



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO *DEEP OFFSHORE* DA BACIA DO ALENTEJO

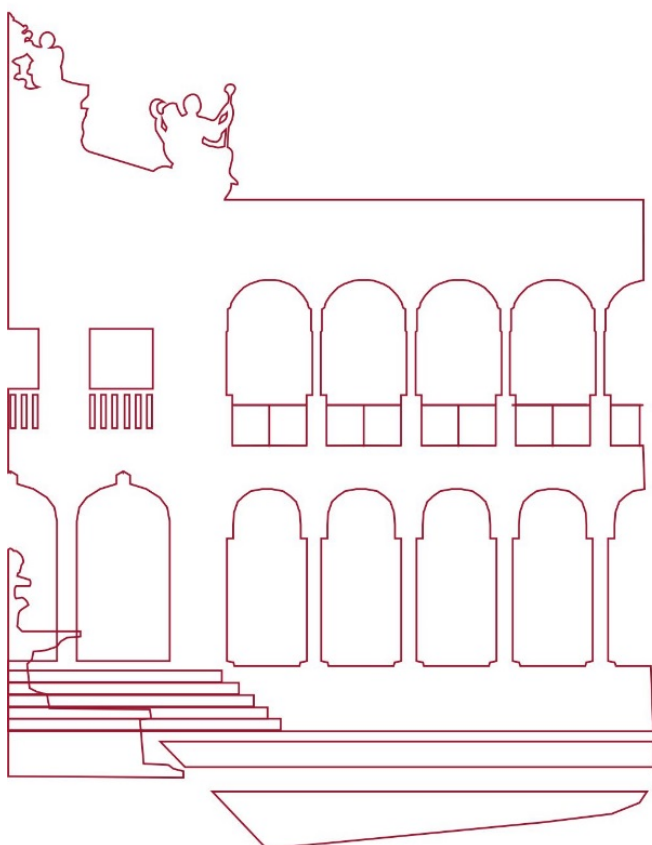
A FORMAÇÃO DE HIDRATOS COMO FACTOR DE SEGURANÇA

Luís Miguel Félix Bernardes

Orientadores | Professor Doutor Júlio Carneiro
Professor Doutor Pedro Madureira

Tese apresentada à Universidade de Évora para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências da Terra e do Espaço
Especialidade: Geofísica

Évora, 2018



INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO E FORMAÇÃO
AVANÇADA



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Contactos:

Universidade de Évora

Instituto de Investigação e Formação Avançada - IIFA

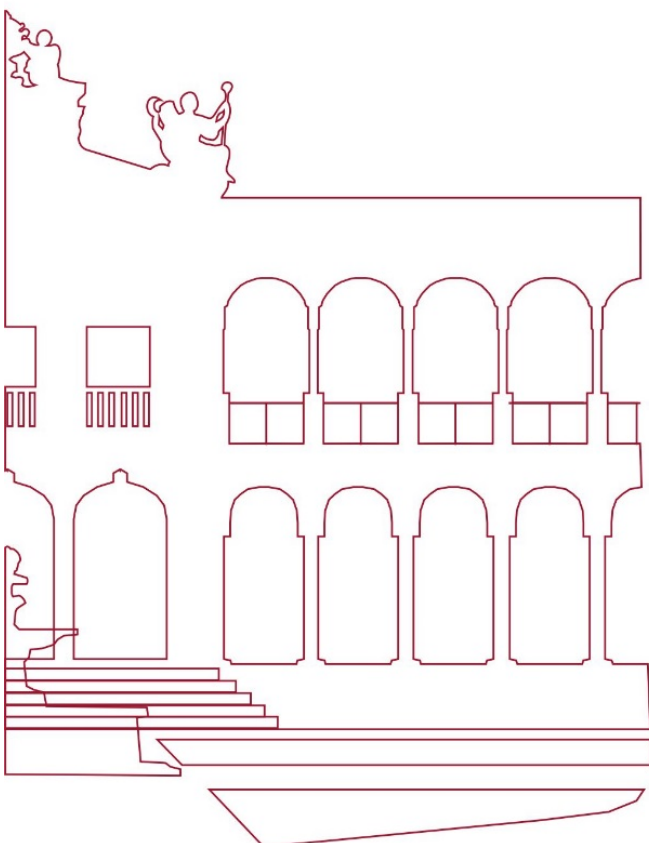
Palácio do Vimioso | Largo Marquês de Marialva, Apart. 94

7002-554 Évora | Portugal

Tel: (+351) 266 706 581

Fax: (+351) 266 744 677

email: iifa@uevora.pt



Esta tese está escrita conforme o antigo acordo ortográfico.

ALTERNATIVES FOR CO₂ STORAGE IN BACIA DO ALENTEJO' *DEEP OFFSHORE* – Hydrates formation as a safety factor

ABSTRACT

The thesis' goal is to investigate the viability of CO₂ storage in Portugal's deep offshore, at the Bacia do Alentejo, taking advantage of its conditions. There were three possibilities initially considered for CO₂ storage: (1) as hydrates in the deep sea sediments; (2) as hydrates while producing methane from existing hydrates; (3) in deep saline aquifers below the CO₂ hydrates' stability zone, to provide a secondary safety factor, in case of leakage, through hydrates formation.

The methodology involved in identifying zones of theoretical stability of gas hydrates, which would be the preferential target areas for CO₂ storage. Two transfer functions describing the formation of gas hydrates were applied. Applying two transfer functions to describe the formation of gas hydrates indicated the areas where CO₂ and methane overlap along the Portuguese margin. One of those areas is the Alentejo basin.

Laboratory analysis of two IODP boreholes demonstrated that the deep sea sediments in the study area are not satisfactory for CO₂ injection below the CO₂ hydrate stability zone. Alternatively, storing CO₂ in deeper saline aquifers using hydrates as a secondary safety factor was further investigated through numerical modelling developed and implemented in the TOUGH2 modelling suite.

Simulations were performed with a total injection rate of 7,4 Mton/yr for a 30 years injection period, followed by a 500 years simulation after injection shut-in. Further simulation scenarios included the possibility of leakage along a sub-vertical fault and conditions for hydrates' formation. Pressure build-up due to CO₂ injection is acceptable if at least five injection wells are used, but it is not evident that hydrates will form if leakage occurs.

The models were based on simplifying assumptions and further data collection is essential to further evaluate the storage possibilities in this area. Additionally, a systematic analysis of actual occurrence of gas hydrates within the area is required to further investigate the possible economic gains of the resulting methane.



RESUMO

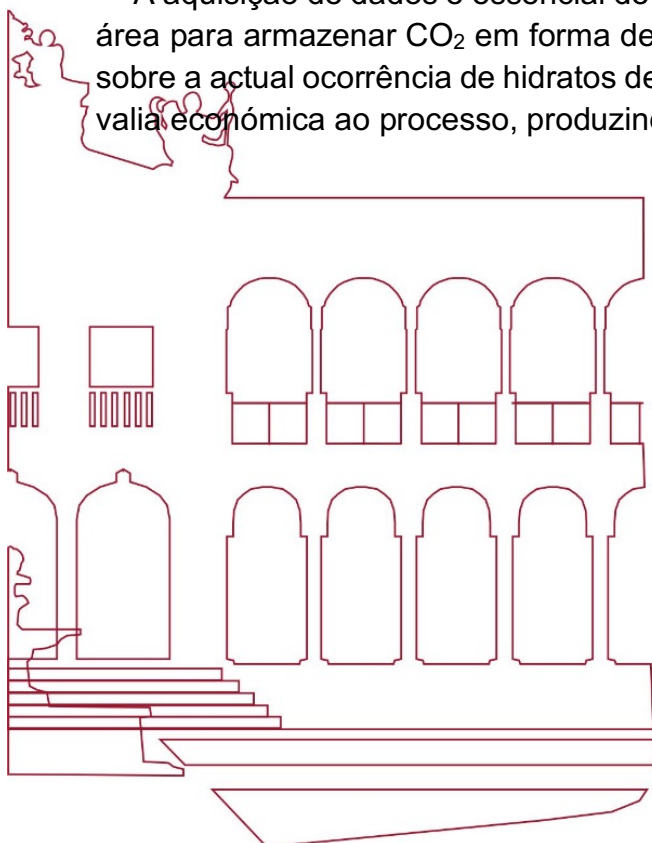
O objectivo desta tese é investigar a viabilidade do armazenamento de dióxido de carbono (CO_2) na Bacia do Alentejo, tirando partido das suas condições favoráveis à formação de hidratos de CO_2 . Consideraram-se três hipóteses de armazenamento: (1) em hidratos nos sedimentos do fundo do mar; (2) em hidratos, visando também a extracção de metano existente sob forma de hidratos e (3) em aquíferos salinos profundos, abaixo da zona de estabilidade dos hidratos de CO_2 para que, em caso de fuga, a formação destes providencie um factor de segurança secundário.

A metodologia seguida identifica zonas de estabilidade de hidratos de gás, sendo estas as áreas de foco preferencial neste trabalho. Utilizaram-se duas funções de transferência que descrevem a formação de hidratos, resultando numa sobreposição das áreas de existência de hidratos (metano e CO_2) ao longo da margem continental, sendo que a Bacia do Alentejo aí se insere.

A análise de dados de dois furos *IODP* demonstrou que esta área não possui características adequadas para injectar CO_2 . Alternativamente, a injeção de CO_2 em aquíferos salinos profundos e a utilização de hidratos enquanto factor de segurança secundário foi investigada através da sua modelação numérica. As simulações estudaram a injeção de CO_2 num reservatório e a formação de hidratos, caso haja fuga através de uma falha geológica. Desenvolveu-se um modelo conceptual e numérico simplificado, que não inclui falhas geológicas, utiliza valores petrofísicos médios não específicos do local e implementou-se no *TOUGH2*.

Simulou-se 30 anos injeção a uma taxa de 7,4 Mt/ano e 500 anos após encerramento da injeção, e um cenário de fuga de CO_2 por via de uma falha geológica, concluindo que o aumento de pressão devido à injeção de CO_2 é admissível, mas não é evidente que se formem hidratos.

A aquisição de dados é essencial de modo a definir as possibilidades de utilização desta área para armazenar CO_2 em forma de hidratos. Será necessária uma análise sistemática sobre a actual ocorrência de hidratos de gás na zona de estudo por forma a obter uma mais valia económica ao processo, produzindo metano.



À minha mulher, aos nossos filhos, à minha família e à vida!

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Júlio Carneiro pelo apoio, dedicação, empenho e esforço durante todo o processo;

Ao Professor Doutor Pedro Madureira, pelo apoio moral e revisão;

À Doutora Cristina Roque pela ajuda incansável;

Ao Filipe Brandão, pelos *brain storms*;

Ao Frederico Dias, pela disponibilidade e vontade de saber;

Ao António Calado, à Andreia Afonso e Miguel Souto, a equipa ROV, que em muito se disponibilizaram e me causaram alguns calores;

À EMEPC;

À Universidade de Évora, nomeadamente ao Instituto de Ciências da Terra;

Ao grupo de trabalho do laboratório Ambiterria - Universidade de Évora:

Catarina Pinho, Ambiterria - Universidade de Évora;

Luísa Martins, Ambiterria - Universidade de Évora;

Nuno Dias, Ambiterria - Universidade de Évora;

Ao Professor Doutor Pedro Terrinha, ao João Noiva e Luís Batista;

À divisão de Geologia Marinha e de Georecursos do IPMA;

À Alison Allcott, da RockWare Inc, USA, por se ter disponibilizado prontamente em ajudar na utilização do programa de fluxos utilizado durante parte deste trabalho.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. ESTADO da ARTE sobre CAPTAÇÃO, TRANSPORTE e ARMAZENAMENTO DE CO₂ (CCS)	5
2.1. Captura de CO₂	7
2.2. Transporte de CO₂	8
2.3. Armazenamento de CO₂	8
2.3.1. Condições para o armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos	14
2.4. Armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos – Hidratos de CO₂	16
2.4.1. Armazenamento de CO₂ e recuperação de CH₄	18
2.5. Princípios da modelação matemática do armazenamento de CO₂	23
2.5.1. Comportamento do CO₂ num reservatório geológico	23
2.5.2. Equações de Fluxo e Transporte	26
2.5.3. Processos térmicos influentes para a evolução do CO₂	28
3. CARACTERIZAÇÃO GERAL da ÁREA de ESTUDO	30
3.1. Enquadramento Geológico	30
3.2. Sequência sedimentar nas sondagens IODP U1385 e U1391	34
4. DADOS E METODOLOGIA	37
4.1. Dados sobre a sequência sedimentar	38
4.2. Dados e enquadramento teórico de interpretação da estratigrafia sísmica de reflexão	40
4.2.1. Procedimento de interpretação sísmica	41
4.2.2. Perfis de reflexão sísmica	41
4.3. Metodologia da definição das zonas de estabilidade de hidratos de CH₄	44
4.4. Metodologia da simulação da injeção e armazenamento de CO₂	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1. Análise das propriedades físicas das amostras	49
5.1.1. Estrutura geológica e sequência estratigráfica	50
5.2. Definição de áreas de estabilidade de hidratos de CO₂ e de hidratos de CH₄	54
5.2.1. Estimativa de ocorrência de hidratos de CH₄	54
5.2.2. Espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CH₄	56
5.2.3. Taxa de sedimentação (Sr)	59
5.2.4. Teor de carbono orgânico (Pc)	60
5.2.5. Cálculo do Inventário de hidratos de CH₄ (GHI)	61
5.2.6. Sobreposição das zonas de hidratos de CO₂ e da possibilidade de formação de hidratos de CH₄	62

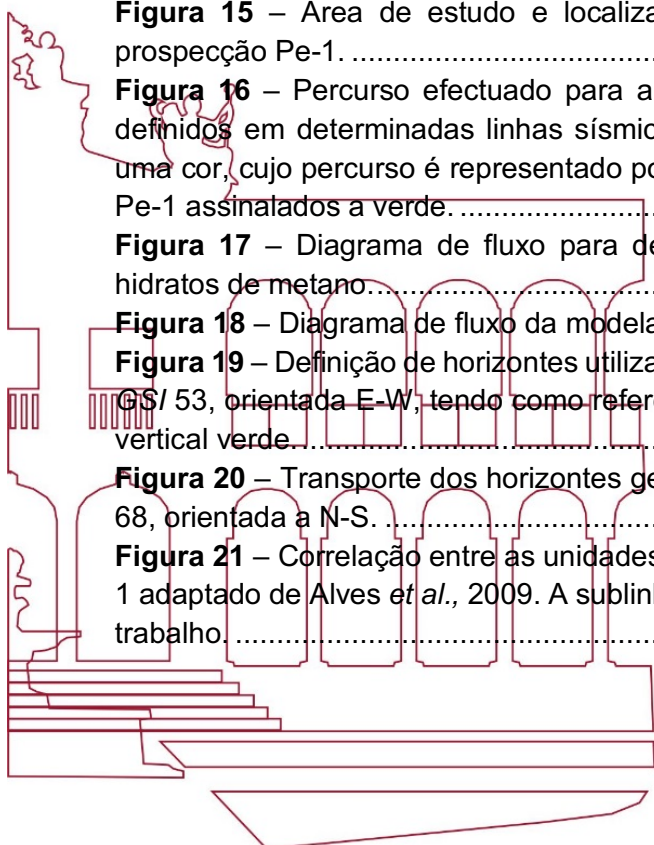
ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO
ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

5.3. Simulações numéricas da injeção de CO₂	64
5.3.1. Modelo conceptual	65
5.3.1.1. Formações Reservatórios e Selantes.....	65
5.3.1.2. Limites do domínio da modelção e condições fronteira.....	66
5.3.1.3. Condições iniciais e regime estacionário.....	67
5.3.1.4. Características petrofísicas dos materiais.....	68
5.3.2. Modelo numérico	69
5.3.2.1. Discretização da malha.....	70
5.3.2.2. Localização dos poços de injeção.....	71
5.3.3. Estado físico da injeção de CO₂ e limites de acréscimo de pressão	72
5.4. Simulação do período de injeção	75
5.4.1. Evolução na zona envolvente ao furo de injeção.....	75
5.4.2. Evolução da pluma de CO ₂	80
5.4.3. Balanço de massa.....	83
5.5. Comportamento da pluma após conclusão do período de injeção de CO₂	85
5.5.1. Movimentação da pluma de CO ₂	89
5.5.2. Balanço de massa.....	92
5.6. Cenários alternativos	94
5.7. A formação de hidratos de CO₂ como selante secundário	99
5.8. Análise de sensibilidade	105
6. CONCLUSÕES	107
7. REFERÊNCIAS	110
8. ANEXO I	126
9. ANEXO II	143
10. ANEXO III	147
11. ANEXO IV	148



Figura 1 – Sub-área de preferência de armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos, na qual está incluída a área de estudo (Adaptado de Bernardes, 2011).....	1
Figura 2 – Representação esquemática do armazenamento de CO ₂ através da formação de hidratos a grandes profundidades (superiores a 3500 m) e baixas temperaturas. Adaptado de Li <i>et al.</i> , 2009.	2
Figura 3 – Diagrama de fases do CO ₂ . Ponto crítico corresponde à junção das três linhas. A partir de 31,04 °C e 7,382 MPa, o fluido passa ao estado supercrítico (Adaptado de Pruess, 2005).....	5
Figura 4 – Ambientes geológicos para o armazenamento de CO ₂ (Adaptado de Aminu <i>et al.</i> , 2017).	11
Figura 5 - Esquema exemplificativo de hidratos de metano. Cada jaula de hidratos do tipo I, pode albergar uma molécula de dimensões variáveis entre 1 Å a 9 Å.(GeoExPro, 2016).	16
Figura 6 – Localização mundial de hidratos de gás (Adaptado do <i>website NaturalGasWorld</i>).	17
Figura 7 – Representação esquemática da zona de estabilidade dos hidratos de CO ₂ e de espessura da zona de estabilidade (Adaptado de Bernardes <i>et al.</i> , 2013).	18
Figura 8 – Processo de retenção do CO ₂ no reservatório e relação com a segurança do armazenamento (Adaptado de Krevor <i>et al.</i> , 2015).	24
Figura 9 – Ilustração dos fenómenos físicos que ocorrem durante a injeção de CO ₂ . Adaptado de Riaz and Cinar (2014).	25
Figura 10 – Componentes da modelação da injeção de CO ₂ : modelação estática e modelação dinâmica (Adaptado de Jiang, 2011).	26
Figura 11 – Esquema da representação do <i>rifting</i> da Bacia do Alentejo (Adaptado de Pereira and Alves, 2011).	32
Figura 12 – Sequência tecno-deposicional da Bacia do Alentejo sob perfil E-W (Adaptado de Alves <i>et al.</i> , 2009).	32
Figura 13 – Megasequências de deposição sedimentar, definidas numa linha sísmica ao longo da Margem Ibérica (SW), orientada NE-SW, com calibração no furo Pe-1 (Retirado de Pereira and Alves, 2013).	34
Figura 14 – Esquema estratigráfico referente ao furo <i>IODP U1391</i> . Adaptado de Stow <i>et al.</i> , 2013.	35
Figura 15 – Área de estudo e localização furos de amostragem U1385 e U1392 e furo de prospecção Pe-1.	38
Figura 16 – Percurso efectuado para análise das linhas sísmicas, transportando os horizontes definidos em determinadas linhas sísmicas para outras. A cada campanha sísmica corresponde uma cor, cujo percurso é representado por setas dessa mesma cor. <i>Sites IODP</i> e furo prospecção Pe-1 assinalados a verde.	43
Figura 17 – Diagrama de fluxo para definição das zonas com possibilidade de ocorrência de hidratos de metano.....	46
Figura 18 – Diagrama de fluxo da modelação numérica da injeção do CO ₂	47
Figura 19 – Definição de horizontes utilizando o <i>software LandMark Seismic Works</i> na linha sísmica GSI 53, orientada E-W, tendo como referência o furo de prospecção Pe-1 representado pelo traço vertical verde.	51
Figura 20 – Transporte dos horizontes geológicos definidos na Figura 19 para a linha sísmica GSI 68, orientada a N-S.	51
Figura 21 – Correlação entre as unidades sísmicas e estratigráficas efectuada a partir do poço Pe-1 adaptado de Alves <i>et al.</i> , 2009. A sublinhado encontram-se as unidades sísmicas utilizadas neste trabalho.	52



ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Figura 22 – Planta de localização do modelo estratigráfico construído, a encarnado, na área de estudo inicialmente proposta.....	53
Figura 23 – Perfil do modelo estratigráfico adoptado. Valores de profundidade da coluna de água apresentados na primeira camada. Valores de profundidade e comprimento ao longo das camadas. C2 e C3 representam as correlações em Alves <i>et al.</i> , 2009.	53
Figura 24 – Localização dos resultados obtidos em Bernardes <i>et al.</i> (2013) e representação da localização dos vulcões de lama existentes na ZEE portuguesa, bem como as principais falhas geológicas nela existentes e o prisma acrecionário.....	55
Figura 25 – Condições de formação e estabilidade dos hidratos de metano. A linha a tracejado representa a linha de estabilidade referente a este trabalho, de acordo com a Equação (XI) (Adaptado de Thankur <i>et al.</i> , 2011).	57
Figura 26 – (a) Gradiente geotérmico, (b) Pressão hidrostática, (c) Temperatura do fundo do oceano, (d) Espessura da zona de estabilidade dos hidratos de metano (L_{sz}), com máximo de 798 m.....	58
Figura 27 – Distribuição espacial da amostragem da taxa de sedimentação (pontos existentes no mapa) e respectiva interpolação efectuada. A barra escura ao longo da costa portuguesa. Representa a zona onde os hidratos não são estáveis. Note-se os artefactos gerados pelo interpolador nos pontos de valores máximos.....	59
Figura 28 – Distribuição espacial da amostragem do teor de carbono orgânico (pontos existentes no mapa) e respectiva interpolação efectuada. A faixa branca ao longo da costa (W e S) portuguesa representa a zona onde os hidratos não são estáveis. Note-se os artefactos gerados pelo interpolador.	60
Figura 29 – Localização das áreas inventariadas em termos de hidratos de CH ₄ . Cenário de compactação total, sem movimentação vertical de fluídos.	61
Figura 30 – Áreas propícias para a injeção de CO ₂ a escuro e áreas de inventário de CH ₄ a claro. Note-se a sobreposição das áreas.	62
Figura 31 – Malha poligonal utilizada, refinada nos poços de injeção, respectiva identificação da localização dos injectores e representação das condições fronteira utilizadas.	70
Figura 32 – Modelo conceptual utilizado, análogo às unidades C3 e K2 em Alves <i>et al.</i> (2013) e apresentadas no subcapítulo 5.1.1. A camada superior tem na sua base o horizonte EQD (cujo topo é o fundo do mar), de seguida está representado o horizonte definido Base U1391; a Unidade MioS e a Unidade TCI (Reservatório principal), sucessivamente. Relativamente ao material que constituinte de cada camada, a cor escura representa as formações argilosas, a cor clara estão representadas as areias do Miocénico (reservatório secundário) a cinza escuro corresponde ao reservatório principal.	71
Figura 33 – Localização dos injectores na perspectiva da camada mais profunda do reservatório, na direcção ESE-WNW. Traços verticais a preto correspondem aos furos de injeção. Pontos claros representam a camada de injeção.....	72
Figura 34 – Diagrama de fases referente ao CO ₂ . A área a cinza corresponde à zona de estabilidade e coexistência de hidratos e CO ₂ em fase gasosa e em fase sólida (gelo). O ponto crítico está representado pelo cruzamento entre as duas linhas a verde (Adaptado de GCCS).	73
Figura 35 – a) Saturação em CO ₂ (SG) em função da pressão; b) Densidade do CO ₂ (DG) em função da pressão; c) Saturação e Densidade na célula que alberga o poço de injeção 1 (CO2Inj1) na camada mais profunda do reservatório principal.....	77
Figura 36 – Evolução temporal da temperatura e SG na célula que alberga o injector 1.	79

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Figura 37 – Diferentes temperaturas de injeção, nos diferentes poços, para o primeiro cenário simulado.....	79
Figura 38 – Fracção mássica do CO ₂ dissolvido em estado aquoso, na célula referente ao poço CO2Inj1 ao longo dos 30 anos de injeção.....	80
Figura 39 – Selante do Miocénico e a SG do CO ₂ ao fim de 30 anos de injeção.	80
Figura 40 – Fase livre do CO ₂ em quatro períodos de tempo.	81
Figura 41 – Movimentação da pluma de CO ₂ ao longo do período de injeção, referente ao injector CO2Inj1, para o cenário de injeção V1.	82
Figura 42 – Frente da pluma de CO ₂ na célula que alberga o injector CO2Inj1.	82
Figura 43 – Evolução espacial da temperatura ao fim de trinta anos de injeção, a partir do injector CO2Inj1.....	83
Figura 44 – Massa de CO ₂ existente nas formações geológicas, no decorrer do período de injeção.	84
Figura 45 – Massa total de CO ₂ em estado livre e aquoso, ao longo dos trinta anos de injeção. 85	
Figura 46 – Evolução da pressão no injector CO2Inj1 após finalização da injeção do CO ₂ , até 500 anos depois.....	86
Figura 47 – Evolução espacial da pressão causada pela movimentação da pluma de CO ₂ injectado, nos 500 anos após encerramento da injeção e ao longo do alinhamento definido.....	86
Figura 48 – Localização do ponto A utilizado para o alinhamento efectuado.	87
Figura 49 – Evolução temporal da temperatura nos 500 anos após encerramento da injeção do gás no reservatório.....	87
Figura 50 – Visualização 2D no corte do eixo X = 430186 m no poço de injeção 5 (CO2Inj5). Evolução da pluma de CO ₂ uma semana após encerramento do processo (A), 32 anos (B), 305 anos (C) e 500 anos (D) depois, respectivamente da esquerda para a direita. A azul escuro, na base da pluma, está representada a última camada de injeção do reservatório. O referencial (x,y,z), em metros, está representado por E.	88
Figura 51 – Saturação em gás no reservatório ao longo dos 500 anos a partir a finalização da injeção do CO ₂	88
Figura 52 – a) Planta do estado da pluma de CO ₂ após 30 anos de injeção (nos 5 poços), com o selante do Miocénico e os alinhamentos efectuados; b) Evolução da pluma de CO ₂ 500 anos depois de ter cessado a injeção, com a malha do selante representada, visualização em planta.	90
Figura 53 – Movimentação da pluma de CO ₂ em função da distância entre os injectores CO2Inj1 e CO2Inj5, no período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.	91
Figura 54 – Movimentação da pluma de CO ₂ entre CO2Inj1 e o ponto B, pelo período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.	91
Figura 55 – Movimentação da pluma de CO ₂ entre o injector CO2Inj2 e um ponto nas imediações do CO2Inj3, no período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.	92
Figura 56 – Massa de CO ₂ existente nas formações geológicas ao longo dos 500 anos após encerramento da injeção.	93
Figura 57 – Variação temporal das fases de CO ₂ existentes nas formações geológicas.	94
Figura 58 – a) Evolução da pressão em todas as simulações efectuadas e b) pressão causada pela passagem da pluma do CO ₂ nos vários cenários simulados, a partir do CO2Inj1.....	95
Figura 59 – Resultado da evolução espacial da temperatura nos cenários simulados, para o CO2Inj1.....	96
Figura 60 – a) Saturação em CO ₂ (SG) na célula que alberga o injector, nos cenários simulados. b) Evolução espacial de SG nos vários cenários simulados.	97

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Figura 61 – Variação temporal e espacial da densidade do CO ₂ nos cenários simulados.....	98
Figura 62 - Localização das principais falhas geológicas relativamente aos furos de injeção (a verde). Dentro do círculo encarnado estão presentes as cinco poços de injeção de CO ₂ , a falha Pereira de Sousa e o furo de prospecção científica U1391. Fora do círculo estão as restantes falhas e os furos U1385 e Pe-1.....	99
Figura 63 – Ilustração da localização da falha geológica.	101
Figura 64 – Ascensão do CO ₂ pela falha geológica. Malha correspondente ao selante <i>EQD</i>	102
Figura 65 – Evolução de SG, pressão e temperatura ao longo de linhas efectuadas com células pertencentes à falha geológica e zona de estabilidade dos hidratos para a margem continental portuguesa.	104
Figura 66 – Presença do CO ₂ entre dois pontos do alinhamento efectuado dentro da falha geológica. Profundidade relativa ao ponto 1.....	105
Figura 67 – Variação da pressão consoante a variação do caudal de injeção, no injector CO ₂ Inj1.	106

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais projectos exclusivos de CCS a decorrer presentemente (GCCSI, 2016).	7
Tabela 2 – Sequência geológica na sondagem U1391 da Expedição 339 (Adaptado de Stow, 2013).	36
Tabela 3 – Localização e profundidade das amostras <i>IODP</i> da Expedição 339.	39
Tabela 4 – Linhas sísmicas utilizadas neste estudo.	42
Tabela 5 – Conteúdo de carbono orgânico nas amostras referentes aos furos <i>IODP</i> U1385 e U1391.	49
Tabela 6 – Tipo de sedimento existente nas amostras, em massa (g) e em percentagem (%) da amostra analisada e respectiva classificação de Shepard.	50
Tabela 7 – Pares de Pressão e Temperatura de equilíbrio para os hidratos de CH ₄ , calculados pelo programa numérico <i>CSMHYD</i>	56
Tabela 8 – Características petrofísicas das camadas do modelo.	68
Tabela 9 – Parâmetros utilizados nas correlações indicadas.	69
Tabela 10 – Características dos poços de Injecção na simulação.	72
Tabela 11 – Síntese dos cenários efectuadas tendo em conta os estados físicos do CO ₂ . Caudal e entalpia definidos por injectores.	74
Tabela 12 – Massa de CO ₂ existente nas várias formações geológicas, ao fim de 30 anos de injecção.	83
Tabela 13 – Balanço de massa de CO ₂ , 500 anos após encerramento do período de injecção. ..	93
Tabela 14 - Comparação entre os valores de Saturação de CO ₂ da simulação de referência e as restantes simulações, ao longo do tempo de injecção, no poço de injecção CO2Inj1.	97
Tabela 15 – Características implementadas para a falha.	101
Tabela 16 – Balanço de massas no fim da simulação do cenário com falha geológica.	102
Tabela 17 – Pares de temperatura e de pressão dos pontos retirados do ficheiro de <i>output</i> da simulação do cenário referente à falha geológica.	102
Tabela 18 – Valores da diferença entre a simulações V1 e V1 com incremento de 10% no caudal de injecção.	105
Tabela 19 – Variação de caudal de injecção por injectores. V1 é a simulação padrão e Vx a simulação efectuada.	106

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

ACRÓNIMOS, CONSTANTES e SÍMBOLOS

Å – Ångström

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

AAIW – Água Intermédia Antártica

BSR – Reflector sísmico de fundo

CCS – Captação e Armazenamento de CO₂

C_p – Calor Específico

DG – Densidade da fase gasosa

DL – Densidade da fase líquida

EEA – Agência de Energia Europeia

EASIW – Água intermédia Subártica do Este Atlântico

ENACW – Água central Este do Atlântico Norte

EQD – Descontinuidade do Quaternário Inferior

GtCO_{2eq} – Giga Tonelada de Dióxido de Carbono Equivalente

GEE – Gases com Efeito de Estufa

Gton – Giga Tonelada

h – Entalpia

g – grama

δ° – Inclinação

δ_g – Gradiente geotérmico

g – Aceleração da Gravidade

GHI – Inventário de Hidratos de Gás

IEA – Agência Internacional para a Energia

IPMA – Instituto Português do Mar e da Atmosfera

IODP – Programa Internacional de Perfuração dos Oceanos

HCl – Ácido clorídrico

IPCC – Painel Internacional para as Alterações Climáticas

J – Joule

K – Kelvin

k – Permeabilidade

kyr – 1000 anos

kPa – quiloPascal

L_{sz} – Espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CH₄

L_{zz} – Espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂

m – metro

MA – Margem do Alentejo

MPa – Mega Pascal

Mtep – Mega tonelada equivalente ao petróleo

Mt – Mega tonelada

MS – *Magnetic* Sustainability (Susceptibilidade Magnética)

µm – Micrómetro

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

N₂O – Óxido de Azoto

NGR – Radiação natural gama

NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration (USA)*

P – Pressão

PAT – Planície Abissal do Tejo

P_c – Pressão Crítica

P_c – Teor de Carbono Orgânico

PIB – Produto Interno Bruto

PNAEE – Plano Nacional de Acção para a Eficiência Energética

ppm – Partes por milhão

P_{sf} – Pressão hidrostática

ρ – Densidade

RPM – Rotações por minuto

S_r – Taxa de sedimentação

SG – Saturação na fase gasosa

T_c – Temperatura crítica

T_{sf} – Temperatura do fundo do Oceano

θ – Azimute

W – *Watt*

γ_w – Salinidade da água

ZE_C – Zona de estabilidade dos hidratos de CO₂

ZE_m – Zona de estabilidade dos hidratos de CH₄

1. INTRODUÇÃO

A tese tem como objectivo analisar a viabilidade de armazenar CO₂ na margem continental portuguesa, simulando a injeção e o armazenamento de dióxido de carbono (CO₂) nos sedimentos do fundo do oceano, na forma de hidratos de CO₂ ou tirando partido da capacidade destes formarem um selante secundário. Surge motivada por publicações que apontam a margem continental portuguesa como potencial zona de armazenamento, apresentando condições de estabilidade para a formação de hidratos de CO₂.

