduz, como resultado do deslocamento da pluma, ao trapeamento residual do CO_2 no interior do testemunho. Por outro lado, a evaporação da água no CO_2 conduz à precipitação de sal. Estes fenômenos podem alterar o desempenho do deslocamento do sistema, característica principal de interesse do estudo, mas não foram avaliados diretamente. O autor investigou também o efeito da injeção cíclica de dióxido de carbono e água salgada sobre o comportamento do fluxo multifásico no sistema rocha-fluidos durante o armazenamento de CO_2 em subsuperfície. Com os resultados, o autor avaliou os efeitos do deslocamento da água salgada pelo CO_2 e vice-versa; da injeção cíclica de CO_2 e água salgada; da direção de fluxo (vertical ou horizontal); da mudança do campo de tensão do reservatório; da existência de uma saturação residual de gás natural, representado pelo metano nos experimentos; e das permeabilidades relativas sobre a injetividade e a capacidade de armazenamento do CO_2 . Dentre os principais resultados, o autor observou que, apesar de formações com alta permeabilidade serem favoráveis à injetividade do CO_2 , a capacidade dessas formações em trapear o CO_2 pelo mecanismo de

trapeamento residual é baixa. Isso se torna mais relevante quando o CO₂ é injetado para armazenamento em reservatórios geológicos que não tenham uma formação capeadora para trapear o CO₂ móvel (HESSE et al., 2008). Assim, é necessária a delimitação de uma faixa de permeabilidade que seja favorável tanto às taxas de injetividade quanto ao trapeamento residual de CO₂. Em relação ao aparato experimental usado, o autor destacou que o uso de outros instrumentos, como a tomografia computadorizada, usada nos outros trabalhos descritos na presente dissertação, pode ajudar no entendimento das reações e processos que podem ocorrer durante os experimentos de inundação de testemunho, como a precipitação e dissolução. Em experimentos como os de interesse dessa seção, Saeedi (2012) destaca fatores que devem ser levados em consideração para a construção do procedimento experimental mais apropriado para qualquer estudo de *core flooding* e o entendimento completo das incertezas envolvidas. Apesar do aprimoramento das técnicas de medição e da experiência adquirida no decorrer dos anos, muitos dados medidos são questionáveis e várias são as incertezas presentes no processo de medição. Dessa forma, são necessários cuidados desde a montagem do aparato experimental adequado e seleção das amostras de rocha e fluido até a realização do experimento e análise (crítica) dos resultados.

Laboissière (2014) investigou em seu trabalho, em escala de laboratório, a influência das diferentes propriedades rocha/fluido sobre a saturação máxima residual de gás que foi trapeado e a histerese da permeabilidade relativa ao gás em escoamento bifásico e ao gás e à água em escoamento trifásico. Os testes foram realizados em rochas heterogêneas carbonáticas, conduzidos em dois aparatos experimentais diferentes, um para o teste bifásico e outro para o teste trifásico, e a partir do método de WAG (injeção alternada de água e gás). O autor concluiu que os eventos de dissolução-precipitação nos testes realizados alteram a estrutura dos poros e podem modificar a capacidade de trapeamento do gás na amostra. Em relação aos efeitos da histerese da permeabilidade relativa, o autor concluiu que foram dependentes do processo e do histórico de saturações dos fluidos, como observado também por outros autores (JUANES et al., 2006; SIFUENTES et al., 2009; HOSSEINI et al., 2012).

Sun et al. (2016) realizaram uma extensa revisão dos sistemas experimentais para a inundação de testemunhos em laboratório desenvolvidos e utilizados ao longo da

última década. Os autores descreveram a aplicabilidade dos equipamentos para esse tipo de análise resumindo as investigações realizadas por diversos autores, os dispositivos usados nos experimentos laboratoriais e concluíram destacando as lacunas que ainda precisam ser preenchidas nesses estudos. Algumas lacunas ressaltadas que merecem destaque, algumas das quais já observadas por Saeedi (2012) são:

- a ausência de monitoramento dinâmico em tempo real para captura da migração da frente da pluma de CO₂ nos testemunhos;
- necessidade de equipamentos para manter o testemunho durante os experimentos, que seja resistente às altas pressões e temperaturas, anti-corrosão e possua ciclo de vida longo;
- melhor conversão dos resultados do deslocamento de CO₂ realizado em escala laboratorial para projetos em escala piloto ou de campo, como também destacado no trabalho de Perrin et al. (2009);
- são necessários instrumentos de medição que não sofram interferência quando submetidos às condições laboratoriais;
- são necessárias técnicas experimentais melhores para que seja possível analisar o destino do CO₂ influenciado por fatores como a dissolução e a interação química do CO₂ com os minerais da rocha, os efeitos da tensão sobre a permeabilidade, etc;
- são necessárias especificações apropriadas da preparação experimental à interpretação final para instruir testes como o de *core flooding*.

A partir dos resultados experimentais dos diversos trabalhos analisados, foi observado assim como nos trabalhos de modelagem, as influências positiva da pressão e negativa da temperatura e da salinidade da água sobre a solubilidade do CO₂. Os autores ainda destacam que os principais objetivos dos trabalhos experimentais contidos na revisão é a análise do CO₂ supercrítico e/ou gasoso injetado na água salgada ao longo de uma grande faixa de temperaturas, pressões e várias descrições de testemunhos, como pode também ser observado nos trabalhos experimentais supracitados.

2.8 RESUMO DOS TRABALHOS

Como perceptível, é possível encontrar na literatura uma gama variada de trabalhos que envolvem o armazenamento geológico de CO₂, considerando as mais diversas condições e objetivos de armazenamento.

Para que a captura e o armazenamento de dióxido de carbono (CCS) seja de fato uma opção na mitigação das mudanças climáticas é necessário o desenvolvimento acelerado e em grande escala dessa tecnologia (IEA, 2015). Então, o conhecimento do espaço poroso e do comportamento do CO₂ injetado deve ser determinado.

Juanes et al. (2006), Saeedi (2012) e Laboissière (2014) destacaram em seus estudos a importância de se levar em consideração o trapeamento residual para a previsão da distribuição e mobilidade do CO₂ na formação, que acaba por influenciar na eficácia de outros mecanismos de trapeamento, como o trapeamento por solubilidade. Segundo o trabalho apresentado por Ghomian et al. (2008), as formas mais desejáveis de armazenamento do CO₂ por longos períodos de tempo são o trapeamento residual e por solubilidade. Porém, de acordo com Sifuentes et al. (2009), o trapeamento residual é mais rápido e efetivo do que o mecanismo de trapeamento por solubilidade. Os autores também destacaram a importância de se levar em consideração a histerese da permeabilidade relativa, como já destacado. Bachu (2008) ressalta que o trapeamento residual ocorre em grande quantidade ou em sua totalidade após a injeção. Hesse et al. (2008) destacaram que a ocorrência de trapeamento residual permite que o CO₂ possa ser injetado em formações que não possuam trapas estruturais, visto que o CO₂ ficaria retido na formação antes de atingir os limites da mesma.

Em relação aos trabalhos desenvolvidos focando na modelagem do armazenamento geológico em aquíferos salinos citados na seção 2.6, foi criada uma tabela resumindo os modelos e dados abordados em cada trabalho. Os itens como: consideração dos efeitos capilares; a influência da permeabilidade relativa e da histerese; os coeficientes de fugacidade e atividade; e a solubilidade química do CO₂ na fase aquosa, foram identificadas como as principais características levadas em consideração nos trabalhos analisados.

A partir da análise da tabela é possível identificar que os principais modelos empregados para descrição dos itens destacados são os seguintes:

- Efeitos Capilares: Van Genuchten (1980);
- Permeabilidade relativa: Van Genuchten (1980) para a fase aquosa e Corey (1954) para a fase gasosa;
- Histerese da permeabilidade relativa: Killough (1976);
- Coeficiente de fugacidade: dependente das condições de P-T do reservatório estudado;
- Coeficiente de atividade: Modelo B-dot (1969) e Drummond;
- Solubilidade química do CO₂ na fase aquosa: Peng e Robinson (1976) modificada, quando a salinidade da água é alta ou Spycher e Pruess (2005).

Quadro 6 – Modelos empregados nos trabalhos de modelagem revisados

(continua)

Trabalho	Efeitos capilares	Perm. relativa	Histerese	Coef. de Fugacidade	Coef. de Atividade	Solubilidade
Johnson et al. (2004)	Van Genuchten (1980)	Van Genuchten (1980)	–	Valor pré-determinado	B-dot (1969); Drummond (1981)	
Nghiem et al. (2004)	Incluídos na equação de conserv.	–	–	Peng-Robinson (1976); Lei de Henry (1986)	B-dot (1969)	
Juanes et al. (2006)	–	Killough (1976)	Killough (1976)	–	–	–
Hesse et al. (2008)	Incluída na equação da pressão	–	–	–	–	–
Ghomian et al. (2008)	Dados medidos	Corey (1954)	Land (1968) modif.	–	–	Peng-Robinson (1976) Modif.
Sifuentes et al. (2009)	–	Brooks-Corey (1964)	Killough (1976)	–	–	Spycher e Pruess, 2005

Quadro 6 - Modelos empregados nos trabalhos de modelagem revisados

(continuação)

Trabalho	Efeitos capilares	Permeabilidade de relativa	Histerese	Coef. de Fugacidade	Coef. de Atividade	Solubilidade
Zeidouni et al. (2009)	–	Van Genuchten (1980); Corey (1954)	–	–	–	
Muller et al. (2009)	Relação derivada de estudo similar	Van Genuchten (1980) Corey (1954)	–	–	–	
Liu e Zhang (2011)	–	Baseada em experimentos	Carlson (1981)	–	–	Peng-Robinson (1976) modif.
Wang et al. (2012)	Van Genuchten (1980)	Van Genuchten (1980)	–	–	–	–
Hosseini et al. (2012)	–	Lei de Potência	Baseado nas leis de potência da perm. relativa	–	–	–
Gundogan et al. (2011)	Levado em consid. nos modelos	–	–	Duan e Sun (2003)	B-dot (1969); Drummond (1981); Debye-Huckle estendido (1981)	Lei de Henry
Hosseini & Nicot (2012)	-	Stone II (1973)	–	–	–	–

Quadro 6 - Modelos empregados nos trabalhos de modelagem revisados

(conclusão)

Trabalho	Efeitos capilares	Permeabilidade relativa	Histerese	Coef. de Fugacidade	Coef. de Atividade	Solubilidade
Thomas et al. (2012)	–	–	–	Spycher e Reed (1988); Spycher et al. (2003); Duan et al. (2006)	Drummond; Duan & Sun (2003); Rumpf et al. (1994) estendido por Spycher e Pruess (2005); Spycher e Pruess (2010)	Johnson et al. (1992); Wolery (1992); Duan e Sun (2003); Spycher e Pruess (2005); Spycher et al. (2003) estendido por Spycher e Pruess (2005)
Hosseini et al. (2013)	–	Brooks-Corey (1964)	–	–	–	–

Fonte: Johnson et al. (2004); Nghiem et al. (2004); Juanes et al. (2005); Hesse et al. (2008); Ghomian et al. (2008); Sifuentes et al. (2009); Zeidouni et al. (2009); Muller et al. (2009); Liu e Zhang (2011); Gundogan et al. (2011); Thomas et al. (2012); Wang et al. (2012); Hosseini et al. (2012); Hosseini e Nicot (2012); Hosseini et al. (2013).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 INTRODUÇÃO

Para o estudo e entendimento do sistema e dos processos decorrentes do armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos profundos é necessária a modelagem matemática do mesmo. A modelagem física do armazenamento geológico do CO₂ tem sido baseada na lei de Darcy, juntamente com as equações de conservação de massa e energia (XI, 2011). Para a modelagem completa dos processos envolvidos nesse sistema, às equações citadas se somam as equações do equilíbrio termodinâmico entre as fases aquosa e gasosa e as equações para a geoquímica dos processos envolvidos (NGHIEM et al., 2004). O presente capítulo demonstra cada uma dessas equações e os submodelos termodinâmicos usados para a descrição completa dos processos envolvidos no sistema de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos. Devido à variedade de unidades empregadas nos modelos, foi feita uma compilação das unidades principais utilizadas e a conversão entre elas (APÊNDICE).

3.2 EQUAÇÃO DE DARCY

O modelo físico mais comum usado para descrever o fluxo de fluidos em meios porosos é a lei de Darcy, que na sua forma vetorial para fluxo monofásico, permanente e de baixa viscosidade, é dada por:

$$\vec{q} = -\frac{\vec{K}}{\mu}(\nabla p + \rho \vec{G}) \quad (8)$$

Em que:

\vec{q} : descarga por unidade de área em um sistema de coordenadas tridimensional, $\left[\frac{L}{T}\right]$;

μ : viscosidade do fluido $\left[\frac{M}{LT}\right]$;

∇p : gradiente da pressão do fluido $\left[\frac{M}{T^2L^2}\right]$;

ρ : massa específica do fluido $\left[\frac{M}{L^3}\right]$;

\vec{G} : vetor gravitacional, negativo da direção da coordenada ($\vec{G} = -g\vec{n}_z$; $[L/T^2]$);

\vec{K} : tensor de permeabilidade que representa a habilidade que o meio tem de transmitir os fluidos pelo espaço poroso $[L^2]$.

O tensor simétrico de permeabilidade em um sistema de coordenada tridimensional leva em conta os efeitos da anisotropia do meio e é dado por:

$$\vec{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \quad (9)$$

Em que: $K_{ij} = K_{ji}$.

Apesar de \vec{q} ter a unidade de velocidade, ele não representa a velocidade do fluido escoando através do poro, porém pode ser relacionado à velocidade intersticial (\vec{v}) através da porosidade ϕ pela seguinte relação:

$$\vec{v} = \frac{\vec{q}}{\phi} = -\frac{\vec{K}}{\mu\phi} (\nabla p + \rho\vec{G}) \quad (10)$$

A aplicação da lei de Darcy ao armazenamento de dióxido de carbono em aquíferos salinos é feita a partir de sua extensão multifásica, com a permeabilidade substituída pela permeabilidade relativa. Apesar de só ser válida quando a interface entre os fluidos permanece estática, o que em geral não é verdadeiro, essa aproximação é razoável sob condições de fluxo permanente (XI, 2011). A velocidade da fase i é dada por:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{q}_i}{\phi} = -\frac{\vec{K}k_{ri}}{\mu_i\phi} (\nabla p_i - \rho_i g \nabla z) \quad (11)$$

Nessa relação, a direção positiva da coordenada z é contrária a do vetor gravidade, e k_{ri} é a permeabilidade relativa da fase i e é função da saturação local da fase molhante.

3.3 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE

Devido à troca de massa entre as fases no processo de injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos, a massa não é conservada dentro de cada fase. Porém, a massa total é conservada para cada componente. A equação de conservação de massa para uma espécie individual α ou componente pode ser dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \sum_i^{n_f} (\rho_i s_i X_\alpha^i) \right] + \sum_i^{n_f} \mathbf{v} \cdot (\rho_i X_\alpha^i \vec{q}_i) - \sum_i^{n_f} \mathbf{v} \cdot (\phi s_i D_{\alpha}^i \rho_i \nabla X_\alpha^i) = S_\alpha \quad (12)$$

Em que:

s_i : saturação da fase i ;

n_f : número de fases;

X_α^i : fração molar do componente α na fase i ;

D_{α}^i : tensor de dispersão completo do componente α na fase i ;

S_α : termo fonte/sumidouro do componente α em relação à presença de poços injetores e produtores ou de reações geoquímicas.