A área de estudo apresentada nesta tese está localizada na zona Oeste da Bacia do Alentejo (BA) (Figura 1). O interesse por esta área decorre dos resultados apresentados em:

- Rochelle *et al.* (2009), que sugeriram a margem portuguesa como uma localização possível para a formação de hidratos visando o armazenamento de CO₂;
- Bernardes *et al.* (2013) que definiu as zonas de estabilidade de hidratos de CO₂ ao longo da plataforma continental e as áreas preferenciais para estudos de detalhe. Entre essas áreas preferenciais encontrava-se parte da Bacia do Alentejo, situada a Oeste do principal cluster industrial e de geração de energia do país, a zona industrial de Sines. A conjugação do potencial para armazenar o CO₂ com a existência de importantes fontes emissoras conduziu à seleção da área de estudo indicada na (Figura 1).

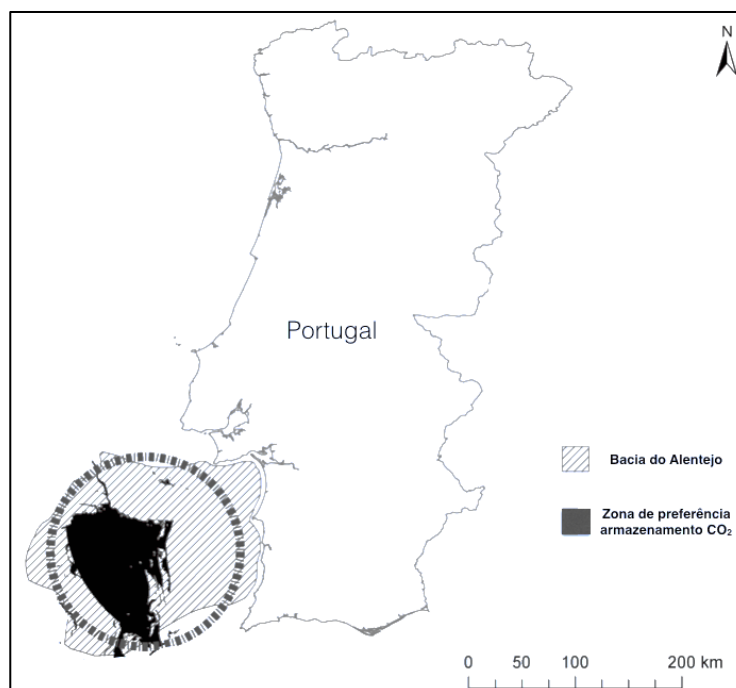


Figura 1 – Zona de preferência de armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos, na qual está incluída a área de estudo (Adaptado de Bernardes, 2011).

O armazenamento de CO₂ na forma de hidratos é uma solução pouco convencional, mas que oferece um acréscimo de segurança ao armazenamento tradicional, obedecendo ao seguinte processo: o CO₂ é injectado em estado líquido ou supercrítico numa formação geológica localizada a grandes profundidades (Figura 2) que, devido a gradientes de densidade, tende a ascender no reservatório e, ao diminuir os valores de pressão e temperatura, atingirá as condições de formação de hidratos, ficando imobilizado de modo permanente neste estado. A zona de estabilidade de hidratos constituirá um selante artificial que impedirá a migração do CO₂ subjacente para a superfície.

O processo de armazenamento com recurso a hidratos também oferece a possibilidade destes constituírem um factor de segurança secundário quando o armazenamento se efectua de modo convencional num aquífero salino profundo confinado por um selante. No caso de haver escape de CO₂ através de uma falha ou de ruptura do selante natural, o CO₂ ascenderia para zonas com características termobáricas que permitam a formação e estabilidade dos hidratos, ficando imobilizados e impossibilitados de atingirem a superfície (Tohidi *et al.* 2010).

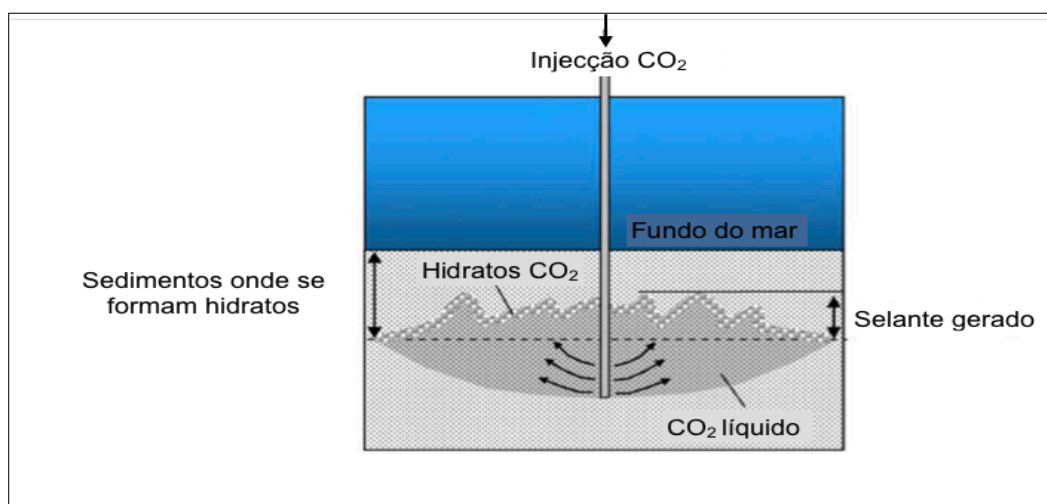


Figura 2– Representação esquemática do armazenamento de CO₂ através da formação de hidratos a grandes profundidades (superiores a 3500 m) e baixas temperaturas. Adaptado de Li *et al.*, 2009.

Porém, o armazenamento de CO₂ é um procedimento dispendioso (Takagi *et al.*, 2013), com custos que se agravam com o aumento da profundidade de injeção. A produção de um subproduto, com valor económico, durante o processo de injeção pode diminuir os investimentos inerentes a todo o processo. A formação de hidratos de CO₂ pode dissociar hidratos de gás natural (compostos sobretudo por metano, CH₄), sendo que o princípio inerente consiste em armazenar o CO₂ e extrair CH₄, de modo a que este seja utilizado na geração de energia (Goel, 2006).

Uma vez que existem hidratos de CH₄ presentes nos vulcões de lama que ocorrem no *offshore* do Algarve e uma publicação, Piñero *et al.* (2013), que indica a possibilidade da sua existência na margem Oeste portuguesa, recorreu-se a uma metodologia que permite delimitar as zonas onde os hidratos de gás poderão ser estáveis, ou seja, zonas em que

faria sentido estudar a conjugação do armazenamento do CO₂ com a recuperação de metano, em simultâneo.

A abordagem preconizada incorpora: (1) a álgebra de mapas, através do *software ArcGis*, para definição das áreas de sobreposição entre zonas de estabilidade de hidratos de metano e de CO₂, tendo em conta funções aproximadas às Equações-de-Estado; (2) a integração de dados de reflexão sísmica e de sondagens do *IODP (International Ocean Drilling Program)* para definição da sequência estratigráfica na zona identificada como mais interessante; (3) modelação numérica com recurso ao código *TOUGH2* para estudar as pressões induzidas pela injeção do CO₂ e o deslocamento da pluma no reservatório.

Assim, o presente documento pretende contribuir para encontrar respostas às seguintes questões:

- **Quais as áreas de sobreposição das zonas de estabilidade de hidratos de gás (CH₄) e de hidratos de CO₂ na margem continental portuguesa?** A possibilidade de se formarem hidratos de gás na margem continental permite associar à sua exploração a injeção de CO₂, compensando os investimentos económicos inerentes a todo o processo de armazenamento; A identificação de áreas onde a ocorrência de hidratos de metano é possível permite definir as zonas preferenciais de injeção de CO₂, visando a dissociação do CH₄ existente nos hidratos de gás;
- **Possuem os sedimentos, naquelas zonas, condições para permitir o armazenamento do CO₂ directamente na forma de hidratos?** A possibilidade de o CO₂ ser injetado a profundidades que permitam directamente a formação de hidratos está naturalmente condicionada pelas características geológicas e petrofísicas do local;
- **Qual o comportamento do CO₂ e quais os valores de pressões e temperaturas induzidas no reservatório durante e após a injeção?** O volume injectado depende da pressão a que o gás é injectado e da pressão a que o reservatório se encontra. A fixação de limites de pressão de injeção é essencial para garantir a integridade do reservatório; Importa também perceber a movimentação da pluma de CO₂ após o final da injeção, de modo a poder analisar quais os factores que influenciam a sua actividade e a direcção por esta tomada;
- **Será a formação de hidratos de CO₂ possível em profundidade?** A existência de estruturas geológicas, *i.e.* falhas geológicas, pode servir de percurso para a ascensão do CO₂ até ao fundo do oceano. Caso o CO₂ ascenda até locais onde os valores de temperatura e pressão definidos em Bernardes *et al.*, (2013) o permitam, a formação de hidratos é possível, dependendo das velocidades de ascensão.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

A tese está organizada em seis capítulos principais, acrescido das referências bibliográficas e anexos. Neste capítulo consta a introdução geral à sequência do trabalho efectuado, o capítulo seguinte aborda o estado da arte relativamente à captação e armazenamento do CO₂ (ou tecnologia CCS – do inglês *CO₂ Capture and Storage*). O terceiro capítulo caracteriza a área de interesse e o capítulo subsequente apresenta a metodologia de investigação. O capítulo quinto apresenta os resultados e respectiva discussão no que diz respeito às zonas de estabilidade de hidratos de metano na margem continental portuguesa e são descritos os resultados da modelação numérica de armazenamento do CO₂ em sedimentos de grande profundidade. Aborda também a possibilidade de se formarem hidratos de CO₂, caso haja fuga do mesmo através de falhas geológicas presentes no local. O sexto capítulo refere-se às conclusões obtidas no decorrer da investigação.

2. ESTADO da ARTE sobre CAPTAÇÃO, TRANSPORTE e ARMAZENAMENTO DE CO₂ (CCS)

O dióxido de carbono (CO₂) é um gás natural constituinte da atmosfera, emitido naturalmente por vulcões, *geysers* e fumarolas. É solúvel em água e, como tal, está presente nos oceanos, rios, aquíferos, lagos, glaciares bem como no petróleo e gás natural. É o gás com o tempo médio de vida mais longo na atmosfera terrestre. Descoberto no ano de 1640, é um gás incolor e inodoro que se encontra em estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (20 °C e 1 atm) e possui uma densidade ligeiramente superior à densidade do ar, cerca de 1,98 kg/m³. Para os valores de temperatura e de pressão de -56,6 °C e a 518 kPa, respectivamente, coexistem todos os estados físicos. A temperatura e pressão crítica, ronda os valores de T_c = 31,1 °C e P_c = 7,38 MPa, respectivamente (Figura 3). Tendo em conta o gradiente geotérmico médio e o aumento das pressões hidroestáticas, normalmente a profundidades superiores a 800 m o CO₂ encontra-se em estado supercrítico, com elevada densidade, próxima da de um líquido, mas em que ainda apresenta a capacidade para ocupar todo o espaço disponível, tal como um gás.

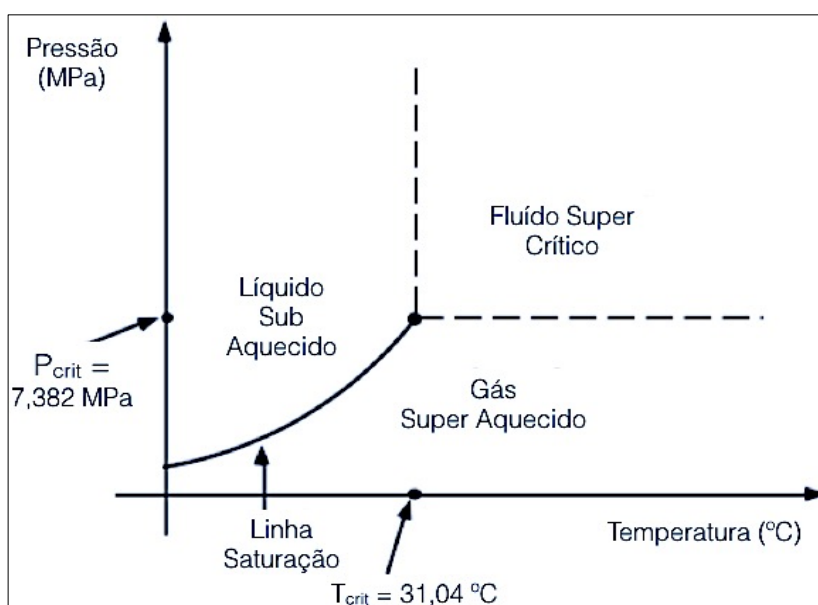


Figura 3 – Diagrama de fases do CO₂. Ponto crítico corresponde à junção das três linhas. A partir de 31,04 °C e 7,382 MPa, o fluido passa ao estado supercrítico (Adaptado de Pruess, 2005).

Cerca de 25% do total das emissões mundiais de CO₂ são originadas pelas indústrias de todos os sectores económicos, *i.e.* produção de energia, extracção de hidrocarbonetos, cimenteira e metalúrgica (GCCSI, 2016). A captação e armazenamento geológico de CO₂ (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) é uma tecnologia com capacidade para capturar 90% das emissões de CO₂ produzido nos referidos sectores industriais impedindo que o mesmo reentre na atmosfera (GCCSI, 2016). É apontada como essencial para que os objectivos do Acordo de Paris sejam alcançados e caminha para custos mais modestos,

tornando-a cada vez mais competitiva comparada com outras tecnologias de emissão zero (GCCSI, 2016).

É uma tecnologia em crescente evolução e desenvolvimento (*i.e.* Zatsepina and Buffet, 2001; Levine *et al.*, 2009; Manakov *et al.*, 2009; White and McGrail, 2009; Szabó *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2017). Em 2016, vinte e dois projectos de CCS de larga escala, dos quais, sete estavam ainda em construção, somavam uma capacidade de captação estimada em cerca de 40 Mt/ano. No entanto, existem mais projectos em fase avançada de planeamento e de desenvolvimento que terão uma capacidade de captação de cerca de 25 Mt/ano (GCCSI, 2016).

Segundo o *Global CCS Institute*, o primeiro projecto de captação e armazenamento de CO₂ foi utilizado para melhorar a eficiência de produção de petróleo (*EOR*, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) – o gás é injectado num dos lados do reservatório de petróleo, forçando a sua saída por meio de um furo efectuado para o efeito, localizado no lado oposto – remonta ao ano de 1972, nas centrais de gás natural *Val Verde*, no Texas, EUA. A capacidade de captação é de cerca de 1,3 Mt/ano, utilizando gasoductos como meio de transporte (GCCSI, 2016).

O primeiro projecto de CCS projectado especificamente como estratégia de mitigação das alterações climáticas teve início em 1996. Totalmente dedicado ao armazenamento de CO₂, o projecto *Sleipner*, na Noruega, ainda se encontra activo e tem uma capacidade de captação de cerca de 0,85 Mt/ano, utilizando a absorção química para capturar o CO₂: este é separado do gás natural e posteriormente injectado numa formação salina a cerca de 1100 m de profundidade, abaixo do nível do mar (GCCSI, 2016).

Seguiram-se outros projectos dedicados exclusivamente para o efeito, nomeadamente os projectos *In Salah*, na Argélia, *Snøhvit*, na Noruega, *Quest* no Canadá e *Lacq*, em França (Tabela 1) (GCCSI, 2016).

Os projectos canadianos *Great Plains Synfuel Plant* e *Weyburn-Midale*, foram reprojectados com objectivo de capturar o CO₂ para posteriormente ser utilizado na recuperação de petróleo. Foram inaugurados no ano de 2000 e 2005, respectivamente. Continuam operacionais e a sua capacidade de captação é de cerca de 3 Mt/ano. O transporte do gás é feito por gasoductos sendo que, até ao ano de 2016, foram injectadas cerca de 2,4 Mt/ano no reservatório *Weyburn* e cerca de 0,6 Mt no reservatório *Midale* (GCCSI, 2016).

Relativamente aos programas experimentais de larga escala, no ano de 2015 foram inaugurados (GCCSI, 2016):

- O projecto *Quest*, em Alberta – Canadá, com uma capacidade de injeção de 1 Mt/ano, sendo o primeiro projecto, ainda activo, na América do Norte a armazenar CO₂ exclusivamente em aquíferos salinos profundos, transportando o CO₂ capturado ao longo de 80 km de gasoductos e injectando-o a mais de 2 km de profundidade;
- O projecto de demonstração *Uthmaniyah CO₂-EOR* inaugurado na Arábia Saudita, com uma capacidade de captação de cerca de 0,9 Mt/ano do CO₂ emitido pela central de gás natural *Hayiwah NGL*. Este último está, sobretudo, focado na

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

investigação e desenvolvimento da tecnologia CCS. O método de captação passa pela compressão e desidratação de cerca de 0,8 Mt de CO₂, transportando-o desde o local de produção, ao longo de 85 km, para o local de injeção, sendo que a duração do mesmo é expectável decorrer entre 3 a 5 anos.

De acordo com o *Global CCS Institute* em 2017 foi inaugurado o maior sistema de CCS do mundo numa central termoelétrica, em Houston, Texas – USA, cujas expectativas passam pela captura de 90% do CO₂ produzido para posterior utilização num sistema *EOR*. A capacidade de captação anual é de 1,4 Mt.

O CCS está, usualmente, dividido em três processos: captação, transporte e armazenamento.

Tabela 1 – Principais projectos exclusivos de CCS a decorrer presentemente (GCCSI, 2016).

Nome Projecto	Localização	Tipo Captura	Capacidade Captura	Objectivo	Ano de início de Operação	Tipo de reservatório geológico
<i>Sleipner</i> CO ₂ Storage Project	Noruega	Pré-combustão	0,9 Mt/ano	Armazenar CO ₂	1996	Aquífero salino / Arenito
<i>In Salah</i> CO ₂ Storage	Algéria	Pré-combustão	Injeção suspensa		2004	Arenitos
<i>Snøhvit</i> CO ₂ Storage Project	Noruega	Pré-combustão	0,7 Mt/ano		2008	Aquífero salino / Arenito
<i>Quest</i>	Canadá	Separação Industrial	1,0 Mt/ano		2015	Aquífero salino / Areias
<i>Lacq</i>	França	Oxy fuel	Injeção suspensa		2006	Aquífero salino

2.1. Captação de CO₂

No que diz respeito à captação, existem três tecnologias para o efeito:

- Pré-combustão, em que o sistema converte o combustível numa mistura de hidrogénio (H₂) e CO₂, por meio de gasificação, permitindo que o H₂ possa ser reutilizado de diversas formas;
- Pós-combustão, em que a captação é efectuada nos efluentes gasosos, por meio de adsorção química que separa o CO₂ dos restantes efluentes e comprime-o preparando-o para o transporte. A separação do CO₂ também é efectuada por outros métodos comumente utilizados como a utilização de membranas de filtração a alta pressão por processos de adsorção e separação criogénica;
- Combustão *Oxy-Fuel* que consiste na introdução do oxigénio nas câmaras de combustão. O oxigénio, antes de entrar nas câmaras de combustão, é separado do ar e, aquando da combustão, é queimado juntamente com o combustível e com os gases de escape entretanto reciclados. Uma vez que a combustão é rica em O₂, os gases nítricos não se formam, proporcionando uma emissão de gases que consiste

principalmente em CO₂ e água, permitindo maior concentração de CO₂ e consequentemente maior purificação.

2.2. Transporte de CO₂

A tecnologia existente e disponível para o transporte de petróleo e gás natural está suficientemente desenvolvida e pode ser aproveitada para o transporte de CO₂. Existem dois métodos principais de transporte: via gasoduto ou via navio, apesar de existirem outros meios tais como transporte rodoviário e ferroviário.

O transporte por via de um gasoduto é preferível para transportar grandes quantidades de CO₂ para distâncias que não ultrapassem os 1000 km (IPCC, 2005). Alguns autores sugerem que os mesmos devem estar enterrados a 1 m ou 2 m de profundidade, com um custo associado de cerca de US\$ 1,16 por tonelada de CO₂ transportada ao longo de 100 km. Esta forma de transporte é capaz de transferir 5 Mt/ano (McCoy and Rubin, 2008). Para uma distância superior a 500 km, o transporte marítimo é preferível permitindo uma redução de custos (Decarre *et al.*, 2010). A estimativa de custos dos métodos de transporte é apresentada em Eccles and Pratson (2013).

Em suma, a escolha do tipo transporte depende da distância entre o local de captação e o local de armazenamento e volume a transportar. Cada projecto deverá implementar o método mais apropriado à sua escala.

2.3. Armazenamento de CO₂

Embora existam diversos métodos de armazenamento de CO₂, definem-se duas categorias principais: uma primeira, em que o CO₂ é injectado em estado líquido ou supercrítico numa formação geológica que sirva como reservatório e que nela permaneça sob esta forma por tempo indeterminado, sofrendo diversos tipos de aprisionamento e interações com a água e a componente mineral do reservatório – sendo um armazenamento geológico mais convencional. Um segundo tipo de armazenamento de CO₂ é a carbonatação mineral, cujo objectivo é promover a reacção química rápida entre o CO₂ e os componentes minerais, de forma a que o CO₂ seja precipitado na forma sólida como minerais carbonatados.

Em qualquer caso, a seleção de ambientes geológicos com características adequadas constitui o principal desafio. Os ambientes geológicos mais adequados para o armazenamento são (Figura 4):

- **Aquíferos Salinos Profundos**, compostos por rochas sedimentares saturadas em água subterrânea de elevada salinidade (superior à da água do mar), localizados a mais de 700-800 m de profundidade. O volume teórico que pode ser armazenado neste tipo de formação ascende a 10000 GtC, a nível mundial (GCCSI, 2016). No entanto, comparando com os reservatórios de gás e petróleo, a informação sobre os aquíferos salinos é escassa, já que actualmente não possuem valor económico, pelo

que exigem um investimento considerável para a sua caracterização e utilização (Al-Khoury and Budschuh, 2014). A injeção de CO₂ em aquíferos salinos é um processo que envolve reacções químicas, dependentes das condições de injeção e das propriedades do aquífero, que podem ser categorizadas em três grupos: a dissolução do CO₂ na água que preenche os poros da formação geológica (água da formação); as trocas iónicas entre o CO₂ e água da formação; e as reacções entre o CO₂ dissolvido e os minerais do reservatório geológico (Silva *et al.*, 2015). Normalmente, o reservatório deve estar a profundidades superiores a 800 m, de modo a assegurar que o CO₂ se apresente em estado denso (supercrítico), e exige um volume menor para o armazenamento. O armazenamento de CO₂ neste tipo de estruturas geológicas é possivelmente o mais estudado e implementado quer em projectos piloto, quer em projectos de maior escala; É, também, provavelmente o mais estudado em termos de simulação e validação dos modelos *i.e.* Green *et al.*, (2009); Hesse (2008); Audigane *et al.*, (2007); Ide *et al.*, (2007); Kharaka *et al.*, (2009); Gandomi and Curtis (2012); Pueess and Garcia (2002); Garcia (2003); Liu *et al.*, (2010); Cavanagh and Haszeldine (2014); Eiken *et al.*, (2011); Vilarrasa *et al.*, (2013), quer em termos de eficiência *i.e.* Bachu (2015); Kim *et al.* (2017), quer na injeção propriamente dita *i.e.* Shariatipour *et al.*, (2016) e segurança de armazenamento *i.e.* Jin *et al.*, (2016);

- **Campos de hidrocarbonetos**, que podem ser utilizados em duas vertentes - injeção de CO₂ para a tecnologia EOR ou injeção de CO₂ em campos de hidrocarbonetos esgotados. No caso do EOR, trata-se da opção utilizada há mais tempo na medida em que, para além de estar garantida a segurança e integridade dos reservatórios (de outro modo não poderiam reter os hidrocarbonetos), permite o incremento da produção de hidrocarbonetos (Ettihadtavakkol *et al.*, 2014; Kuuskraa *et al.*, 2011; Steelman and Tonachel, 2010). O conhecimento aprofundado sobre a estrutura geológica dos reservatórios propriamente dita, dos materiais selantes e, por fim, a utilização sistemática de modelos computacionais por parte da indústria petrolífera permitem prever movimentações e comportamentos do CO₂ (*i.e.* Stevens *et al.*, 2001; Bachu and Shawn, 2003; Moridis, 2003; Kuuskraa *et al.*, 2011). Não obstante o vasto conhecimento desta tecnologia, o CO₂ só é eficazmente sequestrado caso seja possível controlar a fuga do mesmo aquando da sua injeção, uma vez que a pressão do reservatório diminui de forma a recuperar o petróleo. A eficácia deste método depende também do tipo de hidrocarboneto que esteja presente na jazida (*i.e.* Kovscek, 2002; Van Bergen *et al.*, 2004; Bryant and Lake, 2005). No caso de injeção de CO₂ em campos de hidrocarbonetos esgotados, procura-se aproveitar a redução da pressão existente aquando do abandono dos campos de hidrocarbonetos para injectar o CO₂ no espaço poroso anteriormente preenchido pelo petróleo e/ou gás natural. É provavelmente o tipo de ambiente geológico mais propício para o armazenamento de CO₂, pois o conhecimento sobre as suas

caraterísticas geológicas e estruturais é exaustivo e a capacidade para reter fluidos menos densos que a água está comprovada pela existência de hidrocarbonetos;

- **Camadas de carvão não exploráveis**, são um ambiente para o sequestro de CO₂ (Zhang *et al.*, 2011, 2012) que potenciou o *boom* do sector energético nos Estados Unidos da América entre os anos de 2014 e 2016. O princípio deste processo passa pela adsorção das moléculas de CO₂ nos átomos de carbono que constituem o carvão. Em determinadas circunstâncias, a injeção de CO₂ em camadas de carvão não exploráveis potencia a extracção de metano que esteja adsorvido no carvão, e que é substituído nessa ligação pelo CO₂ (Zuber, 1998; Clarkson and Bustin, 2000, Wang *et al.* (2014); Ranthunga *et al.*, 2017). Este processo é denominado de *ECBM*, do inglês *Enhanced Coal Bed Methane*. Contudo, o empolamento do carvão quando adsorve o CO₂ diminui a permeabilidade do mesmo, com implicações directas na capacidade de injeção, levando ao progressivo desinteresse por este ambiente geológico para a tecnologia CCS;
- **Shale**, os depósitos de gás ou óleo de *shale* ocorrem em várias partes do mundo, tornando o processo mais apelativo em termos de implementação e, à semelhança das camadas de carvão, também estes depósitos desempenharam um papel fundamental no *boom* do sector energético anteriormente mencionado. O mecanismo de armazenamento também é semelhante ao armazenamento em formações de carvão: adsorção de CO₂ em material orgânico neles presente. Este método permite um incremento na produção de gás a um custo reduzido, à semelhança da tecnologia *ECBM*. Segundo o IPCC (2005), este tipo de processo, embora não quantificado, sugere uma capacidade de armazenamento significativa. No entanto, a baixa permeabilidade destas formações compromete a injeção de grandes volumes de CO₂;
- **Depósitos salíferos**, possuem uma capacidade de armazenamento por unidade de volume elevada, uma taxa de injeção considerável e permitem uma boa eficácia em termos de armazenamento. Contudo, o potencial de fuga do CO₂ é elevado caso haja de algum tipo de anomalia e, comparando com as camadas de carvão não exploráveis, possui uma capacidade de armazenamento inferior. Razão pela qual a utilização desta solução para o armazenamento permanente de CO₂ é limitada, podendo ser utilizada como solução temporária num sistema completo de captação e armazenamento. É uma solução intermédia entre a recepção, distribuição de CO₂ e o armazenamento propriamente dito, onde o sal é utilizado como selante de armazenamento. Este método requer a construção de depósitos em domos salinos existentes com uma espessura considerável, bombeando água quente de forma a dissolver o sal e remover a água salobra que existe através de um único furo que servirá posteriormente para a injeção do CO₂;

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

- **Minas abandonadas**, cujo armazenamento depende da natureza e capacidade selante da rocha explorada. Rochas altamente fracturadas, tipicamente rochas metamórficas e ígneas, possuem um selante mais fraco. Rochas sedimentares podem proporcionar melhores condições de armazenamento;
- **Basaltos**, a presença de volumes consideráveis de escoadas basálticas em todo o planeta torna o armazenamento em estruturas basálticas apelativo. Tipicamente, o basalto possui baixa porosidade, permeabilidade (associada a fracturas existentes) e uma continuidade de espaço entre poros intermitente. Contudo, o potencial de aprisionamento mineral é considerável, na medida em que o CO₂ pode reagir com os silicatos presentes no basalto formando minerais carbonatados (McGrail *et al.*, 2003).

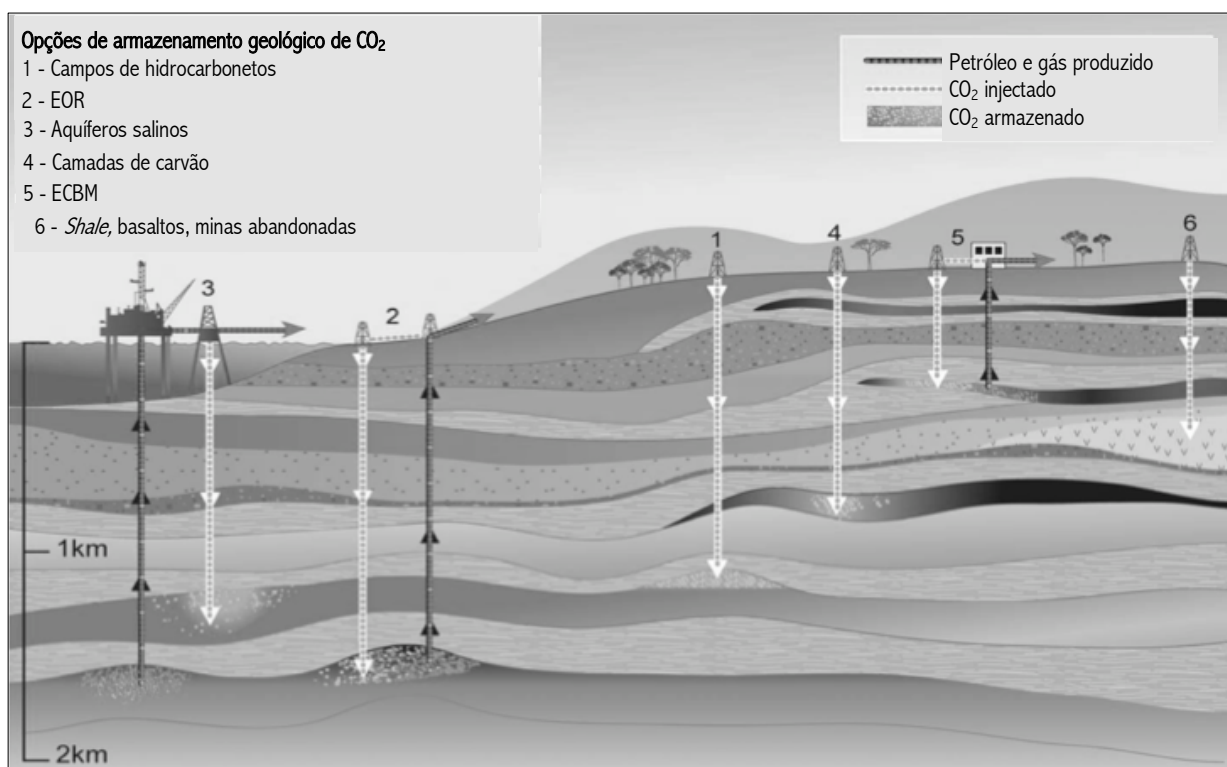


Figura 4 – Ambientes geológicos para o armazenamento de CO₂ (Adaptado de Aminu *et al.*, 2017).

Relativamente ao método da **carbonatação mineral**, segundo alguns autores (ex. Gislason *et al.* (2010); Sana *et al.* (2014) e Matter *et al.* (2016)), oferece um armazenamento de CO₂ duradouro, termodinamicamente estável, seguro e não apresenta preocupações de maior no que diz respeito à monitorização a longo prazo, comparando com o armazenamento geológico. No entanto, a limitação deste método reside em três pontos: no (1) incremento artificial da cinética das reacções químicas que, por sua vez, necessitam de grandes quantidades de energia (Sanna *et al.*, 2014) e (2) na existência de fenómenos de aprisionamento capilar da água e (3) na movimentação do CO₂ na cavidade porosa. Neste método, recorre-se a rochas básicas, ultrabásicas e basaltos (Matter *et al.*, 2016). Está

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

dividido em duas componentes: *in-situ* por injeção de CO₂ na formação rochosa, ou *ex-situ*, quando há extração da formação rochosa e a reacção com o CO₂ é promovida em instalações industriais.

Na vertente *in-situ*, o armazenamento é efectuado em formações geológicas ricas em silicatos, tais como basaltos ou peridotitos, que possuam quantidades elevadas de silicatos de cálcio e magnésio (Matter *et al.*, 2009). O processo é semelhante ao utilizado para o EOR e ECBM. A fixação do CO₂ em minerais carbonatados, tais como a calcite (CaCO₃), dolomite (Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO₃), magnesite (MgCO₃) e siderite (FeCO₃), efectua-se através da reacção química entre o CO₂ com os catiões divalentes (Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺) existentes em minerais silicatados (como a anortite, olivina, entre outros) e proporcionada pela concentração de óxidos e pela sua reactividade com os minerais. As rochas basálticas são ricas em catiões metálicos divalentes que reagem com o CO₂ de forma a precipitar minerais carbonatados. Este processo possibilita um armazenamento definitivo, uma vez que converte o CO₂ em fase sólida devido à reacção do mesmo com rochas de elevada componente ferro-magnésiana (McGrail *et al.*, 2003). A capacidade da carbonatação mineral para armazenar CO₂ é imensa tendo em conta o volume de rochas basálticas existente na superfície terrestre. Como exemplo de aplicação prática deste método, o projecto islandês e americano CARBFIX teve como principal objectivo reproduzir o processo natural de armazenamento de CO₂ em rochas basálticas a uma escala real, foi iniciado em 2007. A formação geológica em questão localiza-se entre os 400 m e os 800 m de profundidade, próximo da central termoeléctrica *Hellisheidi*, na Islândia. Num período de dois anos, 95% do CO₂ injectado resultou num sequestro mineral permanente. A outra vertente deste projecto, denominada de Wallulla, na cadeia basáltica *Columbia River Basalts*, nos USA, decorreu numa área em que os basaltos existentes contêm uma mineralogia e textura favorável ao sequestro de CO₂ e apresentam uma capacidade de armazenamento estimada superior a 10 Gton de CO₂ (McGrail *et al.*, 2006, 2010, Sana *et al.*, 2014; Gerdemann *et al.*, 2004).

Na vertente *ex-situ*, é necessário uma central de processamento químico tradicional para promover a interacção entre os minerais. Com tal, para que este processo seja economicamente viável, as reacções químicas terão que ser rápidas. De forma a acelerar o processo, segundo Gerdemann *et al.* (2004), é necessário aumentar a actividade do CO₂ na solução, aumentar o calor da mesma, reduzir o tamanho das partículas a entrar na reacção e quebrar a estrutura cristalina dos minerais (*i.e.* Sana *et al.*, 2014). Estes processos consomem quantidades avultadas de energia. Por outro lado e a título de exemplo, o projecto francês CARMEX utilizou os resíduos que resultaram de actividades mineiras para os reutilizar de forma a interagir quimicamente com o CO₂ injectado.

O **armazenamento offshore** contempla a injeção do CO₂ nos locais sugeridos para o armazenamento geológico e carbonatação mineral. No entanto, foram equacionadas outras formas de armazenamento (IPCC, 2005) no oceano que foram imediatamente postas de parte e proibidas. São elas:

- O armazenamento em estado gasoso na coluna de água. O CO₂ é injectado a profundidades não superiores a 500 m, uma vez, que para além desses valores, o CO₂ não se mantém em estado gasoso. O princípio passa pela dissolução do CO₂ à medida que o mesmo vai ascendendo na coluna de água, devido à sua menor densidade quando comparada com a densidade da água do mar. Durante a ascensão do CO₂ em águas com temperaturas mais frias, poderá formar-se uma película de hidratos (Teng *et al.*, 1996);
- O armazenamento em estado líquido, poder-se-ia efectuar entre os 500 m e 2500 m de profundidade onde o CO₂ pode existir neste estado físico. Em profundidades inferiores a 2500 m, o CO₂ é menos denso que a água envolvente, ascendendo se for libertado na coluna de água. Uma vez que a essa profundidade as temperaturas rondam os 9 °C existe possibilidade de se formarem hidratos (na coluna de água). Sob estas condições, as gotículas de CO₂ ascendem em direcção à superfície a uma velocidade de 400 m por hora antes de serem totalmente dissolvidas na água, sendo que 90% da massa das mesmas é dissolvida nos primeiros 200 m (Brewer *et al.*, 2002). Caso a gotícula ascenda até aos 500 m de profundidade, torna-se numa bolha de gás;
- Em estado sólido, apresentado por Aya *et al.* (1997) onde o CO₂, em estado sólido, tende a afundar mais rapidamente que a água e a manter-se no leito oceânico por contraste de densidade. Pequenas quantidades de CO₂ sólido dissolver-se-ão completamente antes de chegar ao fundo do oceano, contrastando com a deposição de quantidades elevadas que não serão dissolvidas antes de atingirem o fundo do oceano;

Tal como em todas as tecnologias, também surgiram e surgem preocupações na implementação do CCS. Neste caso, as preocupações estão em muito debruçadas sobre a fuga de CO₂ para a superfície (Lewicki *et al.*, 2007; Oldenburg, 2004), sismicidade induzida (Mazzoldi *et al.*, 2012; Bachu, 2008; Juanes, 2010) e introdução da água em aquíferos não salinos (Bachu, 2008). De forma a evitar este tipo de situações, Basirat *et al.* (2016) indicam a utilização de métodos geofísicos que permitem a introdução de programas de monitorização contínuos.

Para além das opções de armazenamento em formações geológicas, da carbonatação mineral e do armazenamento no fundo do mar, ao longo dos anos, outras alternativas têm sido apresentadas para armazenar o CO₂. Uma dessas alternativas é o armazenamento na forma de hidratos nos sedimentos do fundo do oceano. Por ser de maior relevância para esta tese, essa alternativa é apresentada de modo mais detalhado subcapítulo 2.4.

2.3.1. Condições para o armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos

Não se enquadra no âmbito desta tese efectuar uma descrição pormenorizada das condições necessárias para armazenar CO₂ em cada um dos ambientes geológicos acima mencionados. Porém, por se revestir de importância para capítulos subsequentes, faz-se aqui uma breve caracterização das características exigidas para o armazenamento em aquíferos salinos profundos.

A seleção dos locais e profundidades de armazenamento procura assegurar que o CO₂ ficará no estado supercrítico no reservatório, de modo a garantir que o volume ocupado pela massa de CO₂ é o mais reduzido possível, e para assegurar uma maior estabilidade e previsibilidade do seu comportamento a longo prazo. Eventualmente, a injeção poderá ser efectuada em estado líquido, mas no reservatório, devido ao calor geotérmico, ocorrerá a transição de fase para o estado supercrítico, dependendo das condições de temperatura e de pressão no reservatório.

A injeção do CO₂ é idealmente efectuada em formações sedimentares de permeabilidade e porosidade elevadas, o *reservatório*, subjacentes a sedimentos de permeabilidade o mais reduzida possível, o selante, por forma a evitar a ascensão e escape do CO₂ aquando da sua injeção (Holloway, 2008). Estruturalmente, os locais mais adequados para a injeção directa do CO₂ são anticlinais onde não ocorram falhas geológicas, mas outros tipos de armadilhas estruturais ou estratigráficas (com contactos por falha ou mesmo monoclinais) são cada vez mais encarados como locais adequados para o armazenamento, conquanto se assegure a existência de um reservatório pouco fracturado e com um selante competente.

As condições geológicas gerais para garantir a eficácia do reservatório para o armazenamento de CO₂ são, (Bachu, 2008; Chadwick *et al.* (2006, 2008); Rutqvist, 2012; Teletzke *et al.* (2013); Colucci *et al.* (2016); Raza *et al.* (2016):

- Profundidades superiores a 800 m – 1000 m, para que o CO₂ seja armazenado a uma densidade superior de modo a que o espaço existente entre os poros seja aproveitado;
- Capacidade de armazenamento superior a 5 MtC;
- Reservatórios com uma espessura superior a 50 m, sendo que espessuras inferiores a 20 m representam uma baixa capacidade de armazenamento;
- Os poros deverão suportar o caudal de injeção imposto;
- A existência de um, ou vários, selantes que impeçam a ascensão do CO₂;
- Espessuras dos selantes entre 20 m e 100 m;
- Idealmente, porosidades elevadas (>20%), sendo que valores abaixo de 10% representam o cenário mais conservador no que respeita à integridade do reservatório;

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

- Permeabilidades que permitam uma taxa de injeção considerável, normalmente permeabilidades superiores a > 300 mD, sendo que valores abaixo dos 200 mD são menos eficazes e valores entre 10 mD a 100 mD são considerados críticos, embora haja autores que considerem valores superiores 100 mD (junto aos injectores) como sendo favoráveis à injeção (Raza *et. al.*, 2016);
- Estratos geológicos e oceânicos profundos e quentes (> 14 °C);
- Valores de salinidade variáveis entre 30 g/l e 100 g/l;

A injeção de um qualquer fluido em sedimentos que possuam baixos valores de permeabilidade ou algum tipo de obstáculo nos poros, provoca um aumento da pressão nos mesmos, quando estes se localizam no ponto de injeção (van der Meer, 2004). Ou seja, a permeabilidade é o factor chave na injeção de CO₂ num reservatório: representa uma limitação no processo com implicações directas na taxa de injeção e na quantidade de CO₂ injectada, sob pena de poder originar sismos e *tsunamis* (Juanes, 2010). Estes fenómenos podem ocorrer devido à rápida saturação de sedimentos baixa permeabilidade, originando um aumento da pressão hidrostática local (Gibson, 1958 in Reece *et al.*, 2012).

A profundidade óptima de injeção de CO₂ depende da relação entre a profundidade intrínseca e o grau que a própria formação de hidratos (caso haja) afecta a porosidade dos sedimentos de acolhimento. Segundo House *et al.* 2006, o ponto de injeção ideal é dentro da zona de formação de hidratos num reservatório constituído por calcário e a uma profundidade superior a 4000 m. Alertam, também, para a interacção entre o fluido a injectar e os sedimentos que o acolhem, na medida em que a injeção propriamente dita será determinada pela composição dos sedimentos presentes no local de injeção. Exemplificando, caso os sedimentos no local de injeção sejam calcários, a sua porosidade e a tendência para estes reagirem com o ácido carbónico é alta, o que torna um repositório de injeção atractivo.

Uma vez que a porosidade está directamente associada à saturação de água nos poros e a baixas pressões capilares, que conferem uma permeabilidade aceitável para o armazenamento, a presença de hidratos (caso se formem) varia entre 60% e 85% (House *et al.*, 2006). Ou seja, idealmente, a injeção de CO₂ deverá ser efectuada num reservatório com baixas pressões capilares para permitir um armazenamento de uma quantidade de CO₂ considerável e se formem hidratos. Porosidades elevadas possibilitam maior formação de hidratos que se traduz num armazenamento de maior quantidade de CO₂. No entanto, havendo formação de hidratos, a permeabilidade próxima do local de injeção diminui, aumentando a energia necessária para a injeção (House *et al.*, 2006).

Para que seja possível injectar o CO₂, a pressão de injeção do mesmo terá que ser superior à pressão existente nos poros dos sedimentos (Hollowey, 2008).

2.4. Armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos – Hidratos de CO₂

O armazenamento de CO₂ nos sedimentos do fundo do oceano sob forma de hidratos tem suscitado interesse na comunidade científica, e na indústria, como uma metodologia de reforço à mitigação das alterações climáticas. Este tipo de armazenamento foi proposto pela primeira vez por Koide *et al.* (1995), cuja publicação refere a utilização dos hidratos como um selante (*caprock*) artificial que previne a ascensão do CO₂. A injeção de CO₂ é efectuada a profundidades superiores à profundidade da zona de estabilidade dos hidratos, fazendo com que o CO₂ ascenda, entrando na zona de estabilidade e formando um selante artificial devido à formação de hidratos. Por dispensar a existência de um selante natural, esta alternativa simplifica a identificação de locais adequados para o armazenamento.

Hidratos ou clatratos, são estruturas cristalinas, não estequiométricas, formadas por moléculas de água em torno de moléculas de gás, sob determinadas condições de temperatura e pressão. São estruturas de aprisionamento constituída por moléculas de acolhimento, formadas em torno de moléculas hóspedes (Makogon, 1971). Isto é, moléculas de água envolvem outras moléculas numa estrutura fechada, por meio de pontes de hidrogénio e forças do tipo van der Waals (Figura 5). As moléculas aprisionadas podem ser de vários tipos, sendo que as mais comuns são o oxigénio (O₂), azoto (N₂), hidrogénio (H₂), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄).

Os hidratos podem apresentar diferentes tipos de estruturas cristalográficas, dependendo da pressão e temperatura em que se encontram (Thankur and Rajput, 2010). São elas as estruturas I (sI), II (sII) e H (sH), dependendo da forma como as moléculas cristalizam (Thankur and Rajput, 2010). A formação de hidratos é limitada por alguns parâmetros físicos e biogénicos, tais como a batimetria, a temperatura de fundo do oceano, a pressão, a matéria orgânica existente no local, a salinidade, o gradiente hidro e geotérmico, a espessura dos sedimentos e ainda condições petrofísicas e petroquímicas dos sedimentos.

Os hidratos que possuam uma estrutura do tipo sI são os mais comuns a nível mundial.

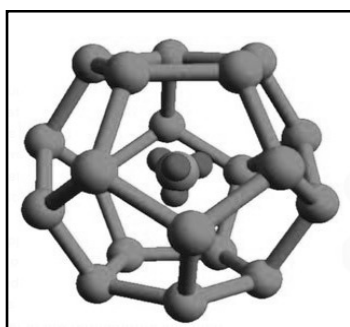


Figura 5 - Esquema exemplificativo de hidratos de metano. Cada estrutura de hidratos do tipo I, pode albergar uma molécula de dimensões variáveis entre 1 Å a 9 Å.(GeoExPro, 2016).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Os depósitos de hidratos de gás natural (Makogon, 2007) estão maioritariamente localizados em regiões de *permafrost* ou nas margens continentais.

Makogon (1965) e Vasil'i ev *et al.* (1970), foram pioneiros ao reconhecer que o metano pode formar depósitos de hidratos em sistemas naturais, sempre que as condições de temperatura e pressão o permitam. Descobriram depósitos em regiões de *permafrost* na Rússia e Bily and Dick (1974) no Canadá.

Actualmente, são conhecidos depósitos de hidratos em todo o mundo, quer seja de metano, de etano ou pentano. O metano é o gás que está presente nos hidratos em maiores quantidades (Figura 6).

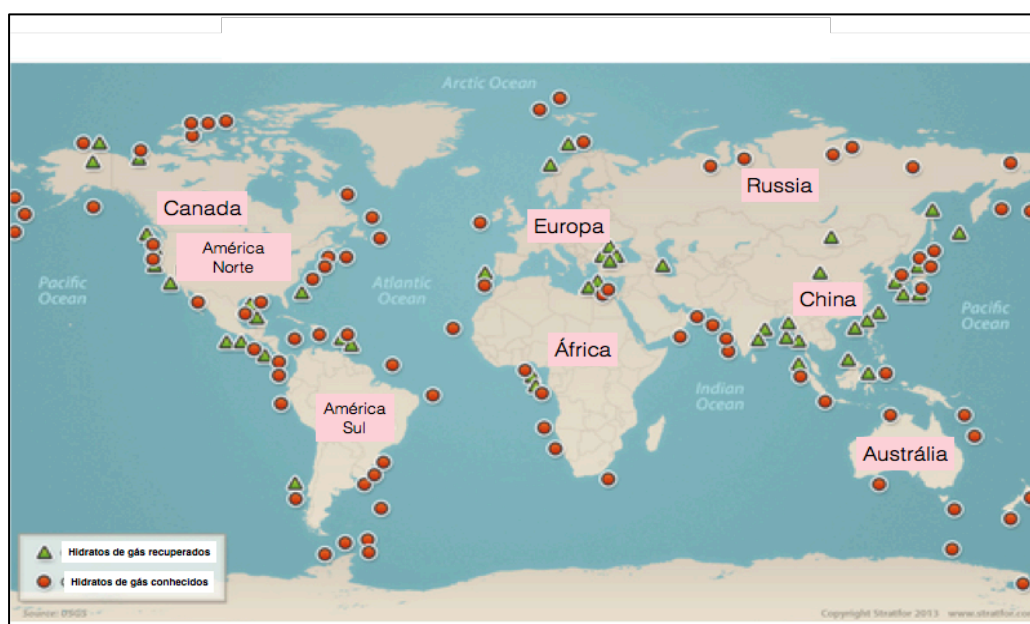


Figura 6 – Localização mundial de hidratos de gás (Adaptado do *website NaturalGasWorld*).

A formação do metano nos sedimentos dos oceanos tem duas possíveis origens: biogénica e termogénica. A primeira resulta da actividade microbiótica existente nos sedimentos (98% dos depósitos de hidratos tem origem biogénica). A segunda tem origem numa alteração térmica da matéria orgânica existente nos sedimentos a determinadas profundidades (Kvenvolden and Lorenson, 2001). Ambas dependem de diversas variáveis para além da temperatura e da pressão, nomeadamente da taxa de sedimentação, do teor de carbono orgânico, da salinidade, do gradiente hidro e geotérmico e das condições petrofísicas dos sedimentos.

Segundo *i.e.* Davison (1973) e Adisasmito *et al.* (1991), os hidratos de CH₄ e hidratos de CO₂ são semelhantes devido à estrutura física de aprisionamento de ambos. Podem formar-se em condições de baixa temperatura e altas pressões (de 0 °C a 7 °C e de 1 MPa a 30 MPa).

Koide *et al.* (1995) identificaram três regimes de profundidades de formação de hidratos: “*shallow subseabed*” (< 300 m); “*deep subseabed*” (entre 300 m - 3700 m) e “*super deep subseabed*” (> 3700 m).

Na presente tese, o regime de profundidades está compreendido entre o *deep seabed* e *super deep seabed*.

A Figura 7 identifica, de acordo com Bernardes *et al.* (2013), os valores típicos de pressão e temperatura que assegurariam a formação de hidratos de CO₂ nas condições de temperatura e pressão encontrados na margem continental portuguesa, bem como a espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ (L_{zz}).

A espessura da zona de estabilidade corresponde à distância entre dois parâmetros: o fundo do oceano e o limite entre a zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ (ZE_c) cruzado com o gradiente geotérmico, ou seja, corresponde à distância nos sedimentos do fundo do oceano para os quais a temperatura e pressão (ambos aumentando em profundidade) ainda estão dentro dos valores admitidos para a formação de hidratos.

Note-se que devido às temperaturas relativamente elevadas (entre 8 °C e 11 °C) encontradas na coluna de água a uma distância próxima da linha de costa, os hidratos de CO₂ só seriam estáveis para espessuras de colunas de água superiores a 1100m, cuja profundidade corresponde ao talude continental médio-inferior.

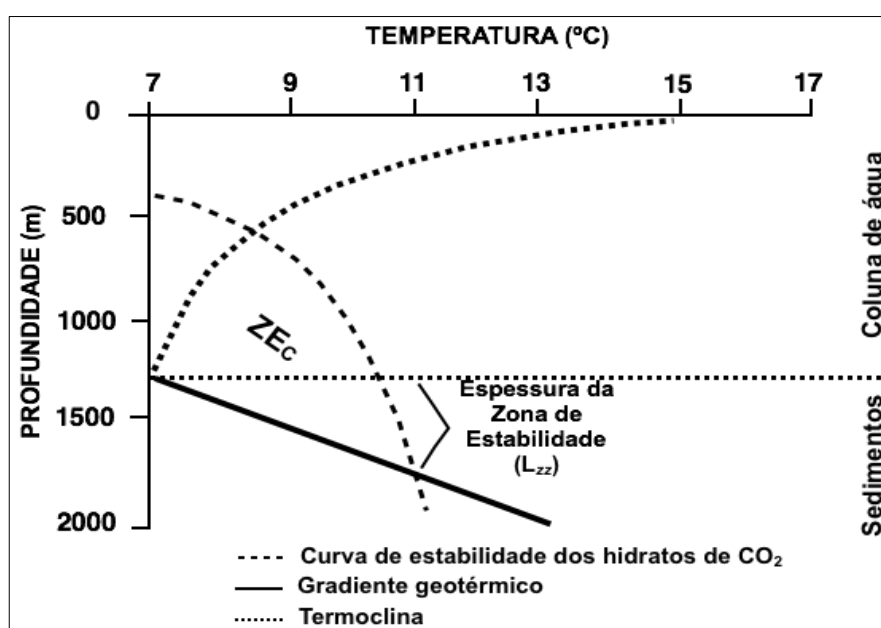


Figura 7 – Representação esquemática da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ e de espessura da zona de estabilidade (Adaptado de Bernardes *et al.*, 2013).

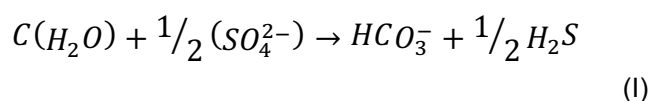
2.4.1. Armazenamento de CO₂ e recuperação de CH₄

A injeção de CO₂ em locais onde existam hidratos de gás é aliciante na medida em que, para além de contribuir para a mitigação das alterações climáticas, a sua associação a tecnologias CCS, permite a utilização do gás natural no processo de geração de energia, em detrimento de outras fontes fósseis (Castellani *et al.*, 2016).

Segundo Sloan and Koh (2008) e Lu (2015), a quantidade de energia acumulada sob a forma de hidratos de gás (nos quais estão incluídos não só o CH₄ mas também o etano e o

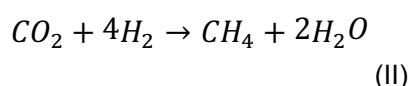
propano) é estimada como sendo pelo menos igual à soma das fontes de carvão e petróleo juntas.

De forma breve, segundo Thankur and Sanjeev (2011), o CH₄ biogénico forma-se quando as bactérias anaeróbicas iniciam a decomposição da matéria orgânica, a baixas temperaturas. Quando as taxas de sedimentação (S_r) e de carbono orgânico (P_c) são superiores a 1 cm/ano e 1%, respectivamente, as bactérias anaeróbicas são capazes de produzir metano a poucos cm do fundo do mar. Não obstante, Kvenvolden *et al.* (1998) haviam definido uma janela de valores para as taxas de sedimentação em que a possibilidade de se formar metano biogénico é mais provável: $3 \text{ cm/ano} < S_r < 30 \text{ cm/ano}$. A formação de CH₄ nos sedimentos do fundo do oceano é, segundo Thankur and Sanjeev (2011), criada pela redução do sulfato e da libertação do sulfeto de hidrogénio, desde as zonas menos profundas até centenas de metros abaixo do fundo do mar. Ou seja, as partículas de carbono orgânico que vão sendo depositadas na superfície do oceano são degradadas pelas bactérias anaeróbicas e microorganismos pela seguinte equação química:

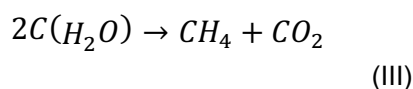


em que $C(H_2O)$ representa o teor de carbono orgânico (P_c).

A produção de metano microbiótico (e respectiva acumulação) começa a uma profundidade superior à profundidade na qual o sulfato (SO_4^{2-}) é depositado. Para que seja uma realidade, passa por várias fases: inicialmente, os polímeros são hidrolisados e convertidos em monómeros (*i.e.* açúcares, aminoácidos). Por sua vez, os monómeros são fermentados em CO₂, H₂ e ácidos orgânicos que são convertidos em metano, por microorganismos metanogénicos, cujo processo químico está descrito pela seguinte equação:



sendo que, em termos gerais a conversão da matéria orgânica em metano é dada por:



A formação de hidratos de CH₄, está limitada por valores de temperatura e de pressão, pela disponibilidade de matéria orgânica, salinidade, gradientes hidro e geotérmicos e condições petrofísicas dos sedimentos envolventes (Thankur and Sanjeev, 2011). Depende, ainda, de outros parâmetros, entre os quais a (Wallmann *et al.*, 2012):

- Zona de estabilidade de hidratos de CH₄ (Z_{Em});
- Espessura da zona de estabilidade de hidratos de CH₄ (L_{sz});

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

- Solubilidade do CH₄ nos fluídos existentes nos poros dos sedimentos;
- Acumulação de partículas de carbono orgânico no fundo do oceano;
- Dinâmica da microbiótica da degradação matéria orgânica;
- Geração de metano nos sedimentos do fundo do oceano;
- Compactação dos sedimentos;
- Movimentação vertical de fluídos.