O tensor de dispersão completo do componente α na fase i em três dimensões é dado por:

$$D_{\alpha}^i(\vec{v}) = d_{aim} \mathbf{I} + \frac{|\vec{v}|}{(\phi s_i) (d_{aii} \vec{E}(\vec{v}) + d_{ait} \vec{E}^\perp(\vec{v}))} \quad (13)$$

d_{aim} : coeficiente de difusão molecular do componente α na fase i ;

$d_{a||i}$: dispersão longitudinal do componente a na fase i ;

$d_{a\perp i}$: dispersão transversal do componente a na fase i ;

$|\vec{v}|$: norma Euclidiana de $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$: $|\vec{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

$\vec{E}(\vec{v})$: projeção ortogonal ao longo da velocidade:

$$\vec{E}(\vec{v}) = \frac{1}{|\vec{v}|} \begin{pmatrix} v_x^2 & v_x v_y & v_x v_z \\ v_y v_x & v_y^2 & v_y v_z \\ v_z v_x & v_z v_y & v_z^2 \end{pmatrix} \quad (14)$$

$\vec{E}^\perp(\vec{v}) = I - \vec{E}(\vec{v})$, sendo I a matriz identidade.

Em alguns casos o tensor de dispersão é mais significativo que a difusão molecular. No estudo de fluxo em meios porosos, a dispersão é sempre modelada como se fosse qualitativamente como a difusão (ORR JR, 2005). Em relação à dispersão, $d_{a||i}$ é geralmente consideravelmente maior do que $d_{a\perp i}$.

No fluxo de fluidos em meios porosos a presença de partículas sólidas faz com que as espécies se desviem de uma trajetória retilínea durante a difusão. De acordo com Chen (2007), para representar o papel da porosidade na difusão molecular, o coeficiente de difusão tem que ser corrigido pela tortuosidade.

Existem representações equivalentes para essa correção, e que são apresentadas detalhadamente em Chen (2007). Na presente dissertação é apresentada somente a seguinte correção do coeficiente de difusão molecular:

$$d'_m = \frac{d_m}{\tau} \quad (15)$$

A tortuosidade τ se refere razão de difusividade no espaço livre em relação ao meio poroso e é geralmente maior do que a unidade. Na representação usada, a tortuosidade τ é definida pela razão ao quadrado da distância real Δl viajada pelo componente por unidade de comprimento Δx do meio:

$$\tau = \left(\frac{\Delta l}{\Delta x} \right)^2 \quad (16)$$

Na literatura é discutido se os termos referentes à dispersão também precisam ser corrigidos pela tortuosidade. Porém, ainda são necessários mais estudos para determinar como a tortuosidade afeta a dispersão (CHEN, 2007).

Para um meio isotrópico, o tensor completo de dispersão é dado por:

$$D_{a_{xx}}^i = \frac{d_{aim}}{\tau} + (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_x^2}{\phi s_i |\vec{v}|} + d_{ait} \frac{|\vec{v}|}{\phi s_i} \quad (17)$$

$$D_{a_{yy}}^i = \frac{d_{aim}}{\tau} + (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_y^2}{\phi s_i |\vec{v}|} + d_{ait} \frac{|\vec{v}|}{\phi s_i} \quad (18)$$

$$D_{a_{zz}}^i = \frac{d_{aim}}{\tau} + (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_z^2}{\phi s_i |\vec{v}|} + d_{ait} \frac{|\vec{v}|}{\phi s_i} \quad (19)$$

$$D_{a_{xy}}^i = D_{a_{yx}}^i = (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_x v_y}{\phi s_i |\vec{v}|} \quad (20)$$

$$D_{a_{xz}}^i = D_{a_{zx}}^i = (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_x v_z}{\phi s_i |\vec{v}|} \quad (21)$$

$$D_{a_{yz}}^i = D_{a_{zy}}^i = (d_{ail} - d_{ait}) \frac{v_y v_z}{\phi s_i |\vec{v}|} \quad (22)$$

3.4 EQUAÇÕES SUPLEMENTARES

Nas equações governantes acima apresentadas, assume-se que as permeabilidades relativas são conhecidas em termos das saturações. Existem na literatura alguns modelos que correlacionam os dados de permeabilidade relativa para obtenção das curvas de permeabilidade relativa em função da saturação. Estes dados foram tratados em seção específica, a fim de manter a continuidade do texto.

Além das equações expostas, são necessárias restrições algébricas suplementares para as saturações, composições dos componentes e pressões.

No processo de transporte, assumindo que o aquífero salino está saturado pelos fluidos:

$$\sum_i s_i = 1 \quad (23)$$

O balanço de fração molar implica que:

$$\sum_a X_a^i = 1 \quad a = 1, 2, \dots, n_c \quad (24)$$

Para sistemas consistindo de n_f fases, existem $n_f - 1$ relações para a pressão capilar. Nesse caso, a diferença de pressões entre as duas fases satisfaz a relação:

$$p_w = p_g - p_{c,gw} \quad (25)$$

$p_{c,gw}$: pressão capilar que é função da saturação.

Geralmente a pressão de uma fase é resolvida juntamente com as demais variáveis desconhecidas do sistema, enquanto a pressão das outras fases são calculadas por reações capilares. Os valores para $p_{c,gw}$, que dependem das propriedades do meio poroso e do fluxo considerado, são geralmente obtidos experimentalmente e então correlacionados em um modelo de pressão capilar (HORGUE et al., 2015). Os modelos para o cálculo da pressão capilar são detalhados em seção específica nesse capítulo.

3.5 EQUAÇÕES DE ESTADO

Na modelagem composicional geralmente é assumido que as fases encontram-se em equilíbrio local. A relação de equilíbrio de fase para cada espécie fluida é expressa como:

$$f_a^w(p_w, X_a^w) - f_a^g(p_g, X_a^g) = 0 \quad (26)$$

em que f_a^w e f_a^g são as funções de fugacidade do a-ésimo componente nas fases líquida e gasosa, respectivamente, $a = 1, 2, \dots, n_c$.

Para a descrição do comportamento da mistura de fluidos e das propriedades da água salgada e do dióxido de carbono devido ao equilíbrio estabelecido pela Equação 26 são empregadas equações de estado. As equações de estado têm sido amplamente empregadas, pois calculam composições, massas específicas e volumes molares mais consistentes (CHEN, 2007). As equações mais usualmente empregadas para sistemas como o da injeção de CO₂ em aquíferos salinos são a equação de Peng e Robinson (1976), Soave-Redlich-Kwong (1972) e Span e Wagner (1996), essa última específica para o CO₂. Além dessas três, a equação de Redlich-Kwong (1948) também é descrita abaixo.

3.5.1 Equação de estado de Peng-Robinson estendida ao fluxo multifásico

A equação de estado de dois parâmetros de Peng-Robinson (PENG; ROBINSON, 1976) é dada por:

$$p_i = \frac{RT}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T)}{V_i(V_i + b_i) - b_i(V_i - b_i)} \quad (27)$$

Em que:

V_i : volume molar da fase i .

Os parâmetros da mistura são dados por:

$$a_i = \sum_{m=1}^{n_c} \sum_{l=1}^{n_c} X_m^i X_l^i (1 - \kappa_{ml}) \sqrt{a_m a_l} \quad (28)$$

$$b_i = \sum_{m=1}^{n_c} X_m^i b_m \quad (29)$$

m, l : componentes;

κ_{ml} : parâmetro de interação binário entre os componentes m e l ;

a_m e b_m : fatores empíricos para o componente puro m :

$$a_m = \Omega_{ma} \alpha_m \frac{R^2 T_{cm}^2}{p_{cm}} \quad (30)$$

$$b_m = \Omega_{mb} \frac{RT_{cm}}{p_{cm}} \quad (31)$$

R: constante universal dos gases;

T_{cm} : temperatura crítica;

T: temperatura;

p_{cm} : pressão crítica;

Ω_{ma} e Ω_{mb} : parâmetros da equação de estado dados por:

$$\Omega_{ma} = 0,45724 \quad (32)$$

$$\Omega_{mb} = 0,077796 \quad (33)$$

$$\alpha_m = \left(1 + \lambda_m \left[1 - \sqrt{T/T_{cm}} \right] \right)^2 \quad (34)$$

$$\lambda_m = 0,37464 + 1,5423\omega_m - 0,26992\omega_m^2 \quad (35)$$

α_m : função adimensional do fator acêntrico e da temperatura reduzida T/T_{cm} .

λ_m : constante característica de cada substância.

ω_m : fator acêntrico dos componentes m .

Definindo:

$$A_i = \frac{a_i p_i}{R^2 T^2} \quad (36)$$

$$B_i = \frac{b_i p_i}{RT}, \quad i = w, g \quad (37)$$

Introduzindo o fator de compressibilidade:

Z_i : fator de compressibilidade da fase i : $Z_i = \frac{p_i V_i}{RT}$, $i = w, g$.

A equação para p_i pode ser expressa como uma equação cúbica em Z_i :

$$Z_i^3 - (1 - B_i)Z_i^2 + (A_i - 2B_i - 3B_i^2)Z_i - (A_i B_i - B_i^2 - B_i^3) = 0 \quad (38)$$

Esta equação possui três raízes. Se existir somente uma solução real ela é selecionada. Se as três equações existirem, a seleção da raiz correta depende da dominância da fase líquida ou gasosa.

3.5.2 Equação de estado de Redlich-Kwong

A equação de estado de dois parâmetros de Redlich-Kwong (1948) é dada por:

$$p_i = \frac{RT}{V_i - b_i} - \frac{a_i}{\sqrt{T}V_i(V_i + b_i)} \quad (39)$$

Introduzindo o fator de compressibilidade Z :

$$Z_i^3 - Z_i^2 + (A_i - B_i - B_i^2)Z_i - A_i B_i = 0 \quad (40)$$

A seleção da raiz correta é feita assim como para a equação de estado de Peng & Robinson.

Neste caso, os parâmetros da equação de estado Ω_{ma} , Ω_{mb} e α_m são dados por:

$$\Omega_{ma} = 0,42748 \quad (41)$$

$$\Omega_{mb} = 0,08664 \quad (42)$$

$$a_m = T/T_{cm} \quad (43)$$

Todos os demais parâmetros (A_i , B_i , a_i , b_i , a_m e b_m) possuem a mesma definição que na equação de estado de Peng-Robinson.

3.5.3 Equação de estado de Soave-Redlich-Kwong

A modificação de Soave para a equação de estado de Redlich-Kwong diz respeito ao termo a_i/\sqrt{T} , o qual é substituído por uma equação mais geral $a_i(T)$. Esta modificação foi concebida a fim de ajustar os dados de pressão de vapor de hidrocarbonetos. Por tratar muito bem desses materiais, é aplicada amplamente para prever o comportamento de fases em operações de EOR.

A modificação define o parâmetro a_m como:

$$a_m = \left(1 + \lambda_m \left[1 - \sqrt{T/T_{cm}} \right] \right)^2 \quad (44)$$

Em que:

$$\lambda_m = 0,48 + 1,574\omega_m - 0,176\omega_m^2 \quad (45)$$

ω_m : fator acêntrico para o componente m .

A definição de todos os demais parâmetros são os mesmos que os da equação de estado de Redlich-Kwong.

3.5.4 Equação de estado de Span e Wagner

A equação de estado de Span e Wagner (1996) foi desenvolvida para ser aplicada para o dióxido de carbono em uma ampla faixa de temperatura e pressão, cobrindo a região supercrítica. É uma equação fundamental expressa na forma de energia de Helmholtz:

$$\frac{A(\rho, T)}{(RT)} = \phi(\rho_R, \tau) = \phi^{\text{id}}(\rho_R, T_R) + \phi^{\text{r}}(\rho_R, T_R) \quad (46)$$

$$\tau = 1/T_R \quad (47)$$

$$\rho_c = 467,6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (48)$$

$$T_c = 304,1282 \text{ K} \quad (49)$$

Em que:

A : energia de Helmholtz;

$\phi^{\text{id}}(\rho_R, T_R)$: refere-se à parte de gás ideal da energia de Helmholtz;

$\phi^{\text{r}}(\rho_R, T_R)$: refere-se à parte residual da energia de Helmholtz.

As formulações que descrevem as respectivas partes são fornecidas detalhadamente no trabalho de Span e Wagner (1996), e devido a extensão das mesmas não serão descritas aqui.

O trabalho de Span e Wagner ainda apresenta uma série de tabelas contendo as propriedades do dióxido de carbono em uma faixa de temperatura até 1100 K e pressão de 0,05 – 800 MPa, das quais os valores de interesse podem ser interpolados.

3.6 FLUXO COMPOSICIONAL NÃO-ISOTÉRMICO

Para a condição de fluxo isotérmico, a equação de Darcy e a equação da continuidade juntamente com as equações suplementares seriam suficientes para resolução do transporte multifásico em aquíferos salinos com injeção de CO₂. No caso de fluxo composicional não-isotérmico, adiciona-se a equação de conservação de energia, que introduz uma variável dependente ao sistema, a temperatura.

Similarmente à conservação de massa, a conservação de energia é baseada no balanço dos termos referentes ao armazenamento de energia nas fases fluidas e na matriz da formação, convecção ou advecção, condução, e um possível termo fonte/sumidouro de energia. A equação de conservação de energia pode ser dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \sum_i (\rho_i s_i U_i) + (1 - \phi) \rho_s C_s T \right] + \sum_i \nabla \cdot (\rho_i H_i \vec{q}_i) - \nabla \cdot (Q_T \nabla T) = S_H \quad (50)$$

Em que:

T : temperatura;

U_i : energia interna específica (por unidade de massa);

$$U_i = C_{vi} T \quad (51)$$

C_{vi} : calor específico da fase i a volume constante;

H_i : entalpia específica (por unidade de massa):

$$H_i = C_{pi} T \quad (52)$$

C_{pi} : calor específico da fase i a pressão constante;

ρ_s : massa específica do sólido;

C_s : capacidade calorífica específica do sólido;

j_t : condutividade térmica total:

$$j_T = j_f^\phi j_s^{1-\phi} \quad (53)$$

j_f : condutividade térmica do fluido;

j_s : condutividade térmica da rocha;

S_H : termo fonte/sumidouro de energia.

Na equação de conservação de energia (Equação 50), o transporte de energia devido à difusão das espécies, que é normalmente insignificante, foi negligenciado. Por negligenciar os efeitos dissipativos devido ao trabalho feito pelas forças viscosas e o transporte de calor devido à difusão molecular das espécies, a equação de energia é muito simplificada. Segundo XI (2011), a consideração de equilíbrio térmico local é aceitável desde que as velocidades de fluxo sejam muito pequenas. Nessa última equação, os termos fonte/sumidouro de energia S_H podem ser relacionados às possíveis reações geoquímicas que podem acontecer, assim como na equação de conservação de massa.

As Equações 11, 12 e 50 constituem as equações governantes fundamentais para a simulação numérica de fluxo multifásico em meio poroso para o armazenamento de carbono. Elas formam um sistema não linear acoplado envolvendo efeitos geomecânicos tais como permeabilidade e porosidade da matriz rochosa sólida, propriedades de fluido multifásicas tais como massa específica e viscosidade, bem como possíveis contribuições para as reações geoquímicas, que afetam o comportamento do fluxo e transporte.