Para taxas de carbono orgânico abaixo de 0,4% e 0,5%, os hidratos não se formam (Collet, 1995; Klauda and Sander, 2005).

Importa salientar que a salinidade provoca dois efeitos opostos: uma diminuição da solubilidade dos hidratos de CH₄ (promovendo a estabilidade dos mesmos) e, ao mesmo tempo, inibe a sua formação, provocando um aumento na pressão de dissociação e na concentração de CH₄ na solução (Thankur and Rajput, 2011).

Visando a extracção de CH₄ aquando da injeccção do CO₂ importa também descrever as metodologias de dissociação dos hidratos de gás (DOE, 2015) que, não obstante o desenvolvimento sofrido, ainda poderão representar problemas ambientais e de segurança (Wang *et al.*, 2017). São elas:

- **Dissociação por estimulação térmica** – que consiste no aumento da temperatura para níveis superiores aos valores de temperatura de hidratação (Moridis and Lawrence, 2010). Segundo Castaldi *et al.* (2007), este método não é o mais eficaz em termos de dissociação dos hidratos por haver perdas térmicas durante o transporte do fluído ao longo de todo o furo até à zona de hidratos a explorar, implicando um consumo energético para que o fluído seja aquecido ou reaquecido a uma temperatura superior à temperatura de dissociação dos mesmos. Consequentemente, a extracção do metano é limitada e não é rentável para uso comercial. No entanto, segundo o Departamento de Energia Americano (DOE), o uso intermitente deste método complementa a produção de gás efectuada por outros sistemas;
- **Despressurização** – apresenta um potencial de dissociação de gás para uso comercial baseado na redução de pressão local efectuada por bombas colocadas no furo (Moridis and Reagan, 2011). A redução da pressão do local para valores abaixo dos valores existentes na zona de estabilidade dos hidratos, resulta da capacidade dos reservatórios em manterem a sua permeabilidade e mobilidade de água no seu interior, a uma temperatura constante (Castellani *et al.*, 2016). No entanto, o processo de dissociação dos hidratos é, endotérmico, o que provoca uma descida nos valores de temperatura dos sedimentos. Consequentemente, favorece um diferencial de pressão considerável com repercussões na taxa de produção, que diminui devido à reestruturação dos hidratos. A descoberta deste método deve-se a testes executados no programa “Mt. Elbert” efectuado em 2007 e, em 2008, pelo consórcio Japonês/Americano no qual foi demonstrada a

exploração estável e sustentável de hidratos de gás. Segundo o *DOE*, este teste foi a prova de que este tipo de metodologia é capaz e eficaz na produção de gás a partir dos hidratos. No entanto, problemas associados à taxa de produção impedem a utilização comercial deste método (Moridis and Sloan, 2007; Yang *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2016);

- **Inibição química** – que consiste na alteração da curva de equilíbrio dos hidratos para valores de pressão mais elevados e valores de temperaturas mais baixos, região onde a injeção de inibidores químicos (*i.e.* álcoois, glicóis, água salobra) retardam a taxa de formação de hidratos (Xiao and Adidharma, 2009);
- **Injeção de CO₂** – é uma metodologia de extracção de metano por via de desestabilização química. A tecnologia foi apresentada pela primeira vez por Ohgaki *et al.* (1996). O processo passa pela substituição química entre dois gases. O CO₂ (gás a armazenar) é injectado de forma a ficar permanentemente armazenado, sob libertação do CH₄ (gás a extrair) existente sob forma de hidratos. Esta permuta é possível devido à dissociação do CH₄, provocada por um aumento da pressão no local aquando da injeção de CO₂. Aplicando uma despressurização no local de injeção/produção, a coesão entre os sedimentos onde os hidratos estão presentes é perdida, permitindo a libertação do CH₄ à medida que os hidratos se vão dissociando. O equilíbrio daí resultante, sob forma de hidratos, contém maiores concentrações de CO₂ e menores concentrações de CH₄ em fase gasosa, justificando o facto do CO₂ não ascender até à superfície.

Relativamente a este último método de dissociação, segundo Dorman *et al.* (2007) in Castellanni *et al.* (2016), as simulações moleculares dinâmicas da permuta entre CH₄ e CO₂ via injeção de CO₂ revelaram que o processo de substituição do CH₄ por CO₂ nos hidratos de tipo sl, usufrui uma troca de energia livre negativa (energia livre de Gibbs, uma vez que se considera uma injeção a pressão e temperatura constante). Este processo permite uma permuta espontânea entre os dois gases. Contudo, poderão formar-se hidratos mistos que, eventualmente, promoverão a produção de CH₄ e o armazenamento de CO₂ (Liu *et al.*, 2016). No entanto, este método apresenta constrangimentos, em termos de segurança do processo, tempo e questões logísticas/custo de operação. Não obstante, este método tem vindo a ser alvo de interesse por parte da comunidade científica e indústria, tendo surgido várias publicações que relatam ensaios laboratoriais relativamente ao processo de permuta de gases, nos quais são assumidos a fase embrionária deste método, assim como a injeção a baixa temperatura do CO₂ nos hidratos de metano (*i.e.* Castellani *et al.*, 2016; Burnol *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2015). Burnol *et al.*, (2015) alerta para a necessidade de se perceber o comportamento e influência físico-química do fluido injectado na matriz que é formada na zona de estabilidade dos hidratos (ZE_m). Acrescenta que a injeção de CO₂ a baixa temperatura, acoplada à recuperação de CH₄ enquanto fonte de energia, pode ser economicamente viável. Contudo, este processo é desafiante em termos

de utilização comercial devido à baixa taxa de permuta entre gases e à formação de hidratos ao longo furo de injeção (White *et al.*, 2011). Segundo Hester *et al.*, 2011, ao fim de cinco dias, os hidratos estão preenchidos com 80% mol de CO₂, utilizando baixas saturações em água e períodos de injeção maiores. Apesar da formação de hidratos ao longo do furo de injeção ser indesejável, a sua presença pode ser vital para perceber e prever o comportamento do fluxo de injeção, na medida em que a formação de hidratos nas tubagens está relacionada com a temperatura da envolvente da tubagem (Prah and Yun, 2016).

A colaboração entre a multinacional do petróleo *ConocoPhillips* e a Universidade de Bergen, Noruega, conduziu a um projecto piloto que permuta o CH₄ presente em hidratos por CO₂, em que as trocas entre CO₂ e CH₄ foram efectuadas a uma velocidade relativamente rápida, apesar das complicações originadas pela presença de água nas formações de hidratos de CH₄ (Shoderbek *et al.*, 2013). A presença de água nos poros impede que o espaço por ela ocupado, seja substituído por moléculas de CO₂, bloqueando a injeção de CO₂. Hester *et al.* (2011) sugerem, através de experiencias efectuadas, que uma menor presença de água nos sedimentos permite uma troca de gases maior. Testes efectuados laboratorialmente apontam os valores de temperatura e de pressão de 8°C e 13 MPa, respectivamente, que facilitam mais eficazmente (Deusner *et al.*, 2012). Estes valores indicam que provavelmente é possível a formação hidratos de CO₂ no talude continental português. Como teste piloto, a *ConocoPhillips*, em parceria com o *DOE* e a *Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC)* extraíram CH₄ através de uma substituição química no Alasca (*DOE*, 2015). De forma a eliminar qualquer problema relativo à água “livre” no local de injeção, injectaram uma mistura de CO₂ e Azoto (N₂) e confirmaram que, utilizando uma mistura na injeção, torna este método sustentável para os reservatórios de hidratos de CH₄. Contudo, as reacções físico-químicas são extremamente complexas e de difícil acompanhamento em termos de ferramentas analíticas existentes. Segundo o *DOE*, esta técnica não conseguirá obter taxas de produção equivalentes às taxas de produção por despressurização. No entanto, uma das vantagens é o facto de não ser necessária uma desestabilização mecânica da camada sedimentar (Burnol *et al.*, 2015), reduzindo custos energéticos. Em 2013 o programa japonês *MH-21* demonstrou que esta tecnologia pode ser implementada num contexto de águas profundas, no entanto existem inúmeros desafios técnicos a serem superados, nomeadamente problemas na produção e de consolidação dos reservatórios (*DOE*, 2015).

Tendo em conta que a margem portuguesa apresenta características que poderão ser atractivas para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos (de CO₂) (Rochelle *et al.*, 2009; Bernardes *et al.*, 2011), foi colocada a hipótese de existirem hidratos de CH₄ nessa mesma zona para neles se proceder à injeção de CO₂ (Bennazzouz, 2011; Bernardes *et al.*, 2015). Perceber até que ponto a existência de hidratos de CH₄ é uma possibilidade é relevante enquanto contributo para a mitigação das alterações climáticas.

2.5. Princípios da modelação matemática do armazenamento de CO₂

A modelação numérica do armazenamento de CO₂ é necessária em cada etapa do processo de armazenamento, desde a fase de planeamento, passando pela própria injeção até ao encerramento do furo de injeção. Existem três fases operacionais no processo de armazenamento do CO₂ nos reservatórios: a fase de injeção; a fase de monitorização e; o abandono e encerramento do local de armazenamento. A modelação numérica permite, em cada uma destas fases compreender os fenómenos de variação dos valores de pressão, temperatura, saturação e densidade induzidos pela injeção de CO₂, acompanhar a evolução da pluma de CO₂ e ajustar os modelos conceptuais do local de injeção durante a fase de monitorização e planear o abandono no local de injeção em função do comportamento a longo prazo modelado para a pluma de CO₂.

2.5.1. Comportamento do CO₂ num reservatório geológico

A injeção de CO₂ compreende fenómenos de fluxo e transporte a nível poroso que ocorrem a diferentes escalas de espaço e tempo - *i.e.* comportamento viscoso que ocorre a nível poroso (pequenas escalas) contrastando com a escala da pluma de CO₂ propriamente dita de que pode atingir quilómetros, originando dificuldade na transição entre modelos a pequenas e a grande escalas (*upscaling*).

A modelação foi efectuada à escala regional, pelo que o comportamento a nível poroso não foi considerado, apenas abordado de forma a justificar o comportamento macroscópico da pluma de CO₂.

Segundo Jiang (2011), após a injeção o CO₂, ainda que em estado supercrítico, é usualmente menos denso que a água de formação. Este gradiente de densidade implica a ascensão do CO₂ ao longo do reservatório e até atingir a base do selante, onde fica sujeito a um aprisionamento (*trapping*) estrutural ou estratigráfico. Este é o processo básico que garante a segurança do armazenamento, apesar de existirem mecanismos de aprisionamento secundário que aumentam a segurança e eficácia do mesmo, diminuindo o risco de fuga, que devem ser considerados na modelação. Contudo, Gershenson *et al.* (2017), sugerem que não existem processos de retenção residual de CO₂ em reservatórios homogéneos durante uma taxa de injeção constante.

Os aprisionamentos secundários têm vindo a ser estudados intensamente (*i.e.* Gershenson *et al.* (2017); Al-Khdheedawi *et al.* (2017); Bachu (2015); Raza *et al.* (2015)) e traduzem-se em fenómenos de retenção de CO₂ por diversos processos (Figura 8):

- Retenção estrutural, em que o CO₂, menos denso, é acumulado sob o selante;
- Retenção mineral, que não foi tida em conta neste trabalho, em que o CO₂ reage quimicamente de modo a formar um precipitado, cuja cinética, segundo Jiang (2011), é lenta e, por isso, negligenciável aquando da injeção, mas essencial a

longo prazo (armazenamento e comportamento da pluma imediatamente após do conclusão da injeção);

- Retenção residual, em que o CO₂ permanece nos poros dos sedimentos, mas com uma saturação de tal forma baixa que o fluxo de CO₂ nesses poros é inexistente. Este processo ocorre quando cessa a injeção do CO₂, altura em que a água reocupa os poros dos sedimentos, assegurando a retenção de uma pequena parte do CO₂; e na
- Retenção por dissolução, em que o CO₂ é dissolvido na água existente.

Segundo Gershenzon *et al.* (2017), cerca de 10% a 30% do CO₂ injectado fica retido pelos demais fenómenos de retenção que não o aprisionamento estrutural/estratigráfico, impedindo que o mesmo chegue ao selante.

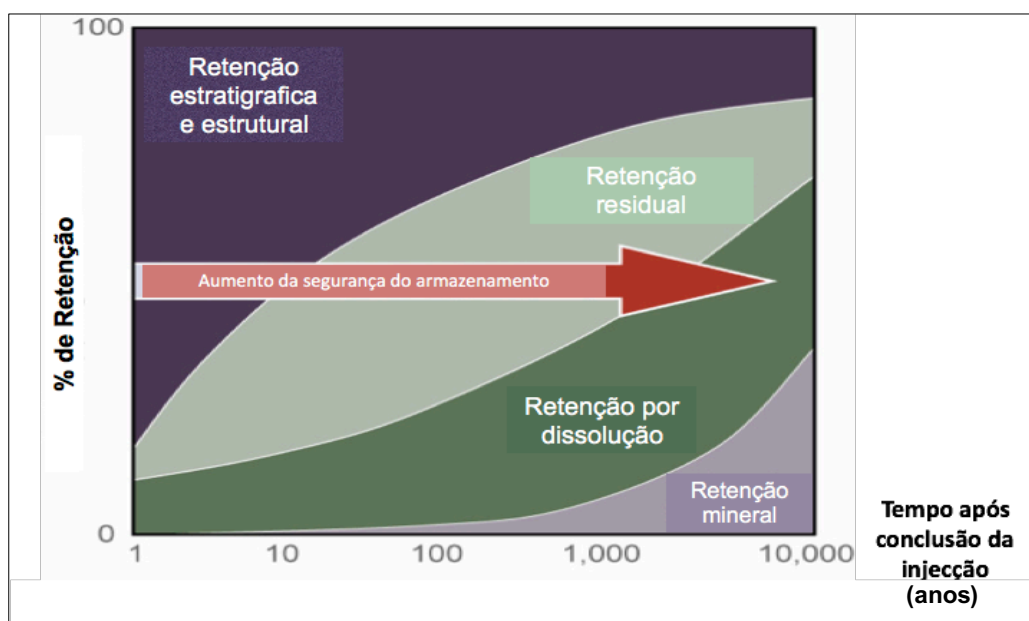


Figura 8 – Processo de retenção do CO₂ no reservatório e relação com a segurança do armazenamento (Adaptado de Krevor *et al.*, 2015).

De entre os fenómenos de retenção secundários, a dissolução reveste-se de maior importância durante a fase de injeção. A densidade da água aumenta à medida que o CO₂ se vai dissolvendo e a mistura (H₂O+CO₂) tende a descer por gravidade, favorecendo a sua permanência no reservatório (IPCC, 2005) - provocando um fenómeno de *fingering*. A dissolução do CO₂ na água origina um fenómeno complementar: assim que o CO₂ começa a ser injectado, devido a fenómenos de miscibilidade, a dissolução do CO₂ na água faz com que a densidade desta (DL) aumente relativamente à água circundante, originando a formação de uma camada instável com uma flutuabilidade (*bouyancy*) negativa localizada por baixo do CO₂. Quando a mesma se torna suficientemente instável, inicia-se uma movimentação vertical convectiva que se desloca no sentido descendente (Figura 9). Contudo, segundo Peters *et al.* (2015), assim que a água existente abaixo da camada de CO₂ começa a ficar saturada em CO₂ (principalmente em reservatórios pouco profundos),

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

o fenómeno de *fingering* começa a ter dificuldades em desenvolver-se e até mesmo formar-se, devido à quantidade de CO₂ existente no meio.

Cameron and Durlofsky (2012) afirmam, corroborando Jiang (2011), que as retenções estrutural, residual e por dissolução ocorrem a curto/médio prazo e que a retenção estrutural é a menos segura, uma vez que o CO₂ em fase livre possui maior mobilidade e, caso encontre uma falha permeável ou uma ruptura no selante, pode ascender rapidamente até à superfície.

Apesar da retenção residual ser um processo, descrito em várias publicações (King and Paterson, 2012 in Krevor *et al.*, 2015; Juanes *et al.*, 2006; Cameron and Durlofsky, 2012), passível de ser gerado e acelerado de modo a proporcionar um armazenamento eficaz, as simulações efectuadas não foram delineadas nesse sentido. Contudo, uma vez que Krevor *et al.* (2015) sugerem que o planeamento direccionado para a localização dos poços de injeção, do fluxo de injeção e para o local de armazenamento permite atingir uma retenção óptima, o mesmo foi levado a cabo no trabalho aqui apresentado.

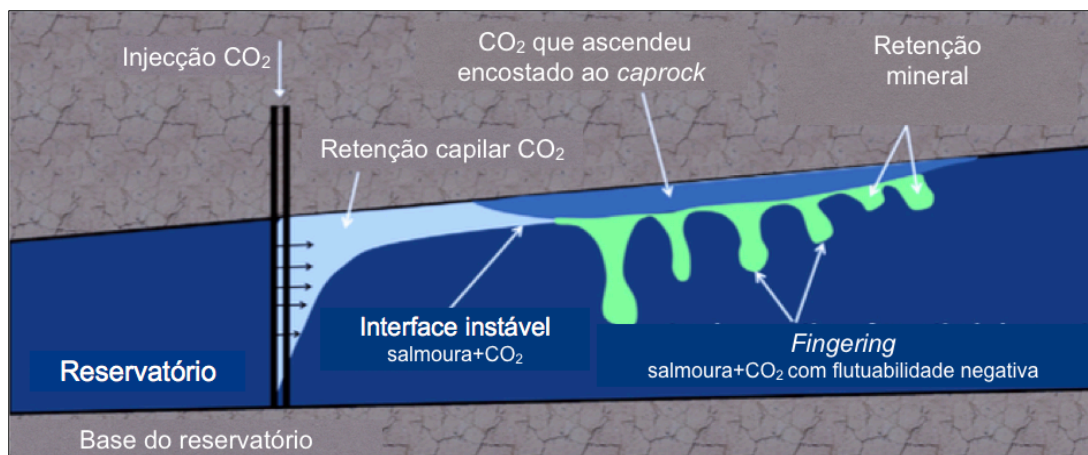


Figura 9 – Ilustração dos fenómenos físicos que ocorrem durante a injeção de CO₂. Adaptado de Riaz and Cinar (2014).

O armazenamento de CO₂ é um processo físico-químico complexo que contempla fenómenos de fluxo e transporte dentro da matriz porosa e a presença de reacções químicas (Jiang, 2011). Segundo Teletzke (2013), para que a simulação do armazenamento seja mais rigorosa possível, os processos a modelar devem incluir:

- Propriedades dos fluídos (entalpia, pressão, densidade);
- Comportamento das fases físicas (estados líquido e supercrítico);
- Múltiplos estados físicos relativamente ao escoamento do fluído (coexistência de dois estados físicos no processo de injeção, seja líquido ou supercrítico);
- Difusão molecular e dispersão mecânica;
- Reacções químicas;
- Transferência de calor;
- Comportamento mecânico do reservatório.

A Figura 10 divide a modelação de CO₂ nas habituais componentes de modelação de fluidos: modelação estática (ou geológica), e que respeita apenas à conceptualização da sequência geológica e dos parâmetros que caracterizam as formações geológicas relevantes; modelação dinâmica, relativa às componentes de fluxo e transporte da água e CO₂ no reservatório.

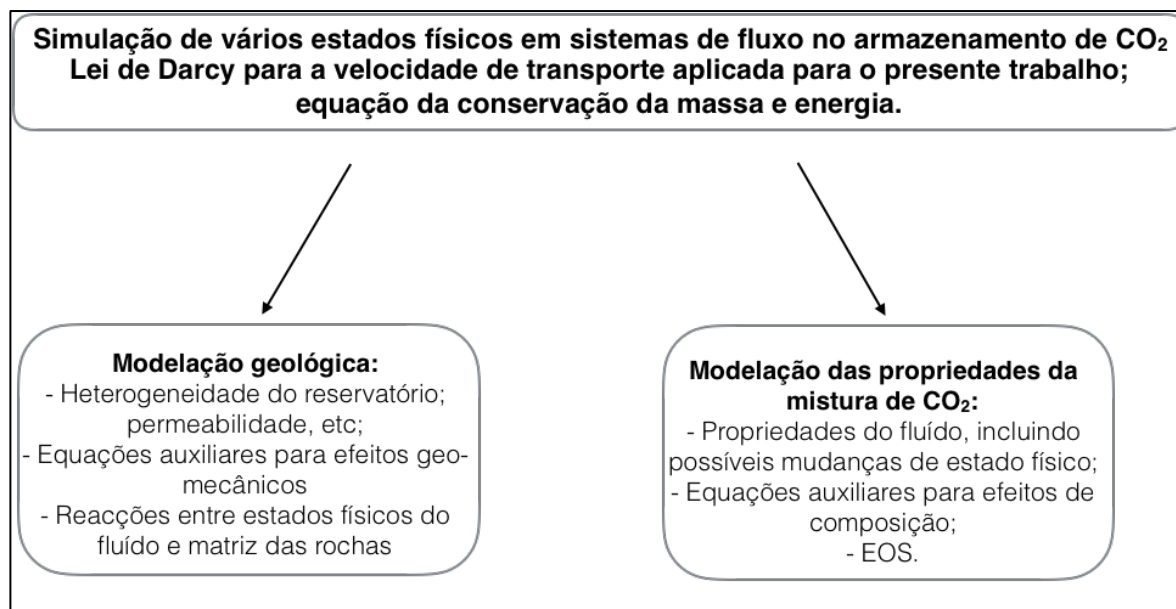


Figura 10 – Componentes da modelação da injeção de CO₂: modelação estática e modelação dinâmica (Adaptado de Jiang, 2011).

2.5.2. Equações de Fluxo e Transporte

O escoamento em meios porosos é traduzido pela lei enunciada por Darcy, em 1856, tendo como objectivo a caracterização do fluxo de água nos poros em formações de areias (Equação (IV)), podendo ser derivada das equações de momento de Navier-Stokes. Para fluxo unidimensional:

$$q = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho g) \quad (IV)$$

onde q é o vector tridimensional fluxo, em (m/s) que representa um caudal por unidade de área; k representa a permeabilidade; μ a viscosidade, e sendo p ; ρ e g a pressão, densidade e aceleração da gravidade, respectivamente.

O fluxo de CO₂ é também descrito pela equação de Darcy aplicada a fluxos multi-fase e que tem em conta a permeabilidade relativa (que relaciona a permeabilidade intrínseca do meio com o grau de saturação em cada fase - CO₂ e água). As fases também descrevem a existência de saturação parcial em água e saturação parcial em CO₂. Por exemplo, para condições de coexistência de duas fases, o estado termodinâmico é definido pela pressão da fase gasosa, saturação do gás e pela temperatura.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

No momento da injeção e no momento pós injeção, o CO₂ em fase livre (isto é não dissolvido na água) migra no sentido ascendente. Nesse sentido, a equação (IV) pode ser reescrita como:

$$v_{\alpha} = \frac{q_{\alpha}}{\phi} = -\frac{k \cdot k_{\alpha}}{\mu_{\alpha} \phi} (\nabla p_{\alpha} + \rho_{\alpha} g \nabla z) \quad (V)$$

onde q é o fluxo de CO₂, ϕ é a porosidade efectiva e k_{α} é a permeabilidade relativa da fase α .

O fluxo multifásico de CO₂, sob influência de um gradiente hidráulico, em regime variável, e na presença de fontes e sumidouros é descrito por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} S_{\alpha} X_i^{\alpha}) \right] \pm \sum_{\alpha} \nabla \cdot (\rho_{\alpha} X_i^{\alpha} q_{\alpha}) - \sum_{\alpha} \nabla \cdot (\phi S_{\alpha} \tau_{\alpha} D_{\alpha} \rho_{\alpha} \nabla X_i^{\alpha}) = S_i \quad (VI)$$

em que S_{α} é a saturação em estado físico α , X_i a fracção molar, D a difusividade, τ é o coeficiente de dispersão e S_i a fonte ou sumidouro. A equação

(VI) representa a conservação da massa por meio do balanço entre quatro factores que representam as diferentes possibilidades de transferência de massa: (1) Tempo de trocas de massa num determinado ponto; (2) Transportes convectivos; (3) Transportes difusivos e (4) Fonte e sumidouro da massa, respectivamente (Jiang, 2011).

Na saturação (S) das diversas fases, admite-se que:

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha} = 1 \quad (VII)$$

em que S_{α} representa a saturação da fase α nos poros e que o somatório de todas as fases corresponde à saturação completa do meio poroso.

Ao mesmo tempo as pressões existentes aquando da injeção diferem consoante os estados físicos em que se encontram, sendo que o número de estados físicos a ter em conta é directamente proporcional à complexidade do sistema, adicionando mais (ou menos) equações auxiliares ao processo. Por exemplo, a Equação (VIII) descreve a diferença de pressão entre dois estados, em que $p_{c,\alpha,\beta}$ traduz a pressão capilar que é função da saturação.

$$p_{\alpha} = p_{\beta} - p_{c,\alpha,\beta}$$

(VIII)

De notar que as equações de estado (*EOS*) – equação que descreve o estado da matéria aquando determinadas condições físicas – importantes para calcular a densidade e as impurezas do gás, terão que ser tidas em consideração na modelação e simulação da injeção. De notar que em fluxo multi-fase, as equações de estado (*EOS*) que descrevem o estado de uma dada substância (neste caso o CO₂) sob determinadas condições de pressão e temperatura, são essenciais para a simulação de um processo de injeção em que um fluido compressível está sujeito a variações de pressão e temperatura substanciais.

Para que a modelação numérica convirja para um resultado, as equações que a governam têm que ser limitadas por condições iniciais (saturação nos poros, composição dos componentes, temperaturas e pressões existentes) e por condições-fronteira, nomeadamente sistemas abertos/fechados, fluxos de calor e de massa ao longo dessas fronteiras ou valores fixos para as variáveis em observação Birkholzer *et al.*, (2015).

2.5.3. Processos térmicos influentes para a evolução do CO₂

No que diz respeito à evolução das temperaturas do fluido e reservatório, a modelação deverá considerar os principais processos térmicos que poderão estar presentes, nomeadamente as transferências de calor entre o reservatório e as formações envolventes; os processos termodinâmicos, entre as quais o calor produzido na dissolução do CO₂, evaporação e o efeito *Joule-Thomson*; e a temperatura do fluido injectado (André *et al.*, 2010).

Calor da dissolução do CO₂ - O armazenamento geológico é influenciado pelas dissoluções de gases a altas pressões, temperaturas e diferentes salinidades nas soluções aquosas dos reservatórios. Segundo André *et al.* (2010) e Han *et al.* (2012), a dissolução do CO₂ na água é exotérmica a temperaturas típicas dos reservatórios e diminui, em valores absolutos, à medida que a pressão e a temperatura vão aumentando. É expectável um ligeiro aumento local da temperatura à medida que o CO₂ vai dissolvendo na água da formação.

Calor latente na evaporação da água - Segundo André *et al.* (2010) o processo de injeção do CO₂ em fase livre obriga à evaporação da água residual, devido à introdução de uma fase gasosa dominante na saturação. A evaporação da água é um processo endotérmico que implica uma redução da temperatura do local.

Efeito Joule-Thomson - Efeito termodinâmico associado à expansão isentálpica dos gases reais, que se traduz numa diminuição de temperatura quando um gás expande sem transferência de calor. No caso da injeção de CO₂ o efeito Joule-Thomson tenderá a fazer sentir-se na zona imediatamente envolvente ao furo de injeção, à medida que o CO₂ migra lateralmente para zonas com pressão inferior à pressão de injeção. A variação da temperatura causada por este efeito pode chegar até aos 4 °C de arrefecimento a baixas taxas de injeção em reservatórios com alta permeabilidade e cerca de 20 °C de

arrefecimento a taxas de injeção elevadas em reservatórios de baixa permeabilidade (André *et al.*, 2010).

O impacte dos processos térmicos deverá ser tido em conta caso o reservatório possua características próximas do ponto crítico do CO₂; em reservatórios que possuam condições de temperatura e pressão favoráveis a uma boa expressão do efeito Joule-Thomson e em casos em que a temperatura de injeção seja significativamente diferente da temperatura do reservatório (André *et al.*, 2010). Vários autores (Rutqvist *et al.*, 2011; Kim and Hosseini, 2014, 2015) sugerem que os processos térmicos são determinantes na medida em que permitem definir a pressão máxima de injeção sem comprometer a integridade física do selante.

Embora o modo como a temperatura inicial se distribui pelo reservatório seja determinada pelas condições fronteiras adoptadas (e pela fiabilidade da simulação do gradiente geotérmico), os efeitos dos restantes processos térmicos sobre os fluidos estão incorporados nas EOS devido à influência da temperatura na densidade, viscosidade e entalpia específica da solução aquosa e no CO₂.

Em fluxo não isotérmico, ou seja, assumindo que a variação de temperatura desempenha um papel relevante nos processos a simular, a transferência de energia é descrita pela Equação (IX), que considera 1) Tempo de trocas energéticas; 2) Transportes convectivos e advectivos; 3) Condução e 4) Fonte ou sumidouro de energia (Jiang, 2011).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\phi \sum_{\alpha} (\rho_{\alpha} S_{\alpha} U_{\alpha}) + (1 - \phi) \rho_s C_s T \right] + \sum_{\alpha} \nabla \cdot (\rho_{\alpha} H_{\alpha} q_{\alpha}) - \nabla \cdot (\lambda \nabla T) = S_H \quad (IX)$$

em que U é a energia interna específica, C_s o calor específico em estado sólido e H a entalpia específica.

Segundo Jiang (2011), as equações (VI) e (IX) governam as simulações matemáticas que representam os fluxos e são dependentes de parâmetros petrofísicos como a permeabilidade e a porosidade, de parâmetros específicos dos fluidos como a densidade e a viscosidade e de *inputs* geoquímicos que poderão influenciar o fluxo e transporte do gás no momento da injeção. Assim, o grau de fiabilidade de um modelo de simulação de injeção depende da qualidade da informação geológica, da modelação cinética das reacções químicas e das propriedades dos fluidos (Jiang, 2011).

3. CARACTERIZAÇÃO GERAL da ÁREA de ESTUDO

“Ao longo da história, a exploração da Terra pelo Homem produziu esta progressão: colonização-destruição-abandono.” (*Garrett Hardin*, ecologista norte americano)

Tal como referido na introdução da presente tese, a área de estudo definida está localizada na Bacia do Alentejo.

Cabe ao presente capítulo enquadrar geologicamente a referida área e apresentar sucintamente a sua respectiva sequência sedimentar.

3.1. Enquadramento Geológico

Localizada no sector SW da margem Ibérica, a Bacia do Alentejo, está compreendida entre o canhão de Setúbal a Norte e o canhão de São Vicente a Sul. Alves *et al.* (2000), Terrinha *et al.*, (2003) e Batista (2009) sugerem uma divisão da Bacia do Alentejo em três sectores: (1) o sector Norte que engloba o canhão de Setúbal, de Lisboa e de Cascais, apontados como os grandes fornecedores de sedimentos da Planície Abissal do Tejo; o sector (2) Central que se caracteriza como sendo uma superfície convexa que se estende para Sul até ao paralelo 37° 50' N e o (3) sector Sul que se encontra confinado entre o paralelo 37° 50' N e o cabo de São Vicente.

A Bacia do Alentejo caracteriza-se por uma plataforma continental estreita, com um declive suave composta por rochas do Paleozóico que constituem o soco sobre o qual assentam as formações do Mesozóico (Alves *et al.*, 2000). Os sedimentos mais antigos que recobrem o soco (basement) Paleozóico datam do topo do Triásico, sendo o preenchimento sucessivo da bacia efectuado por carbonatos do Jurássico e sedimentos siliclásticos do Cretácico. Segundo Alves *et al.* (2000), através da sísmica de reflexão, é possível perceber a predominância de falhas normais existentes nas direcções NNE-SSW e NE-SW entre Sines e o canhão de São Vicente, evidenciando o controlo destas na evolução do Mesozóico na Bacia do Alentejo, formando elevações (*horst*) e depressões tectónicas (*graben*).

A formação da Bacia ocorreu devido a sucessivas fases de *rifting* (Figura 11 e Figura 12), responsáveis pela separação e expansão do Oceano Atlântico Norte (Pinheiro *et al.*, 1996 in Alves *et al.*, 2000).

A primeira fase de *rifting* desenvolveu-se, segundo Pereira and Alves (2013), sob uma crosta continental constituída por acumulação de elementos do Paleozóico, resultantes do encerramento dos oceanos *Iapetus* (Iapetus) e *Rheic* (Ribeiro *et al.*, 1979 in Pereira, 2013). Segundo os mesmos autores, a extensão continental do Triásico Inferior terá iniciado sob forma de *riff* distendido, estendendo-se em cerca de 800 km desde a actual margem canadiana do Labrador e a margem na Nova Escócia até o eixo Galiza – Margem do Alentejo e é síncrona com o *rifting* continental entre África do Norte e América do Norte e também entre a margem canadiana do Labrador e o Mar do Norte (Sinclair, 1995 in Pereira and Alves, 2013).

A segunda fase de *rifting* teve início entre o Jurássico Inferior e o Jurássico Médio. Caracteriza-se por uma intensa actividade magmática durante os períodos Rhaetiano-Hettangiano englobando as regiões de Sesimbra, Santiago do Cacém e bacia do Algarve (Azerêdo, 2003 in Pereira and Alves 2013; Martins *et al.*, 2008). Esta fase marca uma transição na extensão continental até então distendida, para um modo menos distendido (Tucholke and Sibuet, 2007), sendo que os processos que controlaram esta transição evidenciam uma movimentação do centro do *rift* em direcção ao mar nas margens Galiza e Adria (Alves *et al.*, 2009). No entanto, análises efectuadas revelaram uma extensão considerável da crosta, acomodando novos períodos de extensão (Rhaetiano e Pliensbachiano-Toarciano?), culminando numa formação pouco espessa, mas abrangente, de carbonatos durante o Jurássico Inferior-Jurássico Médio (Azerêdo *et al.*, 2003). Segundo Terrinha *et al.* (2002) a segunda fase de *rifting* regista uma influência de domínio marinho com períodos irregulares de inversão da bacia. Este período marca a evolução e transição para um aprofundamento do fundo do oceano ocorrido no Toarciano superior (Laville *et al.*, 2004 in Pereira and Alves, 2013).

A terceira fase de *rifting* teve lugar entre o Jurássico Superior e o Cretácico Inferior. Esta fase define um novo período intenso de subsidência tectónica e respectiva criação de um leito propício à acumulação de sedimentos (Cunha *et al.*, 2009). O *rifting* do Jurássico Superior está associado a evaporitos que, entretanto, revelaram uma importância significativa no controlo da arquitectura das sub-bacias, onde a espessura de sal é significativa e tende a controlar a deposição sedimentar (Alves *et al.*, 2003).

A quarta e última fase ocorreu no Cretácico Inferior. Foi um período de subsidência tectónica significativa antecedendo a criação da crosta oceânica (Tucholke *et al.*, 2007). O centro do *rifting* migrou na direcção oeste, coincidindo com um período de exumação e serpentinização intensa do manto a Oeste da Margem Ibérica (Tucholke and Sibuet, 2007) e com a separação da crosta continental, findo o qual se inicia a criação da crosta oceânica (Tucholke *et al.*, 2007).

Após a conclusão das fases de *rifting*, o Oeste da Margem Ibérica evoluiu em dois sentidos: a separação continental (*drift* continental) e a inversão tectónica da Margem Ibérica. A primeira ocorreu durante o Cretácico, período a partir do qual deu-se início à deriva da margem Ibérica da margem da Terra Nova e se deu a abertura do Golfo da Biscaia conferindo uma componente rotacional ao movimento da placa Ibérica. Durante este período, a deposição foi controlada pelo abaixamento da temperatura e por variações no nível do mar, surgindo sequências alternadas de carbonatos e siliciclásticas (Rey *et al.*, 2006).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

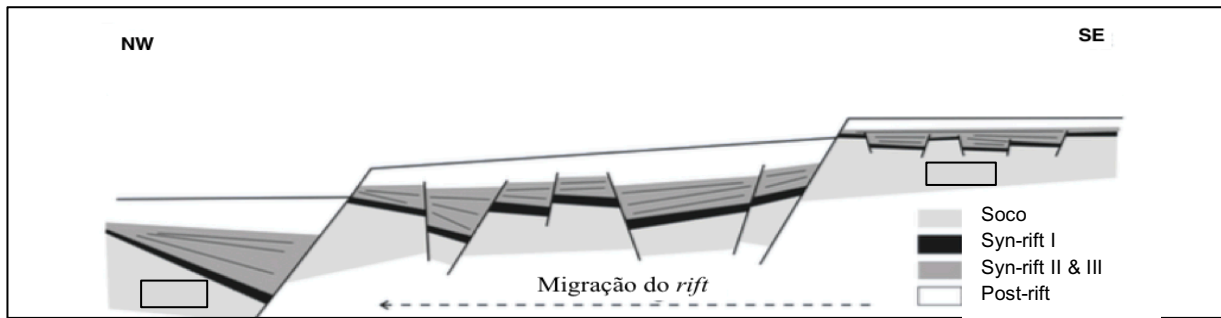


Figura 11 – Esquema da representação do rifting da Bacia do Alentejo (Adaptado de Pereira and Alves, 2011).

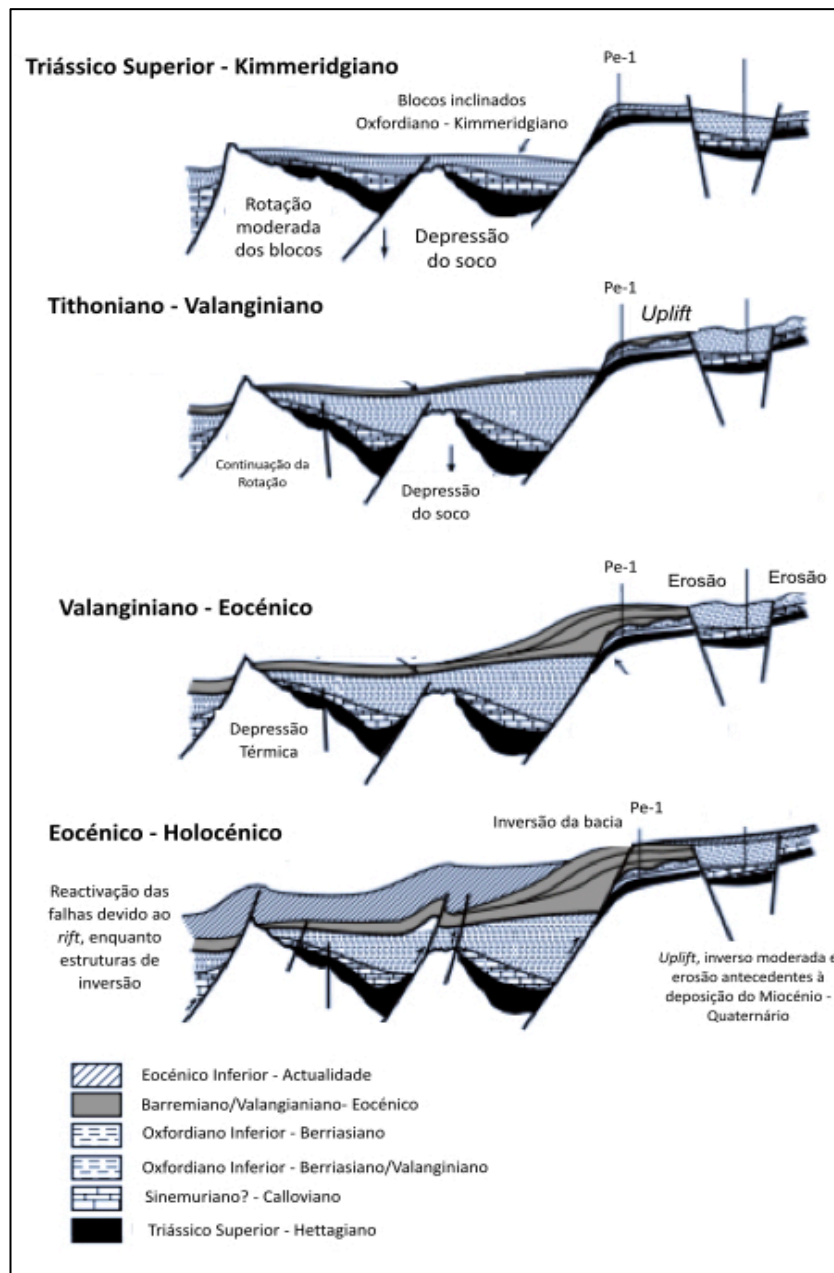


Figura 12 – Sequência tecno-deposicional da Bacia do Alentejo sob perfil E-W (Adaptado de Alves et al., 2009).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

No que diz respeito à evolução sedimentar da margem desde o Cenozóico, Alves *et al.* (2000) identificaram três fases principais de ravinamento, responsáveis pela formação de grandes discordâncias:

- O primeiro episódio de ravinamento provavelmente ocorreu entre o início do Oligocénico e o Oligocénio Médio;
- O segundo datado como pertencente ao Burdigaliano e;
- O terceiro pertencente ao período Pliocénio-Quaternário, responsável pela actual localização dos canhões submarinos e canais.

Essas três fases de ravinamento evidenciam a existência de seis estágios de evolução (do mais antigo para o mais recente):

- Erosão ampla da margem com possível formação de paleo-canhões;
- Preenchimento parcial dos paleo-canhões;
- Segundo período de erosão;
- Preenchimento parcial dos canais recém-formados;
- Deposição de turbiditos/sedimentos hemipelágicos e contornitos;
- Incisão e desenvolvimentos dos canhões actuais.

A megasequência deposicional da área em estudo está descrita na Figura 13, sendo que as sequências 1 a 3 (na Figura 13) correspondem à deposição no Triássico Inferior - Jurássico Inferior (Pereira and Alves, 2013). A megasequência 1 foi depositada entre o Triássico Superior (Carniano) e o Hettangiano e compreende estratos continentais e evaporitos. A megasequência 2 marca o desenvolvimento das formações carbonatadas entre o Sinemuriano (Jurássico Inferior) e o Calloviano (Jurássico Médio) (Pereira and Alves, 2013). A megasequência 3 é limitada pelos períodos Oxfordiano e Kimmeridgiano, no Jurássico Superior, e possui estratos depositados durante o último episódio de subsidência do *syn-rift* (Pereira and Alves, 2013).

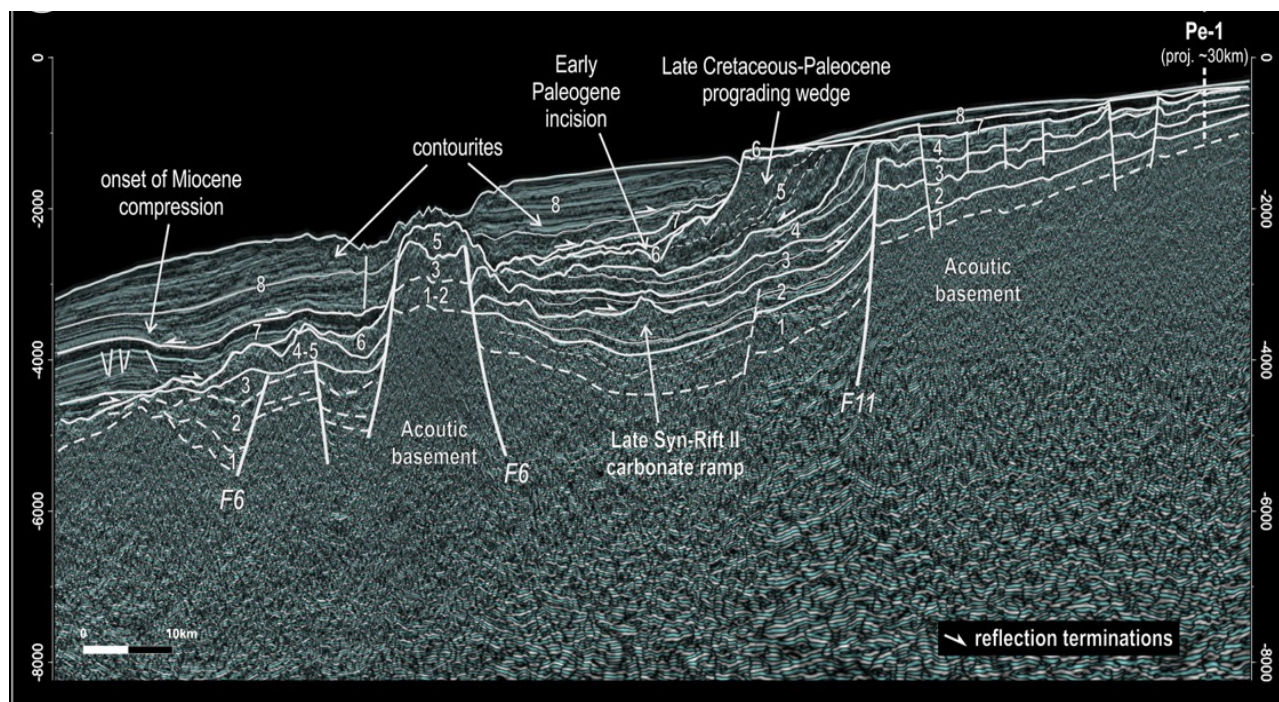


Figura 13 – Megasequências de deposição sedimentar, definidas numa linha sísmica ao longo da Margem Ibérica (SW), orientada NE-SW, com calibração no furo Pe-1 (Retirado de Pereira and Alves, 2013).

3.2. Sequência sedimentar nas sondagens IODP U1385 e U1391

Segundo Stow *et al.* (2013), na sondagem U1385 foi determinado um gradiente geotérmico cerca de 39,2 °C/km e uma taxa de sedimentação de cerca de 0,027 cm/ano. A sondagem é constituída praticamente em todo o seu comprimento (cerca de 160 m), por vasas compostas por nanofósseis.

A sondagem U1391 (Figura 14), na qual foi determinado um gradiente geotérmico de apenas 14 °C/km, intercepta duas unidades litológicas (I e II) datadas do Plio-Plistocénico. A unidade I é caracterizada por depósitos contorníticos (depósitos sedimentares resultantes de correntes termohalinas de fundo de oceano) e subdivide-se em duas unidades (IA e IB): a subunidade IA é caracterizada por contornitos arenosos alternantes com vasas calcárias, enquanto a subunidade IB é caracterizada por contornitos sem areias e com maior percentagem de sedimentos biosilíceos. A unidade II pertence ao Pliocénico e contém debritos, contornitos e rochas dolomíticas. É ainda caracterizada pela ocorrência de microfalhas (Stow *et al.*, 2013).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

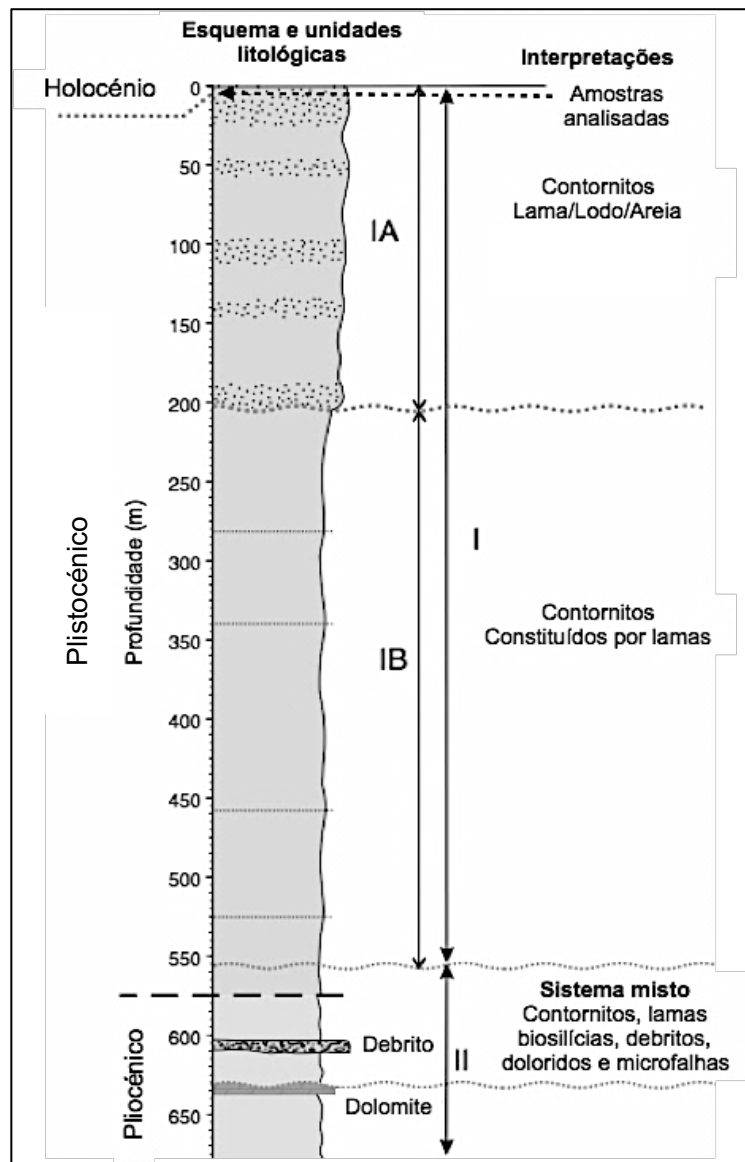


Figura 14 – Esquema estratigráfico referente ao furo IODP U1391. Adaptado de Stow *et al.*, 2013.

Na Tabela 2 está representada a sequência litológica observada na sondagem U1391. As amostras seleccionadas estão situadas na subunidade IA.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Tabela 2 – Sequência geológica na sondagem U1391 da Expedição 339 (Adaptado de Stow, 2013).

Unidade	Subunidade	Litologia (%)		Composição (%)		Profundidade (m)	Idade Geológica
I	IA	Areia	15	Carbonatos Biogénicos	30	0 - 196	Plistocénico
		Argila	54	Silicatos	43		
		Vasa	31	Carbonatos Detríticos	26		
	IB	Areia	8	Carbonatos Biogénicos	35	196 - 566	
		Argila	65	Silicatos	32		
		Vasa	27	Detríticos	30		
				Sílica Biogénica	3		
II		Areia	9	Carbonatos Biogénicos	28	566 – 671	Pliocénico
		Argila	60	Silicatos	40	633 – 633	
		Vasa	31	Detríticos	23	655 – 656	
				Sílica Biogénica	7		

4. DADOS E METODOLOGIA

A metodologia adoptada foi delineada em função das três possibilidades de aproveitamento da estabilidade dos hidratos como factor de segurança adicional para o armazenamento de CO₂: (1) armazenamento do CO₂ directamente na forma de hidratos nos sedimentos do fundo do oceano, sem necessidade de existência de um selante; (2) conjugação da possibilidade anterior com a extração de metano de hidratos de gás como estratégia de redução de custos do processo; (3) armazenamento convencional de CO₂ em aquíferos salinos profundos, subjacentes à zona de estabilidade de hidratos, constituindo estes últimos um selante secundário para impedir a fuga do CO₂ em caso de ruptura do selante natural ou da existência de falhas não seladas no percurso da pluma de CO₂. Em qualquer caso, o armazenamento geológico de CO₂ pressupõe um conhecimento detalhado da sequência sedimentar e das características petrofísicas dos potenciais reservatórios.

A área de trabalho apresentada no capítulo anterior, a Bacia do Alentejo, é extensa e, frequentemente, demasiado profunda para que o armazenamento de CO₂ possa ser considerado.

A fase inicial do trabalho consistiu em delimitar a zona de pesquisa através da definição das zonas de sobreposição de hidratos de CO₂ e de hidratos de metano¹, uma vez que as hipóteses (1) e (2) enunciadas são complementares. As zonas de estabilidade de hidratos de CO₂ foram inicialmente definidas por Bernardes *et al.* (2013) (2013), e encontram-se ilustradas na Figura 10 para a Bacia do Alentejo. Importa, igualmente, definir as zonas em que, teoricamente, os hidratos de metano poderão ser estáveis e caracterizar os respectivos sedimentos. Note-se que não existem evidências de que ocorram hidratos de metano na Bacia do Alentejo, embora tanto quanto é do conhecimento do autor não tenham sido realizadas campanhas sistemáticas de pesquisa nesta zona. De qualquer modo, não se procura nesta tese definir a existência ou não de hidratos de metano no *offshore* Atlântico, mas tão-somente avaliar a possibilidade teórica de, na eventualidade destes ocorrerem, a injeção de CO₂ potenciar a sua dissociação e a recuperação do metano. Assim, implica caracterizar os sedimentos até algumas centenas de metros sob o fundo oceânico na zona de sobreposição dos dois tipos de hidratos, recorrendo a *logs* das sondagens do *IODP*, à caracterização em laboratório de amostras recolhidas nessas sondagens e à interpretação de perfis sísmicos de refração.

Em termos laboratoriais, por forma a obter os valores de carbono orgânico nas amostras solicitadas ao *IODP*, foi necessário destruir todos os carbonatos existentes nas mesmas, utilizando-se para o efeito ácido clorídrico (HCl). De seguida, procedeu-se à sua lavagem utilizando água destilada e procedeu-se à centrifugação a 4000 RPM, por 10 min. Para garantir eliminação de toda a matéria orgânica, foi utilizado um equipamento de ultrassons, cujo processo foi efectuado em quatro ciclos.

¹ Apesar dos hidratos de gás natural serem compostos de diferentes hidrocarbonetos (metano, pentano, etano, etc.) utiliza-se no restante da tese a designação de hidratos de metano, pois é esse gás que a injeção de CO₂ permite dissociar e, eventualmente, recuperar.

Posteriormente, as amostras foram secas a 50 °C – 60 °C, moídas, pesadas (cerca de 20 g) e analisadas por cromatografia a gás efectuada através do equipamento *Elementar Vario Micro Cube*. Foram analisadas duas amostras de 20 g para cada local de amostragem. Os valores de carbono orgânico foram utilizados no cálculo do inventário de hidratos de gás. Tirando proveito da análise das amostras referente ao carbono orgânico para os furos *IODP*, foram efectuadas outros tipos de análises, nomeadamente granulometria e porosidade, apesar desse tipo de informação estar publicada.

4.1. Dados sobre a sequência sedimentar

Importa verificar se na coluna sedimentar até cerca de 500 m - 600 m de profundidade ocorrem formações arenosas para as quais se possam antecipar a existência de permeabilidades suficientemente elevadas que permitam a injeção de CO₂.

Para a caracterização da sequência sedimentar e das características petrofísicas recorreu-se à informação das sondagens U1385 e U1391 (Figura 15), realizadas na Expedição Oceanográfica 339 do *International Ocean Drilling Program (IODP)* cujo relatório da expedição está publicado em Hernández-Molina *et al.* (2012). Estas sondagens profundas (cerca de 160 m e 670 m abaixo do fundo do oceano, respectivamente) permitem caracterizar centenas de metros abaixo do fundo do mar.

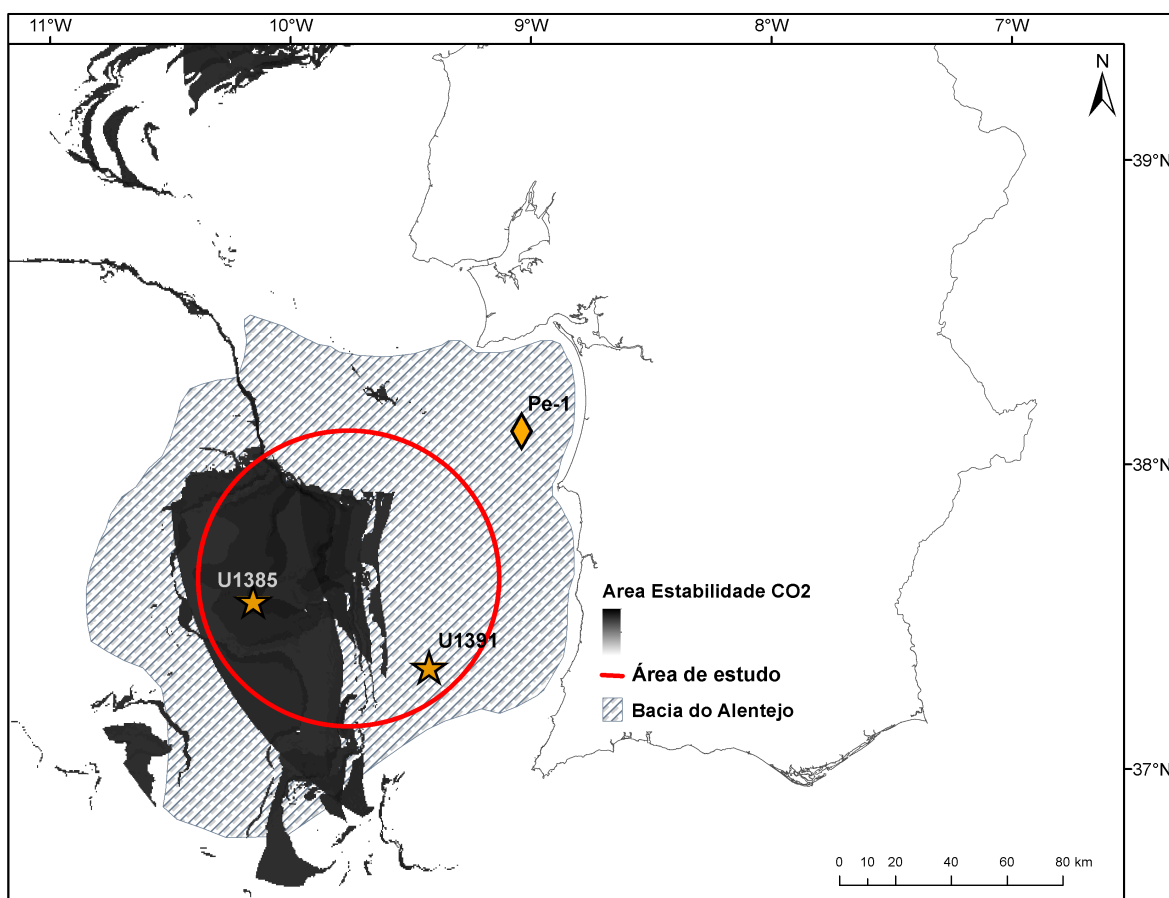


Figura 15 – Área de estudo e localização furos de amostragem U1385 e U1392 e furo de prospecção Pe-1.

As amostras dos *sites* U1385 e o U1391 (Figura 15) foram analisadas em termos de porosidades, dimensão dos grãos e conteúdo de matéria orgânica. Os locais destas amostragens são próximos das zonas delimitadas nos estudos efectuados e descritos anteriormente. Na Tabela 3 estão indicadas as profundidades nas quais foram recolhidas as amostras analisadas.

Nas campanhas do *IODP* geralmente são efectuados vários furos em cada local de sondagem (daí a diferença mínima na posição de cada amostra indicada na Tabela 3). No caso do *site* U1385 foram realizados cinco furos (A, B, C, D, E) no mesmo local de sondagem, permitindo a amostragem a profundidades sucessivamente maiores. No local U1391 foram executados quatro furos, atingindo 672 m de profundidade abaixo do leito marinho (Stow *et al.*, 2013).

Na Tabela 3 estão indicadas as profundidades das amostras solicitadas. A escolha das profundidades das amostras solicitadas ao programa *IODP* teve como base os valores da espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ localizadas e apresentadas em Bernardes *et al.* (2013).

Tabela 3 – Localização e profundidade das amostras *IODP* da Expedição 339.

Tipo	Amostra <i>IODP</i>	Lat. (°)	Long. (°)	Profundidade amostra (m)
<i>IODP</i>	339/ <u>1385/A</u> /17/H/3/W	37,571490	-10,12618	148-151
	339/ <u>1385/B</u> /16/H/1/W	37,571487	-10,125935	134-137
	339/ <u>1385/C</u> /1/H/5/W	37,571487	-10,125935	147-150
	339/ <u>1385/D</u> /16/H/5/W	37,571307	-10,125932	148-151
	339/ <u>1385/E</u> /17/H/2/W	37,571308	-10,126153	147-150
	339/ <u>1391/A</u> /35/X/3	37,358987	-9,411002	146-149
	339/ <u>1391/B</u> /36/X/1/W	37,358813	-9,411007	5-8
339/ <u>1391/C</u> /31/R/1/W	37,358810	-9,410780	6-10	

4.2. Dados e enquadramento teórico de interpretação da estratigrafia sísmica de reflexão

Pertence a este subcapítulo a exposição sucinta de alguns termos e conceitos referentes não só à sísmica de reflexão, mas também à respectiva interpretação cronoestratigráfica. Para uma compreensão mais detalhada, aconselha-se a análise da bibliografia aqui referenciada.