3.7 MODELAGEM GEOQUÍMICA

Para precisamente prever as distribuições espaciais e temporais do CO_2 armazenado geologicamente em aquíferos salinos, os processos químicos precisam ser levados em conta juntamente com as equações fundamentais governantes para o fluxo multifásico no meio poroso (XI, 2011). A modelagem completa do sistema

leva em conta o transporte das espécies fluidas, a evolução dos minerais, e as reações químicas entre o CO₂, H₂O, íons e minerais na rocha.

As reações geoquímicas relevantes para a mineralização do CO₂ incluem reações de equilíbrio e cinética (FAN, 2010). Os termos fonte/sumidouro nas equações de conservação de massa e energia podem ser atribuídos aos processos químicos. Por exemplo, a taxa de formação/consumo das diferentes espécies aquosas pode ser obtida por (NGHIEM et al., 2004):

$$S_a = - \sum_m v_{am} I_m \quad (54)$$

Em que:

v : coeficiente de reação estequiométrica entre os componentes a e m ;

I : taxa cinética da reação (dissolução/precipitação) do componente m .

A taxa cinética da reação pode ser modelada usando uma equação do tipo Arrhenius semi-empírica, dada por:

$$I = KA \exp \left[- \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \left[1 - \frac{Q}{Q_{eq}} \right] \quad (55)$$

Em que:

K : taxa constante da reação química em T_0 ;

A : área de superfície da reação;

E_a : energia de ativação ($\frac{J}{mol}$);

Q : produto de atividade iônica;

Q_{eq} : Constante de equilíbrio químico da reação aquosa, disponível na literatura;

T_0 : temperatura de referência (geralmente 298, 15 K ou 25 °C).

O último termo da equação 36 leva em consideração a taxa de reação que depende do quão distante o sistema está do equilíbrio químico. A razão $\frac{Q}{Q_{eq}}$ é chamada índice de saturação da reação:

$\frac{Q}{Q_{eq}} > 1$: Dissolução mineral;

$\frac{Q}{Q_{eq}} < 1$: Precipitação mineral.

As constantes de equilíbrio, taxas constantes, e os outros dados de entrada dos modelos são vitais para a precisão da modelagem cinética. No entanto, a determinação precisa desses dados pode ser desafiadora devido a complexidade envolvida nos processos geoquímicos, especialmente a duração extremamente longa de alguns mecanismos (XI, 2011).

Ainda é desafiador incorporar o modelo da cinética dos sistemas de reações dentro das equações de fluxo governantes do meio poroso, permitindo simulações numéricas tridimensionais dependentes do tempo dos processos físico-químicos do armazenamento de carbono (XI, 2011). As principais dificuldades da modelagem acoplada de transporte e reações são relacionadas aos vários processos envolvidos que conduzem à problemas matemáticos complexos, envolvendo equações diferenciais parciais não-lineares altamente acopladas que não podem ser resolvidas analiticamente, pelo menos considerando a complexidade completa e, o tamanho do sistema de equações resultante (NGHIEM et al., 2004).

3.8 MUDANÇA DA PERMEABILIDADE ABSOLUTA DEVIDO À DISSOLUÇÃO E PRECIPITAÇÃO MINERAL:

A dissolução e/ou precipitação de minerais resultante da interação entre o CO₂, a água presente no aquífero, os íons em solução e a rocha conduzem a mudanças na porosidade e conseqüentemente, na permeabilidade da formação.

Segundo Nghiem et al. (2004), a porosidade pode ser calculada por:

$$\hat{\phi} = \phi^* - \sum_{\beta=1}^{n_m} \left(\frac{N_{\beta}}{\bar{\rho}_{\beta}} - \frac{N_{\beta}^0}{\bar{\rho}_{\beta}} \right) \quad (56)$$

$$\phi = \hat{\phi} [1 + c_{\phi} (\psi - p^*)] \quad (57)$$

Em que:

ϕ : porosidade;

ϕ^* : porosidade de referência sem dissolução/precipitação mineral;

$\hat{\phi}$: porosidade de referência incluindo a dissolução/precipitação mineral;

N_{β} : número de mols totais do mineral β no tempo corrente;

N_{β}^0 : número de mols totais do mineral β tempo zero;

$\bar{\rho}_{\beta}$: massa específica molar do mineral;

c_{ϕ} : compressibilidade da rocha;

p^* : pressão de referência.

Nos trabalhos revisados, a mudança da permeabilidade absoluta é calculada a partir da equação de Kozeny-Carman (NGHEIM et al., 2004; IZGEC et al., 2008; ZEIDOUNI et al., 2009), dada por:

$$\frac{k}{k^i} = \left(\frac{\phi}{\phi^i} \right)^c \cdot \left(\frac{1 - \phi^i}{1 - \phi} \right)^2 \quad (58)$$

k^i : permeabilidade inicial;

ϕ^i : porosidade inicial;

c : coeficiente de Kozeny-Carman. Foi verificada aplicações do coeficiente nos valores de 3.0, 5.0 e 12.0, porém foi observado que o valor mais usualmente empregado é o valor de 3.0 (NGHIEM et al., 2004; ZEIDOUNI et al., 2009).

3.9 MODELOS PARA PRESSÃO CAPILAR

Quando um líquido é separado de um gás por uma interface, existe uma diferença de pressão através da interface. Esta diferença de pressão é denominada pressão capilar e está relacionada à tensão interfacial e à curvatura da interface pela equação de Plateau (ROSA et al., 2013):

$$p_{c,gw} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = p_g - p_w \quad (59)$$

Em que:

σ : tensão interfacial [M/L];

r_1 e r_2 : raios principais de curvatura da superfície [L].

O valor de $p_{c,gw}$ depende da saturação e da geometria do espaço poroso no qual a interface ocorre, sendo maior nos espaços pequenos do que nos espaços maiores, para uma dada saturação (BROOKS; COREY, 1964).

As equações para pressão capilar são correlações baseadas na noção de saturação efetiva. A saturação efetiva para a pressão capilar pode ser definida como (BROOKS; COREY, 1964):

$$s_g = \frac{(s_w - s_r)}{(1 - s_r)} \quad (60)$$

Em que:

s_r : saturação residual ou irreduzível da fase que molha preferencialmente a rocha;

s_w : saturação da fase que molha preferencialmente a rocha;

Com base nessa equação, abaixo são descritos os modelos de Brooks e Corey (1964), Van Genuchten (1980) e linear (HORGUE et al., 2015) para o cálculo da pressão capilar.

3.9.1 Modelo de Brooks-Corey (1964)

A correlação para a pressão capilar definida por esses autores é dada por:

$$p_{c,gw} = P_b \cdot s_e^{-1/\lambda} \quad (61)$$

Para $p_{c,gw} \geq P_b$.

Em que:

λ : índice de distribuição do tamanho do poro;

P_b : pressão capilar de entrada, característica do meio $[M/L^2]$.

3.9.2 Modelo de Van Genuchten (1980)

A correlação para a pressão capilar no modelo de Van Genuchten (1980) é dada por:

$$p_{c,gw} = P_b \cdot \left((s_e)^{-1/m} - 1 \right)^{1-m} \quad (62)$$

Em que:

$$s_e = \frac{s_w - s_{wr}}{s_{wmax} - s_{wr}} \quad (63)$$

m : coeficiente do modelo.

3.9.3 Modelo linear (HORGUE et al., 2015)

No modelo linear a pressão capilar é dada por:

$$p_{c,gw} = P_b + (1 - s_e)(p_{c,max} - P_b) \quad (64)$$

Em que:

$P_{c,max}$: pressão capilar máxima.

3.10 MODELOS PARA PERMEABILIDADE RELATIVA

A permeabilidade é definida como a medida da condutividade dos fluidos em um meio poroso. O conceito de permeabilidade absoluta foi inicialmente identificado por Darcy em seu experimento de fluxo de fluidos em meios porosos, no qual somente um fluido saturava o meio. Quando mais de um fluido satura o meio é necessária a introdução dos conceitos de permeabilidade efetiva e relativa.

Quando dois ou mais fluidos saturam o meio, a capacidade de transmissão de um desses fluidos é denominada permeabilidade efetiva. Já a permeabilidade relativa é determinada pelo quociente entre a permeabilidade efetiva do fluido (k_{ef}) e a permeabilidade absoluta (k):

$$k_{ri} = \frac{k_{ef}}{k} \quad (65)$$

A permeabilidade efetiva de um fluido possui valores entre 0 (inexistência de fluxo) e k (meio poroso saturado completamente pelo fluido), enquanto a permeabilidade relativa varia de 0 (inexistência de fluxo) a 1 (meio poroso 100% saturado pelo fluido).

A partir de experimentos laboratoriais, é possível prever parte do intervalo dos valores de permeabilidade relativa em função da saturação. Na ausência de dados experimentais ou para a determinação do restante das curvas de permeabilidade relativa são usadas correlações empíricas (ROSA et al., 2013; LABOISSIÈRE, 2014). As correlações determinadas por Corey (1954) são uma das mais conhecidas. Abaixo, além do modelo de Corey, também são descritos os modelos de Brooks-Corey (1964), Killough (1976) e Van Genuchten (1980) para sistemas bifásicos e o Modelo de Stone II para a interpolação dos dados da permeabilidade relativa para sistemas trifásicos.

3.10.1 Modelo de Corey (1954)

Nos trabalhos revisados, o modelo de Corey (1954) foi utilizado para a determinação da permeabilidade relativa da fase gasosa k_{rg} , seguindo a seguinte equação:

$$k_{rg} = \begin{cases} 1 - k_{rw} & s_{gr} = 0 \\ (1 - \hat{s}_e)^2 (1 - \hat{s}_e^2) & s_{gr} > 0 \end{cases} \quad (66)$$

Em que:

$$\hat{s}_e = \frac{(s_w - s_{wr})}{(1 - s_{wr} - s_{gr})} \quad (67)$$

s_{wr} : saturação residual ou irreduzível da fase aquosa;

s_{gr} : saturação irreduzível da fase gasosa.

Para a permeabilidade relativa da fase aquosa foi desenvolvida a seguinte equação:

$$k_{rw} = \left(\frac{s_w - s_{wr}}{1 - s_{wr}} \right)^4 \quad (68)$$

O modelo desenvolvido possui uma utilidade considerável, visto que o único parâmetro necessário para a sua aplicação é a saturação irreduzível. Porém, teoricamente o modelo de Corey se aplica somente a uma distribuição de tamanho de poro particular.

3.10.2 Modelo de Brooks-Corey (1964)

O modelo desenvolvido por Brooks-Corey (1964) foi usado para a determinação tanto da permeabilidade relativa ao gás quanto para a permeabilidade relativa à fase aquosa.

A permeabilidade da fase que molha preferencialmente o meio é calculada pela seguinte equação:

$$k_{rw} = (s_e)^\epsilon \quad (69)$$

Em que:

$$\epsilon = \frac{2 + 3\lambda}{\lambda} \quad (70)$$

λ : índice de distribuição do tamanho do poro no meio poroso.

s_e : saturação efetiva (Equação 60).

A permeabilidade relativa da fase que não molha preferencialmente a rocha é dada por:

$$k_{rg} = (1 - s_e)^2 \left(1 - s_e \frac{2+\lambda}{\lambda}\right) \quad (71)$$

De acordo com os autores, é esperado que as equações apresentadas somente se apliquem a meios porosos isotrópicos e possivelmente somente para o ciclo de drenagem. Porém as equações são válidas para uma ampla faixa de valores para o índice de distribuição do tamanho do poro, diferente do modelo de Corey.

3.10.3 Modelo de Killough (1976)

O modelo de Killough (1976) leva em conta a histerese da permeabilidade relativa e será tratado mais especificamente na seção 3.11.2.

3.10.4 Modelo de Van Genuchten (1980)

O modelo de Van Genuchten (1980) é aplicado para adequar os dados da permeabilidade relativa da fase aquosa aos dados experimentais, e pode ser descrito por:

$$k_{rw} = \begin{cases} \sqrt{s_g} \left(1 - \left(1 - (s_g)^{1/m}\right)^m\right)^2 & s_w < s_{wmax} \\ 1 & s_w \geq s_{wmax} \end{cases} \quad (72)$$

Em que:

$$s_g = \frac{s_w - s_{wr}}{s_{wmax} - s_{wr}} \quad (73)$$

m : coeficiente de Van Genuchten (1980);

s_{wmax} : saturação máxima da fase aquosa.

3.10.5 Modelo de Stone II (1973):

Diferentemente dos modelos anteriormente apresentados que levam em conta o cálculo da permeabilidade relativa em sistemas bifásicos, o modelo de Stone I e sua modificação, Stone II, são aplicados para a determinação da permeabilidade relativa para fluxos trifásicos, contendo água, óleo e gás, que é mais difícil de ser obtida.

Assim como nos sistemas bifásicos, as permeabilidades relativas das fases que molha preferencialmente a rocha e não molha preferencialmente a rocha são funções das suas respectivas saturações.

$$k_{rw} = k_{rw}(s_w) \quad (74)$$

$$k_{rg} = k_{rg}(s_g) \quad (75)$$

Na prática, a estimativa das permeabilidades relativas trifásicas é baseada em um conjunto de dados bifásicos: a permeabilidade relativa em um sistema molhante e intermediário:

$$k_{row} = k_{row}(s_w) \quad (76)$$

E para um sistema não molhante e intermediário:

$$k_{rog} = k_{rog}(s_g) \quad (77)$$

Em que:

k_{row} : permeabilidade relativa ao óleo em um sistema bifásico água-óleo;

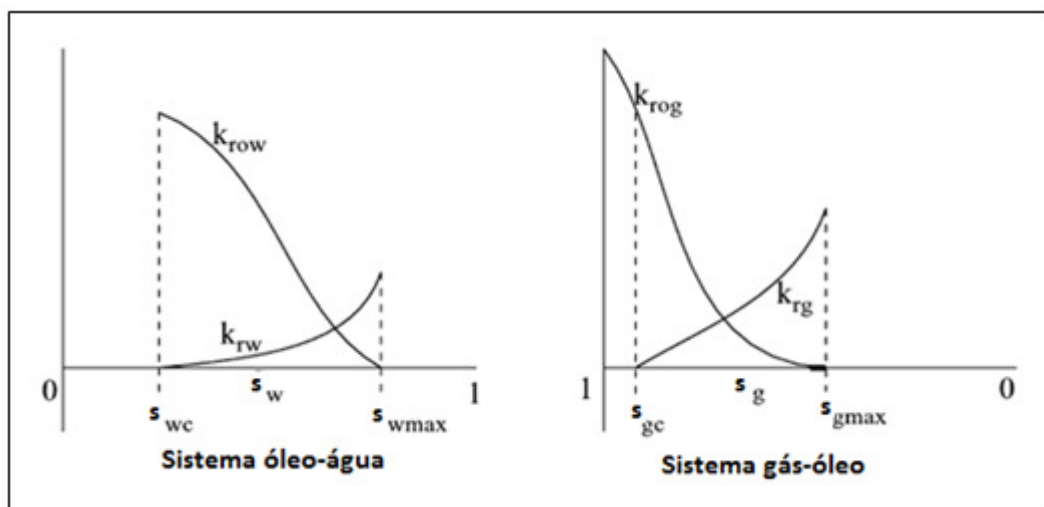
k_{rog} : permeabilidade relativa ao óleo em um sistema bifásico gás-óleo.

Esse conjunto de dados é usado a fim de se evitar a relação de que a permeabilidade da fase molhante intermediária seja função de duas saturações independentes:

$$k_{ro} = k_{ro}(s_w, s_g) \quad (78)$$

O conceito básico desse sistema é que para a fase que molha preferencialmente a rocha, ambas as fases intermediária e não molhante agem como uma única fase não-molhante, enquanto para a fase não-molhante, ambas as fases intermediária e molhante se comportam como uma única fase molhante. A Figura 8 mostra o comportamento das curvas de permeabilidade relativa para o sistema trifásico. O ponto em que $k_{row} = 0$ indica a saturação máxima de água, ao invés de ser a saturação de óleo crítica, visto que a saturação de óleo ainda pode ser reduzida com o aumento da saturação de gás.

Figura 8 – Curva de permeabilidade relativa do sistema trifásico



Existem na literatura vários modelos para o cálculo da permeabilidade relativa da fase intermediária. Como o modelo de Stone II (1973) foi utilizado em um dos trabalhos revisados (HOSSEINI;NICOT, 2012), o mesmo será descrito abaixo.

Stone I introduziu as saturações normalizadas são como seguem:

$$s_{no} = \frac{s_o - s_{or}}{1 - s_{wc} - s_{or}}, \quad s_o \geq s_{or} \quad (79)$$

$$s_{nw} = \frac{s_w - s_{wc}}{1 - s_{wc} - s_{or}}, \quad s_w \geq s_{wc} \quad (80)$$

$$s_{ng} = \frac{s_g}{1 - s_{wc} - s_{or}} \quad (81)$$

$$s_{no} + s_{nw} + s_{ng} = 1 \quad (82)$$

A permeabilidade do óleo é definida por:

$$k_{ro} = s_{no}\beta_w\beta_g \quad (83)$$

Em que:

β_w e β_g são parâmetros do modelo e são dados por:

$$\beta_w = \frac{k_{row}(s_w)}{1 - s_{nw}} \quad (84)$$

$$\beta_g = \frac{k_{rog}(s_g)}{1 - s_{ng}} \quad (85)$$

Substituindo as Equações 84 e 85 na Equação 83, se encontra a equação da permeabilidade relativa ao óleo para o modelo de Stone I.

Esse modelo se reduz à exatamente dados bifásicos somente se a seguinte condição é satisfeita:

$$k_{row}(s_{wc}) = k_{rog}(s_g = 0) = 1 \quad (86)$$

Assim como para o Modelo de Stone I, para satisfazer a condição de fluxo bifásico (Equação 86), o modelo de Stone II calcula a permeabilidade relativa ao óleo usando a seguinte equação:

$$k_{ro} = k_{rc} \left\{ \left(\frac{k_{row}}{k_{rc}} + k_{rw} \right) \left(\frac{k_{rog}}{k_{rc}} + k_{rg} \right) - (k_{rw} + k_{rg}) \right\} \quad (87)$$

Em que:

k_{rc} : permeabilidade relativa ao óleo na condição de água irredutível do sistema bifásico água-óleo.

3.11 MODELOS PARA HISTERESE DA PERMEABILIDADE RELATIVA

De acordo com Juanes et al. (2006), evidências experimentais e estudos físicos de fluxo de fluidos em meios porosos demonstraram que a permeabilidade relativa não é função somente das saturações dos fluidos e que são influenciadas pelos efeitos da histerese.

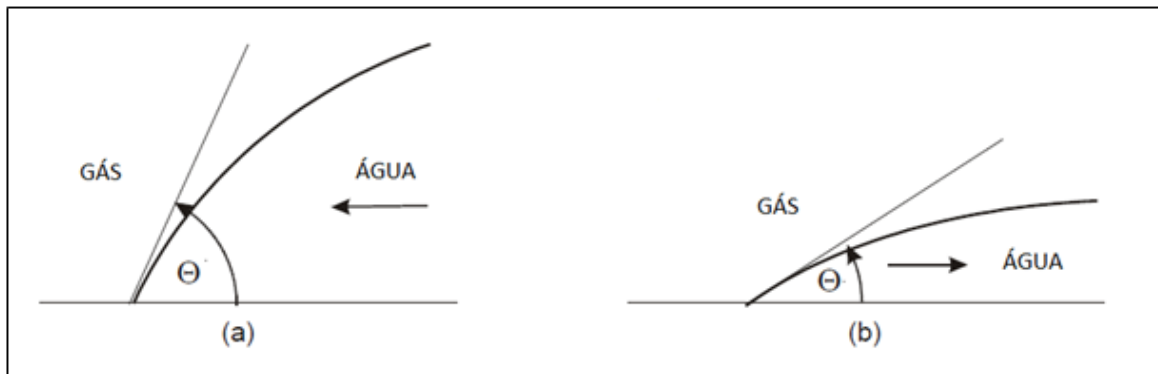
No estudo dos processos em escala de poro do armazenamento geológico de dióxido de carbono, a histerese da permeabilidade relativa é levada em conta quando é importante o estudo do trapeamento residual à medida que o CO₂ flui no aquífero salino, a fim de determinar precisamente a quantidade de CO₂ que foi imobilizado por esse mecanismo (JUANES et al., 2006; GHOMIAN et al., 2008).

Os efeitos da histerese presentes em sistemas com injeção de CO₂ em aquíferos salinos, nos quais a água molha preferencialmente a rocha, possuem como fonte pelo menos dois mecanismos: o ângulo de contato da histerese: quando o ângulo de contanto de avanço (da fase que molha preferencialmente a rocha deslocando a fase que não molha preferencialmente) é maior do que o ângulo de contato do recuo (quando a fase que molha preferencialmente a rocha é deslocada pela invasão da fase que não molha preferencialmente a rocha) devido às heterogeneidades

químicas ou à rugosidade da superfície (Figura 9); e o trapeamento da fase que não molha preferencialmente a rocha, no caso o CO_2 , quando uma fração do fluido acaba se desconectando na forma de bolhas, ficando imóvel (de GENNES et al., 2004 apud JUANES et al., 2006).

A histerese da permeabilidade relativa pode ser exemplificada conceitualmente na Figura 10. Em sistemas bifásicos que possuem preferência de molhabilidade, como o caso da injeção de dióxido de carbono em aquíferos salinos, em que a água é a fase que molha preferencialmente a rocha, a mudança da direção da saturação em decorrência do processo de drenagem seguido de embebição, conduz ao trapeamento de parte da fase não molhante, representada pela saturação trapeada s_{gt} , e à redução da permeabilidade relativa ao gás (k_{rg}).

Figura 9 - Ângulo de contato da histerese: a) ângulo de contato de avanço durante a embebição; b) ângulo de contato de recuo durante a drenagem



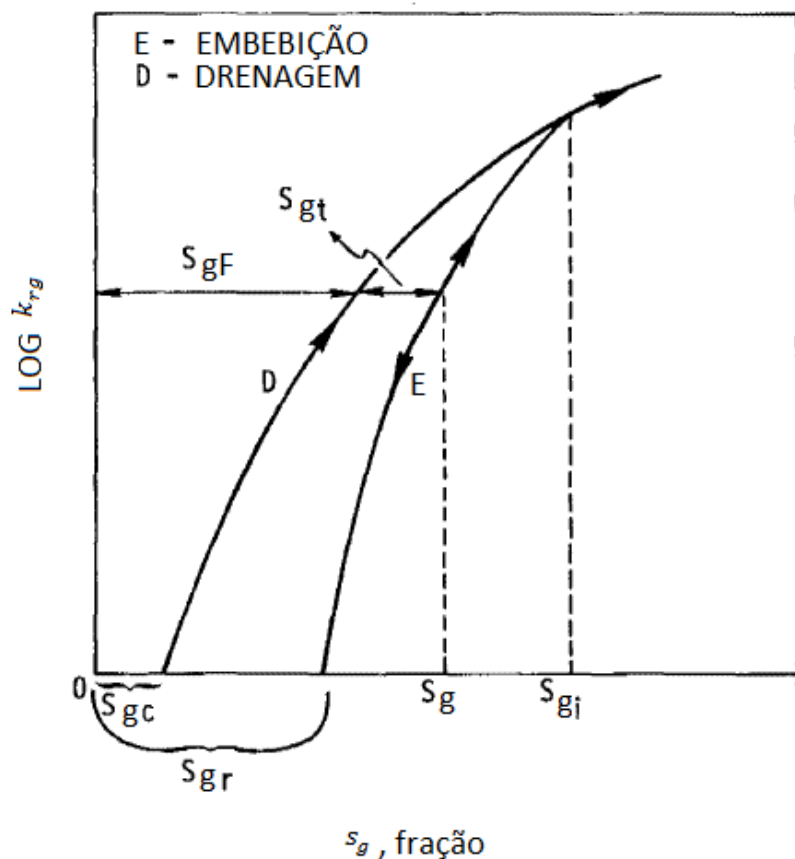
Fonte: Adaptado de Dake (1998), p.338.

Mais detalhadamente, considerando que a rocha esteja inicialmente saturada pela fase que molha preferencialmente a rocha, sua saturação s_w vai sendo reduzida à medida que o CO_2 vai sendo injetado (processo de drenagem). Eventualmente, a saturação crítica da fase gasosa s_{gc} é atingida. Para valores de s_g cada vez maiores, maior é a permeabilidade relativa ao gás k_{rg} seguindo a curva de drenagem (D). Nesse processo, os poros de tamanho maior são invadidos primeiro pela fase gasosa e com o aumento de s_g , poros cada vez menores vão sendo invadidos. Em um valor arbitrário, determinado na figura por s_{gi} , a mudança de

direção da saturação ocorre, passando a ocorrer um aumento da saturação da fase que molha preferencialmente a rocha (processo de embebição). Nesse processo, a água (fase molhante) invade os poros menores primeiro, trapeando parte da fase gasosa (fase não molhante) com a saturação trapeada representada por S_{gt} . Este processo continua até que a permeabilidade relativa da fase gasosa k_{rg} seja zero, correspondente à saturação residual S_{gr} . A parte que continua móvel corresponde à saturação S_{gF} . A diminuição de k_{rg} segue a curva de embebição (E) associada à saturação da fase gasosa máxima (S_{gi}) que foi atingida durante a drenagem.

Existem na literatura vários modelos para descrever a histerese da permeabilidade relativa. Os modelos que foram empregados nos trabalhos revisados são descritos abaixo.

Figura 10 – Diagrama funcional da histerese da permeabilidade relativa



Fonte: Modificado de Carlson (1981), p. 8.

3.11.1 Modelo de Land (1968):

Land (1968), baseado em equações já publicadas para o seu modelo de trapeamento, calculou a curva de embebição da permeabilidade relativa da fase que não molha preferencialmente a rocha.

Ao autor determinou uma relação entre a saturação máxima inicial estabelecida devido à drenagem, e a saturação residual resultante do processo de embebição dada por:

$$\frac{1}{s_{gr}} - \frac{1}{s_{gi}} = C \quad (88)$$

Em que:

C : constante empírica característica do trapeamento da rocha porosa;

Para a determinação da saturação de gás que permanece móvel é necessária a determinação dos limites que os valores de saturação assumem durante os processos de drenagem e embebição. Durante o processo de embebição, com a saturação da fase aquosa variando de seu valor inicial s_{wi} até seu valor máximo ($1 - s_{gr}$), a saturação do gás assume todos os valores entre a saturação inicial s_{gi} e a saturação residual s_{gr} , com a saturação $s_{gi} - s_{gr}$ sendo substituída pela água. Neste processo, a saturação do gás trapeado s_{gt} varia de zero, nas condições iniciais $s_g = s_{gi}$, ao valor de s_{gr} , quando $s_g = s_{gr}$. A porção de gás trapeada não contribui ao fluxo de gás. A parte que permanece livre ou móvel s_{gF} juntamente com a porção trapeada em qualquer instante resulta na saturação de gás total $s_g = s_{gt} + s_{gF}$, com s_g variando de s_{gi} à s_{gr} .

A saturação de gás móvel s_{gF} é sujeita ao trapeamento, caso novos processos de embebição aconteçam. Se s_g é reduzida à s_{gr} , a contribuição de s_{gF} à saturação de gás residual pode ser obtida substituindo s_{gi} por s_{gF} na Equação 88. A saturação de gás trapeado s_{gt} para qualquer s_g , adicionada ao gás trapeado da contribuição de s_{gF} durante uma redução da saturação de gás s_g para s_{gr} , tem que ser igual ao valor de s_{gr} associado à s_{gi} .

A saturação de gás trapeada por ser expressa por:

$$s_{gt} = s_{gr} - \frac{s_{gF}}{1 + Cs_{gF}} \quad (89)$$

Fazendo $s_{gt} = s_g - s_{gF}$ e substituindo em 89 e resolvendo para s_{gF} resulta em:

$$s_{gF} = \frac{1}{2} \left[s_g - s_{gr} + \sqrt{(s_g - s_{gr})^2 + \frac{4}{C(s_g - s_{gr})}} \right] \quad (90)$$

s_{gF} : saturação de gás móvel durante o ciclo de embebição

Por fim, a permeabilidade relativa ao gás (k_{rg}) devido a embebição é calculada, de acordo com Land (1971), a partir de uma equação que depende do fator empírico de distribuição do tamanho do poro ϵ :

$$k_{rg} = s_{gF}^2 \left[1 - (1 - s_{gF})^{\epsilon-2} \right] \quad (91)$$

3.11.2 Modelo de Killough (1976)

O modelo desenvolvido por Killough (1976) se baseia no modelo de trapeamento proposto por Land (1968). Durante a drenagem, os valores de permeabilidade relativa são calculados de curvas experimentais. A saturação que pode ser trapeada com o início da embebição é calculada usando a Equação 88, dada a saturação máxima da fase que não molha a rocha preferencialmente. As permeabilidades relativas da embebição são usadas para todas as saturações entre a saturação máxima inicial e a saturação residual da fase que não molha preferencialmente a rocha, com a permeabilidade relativa da embebição na saturação máxima igual à permeabilidade relativa da drenagem na mesma saturação, e a permeabilidade relativa na saturação residual é igual a zero (Figura 11). Este procedimento, portanto define os pontos extremos para a curva de embebição.

Para os valores intermediários da permeabilidade relativa da curva de embebição, Killough (1976) apresenta dois métodos: interpolação paramétrica e dados experimentais normalizados.