A sísmica de reflexão consiste na utilização de ondas acústicas produzidas e manipuladas artificialmente que, aquando da sua propagação, geram padrões acústicos quando reflectidas pelos materiais que constituem a crosta, nas superfícies de interface

entre rochas diferentes com elevado contraste de impedância acústica. Os padrões são posteriormente convertidos em informação geológica de acordo com modelos de interpretação sismostratigráfica, estrutural e tectónica (Duarte, 2007 IN Batista 2009). Permite identificar a espessura destas últimas e, havendo amostras geológicas, estudar os ambientes deposicionais, paleo-batimetria, história sedimentar, topografia e história geológica (Batista, 2009). Em termos físicos, o sistema é constituído por uma fonte emissora (acústica) e uma fonte receptora (cadeia de hidrofones), podendo ser simples, caso o tipo de aquisição seja monocanal ou multicanal, caso o tipo de aquisição seja composta (Batista, 2009).

Roque (2007) considera que a estratigrafia sísmica é uma metodologia desenvolvida com base na informação disponibilizada pelas linhas sísmicas de reflexão. Consiste num modelo conceptual e numa metodologia de interpretação de linhas sísmicas que inovou os métodos clássicos de análise de bacias. Acrescenta, que se focaliza na interpretação das superfícies sismoestratigráficas, permitindo extrair informação geológica relacionada com variações eucásticas.

Tendo como base Mitchum *et al.* (1977b), Roque (2007) afirma que os fundamentos da Estratigrafia Sísmica se baseiam em *“três pressupostos: (1) a sedimentação é um processo cíclico; (2) as reflexões sísmicas primárias são produzidas nos locais onde se verifica um contraste abrupto de impedância acústica, sendo paralelas a superfícies de estratificação e a discordâncias e (3) as reflexões possuem um significado cronoestratigráfico. Como tal, assume-se que as reflexões sísmicas traduzem relações geológicas entre estratos e discordâncias, em que as reflexões sísmicas correspondem aos locais onde se verifica um contraste abrupto na impedância acústica. Estas reflexões tendem a ser paralelas às superfícies de estratificação, daí possuírem significado geológico”*. Acrescenta que a interpretação das linhas sísmicas de reflexão *“se processa com base na identificação dos diferentes tipos de relações entre as reflexões, de modo a definir as sequências sísmicas, os seus limites, e inferir as características do ambiente deposicional”*.

Segundo Mitchum *et al.* (1977b), uma *“sequência deposicional é uma unidade estratigráfica constituída por uma sucessão contínua de estratos, geneticamente relacionados e limitada na base e no topo por discordâncias ou pelas suas conformidades correlativas”*. A propósito, Roque (2007) assume ainda o facto de uma *“sequência deposicional possuir um significado cronoestratigráfico, uma vez que as rochas que a compõem foram depositadas durante um determinado intervalo de tempo geológico, constrangido pelas idades dos respectivos limites da sequência onde estes correspondem a conformidades”*, como tal, a *“determinação de uma sequência deposicional obedece apenas a um único critério: relações geométricas entre os próprios estratos”* (Roque, 2007).

A discordância é o principal critério físico na determinação dos limites de uma sequência deposicional, uma vez que indica um período de erosão ou de não deposição (Roque, 2007). O mesmo autor, baseado em Mitchum *et al.* (1977a), distingue três limites de uma sequência deposicional: (1) Discordância, que corresponde a uma superfície de erosão ou de não deposição, separando estratos recentes dos mais antigos, que representa uma lacuna temporal significativa. O seu valor deve ser determinado à escala da bacia; (2) Hiato, que corresponde ao intervalo de tempo geológico que não é representado por estratos

numa determinada posição específica ao longo de uma superfície estratigráfica, podendo ser atribuído a erosão, não deposição ou a ambas e (3) e uma Conformidade, que corresponde a uma superfície que separa estratos recentes de rochas mais antigas mas que, ao longo da qual, não existem evidências físicas de erosão ou de não deposição e nenhum hiato seja reconhecido.

Segundo Mitchum *et al.* (1977b), uma secção sísmica pode ser subdividida em conjuntos de reflexões concordantes, separadas por superfícies de descontinuidade e na interpretação deste conjunto como uma sequência deposicional. Surgeriram, por isso, três conceitos. São eles a (1) Sequência sísmica, que consiste numa sequência deposicional cujo reconhecimento consiste na identificação do tipo de terminação das reflexões em relação às descontinuidades que limitam a sequência; (2) Unidade sísmica, composta por um grupo de reflexões cujos parâmetros diferem das unidades adjacentes e limitada por descontinuidades estratigráficas e (3) Fácies sísmica, que é um conjunto de parâmetros sísmicos que permitem caracterizar uma determinada unidade sísmica e individualizá-la.

4.2.1. Procedimento de interpretação sísmica

A análise de fácies sísmicas contempla uma série de procedimentos, nomeadamente a identificação (1) do tipo de terminação das reflexões; (2) do carácter das reflexões; (3) da configuração das reflexões internas das unidades sísmicas e (4) do tipo e forma externa das unidades sísmicas (Roque, 2007). Salieta-se a existência de vários tipos de geometria e terminação das reflexões, bem como diferentes tipos de carácter das reflexões e respectivas configurações, bem como diferentes tipos de formas externas das unidades sísmicas. Sugere-se, por isso, a leitura da bibliografia aqui referenciada.

Roque (2007) propõe uma metodologia de interpretação das linhas sísmicas (reflexões), baseada em que consiste em:

- Reconher as descontinuidades;
- Definir as unidades e sequências sísmicas;
- Analisar a fácies sísmica das unidades sísmicas;
- Calibrar estratigraficamente as reflexões e unidades sísmicas recorrendo a sondagens ou a *cores*;
- Inferir a litologia a partir da fácies sísmica da unidade, na ausência de *cores*;
- Estabelecer relações entre fácies sísmica, litologia, energia do meio deposicional ou actividade tectónica.

Realça-se o facto de, nas linhas sísmicas, os horizontes melhor definidos correspondem aos limites de unidades sísmicas, podendo assim indicar a ocorrência de eventos geológicos *i.e.* erosão, movimentação tectónica e variações eucásticas (Roque 2007).

Roque (2007), baseada em Mitchum *et al.* (1977a) afirma que para definir e correlacionar uma sequência sísmica com rigor é necessário que os respectivos limites sejam bem definidos e traçados ao longo das linhas sísmicas. Para tal, à semelhança de Roque (2007), para o trabalho aqui apresentado, os horizontes foram seguidos ao longo das linhas

sísmicas enquanto a repectiva identificação não suscita qualquer tipo de dúvidas. Caso haja uma diminuição da fiabilidade da interpretação, procedeu-se ao seu abandono temporário do horizonte, sendo apenas retomado na linha inicial após a identificação do mesmo horizonte noutras linhas sísmicas. Efectuaram-se percursos de calibragem que estão representados na Figura 16 de forma a manter e controlar o rigor da interpretação sísmica.

4.2.2. Perfis de reflexão sísmica

A medição de parâmetros físicos dos sedimentos recolhidos na área em estudo e interpretação da sísmica de reflexão, foram efectuados com o objectivo de verificar as condições de injectabilidade do CO₂. Como tal, a identificação da sequência sedimentar a maiores profundidades e a definição da profundidade de ocorrência de potenciais reservatórios e selantes, foi efectuada com base na interpretação de perfis sísmicos de reflexão, calibrados através de correlação com o *site* U1391 e com o furo de prospecção petrolífera Pescada-1 (Pe-1) cujo percurso de interpretação e de controlo de qualidade está ilustrado na Figura 15.

Recorreu-se ao *software LandMark*, para interpretar os perfis de sísmica de reflexão e definir a sequência sedimentar e a estrutura geológica. A conversão dos tempos TWT (*Two-Way-Traveltime*) obtidos nos perfis de reflexão sísmica em profundidades foi efectuada por processo automatizado no próprio *software* e está descrita no Anexo IV.

Os perfis de reflexão sísmica utilizados neste estudo provêm de diversos projectos, dirrecionados para outros objectivos que não o armazenamento de CO₂, e por isso não apresentam necessariamente as condições ideais para caracterização de um eventual reservatório geológico.

No total, foram analisadas vinte e duas linhas sísmicas (Tabela 4 e Figura 16), nas quais foram marcados pelo menos quatro horizontes geológicos adiante apresentados.

Tabela 4 – Linhas sísmicas utilizadas neste estudo.

Nome Projecto	Nome linha sísmica
<i>BIGSET</i> 98 (BS)	07A, 08, 09, 10, 18, 19
<i>CONDRIBER</i> (CL)	01E, 01W, 02E, 02W, 03, 04, 06, 07, 11
<i>STEAM</i>	06A, 06B, 06C, 07A, 07B, 07C
<i>GSI</i>	53, 55, 57, 59, 61, 63, 65, 67, 68, 70, 72

As linhas sísmicas *BIGSETS* 98 (do inglês *Big Sources for Earthquake and Tsunamis* – BS) foram adquiridas em 1998 a bordo do navio oceanográfico R/V *Urania*, utilizando uma fonte sísmica composta por quatro canhões a ar SODERA-SSI GI-GUN. Na recolha de informação, foram utilizados hidrofones espacialmente distribuídos em canais separados de 37,5 m e 50 m (Batista, 2009), numa cadeia de 1000 m de comprimento total.

As linhas referentes ao projecto *CONDRIBER* foram adquiridas a bordo de dois navios, um português e um espanhol, o R/V NRP Gago Coutinho e o B/O Sarmiento de Gamboa, respectivamente. Utilizaram como equipamento o Geo-Source 800, cuja resolução vertical

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

é de 30 cm e uma capacidade de penetração no sedimento de 400 m, operando em águas de profundidade variável entre 2 m e 2500 m (IPMA).

As linhas *STEAM* 94 foram adquiridas em 1994 a bordo do navio oceanográfico MV Zirfaea. Foi utilizado um canhão como fonte acústica e hidrofones espaçados a cada 25 m. A taxa de amostragem foi de 0,5 ms (STEAM Report, 1994).

Em 1984, a *Geophysical Service Corporate (GSI)* adquiriu, entre 1 e 30 de Novembro, a bordo do navio oceanográfico canadiano M/V P.E. Haggarty, as linhas sísmicas GSI 84. Foram utilizados como fonte acústica canhões de ar acoplados a uma cadeia de hidrofones atingindo 3000 m de comprimento, possuindo 120 canais com 27 hidrofones cada (Batista 2009).

A marcação de horizontes teve início nas linhas sísmicas *BS*, referentes à planície abissal, seguida de duas calibrações estratigráficas: uma referente ao *site* U1391 e a outra, de forma a localizar um reservatório situado a profundidades superiores, referente ao furo de prospecção Pe-1, cujo *log* foi analisado com a devida atenção.

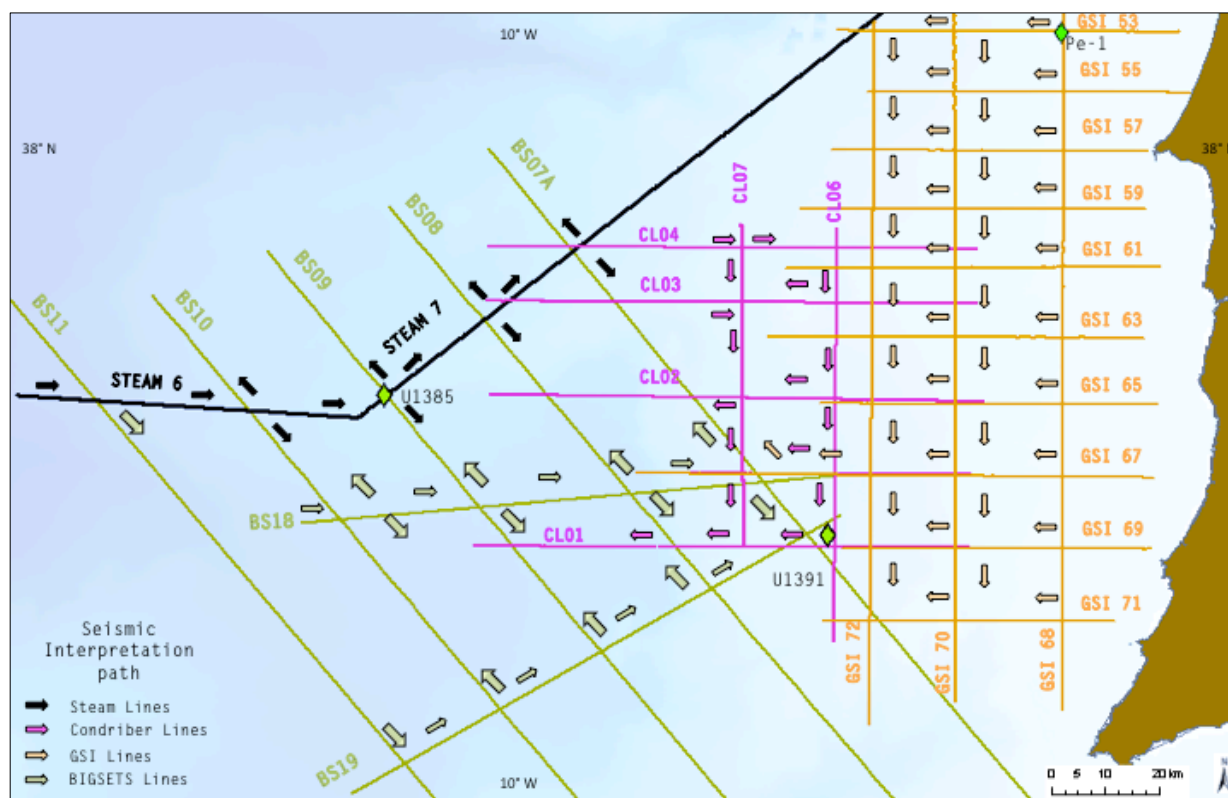


Figura 16 – Percurso efectuado para análise das linhas sísmicas, transportando os horizontes definidos em determinadas linhas sísmicas para outras. A cada campanha sísmica corresponde uma cor, cujo percurso é representado por setas dessa mesma cor. *Sites* IODP e furo prospecção Pe-1 assinalados a verde.

À semelhança dos problemas apontados por Roque (2007) no que respeita à calibração das linhas sísmicas com as amostragens, o processo de calibração do *site* U1391 e Pe-1 apresentou dificuldades. Estas últimas relacionadas com o facto das sondagens não terem sido efectuadas exactamente sobre as linhas sísmicas a calibrar, mas sim nas respectivas imediações (como é o caso da sondagem U1391) e, mesmo no caso do furo Pe-1 (cuja

sondagem está colocada na linha sísmica) o astamento da vertical pode provocar uma disparidade entre a geologia da sondagem e a geologia na secção sísmica, devido à inclinação (Sherif and Geldart, 1983 IN Roque, 2007). Um outro problema que se coloca é a conversão das escalas verticais das linhas sísmicas, uma vez que estas se encontram em tempo (s) e as das sondagens, que se encontram em profundidades (m), sendo necessário uma escolha adequada da velocidade de propagação para a conversão ou, em última instância, a utilização de métodos como o que é apresentado no 10 IV. Um outro problema está relacionado com as limitações da própria amostragem, que disponibiliza informação apenas de alguns centímetros de rocha que pode ser deturpada no próprio processo de sondagens. Acresce ainda o facto das reflexões serem resultado de interferência de várias reflexões, dificultando o processo de relacionar os horizontes identificados nas sondagens com eventos sísmicos específicos.

4.3. Metodologia de definição de Zonas de estabilidade de hidratos de CH₄

A metodologia adoptada para as simulações está ilustrada na Figura 17 e consistiu em duas fases, ambas tendo por base a utilização de álgebra de mapas num ambiente SIG (Sistema de Informação Geográfica) para definir espacialmente a possibilidade de ocorrência hidratos de metano.

Numa primeira fase, procurou-se definir as zonas de estabilidade dos hidratos de metano tendo em conta as condições de temperatura, pressão e a existência de inibidores (como a salinidade da água). As Equações-de-Estado (EOS) que governam o comportamento dos hidratos são demasiados complexas para serem utilizadas para grandes áreas num ambiente SIG. Assim, adoptou-se uma aproximação à equação de equilíbrio de hidratos de metano. O código *CSMHYD* (Sloan and Koh, 2008) que implementa a EOS para hidratos de gás em função da pressão, temperatura e salinidade, foi utilizada para construir pares de pressão e temperatura a partir dos quais hidratos constituídos por 100% de metano em água do mar com salinidade de 36 g/l, entrariam em dissociação. A esses pares de pressão e temperatura foi ajustada uma regressão não linear que define uma equação de equilíbrio da estabilidade de hidratos de metano.

A Equação de equilíbrio, foi implementada no código *CO₂Hydrate* (Carneiro, J., 2011). Este código utiliza os *layers* SIG de pressão, temperatura na base da coluna de água e gradiente geotérmico, para calcular se cada ponto da área de estudo permite a estabilidade dos hidratos e, em caso afirmativo, qual a profundidade (ou seja a espessura da zona de estabilidade) a partir do qual a equação de equilíbrio indicaria que os hidratos se dissociariam por aumento da temperatura nos sedimentos. Este código calcula o valor de L_{sz} , a espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CH₄. Os valores de L_{sz} foram sobrepostos a um *raster* de espessura de sedimentos, de modo a que a espessura de hidratos não pudessem em nenhum ponto superar a espessura dos sedimentos compilada pela NOAA (Louden, 2004). Estes *rasters* de apoio foram apresentados em Bernardes *et*

al. (2013) e actualizados em Bernardes *et al.* (2015). Mais informação sobre a sua construção pode ser encontrada no artigo apresentado em anexo.

A verificação das condições de estabilidade não garante, por si só, que existam condições para a formação de hidratos de metano, mas apenas que, se estes se tivessem formado, não haveria uma tendência para a dissociação. Com efeito, para avaliar a possibilidade de formação de hidratos há que considerar variáveis como a taxa de sedimentação e o teor em matéria orgânica particulada existente nos sedimentos.

Recorreu-se para esse fim às funções de transferência propostas por Piñero *et al.* (2013) e que representam simplificações analíticas dos processos bioquímicos que presidem à formação de hidratos de metano biogénicos (não foi considerada a formação de hidratos de tipo termogénico). Assim, optou-se pela utilização de funções de transferência por serem consideravelmente mais simples de implementar num ambiente SIG com álgebra de mapas.

Aplicaram-se duas das funções de transferência de Piñero *et al.* (2013), para um cenário de compactação total dos sedimentos a grandes profundidades (> 3000 m) e para um cenário com fluxo vertical. Através de álgebra de mapas, e apenas para as zonas previamente identificadas como estando dentro da zona de estabilidade de hidratos, os *layers* de taxa de sedimentação e de teor em carbono orgânico foram utilizados nas funções de transferência para calcular a massa de hidratos de metano que se poderia formar em cada ponto. Embora o resultado final do procedimento seja traduzido na massa de hidratos, não se pretende de modo algum nesta tese identificar essa massa como um inventário dos hidratos existentes (embora Piñero *et al.*, 2013 se refiram a este procedimento como um *inventory*), considerando-se apenas que esta possa representar a maior ou menor possibilidade dos hidratos existirem na área de estudo.

A base de dados SIG utilizada para suporte das duas fases de cálculo da possibilidade de existência de hidratos de metano foi implementada no *ArcMap* e integrando múltiplos *layers*, sendo os mais relevantes:

- Pressão hidrostática no fundo do oceano - estimada de acordo com a batimetria (Bernardes, 2011);
- Temperaturas de fundo do oceano – extraídas de Bernardes (2011);
- Gradiente geotérmico – calculado com base nas temperaturas de fundo de furo (BHT - *Bottom Hole Temperatures*) das sondagens de pesquisa e prospecção de petróleo (Bernardes, 2011) e complementados com os dados de sondagens do *IODP*;
- Taxa de sedimentação – mapeadas a partir de pontos de medição retirados da base de dados *PANGAE*;
- Teor de carbono orgânico - também interpolados a partir da base de dados *PANGAE* e complementados pelas análises efectuadas às amostras extraídas das sondagens do *IODP*;
- Espessura de sedimentos - de acordo com a base de dados global da *NOAA*.

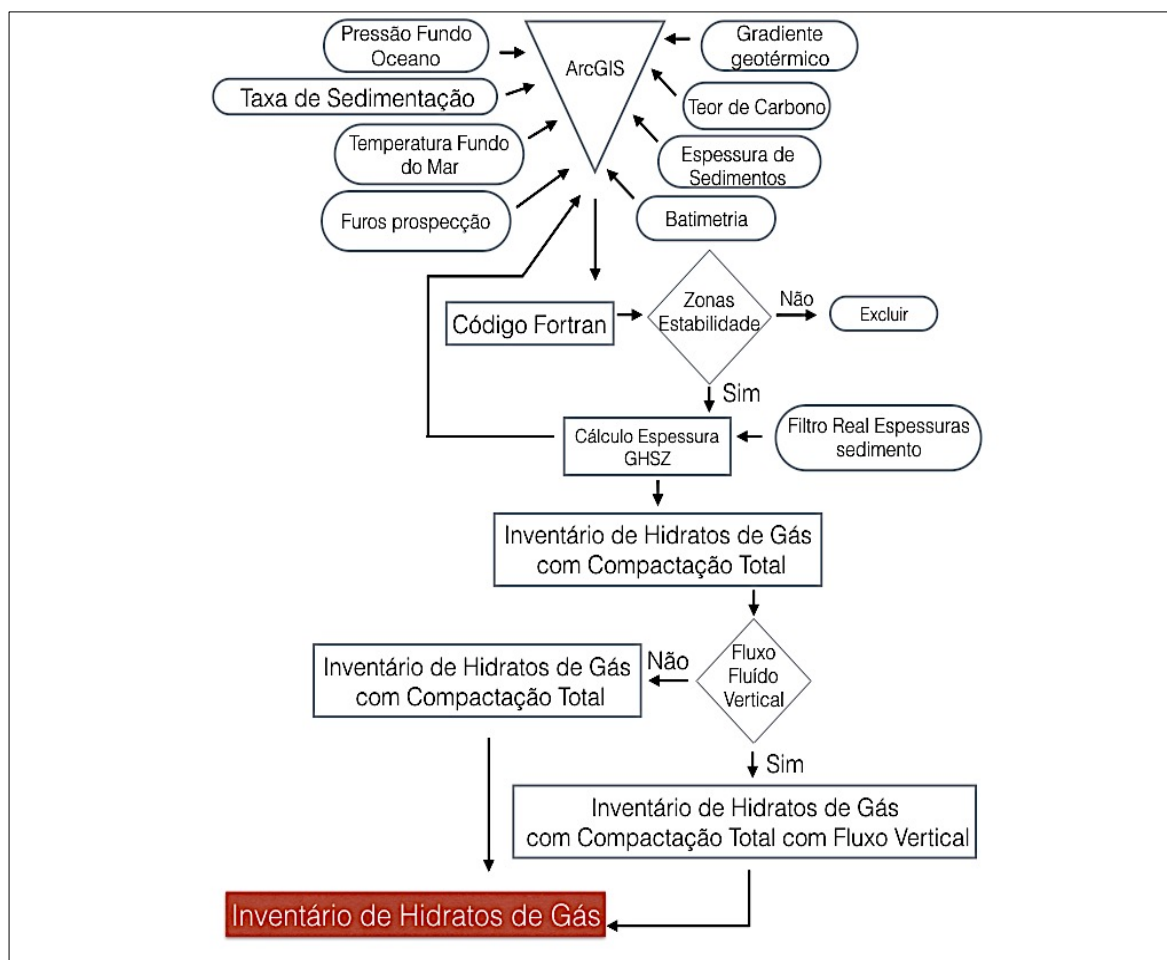


Figura 17 – Diagrama de fluxo para definição das zonas com possibilidade de ocorrência de hidratos de metano.

A definição das zonas de possível ocorrência dos hidratos de metano e a sua sobreposição com as zonas de estabilidade de hidratos de CO₂ identificadas por Bernardes *et al.* (2013), permitiu restringir as áreas de interesse na Bacia do Alentejo em que poderia ser implementada o armazenamento de CO₂ conjugado com a dissociação e recuperação de metano.

4.4. Metodologia de Simulação da injeção e armazenamento de CO₂

Finalmente, para estudo dos volumes armazenáveis, da evolução do CO₂ nos sedimentos e do eventual papel da formação dos hidratos de CO₂ como factor de segurança secundário, foram efectuadas simulações numéricas da injeção do CO₂. O programa de trabalhos inicial previa a utilização do software *TOUGH2-ECO2N* para simular a injeção do CO₂ e a adaptação programa *CSMHYD* para modelar a formação de hidratos, mas devido ao rumo que a investigação tomou, apenas permitiu utilizar o programa *TOUGH2-ECO2N* (que não possui a capacidade de simular a formação de hidratos). Este foi utilizado através da interface gráfica *Petrasim*.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

As simulações numéricas foram conduzidas de acordo com o procedimento ilustrado na Figura 18 e debruçaram-se, sobretudo, na evolução do CO₂ no reservatório e sobre a possibilidade de se formarem hidratos se a pluma de CO₂ interceptasse uma falha sub-vertical de permeabilidade superior à do selante.

A construção do modelo geológico estático que constitui a base do modelo numérico resultou da integração da interpretação dos perfis sísmicos de reflexão e dos furos de prospecção científica/petrolífera por forma a definir os diferentes horizontes geológicos.

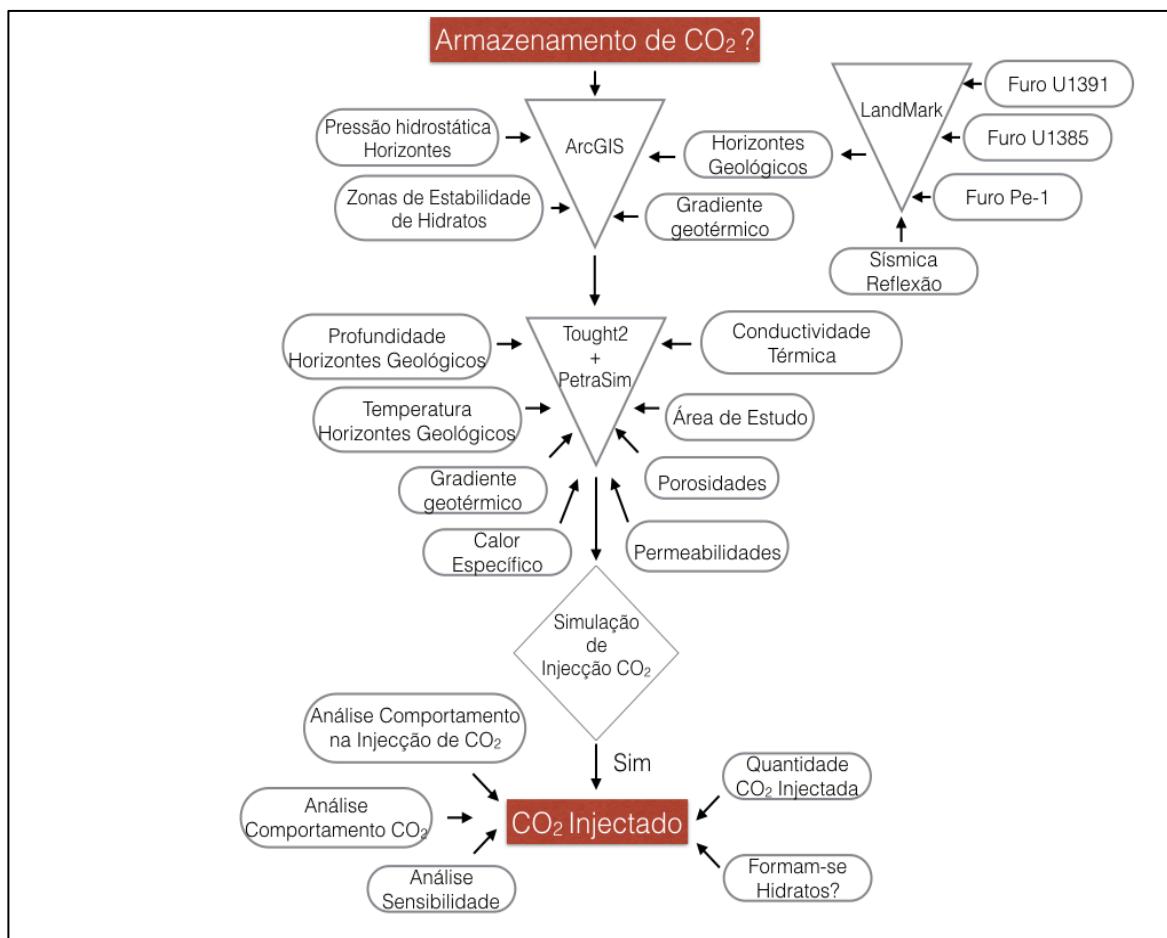


Figura 18 – Diagrama de fluxo da modelação numérica da injeção do CO₂.

Os resultados das fases anteriores do trabalho conduziram a uma série de adaptações e simplificações da modelação numérica. Essas adaptações e simplificações são descritas em capítulos subsequentes. Por outro lado, a informação disponível sobre a sequência estratigráfica e a estrutura geológica é ainda insuficiente, enquanto a ausência de dados sobre os parâmetros hidráulicos das formações geológicas relevantes na área de estudo é praticamente absoluta. Assim, não obstante a importância das simulações efectuadas, os resultados traduzem a necessidade de se proceder a uma recolha sistemática de dados que representem as variáveis associadas à modelação numérica.

Na verdade, as simulações realizadas devem ser encaradas como exercícios conceptuais que possuem, ainda assim, o mérito de permitirem identificar a informação a reunir e os estudos de detalhe que seria necessário efectuar. Um exemplo significativo

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

desta abordagem conceptual é a simulação do potencial dos hidratos de CO₂ constituírem um factor de segurança secundário; hipótese estudada através da inclusão de uma falha subvertical colocada arbitrariamente na zona de injeção e com parâmetros hidráulicos atribuídos sem qualquer sustentação no comportamento hidráulico de qualquer formação ou estrutura geológica existente na zona.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Todos os problemas ambientais actuais são consequências más e imprevisíveis da tecnologia que dispomos. Não há forma de acreditar que a tecnologia vai milagrosamente parar de causar problemas novos e imprevisíveis, ao mesmo tempo que vai resolver os problemas que criou anteriormente.”