Para o método de interpolação paramétrica é usada a seguinte equação:

$$k_{rg}^E(s_g) = k_{rg}^D(s_{gi}) \cdot \left(\frac{s_g - s_{gr}}{s_{gi} - s_{gr}} \right)^\lambda \quad (92)$$

Em que:

λ : é um parâmetro dado;

O método de dados experimentais normalizados resulta em uma equação similar dada por:

$$k_{rg}^E(s_g) = k_{rg}^D(s_{gi}) \cdot \left[\frac{k_{rg}^{Exp}(s_g^n) - k_{rg}^{Exp}(s_{gr}^{max})}{k_{rg}^{Exp}(s_g^{max}) - k_{rg}^{Exp}(s_{gr}^{max})} \right] \quad (93)$$

Em que:

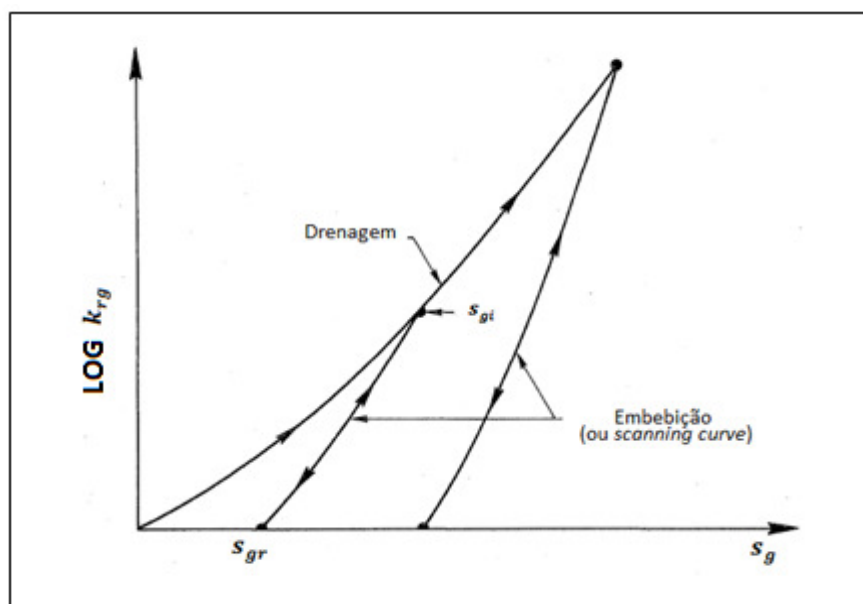
s_g^n : saturação de gás normalizada: $s_g^n = \left[\frac{(s_g - s_{gr}) \cdot (s_g^{max} - s_{gr}^{max})}{(s_{gi} - s_{gr})} \right] + s_{gr}^{max}$;

s_g^{max} : saturação máxima possível da fase que não molha preferencialmente a rocha;

s_{gr}^{max} : saturação residual ou trapeada máxima da fase que não molha preferencialmente a rocha;

k_{rg}^{Exp} : permeabilidade relativa experimental da fase que não molha preferencialmente a rocha.

Figura 11 – Histerese da permeabilidade relativa ao gás



Fonte: Adaptado de Killough (1976), p. 38.

É assumido que a curva experimental de permeabilidade relativa da fase que não molha preferencialmente a rocha na embebição possui os valores variando entre a saturação máxima (s_g^{\max}) possível e a saturação residual máxima (s_{gr}^{\max}).

O método de Killough (1976) assume que as curvas de permeabilidade relativa da embebição são reversíveis, o que não condiz com as evidências experimentais, de acordo com o próprio autor. Outra característica do modelo é a presença do expoente λ no método de interpolação paramétrica, que precisa ser especificado.

3.11.3 Modelo de Carlson (1981)

O método desenvolvido por Carlson (1981) permite o cálculo da permeabilidade relativa durante a embebição, a partir dos dados da curva de drenagem, do histórico de saturação máxima da fase que não molha preferencialmente a rocha, de pelo menos um ponto adicional de alguma curva de embebição experimental e da Equação 88 proposta por Land. O diferencial desse modelo é que a saturação residual da fase que não molha preferencialmente a rocha pode ser calculada sem a especificação experimental completa da curva de embebição. O autor ainda destaca

a simplicidade do método, citando que não é necessária a determinação do fator de distribuição do tamanho do poro ϵ da equação de Land, e nem o parâmetro λ do método de Killough para o cálculo da permeabilidade relativa da curva de embebição para a fase que não molha preferencialmente a rocha.

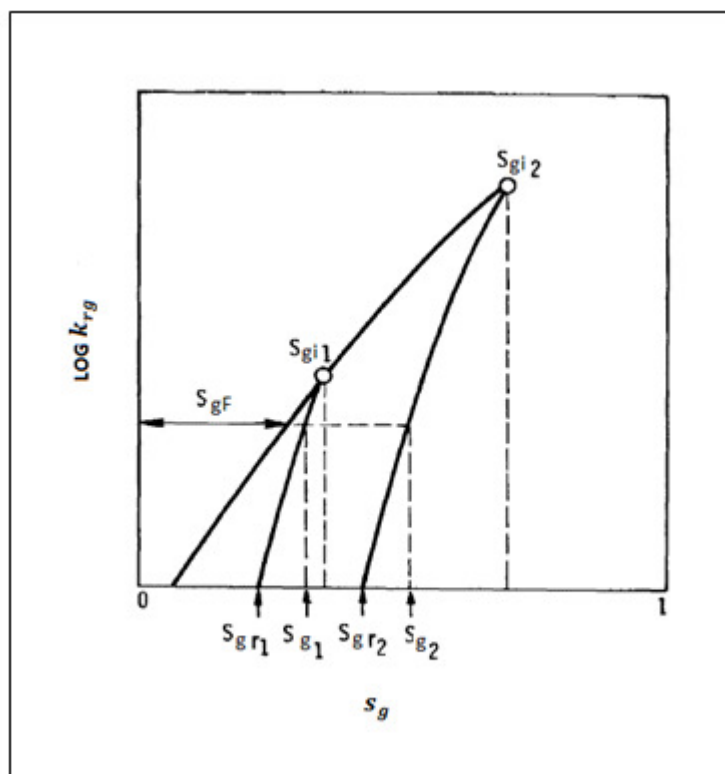
Pela combinação das Equações 88 e 89 do modelo de Land pode se determinar C . Aplicando o valor encontrado na Equação 88, se determina o valor de S_{gr} para qualquer S_{gi} . Usando C e o valor de S_{gr} correspondente na Equação 89, se calcula S_{gF} em função de S_g . Por fim, a permeabilidade relativa durante a embebição da fase que não molha preferencialmente a rocha correspondente à S_g pode ser determinada aplicando S_{gF} na curva de drenagem, ou seja:

$$k_{rg}^E(S_g) = k_{rg}^D(S_{gF}) \quad (94)$$

Em que os sobrescritos E e D indicam embebição e drenagem, respectivamente. Para diferentes valores de S_g , diferentes valores de S_{gF} podem ser encontrados. A aplicação desses valores na curva de drenagem permite a determinação da curva completa de embebição.

Com o método desenvolvido, o autor demonstrou que se uma curva de embebição experimental é completamente especificada, as outras podem ser graficamente construídas paralelas à curva de embebição dada. Este artifício geométrico é exemplificado na Figura 12.

Figura 12 – Efeito da histerese da permeabilidade relativa



Fonte: Adaptado de Carlson (1981), p. 8.

3.12 SUBMODELOS TERMODINÂMICOS

A modelagem geoquímica, como supracitado, é uma ferramenta usada para a previsão do potencial de armazenamento do dióxido de carbono supercrítico em aquíferos salinos profundos dos efeitos consequentes. Para a estimativa de algumas quantidades nos modelos geoquímicos, como a solubilidade química, o coeficiente de atividade e o coeficiente de fugacidade, são necessários algumas relações termodinâmicas.

Existem vários submodelos para a determinação da mesma propriedade, e cada submodelo possui suas condições específicas de aplicação. Abaixo são descritos os submodelos usados nos trabalhos revisados.

3.12.1 Submodelos para o coeficiente de fugacidade para o CO₂ gasoso/supercrítico

O coeficiente de fugacidade $f_{CO_2}^{*g}$ é um parâmetro usado para descrever o desvio do comportamento termodinâmico ideal do CO₂ gasoso/supercrítico que é observado à elevada pressão e temperatura.

Na superfície terrestre, o equilíbrio entre o ar e a água geralmente é apropriadamente calculado a partir da Lei de Henry, dada pela seguinte fórmula:

$$f_a^w = X_a^w \cdot H_a \quad (95)$$

Em que:

H_a : constante da Lei de Henry, dependente da salinidade e da pressão.

No entanto, para as condições de pressão e salinidade encontradas nos aquíferos salinos profundos, a Lei de Henry não se aplica (THOMAS et al., 2012).

Como já citado anteriormente, no equilíbrio a fugacidade do componente tem que ser igual em ambas as fases analisadas, o que permite a seguinte expressão matemática:

$$\frac{X_{CO_2}^g p f_{CO_2}^{*g}}{[CO_{2(aq)}] \gamma_{CO_2}} = K \quad (96)$$

Em que:

$[CO_{2(aq)}]$: concentração molar do CO₂ na fase aquosa;

p : pressão de injeção do CO₂;

γ_{CO_2} : coeficiente de atividade do CO₂ dissolvido na fase aquosa;

K : constante de equilíbrio.

Os submodelos para o cálculo do coeficiente de fugacidade do CO₂ na fase gasosa usados nos trabalhos revisados são descritos abaixo.

3.12.1.1 Modelo de Spycher e Reed (1988)

O modelo desenvolvido por Spycher e Reed (1988) é baseado na equação de estado do Virial, quarta ordem na pressão. Os coeficientes do virial $a-f$ são funções da temperatura e são obtidos pela adequação dos dados disponíveis para temperaturas de 50-350 °C (312-623 K) e pressões de até 500 bar. Os autores registraram que este método produz erros de até 30% para temperaturas entre 50 e 60 °C e pressões entre 150 e 200 bar.

Neste método o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$f_{CO_2}^{*g} = \exp \left[\left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} + c \right) P + \left(\frac{d}{T^2} + \frac{e}{T} + f \right) \frac{P^2}{2} \right] \quad (97)$$

3.12.1.2 Modelo de Spycher et al. (2003)

O método proposto por Spycher et al. (2003) é baseado na equação de estado de Redlich-Kwong, que junto com regras padrões de mistura, pode ser usado para estimar o coeficiente de fugacidade dos componentes em misturas gasosas de 12 a 100 °C e até 600 bar. Este método considera a fração molar da H₂O presente na fase gasosa. Porém, considerando que a fração molar da H₂O seja nula na fase gasosa, o coeficiente de fugacidade é dado por:

$$f_1([CO]_{12})^{f(g)} = \exp \left[\ln \left[\frac{V}{V - b_1(CO_{12})} \right] + \left[\frac{V}{V - b_1(CO_{12})} \right] - \left(\frac{2a_1}{V} \right) \right] \quad (98)$$

$$a_{CO_2} = 7,54 \times 10^7 - 4,13 \times 10^4 \times T \quad (99)$$

$a_{CO_2} [bar \cdot cm^6 \cdot K^{0,5} \cdot mol^{-2}]$

$$b_{CO_2} = 27,80 \quad (100)$$

$$b_{CO_2} [cm^3 mol^{-1}]$$

$$p - \frac{RT}{V - b_{CO_2}} - \frac{a_{CO_2}}{\sqrt{TV}(V + b_{CO_2})} = 0 \quad (101)$$

Em que V é dado em cm^3 .

3.12.1.3 Modelo de Duan e Sun (2003)

No modelo proposto por Duan e Sun (2003), o coeficiente de fugacidade possui a seguinte formulação:

$$2T_r^2 c_{11} \quad ($$

$$1$$

$$0$$

$$2$$

$$)$$

Em que:

$c_1 - c_{15}$: são parâmetros tabelados encontrados no modelo;

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} \quad (103)$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}: \text{pressão reduzida};$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}: \text{temperatura reduzida};$$

$$V_r = \frac{V}{V_c}: \text{volume reduzido};$$

P_c : pressão crítica;

T_c : temperatura crítica;

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (104)$$

$$R = 0,08314467 \text{ bar L mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

O modelo possui um bom ajuste aos dados experimentais para temperaturas na faixa de 273-533 K, pressões de 0-2000 bar e concentrações iônicas de 0-4,3 mol/kg.

3.12.1.4 Modelo de Duan et al. (2006)

O método desenvolvido por Duan et al. (2006) permite que o coeficiente de fugacidade do CO₂ seja diretamente calculado com base nas condições de P-T. As constantes $c_1 - c_{11}$ são fornecidas em seis conjuntos diferentes de constantes, dependendo do sistema de temperatura e pressão. O método considera seis regimes de P-T que variam de 273-573 K e 0-2000 bar a fim de fornecer precisão através de uma ampla faixa de condições de P-T.

$$f_{\text{CO}_2}^{*g} = c_1 + \left[c_2 + c_3 T + \frac{c_4}{T} + \frac{c_5}{T - 150} \right] P + \left[c_6 + c_7 T + \frac{c_8}{T} \right] P^2 + \left[c_9 + c_{10} T + \frac{c_{11}}{T} \right] \ln P \quad (105)$$

3.12.1.5 Modelo de Peng-Robinson (1976)

O coeficiente de fugacidade pode também ser calculado a partir da equação de estado de Peng-Robinson a partir da seguinte equação:

$$f_{\text{CO}_2}^{*g} = \exp \left[\frac{b_{\text{CO}_2}}{b_i} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \times \left(\frac{2 \sum_{m=1}^{n_c} X_m^g (1 - K_{ml})}{a_i} - \frac{b_{\text{CO}_2}}{b_i} \right) \right] \ln \left(\frac{Z + 1}{Z - 1} \right) \quad (106)$$

3.12.2 Submodelos para a solubilidade do CO₂ na fase aquosa

Quando o CO₂ é injetado no aquífero, parte dele se dissolverá na água salgada presente. Os submodelos para a solubilidade química do CO₂ estimam quanto do

CO₂ irá se dissolver na fase aquosa, a partir do cálculo concentração molar do CO₂ [$CO_{2(aq)}$], que está em equilíbrio com o CO₂ na fase supercrítica.

Assim como a Lei de Henry, existem vários outros modelos de solubilidade desenvolvidos que não se adequam às faixas de pressão e temperatura, bem como salinidade dos sistemas em questão, ou não se apoiam em dados experimentais suficientes (SPYCHER et al., 2003). São necessários então, submodelos mais sofisticados para a previsão da solubilidade do CO₂. A seguir são descritos os submodelos empregados na literatura revisada, que são aplicados em todas as faixas de pressão, temperatura e salinidade encontradas em aquíferos salinos profundos, ou em parte delas.

3.12.2.1 *Expressões de equilíbrio baseadas no banco de dados termodinâmico EQ3/6 (Wolery, 1992; Johnson et al., 1992)*

As expressões de equilíbrio empregadas são baseadas no equilíbrio entre o CO₂ na fase gasosa/supercrítica e aquosa com o bicarbonato, como descrito pelas Equações 1-3 e resumido em:



A constante de equilíbrio $K_{CO_2}^{g/sc}$ que descreve esse equilíbrio é dada por:

$$K_{CO_2}^{g/sc} = \frac{\gamma_{H^+} [H^+] \gamma_{HCO_3^-} [HCO_3^-]}{f_{CO_2}^{*g} X_{CO_2}^g P_{a_{H_2O}}} \quad (108)$$

Em que:

$[H^+]$ e $[HCO_3^-]$: concentrações molares respectivas;

γ_{H^+} e $\gamma_{HCO_3^-}$: coeficientes de atividade para as espécies aquosas;

$f_{CO_2}^{*g}$: coeficiente de fugacidade para o CO₂ gasoso/supercrítico;

$X_{CO_2}^g$: fração molar do CO₂ na fase gasosa (assumida ser 1);

P : pressão de injeção do CO₂ (*bar*);

a_{H_2O} : atividade da água.

Para a fase aquosa, a constante que descreve o equilíbrio entre o CO₂ aquoso e o bicarbonato de acordo com a seguinte reação:



É dada por:

$$K_{CO_2}^W = \frac{\gamma_{H^+}[H^+]\gamma_{HCO_3^-}[HCO_3^-]}{\gamma_{CO_2}[CO_{2(aq)}]a_{H_2O}} \quad (110)$$

Combinando as Equações 108 e 110 se obtém:

$$[CO_{2(aq)}] = \frac{X_{CO_2}^g P f_{CO_2}^{*g} K_{CO_2}^{g/sc}}{\gamma_{CO_2} K_{CO_2}^W} \quad (111)$$

As equações de constante de equilíbrio são válidas para pressões relativamente baixas, onde a relação entre pressão e solubilidade é linear, assim como a Lei de Henry. Além disso, este método não inclui a dependência da pressão para as constantes de equilíbrio, e para altas pressões irá sobrestimar a solubilidade do CO₂. De acordo com simulações de Thomas et al. (2012), este método não é adequado para estimar a solubilidade do CO₂ em aquíferos com pressões acima de 40 bar.

3.12.2.2 Modelo de Duan e Sun (2003)

No método proposto por Duan & Sun (2003), a solubilidade do CO₂ é função da temperatura, pressão e concentrações de íons específicos, e é dada pela seguinte equação:

$$SO_4^{2-} \quad (1)$$

Em que:

$\mu_{CO_2}^{W(0)}$: potencial químico do CO₂ na fase aquosa na situação hipoteticamente ideal de concentração molar igual a um.

λ_{CO_2-Na} e $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$: parâmetros de interação.

Os autores testaram o método para vários dados experimentais e concluíram que este método é preciso para soluções aquosas de NaCl em temperaturas variando entre 273-533 K, pressões de 0-2000 bar, e concentrações iônicas na faixa de 0-4 mol/kg.

3.12.2.3 Modelo de Spycher e Pruess (2005)

O método desenvolvido por Spycher e Pruess (2005) calcula a concentração molar do CO₂ na fase aquosa a partir da seguinte equação:

$$[CO_{2(aq)}] = \frac{X_{CO_2}^W (m_{sal} + 55,508)}{1 - X_{CO_2}^W} \quad (113)$$

m_{sal} : concentração molar de todas as espécies além do CO₂, que estão dissolvidas na água salgada.

$$X_{CO_2}^W = \frac{f_{CO_2}^{*g} (1 - X_{H_2O}^g) p_{\tau}}{55,508 \gamma_{Na,CO_2} K_{CO_2}^g} \exp \left[\frac{-(p - p^0) \bar{V}_{CO_2}}{RT} \right] \quad (114)$$

$X_{H_2O}^g$: fração molar da água na fase rica em CO₂;

$$X_{H_2O}^g = \frac{K_{H_2O}^0 a_{H_2O}}{f_{H_2O}^{*g} p_{tot}} \exp\left(\frac{(p - p^0)\bar{V}_{H_2O}}{RT}\right) \quad (115)$$

K^0 : constante de equilíbrio termodinâmico para cada componente na temperatura e pressão de referência $p^0 = 1 \text{ bar}$;

\bar{V} : volume molar parcial médio de cada fase condensada sobre a faixa de pressão $p - p^0$;

K^0 e \bar{V} podem ser retirados diretamente da literatura e/ou ajustados aos dados de solubilidade experimental;

p_t : pressão total;

Y_{x,CO_2} : coeficiente de atividade para o CO_2 na fase aquosa. Quando os sais não estão presentes é igual a unidade.

$$Y_{x,CO_2} = Y_{CO_2} \left\{ \frac{55,51 + [CO_2(aq)] + m_{sal}}{55,51 + [CO_2(aq)]} \right\} \quad (116)$$

Diferente do método de Duan e Sun (2003), o método de Spycher e Pruess (2005) tem como um dos objetivos o cálculo da solubilidade da água na fase gasosa, e leva em conta o efeito da pressão sobre as constantes de equilíbrio. Este método é aplicável para temperaturas variando de 285-373 K, pressões até 600 bar e concentração salina de 0-6 mol/kg.

3.12.2.4 Modelo de Spycher et al. (2003), estendido por Spycher e Pruess (2005)

A extensão do modelo básico desenvolvido por Spycher et al. (2003), leva em conta o coeficiente de atividade para o CO_2 na fase aquosa e a correção da atividade da água para levar em conta os efeitos dos sais dissolvidos:

$$[CO_{2(aq)}] = \frac{[CO_{2(aq)}]^{H_2O \text{ puro}}}{\gamma_{x,CO_2}} \quad (117)$$

$$[CO_{2(aq)}]^{H_2O \text{ puro}} = \frac{55,508 X_{CO_2}^{H_2O \text{ puro}}}{1 - X_{CO_2}^{H_2O \text{ puro}}} \quad (118)$$

$$(119)$$

$$X_{H_2O}^g = \frac{K_{H_2O}^g}{f_{H_2O}^{*g} p_{tot}} \exp\left(\frac{(p - p^0) \bar{V}_{H_2O}}{RT}\right) \quad (120)$$

Neste método, não existe a necessidade de um processo iterativo para encontrar $[CO_{2(aq)}]$ na água salgada, porém esta metodologia só é válida com o uso do modelo de Duan e Sun (2003) para o coeficiente de atividade do $CO_{2(aq)}$. Assim como os dois métodos anteriores, o método de Spycher et al., (2003) estendido é aplicável a uma ampla faixa de valores de temperatura, pressão e salinidade.

Além dos submodelos apresentados, Ghomian et al. (2008) e Liu e Zhang (2011), empregaram em seus modelos a equação de estado de Peng-Robinson modificada para o ajuste dos dados experimentais da solubilidade do CO_2 na fase aquosa quando a salinidade da água é alta, a partir da determinação do coeficiente de fugacidade.

3.12.3 Submodelo para o coeficiente de atividade para o CO_2 dissolvido na fase aquosa

O coeficiente de atividade em escala molar do CO_2 γ_{CO_2} descreve os efeitos não ideais que os sais dissolvidos ocasionam sobre a atividade química do $CO_{2(aq)}$. Para soluções ideais, o coeficiente de atividade é igual a um e a atividade se iguala à concentração molar do componente.

Para o cálculo do coeficiente de atividade para soluções não ideais existem vários modelos, os quais são descritos abaixo.

3.12.3.1 Modelo de Drummond (1981 apud THOMAS et al., 2012)

O modelo de Drummond é baseado nos coeficientes de atividade derivados dos valores determinados experimentalmente para as constantes de Henry para as soluções de CO₂ em NaCl. Este método é uma função da temperatura e da força iônica, I , mas não da pressão. As funções C, E, F, G e H são tabuladas. Este modelo é aplicável para a faixa de temperatura de 293-673 K e 0-6,5 mol/kg de conteúdo de NaCl.

O coeficiente de atividade para este modelo é dado por:

$$\gamma_{CO_2} = \exp \left[\left(C + FT + \frac{G}{T} \right) I - (E + HT) \frac{I}{I+1} \right] \quad (121)$$

3.12.3.2 Modelo B-dot ou Debye-Huckle (HELGESON, 1969)

O cálculo do coeficiente de atividade iônica do modelo B-dot para o componente α na fase aquosa é dado pela seguinte equação:

$$\gamma_{\alpha}^W = \exp \left(- \frac{A_{\gamma} z_{\alpha}^2 \sqrt{I}}{1 + \hat{a}_{\alpha} B_{\gamma} \sqrt{I}} + \hat{B} I \right) \quad (122)$$

Em que:

A_{γ} , B_{γ} e \hat{B} : parâmetros de Debye-Huckle dependentes da temperatura;

\hat{a}_{α} : parâmetro referente ao tamanho do íon.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{aq}} m_i z_i^2 \quad (123)$$

m_k : concentração molar do componente k .

z_k : carga do k -ésimo íon.

n_{aq} : número de componentes em solução que possuem carga.

De acordo com Nghiem et al. (2004), este modelo é o preferível para o cálculo do coeficiente de atividade iônica em soluções não ideais.

O modelo B-dot ou Debye-Huckle foi estendido posteriormente por Helgeson et al. (1981), para ser aplicável a temperaturas até 600 °C (873 K) e 5000 bar:

$$\gamma_a^W = \exp\left(-\frac{A_Y z_a^2 \sqrt{I}}{1 + \hat{\alpha}_i B_Y \sqrt{I}} + \log(1 + 0,180153 m_t) - (\omega_a \dot{B}_{NaCl} + \dot{B}_{Na^+, Cl^-} - 0,19(z_i) \right) \quad (124)$$

Em que:

m_t : concentração molar total;

ω_a : coeficiente de Born.

3.12.3.3 Modelo de Duan e Sun (2003)

O modelo desenvolvido por Duan e Sun (2003) é função da temperatura, pressão, e concentração de certos íons. O coeficiente de atividade do modelo é dado por:

$$\gamma_{CO_2}^W = \exp\left(\sum_c 2\lambda_{CO_2-c} m_c + \sum_a 2\lambda_{CO_2-a} m_a + \sum_c \sum_a \zeta_{CO_2-a-c} m_c m_a\right) \quad (125)$$

Em que:

c e a : cátions e ânions, respectivamente;

m_c e m_a : concentração molar de cátions e ânions, respectivamente.

Foi demonstrado por outros autores que o modelo não calcula um modelo de atividade “verdadeiro” porque assume mistura ideal e negligencia os efeitos da salinidade sobre a pressão parcial da água na fase gasosa rica em CO₂ (THOMAS et al., 2012). Este modelo é aplicável para temperaturas de 273-533 K, pressões de 0-2000 bar, e força iônica de 0-4,3 mol/kg.

3.12.3.4 Modelo de Rumpf et al. (1994), estendido por Spycher e Pruess (2005)

O coeficiente de atividade desse modelo é calculado pela seguinte equação:

$$\gamma_{CO_2} = \exp\{2B^{(0)}([Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}]) + 3\Gamma[Cl^-]([Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}])\} \quad (126)$$

$$B^{(0)} = 0,254 - \frac{76,82}{T} - \frac{10656}{T^2} + \frac{6.312 \times 10^8}{T^3} \quad (127)$$

$$\Gamma = -0,0028 \quad (128)$$

Os efeitos da temperatura são incorporados neste modelo através do cálculo do parâmetro binário de interação iônica, $B^{(0)}$. Porém, esse modelo não considera os efeitos da pressão sobre o coeficiente de atividade. Este método é aplicável para temperaturas de 285-373 K e 0-6 mol/kg de concentração de sal. De acordo com Spycher e Pruess (2005) este método estendido juntamente com o modelo de solubilidade desses mesmos autores produzem resultados tão bons quanto, ou melhor do que, os resultados do modelo de Duan e Sun (2003), que leva em conta a dependência da pressão.

3.12.3.5 Modelo de Spycher e Pruess (2010)

O modelo desenvolvido por Spycher e Pruess (2010) é função da temperatura e da concentração de íons específicos.

$$\gamma_{CO_2} = \exp\left[2\lambda([Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}]) + \zeta[Cl^-]([Na^+] + [K^+] + [Ca^{2+}])\right] \quad (129)$$

$$\lambda, \zeta = f(T) \quad (130)$$

$$f(T) = aT + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} \quad (131)$$

Este método é apropriado para temperaturas entre 285-573 K, pressão até 600 bar, e salinidade até 6 mol/kg de NaCl. De acordo com os autores, a inclusão da pressão

para as faixas de valores de P-T para as quais esse modelo é aplicável não melhora a precisão do mesmo e por isso não foi levada em consideração.

4 MODELO MATEMÁTICO

4.1 INTRODUÇÃO

Baseado nos trabalhos revisados e na fundamentação teórica será apresentado o modelo matemático desenvolvido para o estudo do escoamento do CO₂ injetado em aquíferos salinos profundos, focando em uma escala de tempo de armazenamento geológico moderada, da ordem de centenas a milhares de anos após a injeção, referente ao tempo necessário para que o trapeamento residual aconteça. O capítulo terá inicialmente as considerações do modelo, o modelo matemático em si, a determinação das equações suplementares e submodelos com base nas variáveis a serem determinadas e um resumo das equações governantes em forma de tabela.

4.2 CONSIDERAÇÕES DO MODELO

- Fluxo isotérmico;
- Rocha e fluidos não reagentes entre si;
- Os fluidos injetados e os presentes no aquífero não reagem entre si;
- Fluxo imiscível;
- Fluxo incompressível;
- Poço injetor fechado e não existência de poços produtores;
- Difusão e dispersão das espécies entre as fases negligenciadas;
- Sem fenômenos de fronteira: reservatório infinito.

4.3 MODELO MATEMÁTICO

A equação da continuidade para o CO₂ e a água presentes em sua própria fase é dada por:

$$\frac{\partial(\phi\rho_i s_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{q}_i) = 0 \quad (132)$$

O fluxo multifásico é regido pela lei de Darcy segundo a seguinte equação:

$$\vec{v}_i = \frac{\vec{q}_i}{\phi} = -\frac{\vec{K}k_{ri}}{\mu_i\phi}(\nabla p_i + \rho_i\vec{G}) \quad (133)$$

Supondo que o meio encontra-se saturado pelos dois fluidos, as saturações das fases obedecem à chamada equação de fechamento:

$$s_g + s_w = 1 \quad (134)$$

Considerando que as pressões sejam diferentes nas diferentes fases:

$$p_w = p_g - p_{c,gw} \quad (135)$$

Tomando como as principais variáveis a pressão da fase gasosa (p_g) e a saturação da fase aquosa (s_w) tem-se a Equação 132 formulada com base na pressão e na saturação.

Aplicando as Equações 133, 134 e 135 em 132, obtém-se para a fase aquosa e gasosa respectivamente.

$$\frac{\partial(\phi\rho_w s_w)}{\partial t} - \nabla \left(\frac{\rho_w \vec{K}k_{rw}}{\mu_w} (\nabla p_g - \nabla p_{c,gw}(s_w) - \rho_w \vec{G}) \right) = 0 \quad (136)$$

$$\frac{\partial(\phi\rho_g(1-s_w))}{\partial t} - \nabla \left(\frac{\rho_g \vec{K}k_{rg}}{\mu_g} (\nabla p_g - \rho_g \vec{G}) \right) = 0 \quad (137)$$

4.4 EQUAÇÕES SUPLEMENTARES

As equações suplementares descritas abaixo se referem às equações necessárias para o fechamento do modelo matemático.

A pressão referente à fase gasosa é resolvida juntamente com as demais variáveis, enquanto a pressão da fase aquosa é encontrada a partir da relação capilar. O submodelo adotado aqui para o cálculo da pressão capilar é o proposto por Van Genuchten (1980). Apesar de existirem vários modelos para tratar a histerese da

pressão capilar, inclusive o proposto por Killough (1976), a mesma não foi levada em consideração no modelo.

As curvas para a permeabilidade relativa das fases aquosa e gasosa são baseadas nos modelos de Van Genuchten (1980) e Corey (1954), respectivamente. O modelo matemático leva em conta também a histerese da permeabilidade relativa, sendo usado o modelo de Killough (1976) para a caracterização das *scanning curves* durante os processos de drenagem e embebição, que engloba o modelo de trapeamento de Land (1968) para o cálculo da saturação de gás residual (trapeado).

Para o cálculo da massa específica da fase gasosa é usada a equação de estado de Span e Wagner (1996) devido à ampla faixa de aplicação em relação às condições de pressão e temperatura, à base experimental correlacionada e a disponibilidade das informações em forma de tabela. A viscosidade da fase gasosa é estimada a partir da correlação de Jossi et al. (1962), dada pela seguinte formulação:

$$(\mu_g - \mu_g^*)^{\xi} = \begin{cases} (23,12e^{1,079\rho_R} - 25) \times 10^{-5} & 0,3 \leq \rho_R \leq 2,0 \\ 11,0 \times 10^{-5} (e^{1,584\rho_R} - 1) & \rho_R < 0,3 \end{cases} \quad (138)$$

Em que:

$(\mu_g - \mu_g^*)^{\xi}$: módulo da viscosidade residual;

$\rho_R = \frac{\rho}{\rho_c}$: massa específica reduzida;

ρ_c : massa específica crítica.