(Jared Diamond, cientista)

5.1. Análise das propriedades físicas das amostras

O IODP tem por prática a preservação das sondagens para posterior cedência a projectos de investigação científica. Assim, foram solicitadas amostras dos sedimentos ocorrentes a diferentes profundidades nas duas sondagens. A seleção das profundidades teve como base os valores da espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ apresentadas em Bernardes *et al.* (2013).

As amostras foram analisadas em termos de porosidades, granulometria e conteúdo em matéria orgânica. Não foi possível medir permeabilidades devido à reduzida massa das amostras (apenas foi disponibilizada 20 g por amostra). A análise à dimensão dos grãos foi efectuada, à semelhança do teor de carbono orgânico (P_c) (Tabela 5), pelo laboratório AMBITERRA, na Universidade de Évora.

Tabela 5 – Conteúdo de carbono orgânico nas amostras referentes aos furos IODP U1385 e U1391.

Amostra ¹		C [wt. %]	Amostra		C [wt. %]
U1385 A	Valor médio	0,6	U1385 E	Valor médio	1,19
	Desvio Absoluto	0,01		Desvio Absoluto	0,30
	Desvio Relativo	2,2		Desvio Relativo	25,37
U1385 B	Valor médio	0,73	U1391 A	Valor médio	1,00
	Desvio Absoluto	0,01		Desvio Absoluto	0,05
	Desvio Relativo	1,91		Desvio Relativo	4,61
U1385 C	Valor médio	0,91	U1391 B	Valor médio	0,59
	Desvio Absoluto	0,00		Desvio Absoluto	0,07
	Desvio Relativo	0,45		Desvio Relativo	12,34
U1385 D	Valor médio	0,93	U1391 C	Valor médio	1,05
	Desvio Absoluto	0,00		Desvio Absoluto	0,07
	Desvio Relativo	0,11		Desvio Relativo	6,42

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Os sedimentos foram classificados quando à sua granulometria de acordo com a classificação de Shephard. Na Tabela 6 estão representadas as proporções dos diferentes tipos de sedimentos.

Tabela 6 – Tipo de sedimento existente nas amostras, em massa (g) e em percentagem (%) da amostra analisada e respectiva classificação de Shepard.

Amostras	Argila (g)	Lodo (g)	Areia (g)	Argila (%)	Lodo (%)	Areia (%)	Classificação Diagrama Shepard
U1385 A	8,481	4,907	0,104	62,859	36,371	0,769	Lodo argiloso
U1385 B	7,378	4,266	0,116	62,737	36,277	0,986	Lodo argiloso
U1385 C	3,953	2,003	0,233	63,871	32,361	3,768	Lodo argiloso
U1385 D	8,015	3,109	0,221	70,651	27,404	1,945	Lodo argiloso
U1385 E	9,160	0,352	0,211	94,203	3,623	2,174	Lodo argiloso
U1391 A	5,995	3,815	0,676	57,173	36,383	6,443	Argila
U1391 B	9,448	5,205	0,264	63,339	34,894	1,767	Lodo argiloso
U1391 C	5,995	3,815	0,676	57,173	36,383	6,443	Lodo argiloso

A granulometria dos sedimentos é muito fina, classificando-se os sedimentos como argilas e lodo-argilosos, de elevada plasticidade e com percentagem de areia muito reduzida, inferior a 6%, correspondendo tipicamente a sedimentos com compressibilidade e condutividade hidráulica reduzidas.

As porosidades totais determinadas em laboratório variam entre 49% e 69% e a densidade dos grãos sedimentares varia entre 2,7 g/cm³ e 2,8 g/cm³. As porosidades são muito elevadas, mas dado o carácter argiloso dos sedimentos, é expectável que as porosidades interconectadas, ou porosidades efectivas, sejam muito reduzidas.

5.1.1. Estrutura geológica e sequência estratigráfica

Foram definidos quatro horizontes na análise das linhas sísmicas, consoante a intensidade das reflexões. São eles o Horizonte **EQD** (*Early Quaternary Discontinuity*) (publicado em Hernandez-Molina *et al.*, 2015) sendo o primeiro horizonte definido abaixo do fundo do oceano; o Horizonte **Base** do furo **U1391** em Stew (2013), uma vez que coincide com um reflector existente nas linhas sísmicas; Horizonte **MioSup** – correspondente ao Miocénico Superior em Baptista (2009) e Alves *et al.* (2009) e o Horizonte **TCI**, correspondente ao Topo do Jurássico Inferior em Baptista (2009) e Alves *et al.* (2009).

A título exemplificativo, na Figura 19 está representada a linha *GSI* 53 com o furo de prospecção petrolífera *Pe-1* (Anexo III). A linha a encarnado define o fundo do oceano, a cor de rosa representa o Miocénico Superior (*MioSup*), a amarelo o Topo do Cretácico Inferior (*TCI*) e a branco o Jurássico Inferior, calibrados a partir do furo de prospecção

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

petrolífera Pe-1. No mesmo perfil estão também representadas as falhas geológicas (a amarelo) e identificadas as unidades sísmicas definidas entre horizontes, concretamente as unidades sísmicas C3 e K2 utilizadas por Alves *et al.*, 2009.

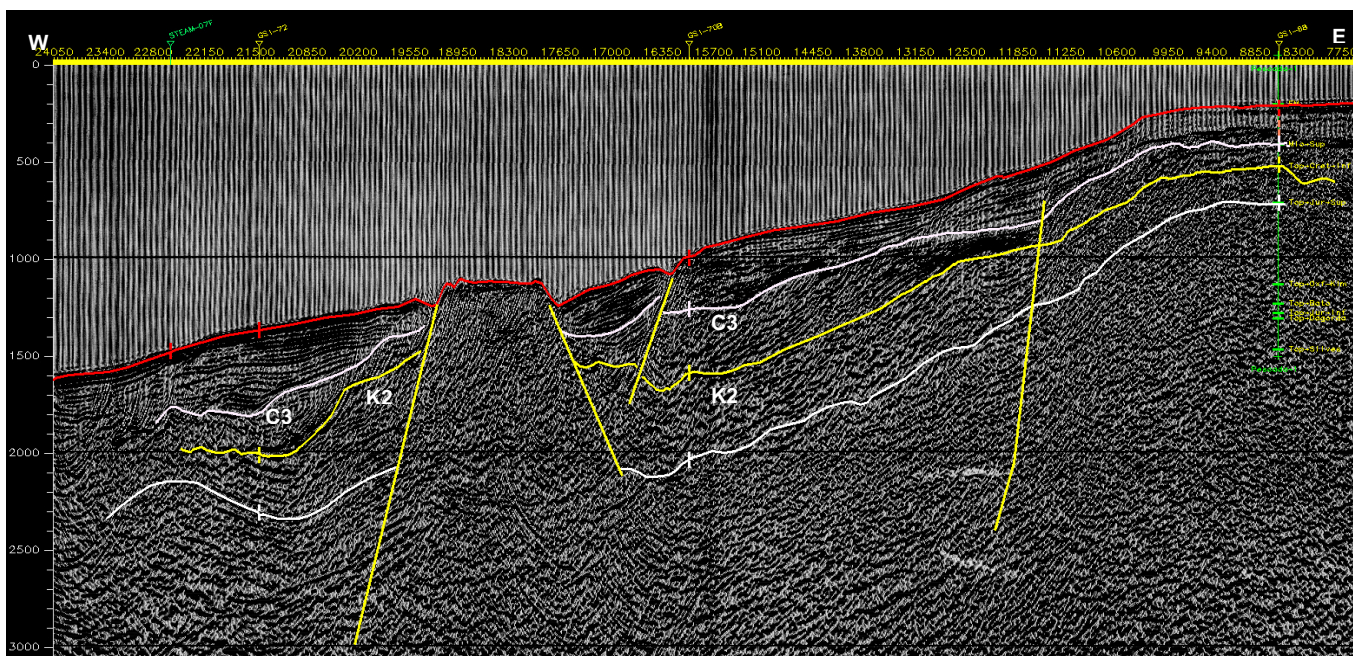


Figura 19 – Definição de horizontes utilizando o software *LandMark Seismic Works* na linha sísmica GSI 53, orientada E-W, tendo como referência o furo de prospecção Pe-1 representado pelo traço vertical verde.

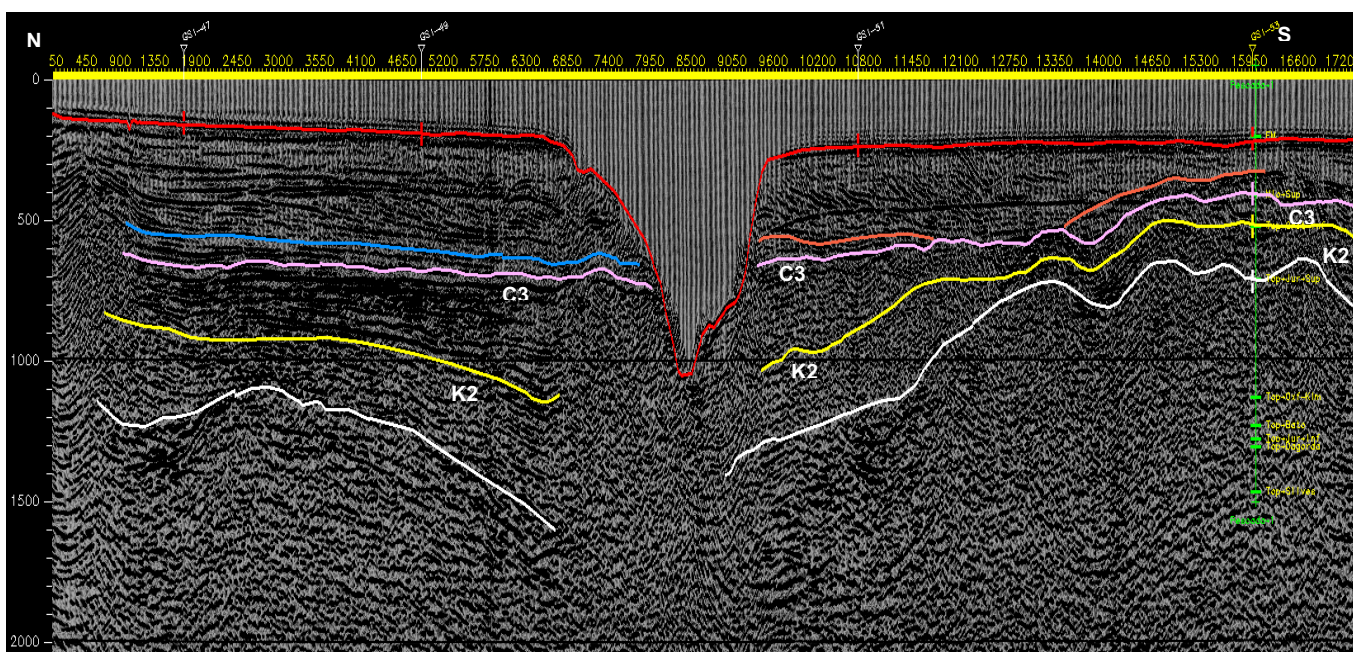


Figura 20 – Transporte dos horizontes geológicos definidos na Figura 19 para a linha sísmica GSI 68, orientada a N-S.

Pela Figura 21 é possível estabelecer uma relação entre as unidades geológicas presentes na Figura 19 e na Figura 20. Os horizontes que representam o Topo do Cretácico

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Inferior e o Miocénico Superior estão incluídos na unidade K2 e na unidade C3, respectivamente.

Alves *et al.*, 2009 definem outras subunidades, nomeadamente C2, K1, J3, que não estão presentes na análise efectuada neste trabalho, uma vez que não foi possível individualizá-las nas linhas sísmicas agora utilizadas.

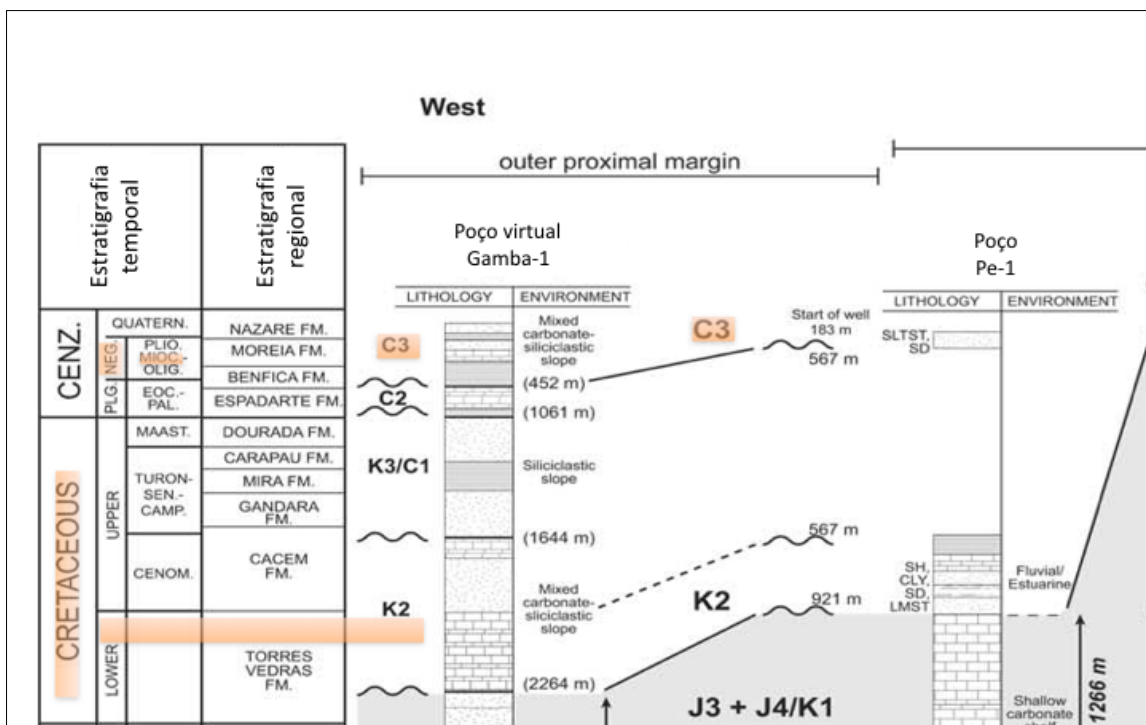


Figura 21 – Correlação entre as unidades sísmicas e estratigráficas efectuada a partir do poço Pe-1 adaptado de Alves *et al.*, 2009. A sublinhado encontram-se as unidades sísmicas utilizadas neste trabalho.

A sequência estratigráfica da zona de estudo está representada pelas unidades C3 e K2, nas quais estão inseridos os horizontes **EQD**, **Base** furo **U1391** e **MioSup** e o Topo do Cretácico Superior (**TCI**). Os horizontes **EQD** e **BaseU1391** formam o selante necessário para impedir a ascensão do CO₂, enquanto C3 engloba um selante e um reservatório de menores dimensões.

A interpretação de todos os perfis sísmicos e a conversão dos tempos TWT para para profundidades permitiu construir um modelo da sequência estratigráfica e estrutura geológica representado na Figura 22 e Figura 23.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

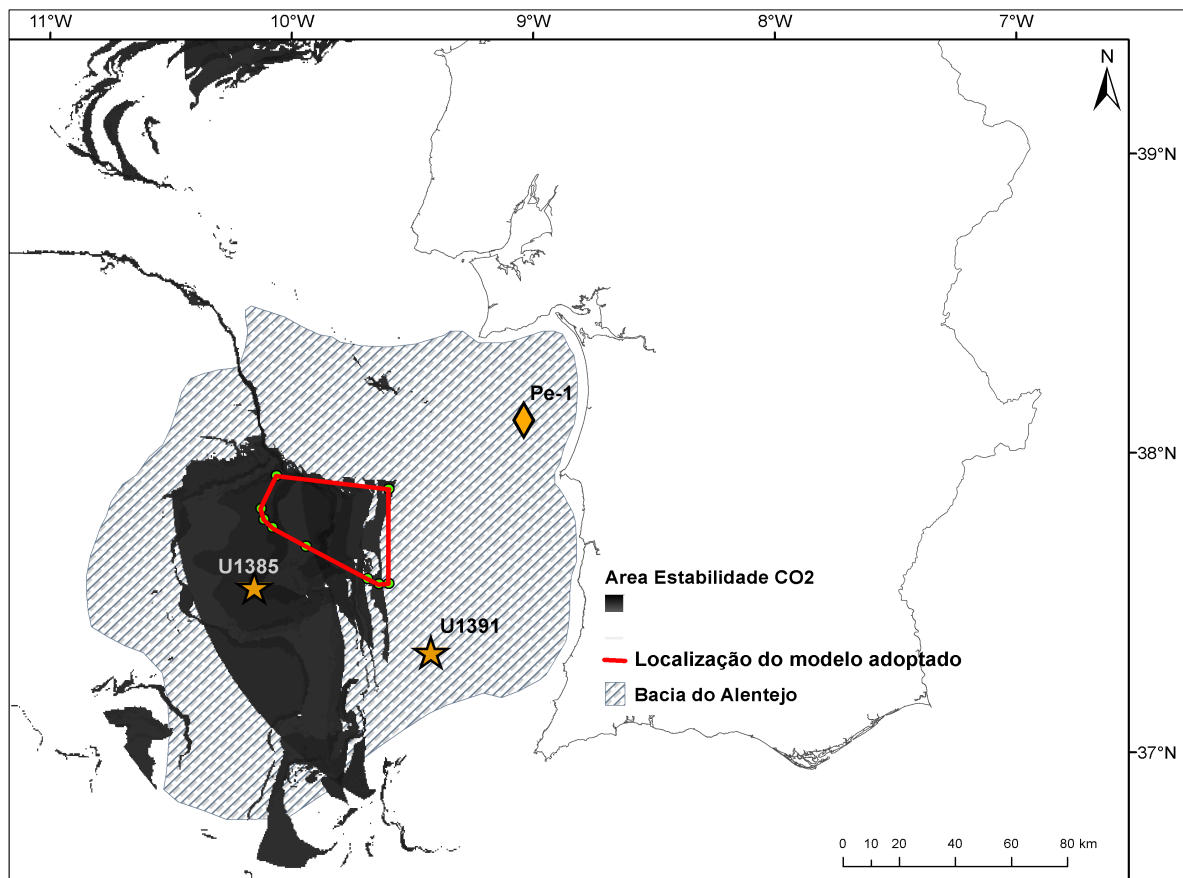


Figura 22 – Planta de localização do modelo estratigráfico construído, a encarnado, na área de estudo inicialmente proposta.

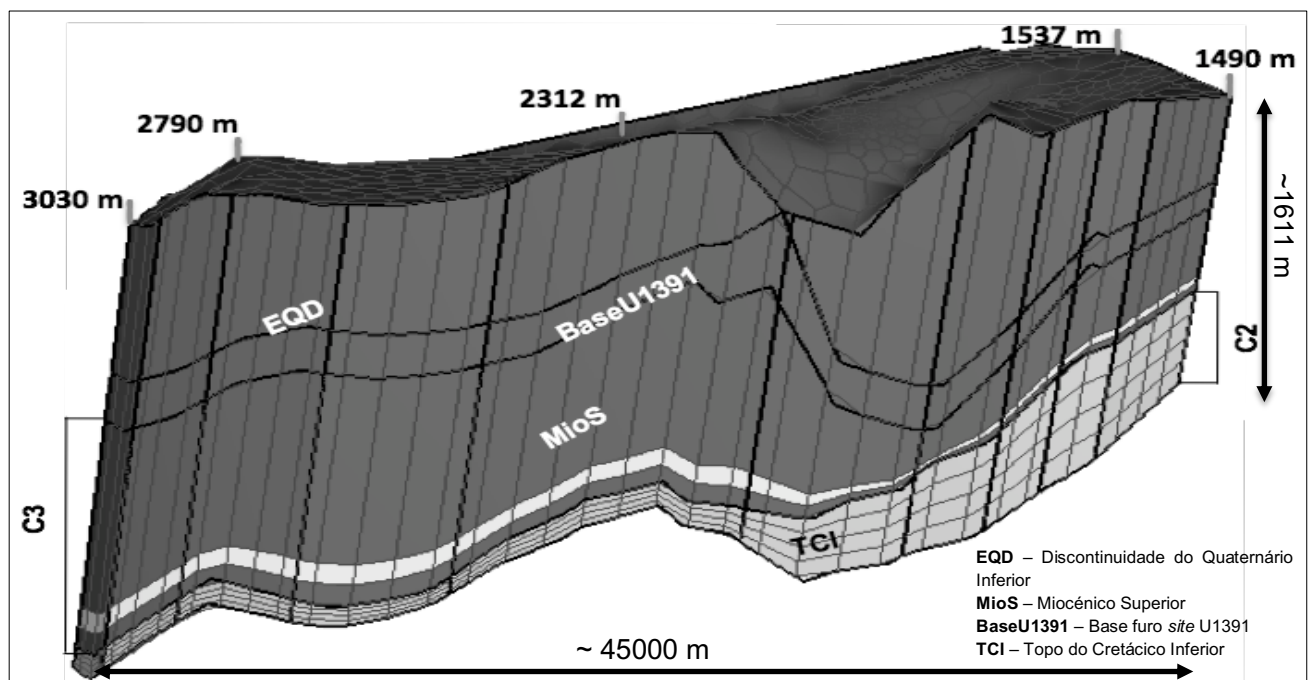


Figura 23 – Perfil do modelo estratigráfico adoptado. Valores de profundidade da coluna de água apresentados na primeira camada. Valores de profundidade e comprimento ao longo das camadas. C2 e C3 representam as correlações em Alves *et al.*, 2009.

5.2. Definição de áreas de estabilidade de hidratos CO₂ e de hidratos de CH₄

Este capítulo consiste na determinação de áreas que possuam condições para a formação de hidratos de CH₄ com origem biogénica na margem continental portuguesa, sabendo que os mesmos estão associados e presentes nos vulcões de lama existentes no Golfo de Cádiz. A identificação destas áreas teve como objectivo perceber se existe coincidência com as zonas de estabilidade de hidratos de CO₂ definidas em Bernardes *et al.*, 2013.

A análise foi efectuada para a margem oeste portuguesa, embora o principal foco seja na Bacia do Alentejo. O resultado deste estudo foi apresentado em detalhe no artigo publicado na revista *Energies*, com a referencia:

Bernardes, L., J. Carneiro, P. Madureira, F. Brandão and C. Roque (2015). "Determination of Priority Study Areas for Coupling CO₂ Storage and CH₄ Gas Hydrates Recovery in the Portuguese Offshore Area." *Energies* **8**(9): 10276-10292.

Neste capítulo apresentam-se somente os aspectos relevantes para o desenvolvimento da tese, remetendo-se o leitor interessado em maior detalhe para o artigo original, incluído como anexo desta tese.

5.2.1. Estimativa de ocorrência de hidratos de CH₄

A identificação de áreas propícias a esta permuta na margem continental portuguesa constituíram um dos objectivos desta tese.

O trabalho desenvolvido assenta em publicações anteriores (Burwickz *et al.*, 2011; Wallmann *et al.*, 2012; Piñero *et al.*, 2013) que estimam o inventário global de hidratos de gás com base em dados de evolução geológica, taxas de sedimentação e de carbono orgânico. Wallmann *et al.* (2012) propuseram um modelo numérico que simula a formação de hidratos de gás em condições de compactação normal e de compactação total dos sedimentos. O efeito da compactação dos sedimentos na formação de hidratos resulta do decréscimo exponencial na porosidade e na quantidade de água existente nos sedimentos subjacentes. Este decréscimo promove a movimentação vertical de fluídos e um aumento da concentração de metano que tenha sido formado (Wallmann *et al.*, 2012).

Piñero *et al.* (2013) basearam-se em Wallmann *et al.*, (2012) para estimar a massa de hidratos de metano que se pode formar em cada local, tendo em conta um número reduzido de parâmetros, nomeadamente: taxa de sedimentação, carbono orgânico, movimentação vertical de fluídos e espessura da zona de estabilidade dos hidratos.

Estes autores utilizaram equações de transferência em detrimento de modelos de transporte/reacção mais complexos, que incluem componentes termodinâmicas, cinéticas, difusivas/advectivas, são computacionalmente exigentes e não contemplam o

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

tipo/qualidade da matéria orgânica, influenciando provavelmente o resultado final. A utilização de equações de transferência permite que o tempo de cálculo seja reduzido a minutos.

Piñero *et al.* (2013) apresentam funções de transferência para cenários de compactação normal, de compactação total e de fluxo vertical. No âmbito desta tese foi efectuada uma estimativa inicial de hidratos de gás num cenário de compactação normal portuguesa e os resultados obtidos revelaram a ausência de áreas propícias à formação de hidratos. Porém, a existência de hidratos de metano nos vulcões de lama na área do Golfo de Cádiz é conhecida (Figura 24). Assim, e porque o cenário de compactação normal parece não reproduzir as condições existentes, pelo menos na zona do golfo de Cádiz, utilizaram-se também as funções de transferência para o cenário com compactação total e para o cenário com fluxo vertical. Este último cenário foi implementado apenas na zona do Golfo de Cádiz e por ser irrelevante para os resultados desta tese, não é aqui apresentado, remetendo-se o leitor interessado para o artigo em anexo.

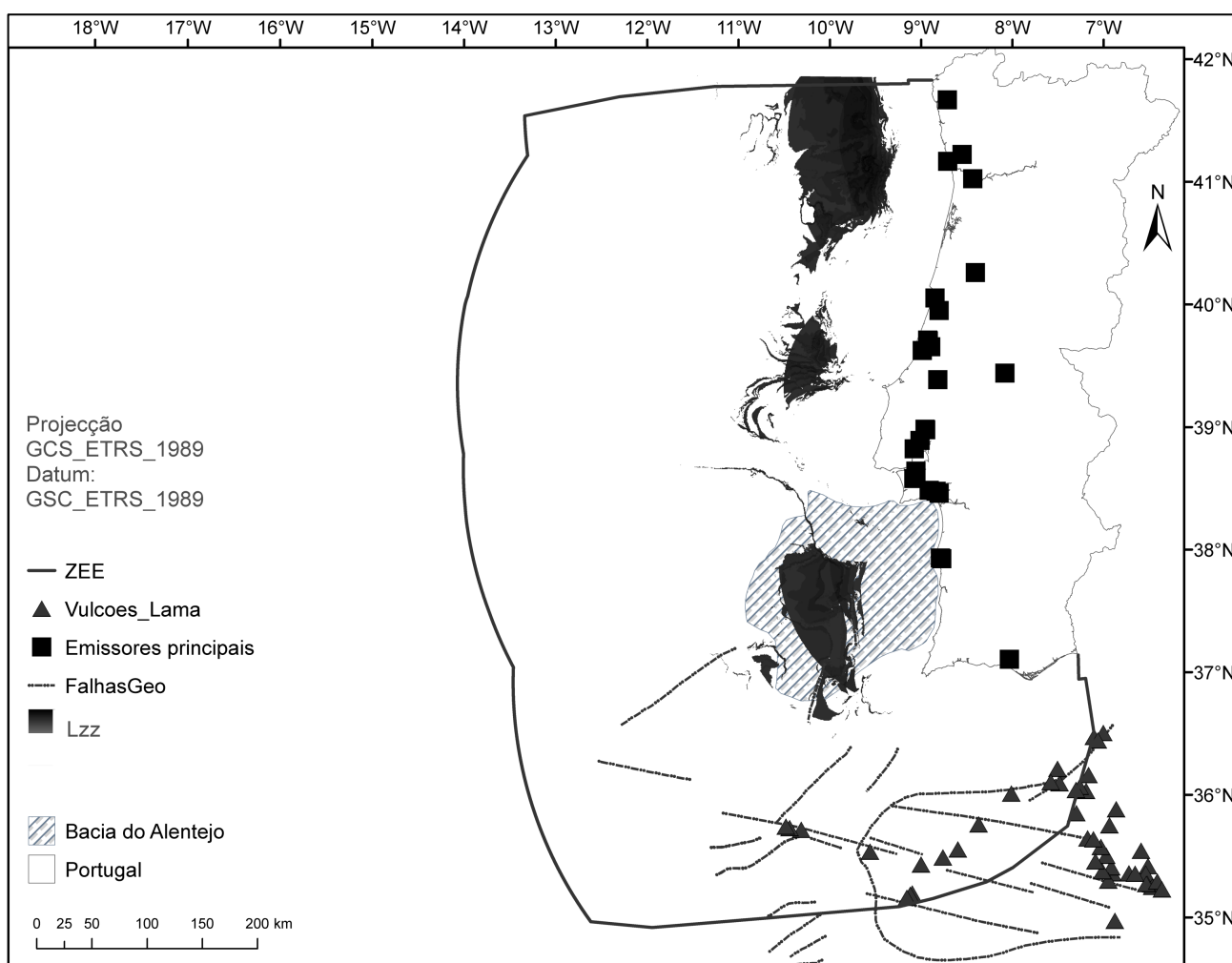


Figura 24 – Localização dos resultados obtidos em Bernardes *et al.* (2013) e representação da localização dos vulcões de lama existentes na ZEE portuguesa, bem como as principais falhas geológicas nela existentes e o prisma acrecionário.

A função de transferência relativa à estimativa de ocorrência de hidratos de gás (*GHI*) num cenário de compactação total utilizada para estimar os valores na margem continental de Portugal está apresentada na Equação (X).

$$GHI = b_1 L_{sz}^{b_2} \left(P_c \frac{b_3}{S_r^{b_4}} \right) \exp [-(b_5 + b_6 \ln[S_r])^2] \quad (X)$$

em que L_{sz} é a espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CH₄, P_c é o conteúdo de matéria orgânica, S_r é a taxa de sedimentação e b_1 a b_5 são as constantes utilizadas nas funções de transferência: $b_1= 0,00285$; $b_2=1,681$; $b_3=24,4$; $b_4 = 0,99$; $b_5=-1,44$ e $b_6 = 0,393$ (Piñero *et al.*, 2013).