Para gases não polares, como o CO₂:

$$\mu_g^* \xi = \begin{cases} 34,0 \times 10^{-5} T_R^{0,94} & T_R \leq 1,5 \\ 17,78 \times 10^{-5} (4,58T_R - 1,67)^{5/6} & T_R > 1,5 \end{cases} \quad (139)$$

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{M^{1/2} \rho_c^{2/3}} \quad (140)$$

M : peso molecular.

A massa específica e a viscosidade da fase aquosa são estimadas a partir das correlações propostas por Rowe Jr e Chou (1970) e Kestin et al. (1981), respectivamente, por estarem correlacionadas entre si e serem extensivamente aplicadas em estudos com sistemas similares ao estudado (ADAMS; BACHU, 2002; NGHIEM et al., 2004).

4.5 RESUMO DO MODELO

As variáveis dependentes que precisam ser determinadas para a descrição completa do sistema são:

$$p_i \text{ e } s_i \quad i = w, g \quad (141)$$

Sendo o sistema composto de duas fases (aquosa e gasosa), existem quatro variáveis a serem determinadas, sendo necessárias quatro equações. Como não existe troca de massa entre as fases no modelo considerado, a equação da continuidade é aplicada à cada fase. Sendo o sistema composto por duas fases, existe uma relação para o cálculo da pressão capilar entre as fases. Por fim, se adiciona a relação de fechamento dada pelas saturações.

O Quadro 7 é um resumo das variáveis e equações do modelo.

Quadro 7 – Resumo da modelagem matemática

Variáveis desconhecidas	Qtde. de variáveis	Equações do modelo	Nº. da equação	Qtde. de equações
Pressões (p_i)	n_f	Eq. da difusividade hidráulica	136,137	n_f
Saturações (s_i)	n_f	Pressão Capilar	135	$n_f - 1$
		Soma das saturações	134	1
Total	$2n_f$	Total		$2n_f$

Fonte: Produção própria (2016).

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A tecnologia de CCS tem sido amplamente considerada como uma opção para redução significativa das emissões de gases do efeito estufa, principalmente do CO₂.

Quando injetado em aquíferos salinos (considerada a melhor opção como local de armazenamento), vários são os mecanismos de trapeamento que conduzem ao armazenamento seguro do CO₂ por períodos geológicos de tempo, a citar: trapeamento por trapas estruturais e estratigráficas, trapeamento hidrodinâmico, trapeamento residual, trapeamento por solubilidade, trapeamento iônico e trapeamento mineral.

Com base nos trabalhos revisados, foi identificado que o trapeamento residual é uma das formas mais desejáveis de armazenamento do CO₂ por longos períodos de tempo, por ser mais rápido e efetivo que o mecanismo de trapeamento por solubilidade. Além disso, ocorre em grande parte ou em sua totalidade após o período de injeção, e influencia nos demais mecanismos de trapeamento.

O modelo matemático desenvolvido com base nessas informações levou em consideração a histerese da permeabilidade relativa e as pressões capilares para o cálculo da saturação de gás residual (trapeada) e, por consequência, da eficiência do armazenamento por meio do mecanismo de trapeamento residual.

As equações suplementares empregadas para o cálculo de quantidades necessárias para o modelo, como a massa específica e viscosidade das fases aquosas e gasosa, foram selecionadas com base nos trabalhos revisados, na adequação das condições de aplicação das equações ao modelo e na facilidade de obtenção dos dados de interesse.

Na construção do modelo foram feitas algumas simplificações a fim de tornar o problema mais tratável e focar nos efeitos do trapeamento residual. Foi considerado fluxo isotérmico; sem mecanismos de transporte como dispersão e difusão; a imiscibilidade dos fluidos, não existindo a troca de massa entre as fases fluidas; meio poroso não reativo e que não houvessem reações entre as fases fluidas.

É reconhecido que a introdução dessas simplificações restringem a análise do comportamento do escoamento do CO₂ em meios porosos e a análise dos

processos que acometem o mesmo, principalmente pelo fato de os mecanismos de trapeamento se influenciarem mutuamente.

Dessa forma, como trabalhos futuros recomenda-se:

- Consideração da miscibilidade dos fluidos, de forma que os componentes H₂O e CO₂ possam existir em ambas as fases para que seja possível a análise do trapeamento por solubilidade;
- A análise do trapeamento por solubilidade permite ampliar o foco do estudo, visto que passa a ser necessários a consideração da salinidade da água presente no aquífero e os efeitos da pressão e da temperatura sobre a solubilidade;
- A modelagem numérica e simulação do modelo permitem análises mais variadas das condições de interesse e visualização do escoamento do CO₂ no meio poroso, sendo considerados passos significantes como trabalho futuro;
- Após o estabelecimento do modelo considerando ambos o trapeamento capilar e por solubilidade, é interessante a consideração da existência de reações entre as fases fluidas e entre as fases fluidas e os minerais da formação rochosa. Apesar da dificuldade de integração das reações cinéticas e químicas ao modelo a ser solucionado, essa consideração permitirá um estudo mais realista do escoamento do CO₂ em aquíferos salinos e entendimento dos processos físicos e químicos que acontecem nesse sistema.

REFERÊNCIAS

ADAMS, J.J.; BACHU, S. Equations of state for basin geofluids: algorithm review and intercomparison for brines. **Geofluids**, v. 2, p. 257-271, 2002.

ASHRAF, M. **Geological Storage of CO₂: Sensitivity and Risk Analysis**. 2014. 78 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Departamento de matemática, Universidade de Bergen, Bergen.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. **Energy Conversion & Management**, v. 41, p. 953-970, 2000.

BACHU, S. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, p. 254-273, 2008.

BACHU, S.; GUNTER, W.D.; PERKINS, E.H. Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping. **Energy Conversion and Management**, v. 35, n. 4, p. 269-279, 1994.

BROOKS, R.H.; COREY, A.T. Hydraulics properties of porous media. **Hydrology Papers**, Colorado State University, Fort Collins, Colorado, n. 3, p. 1-37, 1964.

BURTON, M.; KUMAR, N.; BRYANT, S.L. CO₂ injectivity into brine aquifers: why relative permeability matters as much as absolute permeability. **Energy Procedia**, v.1, p. 3091-3098, 2009.

CÂMARA, G.A.B.; ANDRADE, J.C.S.; FERREIRA, L.E.A.; ROCHA, P.S. Regulatory framework for geological storage of CO₂ in Brazil – Analyses and proposal. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 966-974, 2011.

CARLSON, F.M. Simulation of Relative Permeability Hysteresis to the Nonwetting Phase. In: 56th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, San Antonio, Texas. **Anais...** SPE 10157, p. 1-9, Out. 1981.

CAILLY, B.; LE THIEZ, P.; EGERMANN, P.; AUDIBERT, A.; VIDAL-GILBERT, S.; LONGAYGUE, X. Geological Storage of CO₂: A State-of-the-Art of Injection

Processes and Technologies. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 60, n. 3, p. 517-525, 2005.

CCSA, Associação de Captura e Armazenamento de Carbono, 2016. Disponível em: <www.ccsassociation.org>. Acesso em: 25 ago. 2016.

CELIA, M.A.; NORDBOTTEN, J.M. Practical Modeling Approaches for Geological Storage of Carbon Dioxide. **Ground Water**, v. 47, n. 5, p. 627-638, 2009.

CEPAC. Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono. 2014. Disponível em: <www.pucrs.br/cepac/index.php>. Acesso em: 25 ago. 2016.

CHEN, Z. **Reservoir Simulation: Mathematical Techniques in oil Recovery**. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2007.

CO2CRC. Esquema de captura, transporte e armazenamento de CO₂. 2005. Disponível em: <<http://www.co2crc.com.au/>>. Acesso em: 25 ago. 2016.

COREY, A.T. The Interrelation Between Gas and Oil Relative Permeabilities. **Producers monthly**, V. 19, n. 1, p. 38-41, 1954.

CSLF, Fórum De Liderança em Sequestro de Carbono, 2008. Disponível em: <<https://www.cslforum.org/sites/cslf/aboutus/index.html>>. Acesso em: 25 ago. 2016.

DAKE, L.P. **Fundamentals of reservoir engineering**. 70. ed. Holanda: Elsevier Science, 1998. cap. 10, p. 338.

DUAN, Z.; SUN, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chemical Geology**, v. 193, p. 257-271, 2003.

DUAN Z.; SUN, R.; ZHU, C. An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻. **Marine Chemistry**, v.98, n. 131-139, 2006.

EMAMI-MEYBODI, H.; HASSANZADEH, H.; GREEN, C.P.; ENNIS-KING, J. Convective dissolution of CO₂ in saline aquifers: Progress in modeling and experiments. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 40, p. 238-266, 2015.

FAN, Y. **Chemical reaction modeling in a subsurface flow simulator with application to in-situ upgrading and CO₂ mineralization**. 2010. 167 f. Tese (Doutorado em Filosofia) – Departamento de Engenharia de Recursos Energéticos, Universidade de Stanford, Stanford.

FALTINSON, J.; GUNTER, B. Integrated Economic Model: CO₂ Capture, Transport, ECBM and Saline Aquifer Storage. **Energy Procedia**, v. 1, p. 4001-4005, 2009.

FUJIOKA, M.; YAMAGUCHI, S.; NAKO, M. CO₂-ECBM field tests in the Ishikari Coal Basin of Japan. **International Journal of Coal Geology**, v. 82, p. 287-298, 2010.

GALE, J. Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? **Energy**, v. 29, p. 1329-1338, 2004.

GHOMIAN, Y.; POPE, G.A.; SEPEHRNOORI, K. Reservoir simulation of CO₂ sequestration pilot in Frio brine formation, USA Gulf Coast. **Energy**, v. 33, p. 1055-1067, 2008.

GLOBAL CCS INSTITUTE. **The Global Status of CCS**: Summary Report, Melbourne, Australia, p. 1-18, 2015a. Disponível em: <<https://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/196843/global-status-ccs-2015-summary.pdf>> Acesso em: 2 abr. 2016.

GLOBAL CCS INSTITUTE. Banco de Dados dos Projetos, 2015b. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/projects/large-scale-ccs-projects#map>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

GUNDOGAN, O.; MACKAY, E.; TODD, A. Comparison of numerical codes for geochemical modelling of CO₂ storage in target sandstone reservoirs. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, p. 1805-1816, 2011.

GUNTER, W.D.; PERKINS, E.H.; McCANN, T.J. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. **Energy Conversion and Management**, v.34, n.9-11, p. 941-948, 1993.

GUNTER, W.D.; WIWCHAR, B.; PERKINS, E.H. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. **Mineralogy and Petrology**, v. 59, p. 121-140, 1997.

HELGESON, H.C. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. **American Journal of Science**, v. 267, p 729-804, 1969.

HELGESON, H.C.; KIRKHAM, D.H.; FLOWERS, G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV: Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 °C and 5 KB. **American Journal of Science**, v. 281, p. 1249-1516, 1981.

HESSE, M.A.; ORR JR, F.M.; TCHELEPI, H.A. Gravity currents with residual trapping. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 611, p. 35-60, 2008.

HILL, B.; HOVORKA, S.; MELZER, S. Geologic carbon storage through enhanced oil recovery. **Energy Procedia**, v. 37, p. 6808-6830, 2013.

HOLLOWAY, S. Underground sequestration of carbon dioxide: A viable greenhouse gas mitigation option. **Energy**, v. 30, p. 2318-2333, 2005.

HORGUE, P.; SOULAIN, C.; FRANC, J.; GUIBERT, R.; DEBENEST, G. An open-source toolbox for multiphase flow in porous media. **Computer Physics Communications**, v. 187, p. 217-226, 2015.

HOSSEINI, S.A.; MATHIAS, S.A.; JAVADPOUR, F. Analytical Model for CO₂ Injection into Brine Aquifers-Containing Residual CH₄. **Transport in Porous Media**, v. 94, p. 795-815, 2012.

HOSSEINI, S.A.; NICOT, J.-P. **Numerical modeling of a multiphase water-oil-CO₂ system using water-CO₂ system**: Application to the far field of a U.S. Gulf Coast reservoir. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 88-99, 2012.

HOSSEINI, S.A.; LASHGARI, H.; CHOI, J.W.; NICOT, J.-P.; LU, J.; HOVORKA, S.D. Static and dynamic reservoir modeling for geological CO₂ sequestration at Cranfield, Mississippi, U.S.A. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 18, p. 449-462, 2013.

ICO2N, 2015. Disponível em: <www.ico2n.com>. Acesso em: 25 ago. 2016.

IEA. **Tracking Clean Energy Progress 2013**: IEA Input to the Clean Energy Ministerial. Agência Internacional de Energia, OECD/IEA Paris, França, p. 1-154, 2013.

IEA. **Carbon Capture and Storage**: The solution for deep emissions reductions. Agência Internacional de Energia, OECD/IEA Paris, França, p. 1-12, 2015.

IEA. **Tracking Clean Energy Progress 2016**: Energy Technology Perspectives 2016 Excerpt, IEA Input to the Clean Energy Ministerial. Agência Internacional de Energia, OECD/IEA Paris, França, p. 1-84, 2016.

IPCC. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Preparado pelo Grupo de Trabalho III do Painel Intergovernamental em Mudança Climática. [Metz, B. O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e Nova York, EUA, p. 1-442, 2005.

IPCC. **Climate Change 2014**: Mitigation of Climate Change. Contribuição do Grupo de Trabalho III para o Quinto Relatório de Avaliação para o Painel Intergovernamental em Mudança Climática. [Edenhofer, O., R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel and J.C. Minx (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e Nova York, NY, USA, p. 1-1454, 2014.

IZGEC, O.; DEMIRAL, B.; BERTIN, H.; AKIN, S. CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. **Transport in Porous Media**, v. 72, p. 1-24, 2008.

JOHNSON, J.W.; OELKERS, E.H.; HELGESON, H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. **Computers & Geosciences**, v. 18, n. 7, p. 899-947, 1992.

JOHNSON, J.W.; NITAO, J.J.; KNAUSS, K.G. Reactive Transport Modelling of CO₂ Storage in Saline Aquifers to Elucidate Fundamental Processes, Trapping Mechanisms, and Sequestration Partitioning. Environmental Sciences Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, EUA, p. 1-43, 2004.

JOSSI, J.A.; STIEL, L.I.; THODOS, G. The viscosity of Pure Substances in the Dense Gaseous and Liquid Phases. **AIChE Journal**, v. 8, n. 1, p. 59-63, 1962.

JUANES, R.; SPITERI, E.J.; ORR JR, F.M.; BLUNT, M.J. Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. **Water Resources Research**, v. 42, W12418, p. 1-13, 2006.

KESTIN, J.; KHALIFA, H.E.; CORREIA, R.J. Tables of the Dynamic and Kinematic Viscosity of Aqueous NaCl Solutions in the Temperature Range 20-150 °C and the Pressure Range 0,1-35 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 10, n. 1, p. 71-87, 1981.

KILLOUGH, J.E. Reservoir Simulation With History-Dependent Saturation Functions. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p. 37-48, 1976.

LABOISSIÈRE, P. **Histerese da permeabilidade relativa ao gás em rochas carbonáticas**. 2014. 238 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Reservatórios e Gestão) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

LAND, C.S. Calculation of Imbibition Relative Permeability for Two- and Three-Phase Flow From Rock Properties. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p. 149-156, 1968.

LAND, C.S. Comparison of Calculated with Experimental Imbibition Relative Permeability. **Society of Petroleum Engineers Journal**, p. 419-425, 1971.

LARSEN, J.W. The effects of dissolved CO₂ on coal structure and properties. **International Journal of Coal Geology**, v. 57, p. 63-70, 2004.

LIU, B.; ZHANG, Y. CO₂ Modeling in a Deep Saline Aquifer: A Predictive Uncertainty Analysis Using Design of Experiment. **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 3504-3510, 2011.

MAZZOTTI, M.; PINI, R.; STORTI, G. Enhanced coalbed methane recovery. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 47, p. 619-627, 2009.

MIT. Carbon Capture and Sequestration Technologies at MIT. Banco de dados dos projetos. Instituto tecnológico de Massachusetts, 2015. Disponível em: <http://sequestration.mit.edu/tools/projects/map_projects.html>. Acesso em: 20 jul. 2016.

MULLER, N.; QI, R.; MACKIE, E.; PRUESS, K.; BLUNT, M.J. CO₂ injection impairment due to halite precipitation. **Energy Procedia**, v. 1, p. 3507-3514, 2009.

NGHIEM, L.; SAMMON, P.; GRABENSTETTER, J.; OHKUMA, H. Modelling CO₂ Storage in Aquifers with a Fully-Couple Geochemical EOS Compositional Simulator. In: SPE/DOE SIMPÓSIO SOBRE RECUPERAÇÃO MELHORADA DE ÓLEO, 14., 2004, Oklahoma, E.U.A. **Anais...** Oklahoma: SPE. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-89474-MS>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

NORDBOTTEN, J.M.; FLEMISCH, B.; GASDA, S.E.; NILSEN, H.M.; FAN, Y.; PICKUP, G.E.; WIESE, B.; CELIA, M.A.; DAHLE, H.K.; EIGESTAD, G.T.; PRUESS, K. Uncertainties in Practical Simulation of CO₂ Storage. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 9, p. 234-242, 2012.

NYKVIST, B. Ten times more difficult: Quantifying the carbon capture and storage challenge. **Energy Policy**, v. 55, p. 683-689, 2013.

ORR JR, F.M. Conservation equations. In: _____ **Theory of Gas Injection Processes**. Stanford, California: Stanford University, 2005. cap. 2, p. 5-20.

PENG, D.-Y.; ROBINSON, D.B. A New Two-Constant Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 15, n.1, 1976.

PERRIN, J.-C.; KRAUSE, M.; KUO, C.-W.; MILIJKOVIC, L.; CHAROBA, E.; BENSON, S.M. Core-scale experimental study of relative permeability properties of CO₂ and brine in reservoir rocks. **Energy Procedia**, v.1, p. 3315-3522, 2009.

PINI, R.; OTTIGER, S.; BURLINI, L.; STORTI, G.; MAZZOTTI, M. CO₂ storage through ECBM recovery: an experimental and modeling study. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1711-1717, 2009.

PRAETORIUS, B.; SCHUMACHER, K. Greenhouse gas mitigation in a carbon constrained world: The role of carbon capture and storage. **Energy Policy**, v. 37, p. 5081-5093, 2009.

PRUESS, K.; ZHANG, K. Numerical Modeling Studies of The Dissolution-Diffusion-Convection Process During CO₂ Storage in Saline Aquifers. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Universidade da California, Berkeley, p. 1-33, 2008.

REDLICH, O.; KWONG, J.N.S. On the thermodynamics of solutions. V An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. In: SYMPOSIUM ON THERMODYNAMICS AND MOLECULAR STRUCTURE OF SOLUTIONS, 1948, , Oregon. **Anais...** Oregon: American Chemical Society, 1948, p. 233-244.

RISCS, Pesquisa sobre os Impactos e Segurança no Armazenamento do CO₂. 2015. Disponível em: <www.riscs-co2.eu/>. Acesso em: 25 ago. 2016.

ROSA, A.J.; CARVALHO, R.S.; XAVIER, J.A.D. **Engenharia de Reservatórios de petróleo**. 13. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

ROSS, H.E.; HAGIN, P.; ZOBACK, M.D. CO₂ storage and enhanced coalbed methane recovery: Reservoir characterization and fluid flow simulations of the Big George coal, Powder River Basin, Wyoming, USA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, p. 773-786, 2009.

ROWE JR, A. M.; CHOU, J.C.S. Pressure-Volume-Temperature-Concentration Relation of Aqueous NaCl Solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 15, n. 1, p. 61-66, 1970.

SAEEDI, A. **Experimental Study of Multiphase Flow in Porous Media during CO₂ Geo-Sequestration Processes**. Western Australia: Springer: 2012. 196 f. Tese de Doutorado. Curtin University of Technology , 2012.

SHI, J.-Q.; DURUCAN, S. A numerical simulation study of the Allison unit CO₂-ECBM pilot: the impact of the matrix shrinkage and swelling on ECBM production and CO₂ injectivity. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREENHOUSE GAS CONTROL (GHGT-7), 7, 2004, Vancouver. **Anais...** Vancouver, 2005, p. 9.

SIFUENTES, W.; BLUNT, M.J.; GIDDINS, M.A. Modeling CO₂ Storage in Aquifers: Assessing the Key Contributors to Uncertainty. In: OFFSHORE EUROPE OIL & GAS CONFERENCE & EXHIBITION , 2009, Aberdeen, Reino Unido: SPE. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-89474-MS>>. Acesso em: 21 jan. 2016.

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. **Chemical Engineering Science**, Inglaterra, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

SPAN, R.; WAGNER, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 1509-1596, 1996.

SPYCHER, N.; PRUESS, K.; ENNIS-KING, J. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 °C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, EUA, v. 67, n. 16, p. 3015-3031, 2003.

SPYCHER, N.; PRUESS, K. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. II. Partitioning in chloride brines at 12-100 °C and up to 600 bar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, EUA, v. 69, n. 13, p. 3309-3320, 2005.

SPYCHER, N.; PRUESS, K. A Phase-Partitioning Model for CO₂-Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO₂-Enhanced Geothermal Systems. **Transport in Porous Media**, EUA, v. 82, p. 173-196, 2010.

SPYCHER, N.F.; REED, M.H. Fugacity coefficients of H₂, CO₂, CH₄, H₂O and of H₂O-CO₂-CH₄ mixtures: A virial equation treatment for moderate pressures and temperatures applicable to calculations of hydrothermal boiling. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, EUA, v. 52, p. 739-749. 1988.

STEVENS, S.H.; KUUSKRAA, V.A.; TABER, J.J. **Sequestration of CO₂ in Depleted Oil and Gas Fields: Barriers to Overcome in Implementation of CO₂ Capture and Storage (Disused Oil and Gas Fields)**. Relatório Final PH3/22 preparado para o Programa de P&D de Gases do efeito-estufa da IEA, IEA/COM/98/31, p. 1-146, fev. 2000.

STIGSON, P.; HANSSON, A.; LIND, M. Obstacles for CCS deployment: an analysis of discrepancies of perceptions. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 17, n. 6, p. 601-619, 2012.

STONE, H.L.; Estimation of Three-Phase Relative Permeability and Residual Oil Data. **The Journal of Canadian Petroleum - Technology**, Montreal, p. 53-61, 1973.

SUN, Y.; LI, Q.; YANG, D.; LIU, X. Laboratory core flooding experimental systems for CO₂ geosequestration: An updated review over the past decade. **Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering**, v. 8, p. 113-126, 2016.

THOMAS, M.W.; STEWART, M.; TROTZ, M.; CUNNINGHAM, J.A. Geochemical modelling of CO₂ sequestration in deep, saline, dolomitic-limestone aquifers: Critical evaluation of thermodynamic sub-models. **Chemical Geology**, v. 306-307, p. 29-39, 2012.

UKCCS Research Center. Centro de Pesquisa de Captura e Armazenamento de Carbono do Reino Unido. 2016. Disponível em: < www.ukccsrc.ac.uk>. Acesso em: 25 ago. 2016.

UNFCCC. Situação de ratificação do Protocolo de Quioto. 2014. Disponível em: < http://unfccc.int/kyoto_protocol/status_of_ratification/items/2613.php>. Acesso em: 5 abr. 2016.

VAN DER MEER, L.G.H. The conditions limiting CO₂ storage in aquifers. **Energy Conversion and Management**, v. 34, p. 959-966, 1993.

VAN GENUCHTEN, M.Th. A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils. **Soil Science Society of America Journal**, EUA, v.44, n. 5, p. 892-898, 1980.

WANG, Y.; XU, Y.; ZHANG, K. Investigation of CO₂ storage capacity in open saline aquifers with numerical models. **Procedia Engineering**, v. 31, p. 886-892, 2012.

WOLERY, T.J. EQ3/6, A Software Package for Geochemical Modeling of Aqueous Systems: Package Overview and Instalation Guide (Version 7.0). Lawrence Livermore National Laboratory. US-Department of Energy, p. 1-74, 1992.

WONG, S.; LAW, D.; DENG, X.; ROBINSON, J.; KADATZ, B.; GUNTER, W. D.; JIANPING, Y.; SANLI, F.; ZHIQIANG, F. Enhanced coalbed methane and CO₂ storage in anthracitic coals-Micro-pilot test at South Qinshui, Shanxi, China. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 1, p. 215-222, 2007.

WONG, S.; MACDONALD, D.; ANDREI, S.; GUNTER, W.D.; DENG, X.; LAW, D.; YE, J.; FENG, S.; FAN, Z.; HO, P. Conceptual economics of full scale enhanced coalbed methane production and CO₂ storage in anthracitic coals at South Qinshui basin, Shanxi, China. **International Journal of Coal Geology**, v. 82, p. 280-286, 2010.

XI, J. A review of physical modelling and numerical simulation of long-term geological storage of CO₂. **Applied Energy**, Elsevier, v. 88, p. 3557-3566, 2011. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locate/apenergy>>. Acesso em: 4 julho 2016.

YANG, F.; BAI, B.; -NORMAN, S.D. Modeling the effects of completion techniques and formation heterogeneity on CO₂ sequestration in shallow and deep saline aquifers. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, p. 841-849, 2011.

YU, H.; YUAN, J.; GUO, W.; CHENG, J.; HU, Q. A preliminary laboratory experiment on coalbed methane displacement with carbon dioxide injection. **International Journal of Coal Geology**, v. 73, p. 156-166, 2008.

ZEIDOUNI, M.; POOLADI-DARVISH, M.; KEITH, D. Analytical solution to evaluate salt precipitation during CO₂ injection in saline aquifers. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 3, p. 600-611, 2009.

ZEP. Plataforma de Emissões Zero. 2016. Disponível em: <<http://www.zeroemissionsplatform.eu>>. Acesso em: 25 ago. 2016.

ZEROCO₂. Lista de projetos de CCS. ZEROCO₂, 2016. Disponível em: <<http://www.zeroco2.no/projects/list-projects>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

APÊNDICE – SISTEMAS E CONVERSÕES DE UNIDADES

Quadro 8 – Variáveis, suas dimensões e unidades no Sistema Internacional e no Americano de Unidades

Variável	Dimensão	SI	Americano
Comprimento	L	m	ft
Massa	M	kg	lb
Tempo	T	s	h
Massa específica	M/L^3	kg/m^3	lbm/ft^3
Compressibilidade	LT^2/M	kPa^{-1}	
Aceleração gravitacional	L/T^2	$9,81066352 \text{ m/s}^2$	$32,174 \text{ ft/s}^2$
Temperatura		$(^{\circ}C)K$	$(R)^{\circ}F$
Porosidade		Fração	Fração
Permeabilidade	M^2	m^2	md
Pressão	M/LT^2	Pa	psi
Viscosidade	M/LT	$Pa.s$	cp
Volume	L^3	m^3	bbl

Fonte: Produção própria (2016).

Tabela 1 – Conversão de unidades de comprimento

Polegada (in)	Pé (ft)	Metro (m)
1	0,0833333	0,0254
12	1	0,3048
39,37008	3,280840	1

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 2 – Conversão de unidades de volume

Polegada cúbica (<i>in</i> ³)	Pé cúbico (<i>ft</i> ³)	Litro (<i>L</i>)	Metro cúbico (<i>m</i> ³)
1	5,787037x10 ⁻⁴	0,01638706	1,638706x10 ⁻⁵
1728	1	28,31685	0,02831685
61,02374	0,03531467	1	0,001
61023,74	35,31467	1000	1

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 3 – Conversão de unidades de massa

Libra (<i>lb</i>)	Quilograma (<i>kg</i>)	Tonelada (<i>ton</i>)
1	0,4535924	4,535924x10 ⁻⁴
2,204623	1	0,001
2204,623	1000	1

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 4 – Conversão de unidades de pressão

<i>kgf/cm</i> ²	<i>kPa</i>	<i>lbf/in</i> ² (<i>psi</i>)	Atmosfera (<i>atm</i>)	<i>dina/cm</i> ²
1	98,06650	14,22334	0,9678411	0,9806x10 ⁶
0,01019716	1	0,1450377	0,009869233	0,99995x10 ⁴
0,07030695	6,894757	1	0,06804596	6,8944x10 ⁴
1,033227	101,3250	14,69595	1	1,0132x10 ⁶

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 5 – Conversão de unidades de permeabilidade

<i>Darcy</i>	m^2	cm^2
1	$9,86923 \times 10^{-13}$	$9,86923 \times 10^{-9}$
$101,325 \times 10^{10}$	1	10^4
$101,325 \times 10^6$	10^{-4}	1

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 6 – Conversão de unidades de viscosidade

Centipoise (<i>cp</i>)	Pascal-segundo (<i>Pa.s</i>)	$dina \cdot s / cm^2$
1	1×10^{-3}	1×10^{-2}
1000	1	10
100	0,1	1

Fonte: Rosa et al. (2013).

Tabela 7 – Conversão de unidades de temperatura

de	para	
Fahrenheit	Kelvin	$T(K) = (T(^{\circ}F) + 459,67) / 1,8$
Rankine	Kelvin	$T(K) = (T(^{\circ}R)) / 1,8$
Fahrenheit	Rankine	$T(^{\circ}R) = T(^{\circ}F) + 459,67$
Fahrenheit	Celsius	$T(^{\circ}C) = (T(^{\circ}F) - 32) / 1,8$
Celsius	Kelvin	$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$

Fonte: Rosa et al. (2013).

Quadro 9 – Prefixos de unidades

Prefixos das unidades de múltiplos	
tera (T) = 10^{12}	centi (c) = 10^{-2}
giga (G) = 10^9	mili (m) = 10^{-3}
mega (M) = 10^6	micro (μ) = 10^{-6}
quilo (k) = 10^3	nano (n) = 10^{-9}

Fonte: Produção própria (2016).

Existem quantidades que possuem valores numéricos exatos ou aproximados. As mais úteis no processo de armazenamento geológico de carbonos são:

$$1 \text{ cp} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$1 \text{ Darcy} \cong 1 \text{ } \mu\text{m}^2$$

$$1 \text{ dina/cm} = 1 \text{ mN/m}$$

$$1 \text{ ppm} \cong 1 \text{ g/m}^3$$