Segundo Wallman *et al.* (2012), a compactação total deverá existir na base dos depósitos sedimentares e em sistemas tectónicos compressivos, embora a porosidade dos sedimentos não seja totalmente eliminada por meio da compactação.

5.2.2. Espessura da Zona de Estabilidade dos hidratos de CH₄ (L_{sz})

A espessura da zona de estabilidade dos hidratos de metano (L_{sz}) depende da termodinâmica da estabilidade dos hidratos, nomeadamente de pressões, temperaturas e de factores inibidores, como a salinidade da água.

Como descrito na metodologia, a utilização de um programa numérico para o cálculo das condições de estabilidade dos hidratos de CH₄, o *CSMHYD* (Sloan and Koh, 2008), foi necessária para definir uma equação que pudesse ser implementada através de álgebra de mapas no *software ArcGIS*.

Os *inputs* do *CSMHYD* são a salinidade (36 g/L, como referido anteriormente) e a temperatura (Tabela 7) e o *output* a pressão de dissociação dos hidratos.

Tabela 7 – Pares de Pressão e Temperatura de equilíbrio para os hidratos de CH₄, calculados pelo programa numérico *CSMHYD*.

Temp.	2 °C	2,5 °C	3,5 °C	4 °C	4,5 °C	5 °C	5,5 °C	6 °C	7 °C	10 °C	15 °C
Pressão de equilíbrio	~3679 kPa	~3860 kPa	~4252 kPa	~4463 kPa	~4686 kPa	~4850 kPa	~5171 kPa	~5433 kPa	~5914 kPa	~8055 kPa	~14016 kPa

A estes pares de pressão e de temperatura de dissociação, foi ajustada uma função utilizando uma regressão não linear que define o limite da zona de estabilidade dos hidratos de metano. A função de regressão não linear ajustada é descrita por:

$$\frac{1}{T_{sf} + L_{sz} \delta_g} = \sum_{i=1}^3 c_i [\log(L_{sz} \gamma_w g + P_{sf})]^{i-1} \quad (XI)$$

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

em que T_{sf} e P_{sf} correspondem à temperatura de fundo do oceano e pressão hidrostática na base da coluna de água, δ_g o gradiente geotérmico, γ_w é a salinidade da água, respectivamente, δ_g é o gradiente geotérmico, g a aceleração da gravidade e c_i são as constantes ajustadas na regressão: $c_1=3,8 \times 10^{-4}$; $c_2=-4,09 \times 10^{-4}$ e $c_3=8,64 \times 10^{-5}$.

A comparação da função ajustada com as linhas de dissociação determinadas numericamente e apresentadas noutras publicações está representada na Figura 25.

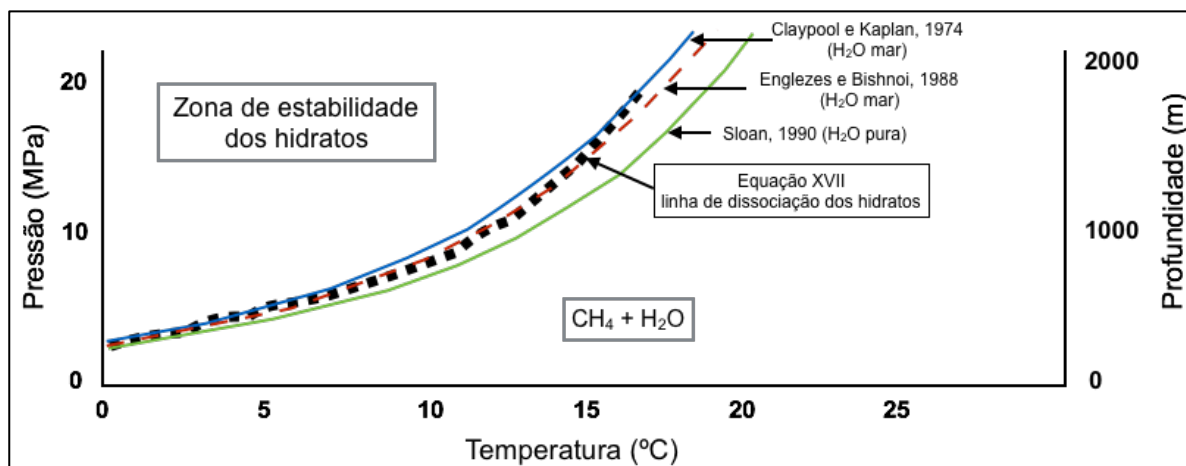


Figura 25 – Condições de formação e estabilidade dos hidratos de metano. A linha a tracejado representa a linha de estabilidade referente a este trabalho, de acordo com a Equação (XI) (Adaptado de Thankur *et al.*, 2011).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

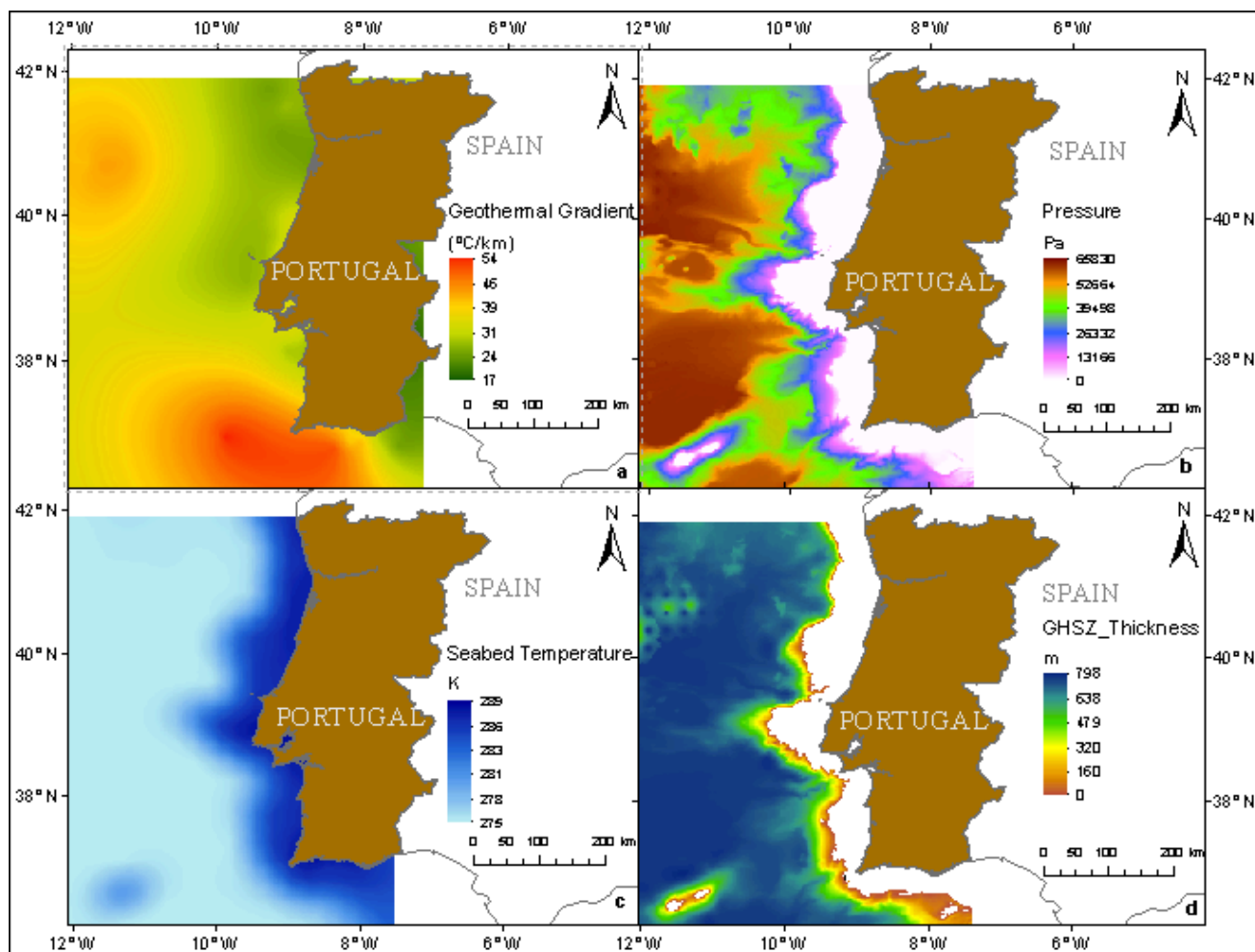


Figura 26 – (a) Gradiente geotérmico, (b) Pressão hidrostática, (c) Temperatura do fundo do oceano, (d) Espessura da zona de estabilidade dos hidratos de metano (L_{sz}), com máximo de 798 m.

O resultado obtido para L_{sz} (Figura 26d) mostra a uma espessura máxima de 798 m e é consistente com os valores de Leon *et al.* (2009) e de 725 m apontado por P. R. Miles *in* Bennazzouz (2011). No entanto, contrasta com o valor máximo de 525 m de espessura apresentados em Bennazzouz (2011). A razão para esta discrepância poderá estar relacionada com a utilização de diferentes valores de salinidade presente nos sedimentos: nesta tese utilizou-se um valor constante de 36 g/l, contrastando com Benazzouz (2011) que se baseou em Gourestski and Koltermann (2004) para obter valores de salinidade não constantes.

De acordo com a função de dissociação utilizada neste trabalho, a formação dos hidratos de metano só é possível para profundidades de coluna de água superiores a 600 m, contrastando com os 1100 m de profundidade mínima requerida para a formação dos hidratos de CO₂ (Bernardes *et al.*, 2013). Como tal, a área de interesse para este trabalho recai sobre zonas com batimetria superior a 1100 m e onde haja uma eventual sobreposição entre as zonas de estabilidade de hidratos de CH₄ e CO₂.

5.2.3. Taxa de sedimentação (S_r)

Os dados das taxas de sedimentação foram obtidos numa base de dados *online*, a *PANGEA* (<http://www.pangea.de>) e permitiram interpolar no *ArcGIS*, apesar da fraca distribuição espacial da amostragem, a taxa de sedimentação para a margem continental. A interpolação foi efectuada por krigagem, comumente utilizado para interpolações tendo como base dados espacialmente correlacionados que apresentem alguma continuidade. Foi utilizado um modelo de *kriging* ordinário de busca circular dividido em quatro sectores, com cinco amostras vizinhas incluídas.

A distribuição espacial das amostras está ilustrada na Figura 27, bem como a representação gráfica da interpolação obtida.

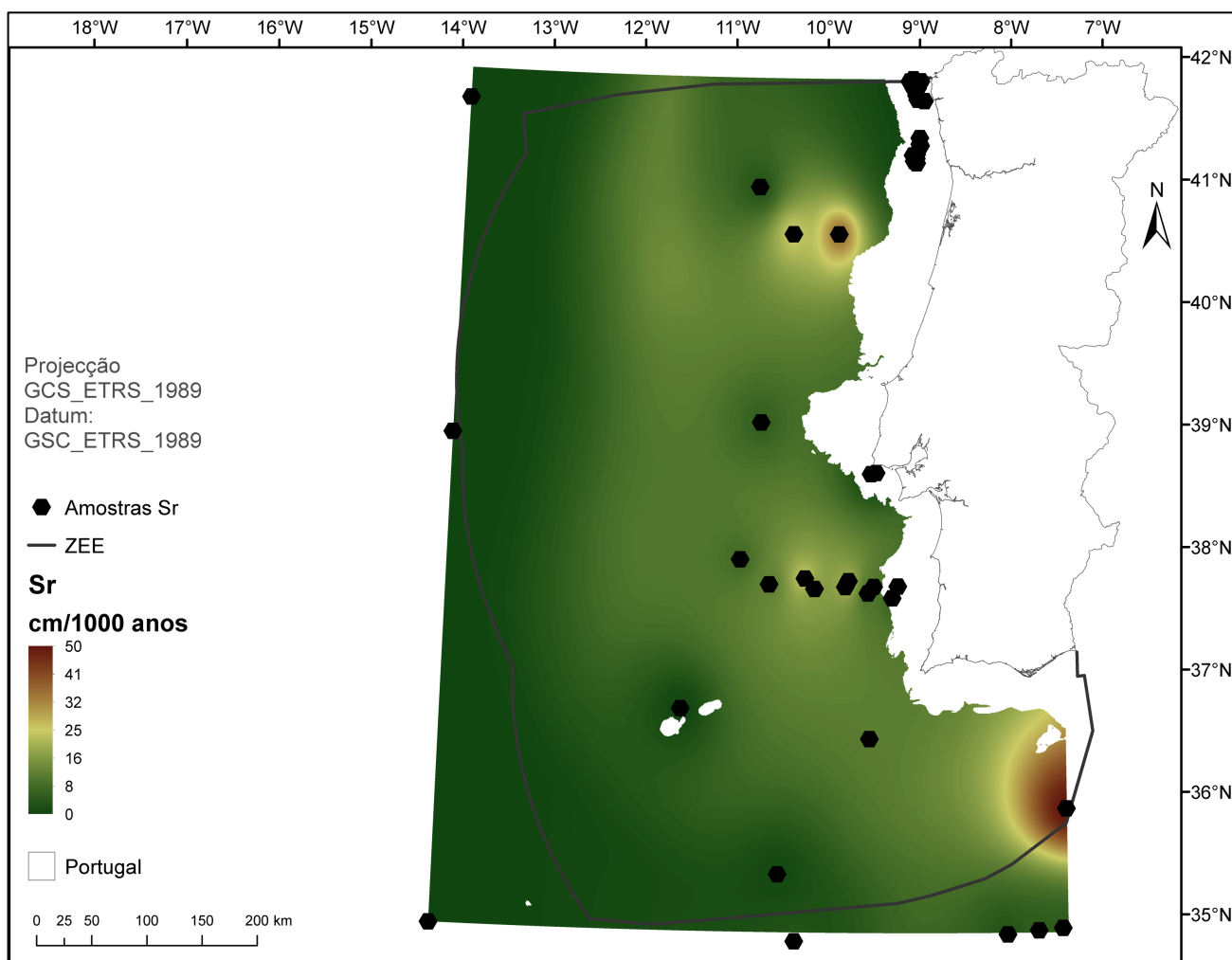


Figura 27 – Distribuição espacial da amostragem da taxa de sedimentação (pontos existentes no mapa) e respectiva interpolação efectuada. A barra escura ao longo da costa portuguesa. Representa a zona onde os hidratos não são estáveis. Note-se os máximos locais gerados pelo método de interpolação.

5.2.4. Teor de carbono orgânico (P_c)

O teor de carbono orgânico (P_c) nos sedimentos depende do fluxo total de carbono em direcção ao fundo do mar e de processos de remineralização que ocorrem nos primeiros centímetros da coluna sedimentar (Piñero *et al.*, 2013; Suess, 1980; Martens *et al.*, 1992; Seiter *et al.*, 2005). Este parâmetro foi calculado através da interpolação (krigagem ordinária utilizando um semivariograma circular com doze pontos de amostragem) dos dados disponíveis na base de dados *online* PANGEA e as amostras de *cores* pertencentes aos locais de sondagem IODP U1385 e U1391. O valor máximo deste parâmetro encontra-se no canhão da Nazaré (Figura 28)

À semelhança da taxa de sedimentação, os valores mais altos destes dois parâmetros encontram-se na margem continental, mais próxima da plataforma. Este facto deve-se à deposição constante de partículas na margem continental por parte dos rios e também à proximidade de zonas propícias a erosão como é o caso das arribas.

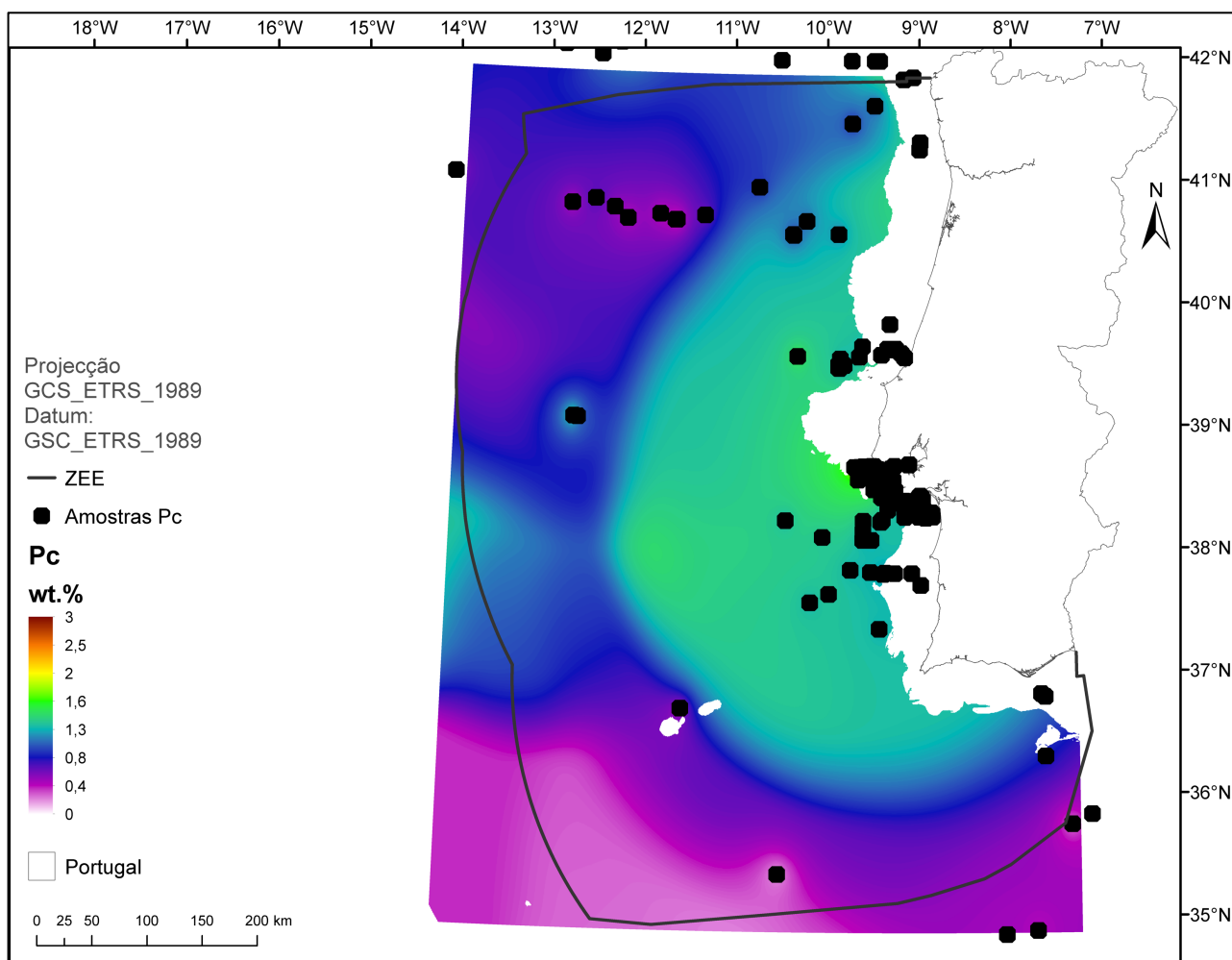


Figura 28 – Distribuição espacial da amostragem do teor de carbono orgânico (pontos existentes no mapa) e respectiva interpolação efectuada. A faixa branca ao longo da costa (W e S) portuguesa representa a zona onde os hidratos não são estáveis. Note-se os artefactos gerados pelo interpolador.

5.2.5. Cálculo do Inventário dos hidratos de gás (GHI)

O GHI foi calculado para um cenário de compactação total utilizando a Equação (X). Todos os cálculos algébricos foram efectuados para o GHI foram efectuados no ArcGis, utilizando uma ferramenta de álgebra de mapas, o *raster calculator*.

Os resultados obtidos com a introdução das equações referentes a um cenário de compactação total, apontam três áreas com potencial de formação de hidratos de CH₄. Uma área maior cuja localização está a cerca de 70 km da linha de costa na direcção WNW, em que as profundidades variam entre os 700 m e os 3000 m; uma área mais pequena que está localizada ao largo de Sines, na Planície Abissal do Tejo, a cerca de 100 km da linha de costa, em que as profundidades variam entre os 2100 m e os 3500 m. A terceira área está localizada a Sul, a cerca de 50 km da costa, a profundidades que rondam os 2600 m (Figura 29).

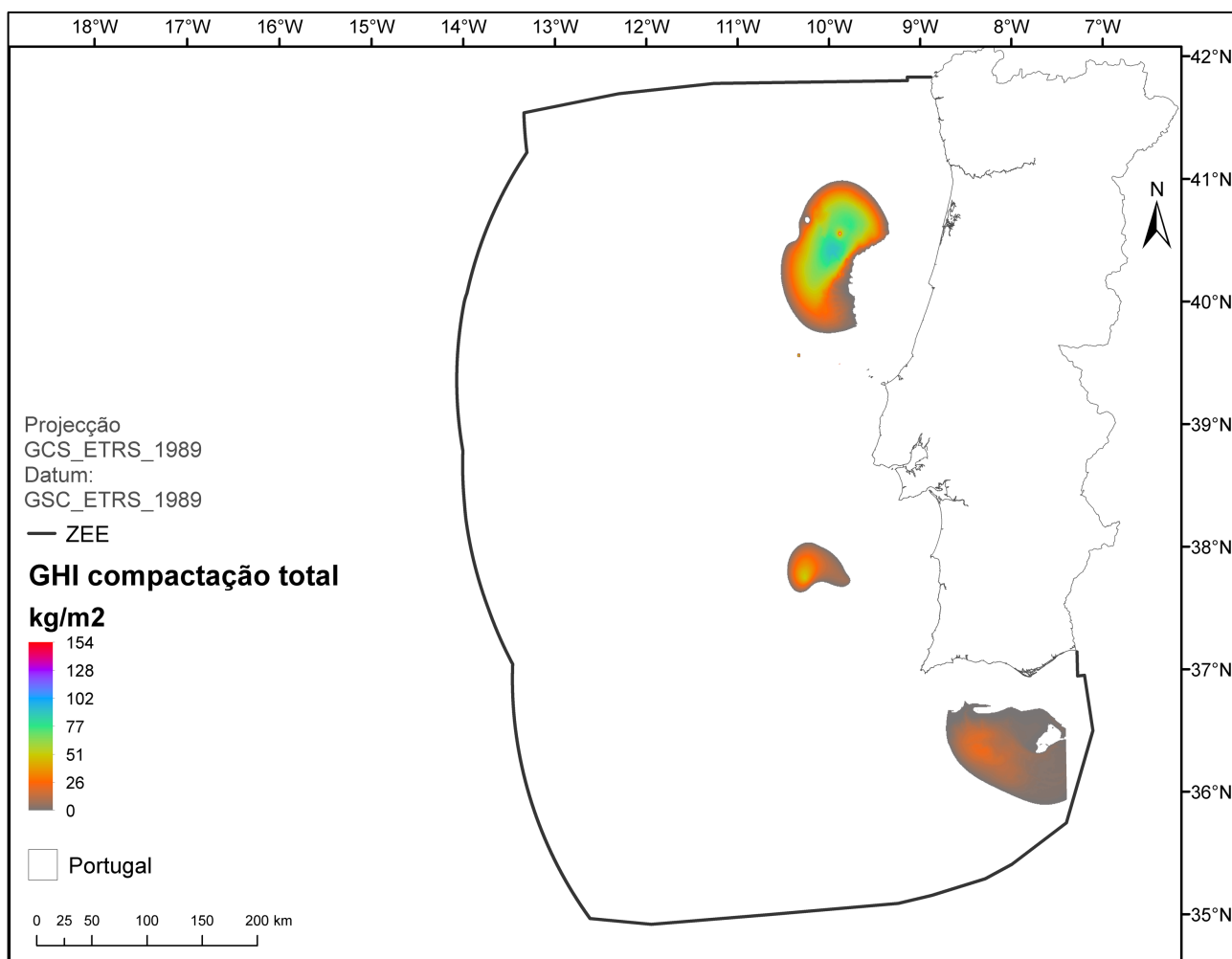


Figura 29 – Localização das áreas inventariadas em termos de hidratos de CH₄. Cenário de compactação total, sem movimentação vertical de fluidos.

5.2.6. Sobreposição de zonas de Hidratos de CO₂ e de possibilidade de formação de hidratos de CH₄

A zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ apresentada por Bernardes *et al.* (2013) situa-se a profundidades superiores a 1100 m do nível médio das águas do mar, contrastando com os 600 m de profundidade requeridos para a estabilidade dos hidratos de CH₄. A zona de estabilidade dos hidratos CO₂ é, por conseguinte, menor que a dos hidratos de metano. Porém, a eventual implementação de armazenamento geológico de CO₂ na forma de hidratos complementada com dissociação e recuperação de metano, apenas pode ser considerada nas áreas restritas em que há potencial para formação de hidratos de metano. Essas áreas coincidem parcialmente com as zonas preferenciais para armazenamento de CO₂ na forma de hidratos definidas por Bernardes *et al.* (2013) (Figura 30).

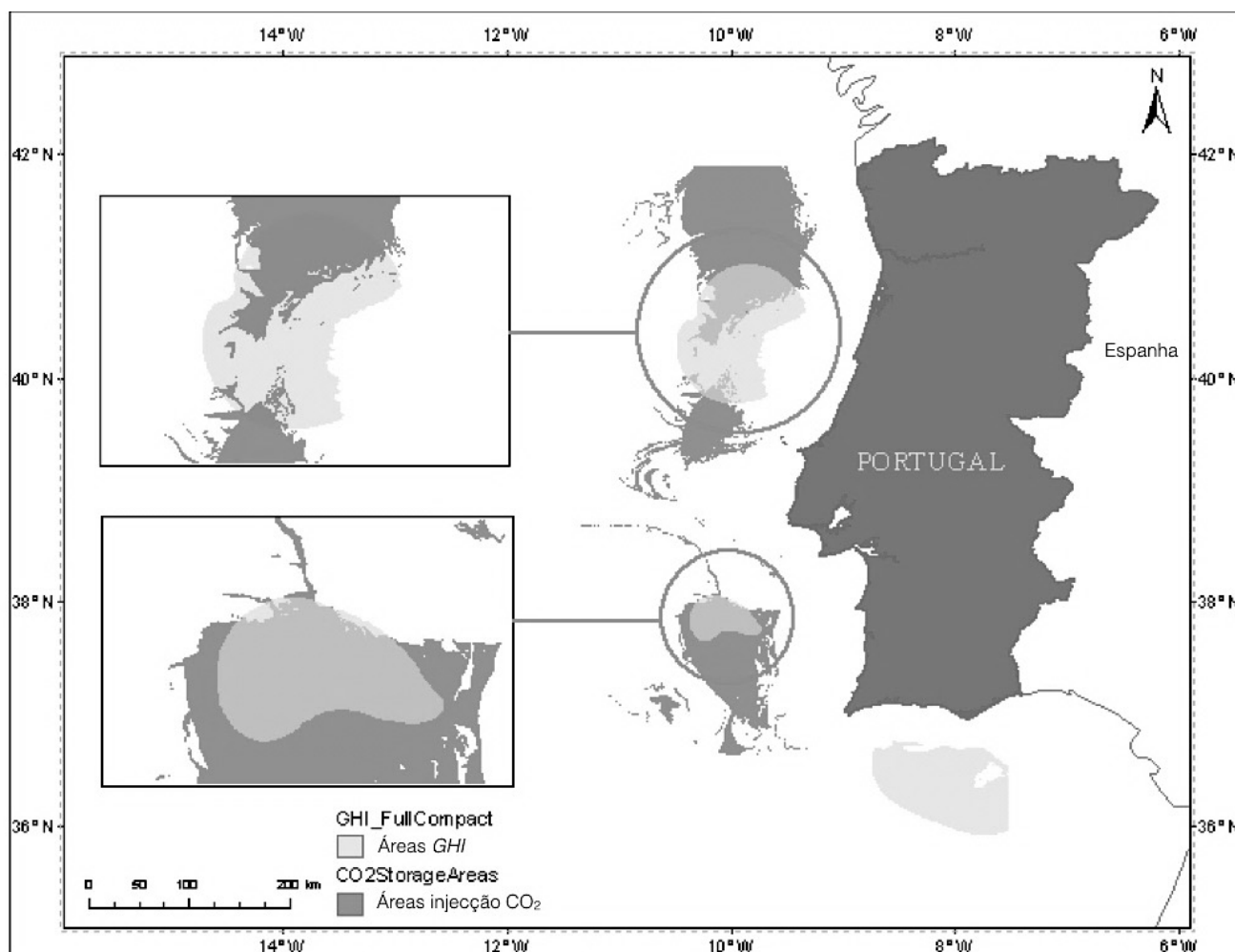


Figura 30 – Áreas propícias para a injeção de CO₂ a escuro e áreas de inventário de CH₄ a claro. Note-se a sobreposição das áreas.

Assinala-se, todavia, que na zona de estudo desta tese, a Bacia do Alentejo, a sobreposição entre as duas variáveis acontece apenas no extremo norte da bacia (Figura

30) numa zona em que não existe informação de acesso público sobre a sequência geológica, seja de sondagens, seja de campanhas de sísmica de reflexão. Não é claro, nem existem evidências sobre a eventual ocorrência de hidratos de metano na referida zona, embora o facto de estes só serem indicados no modelo de compactação total não constitua um indício favorável. Sabe-se que as campanhas sísmicas existentes a leste e a sudeste daquela área não apresentam indícios da existência de hidratos de metano, mas esse facto está de acordo com os modelos aqui utilizados.

Assim, apesar dos resultados apresentados não anularem de modo definitivo a possibilidade de conjugar armazenamento de CO₂ com a dissociação de hidratos de metano, a total ausência de informação sobre a geologia da zona inviabiliza a modelação, ainda que conceptual, desse processo.

O estudo de perfis sísmicos de reflexão permite a identificação de *BSR* - *Bottom Simulator Reflectors* - encaradas como a primeira evidência da existência de hidratos de metano. A zona em questão faz parte de uma das áreas concessionadas para a pesquisa petrolífera no *deep offshore* nacional e foi alvo de campanha sísmicas 2D que ainda se encontravam sob acesso condicionado à época de realização desta tese. Seria interessante em trabalhos futuros utilizar esses perfis sísmicos para complementar a análise aqui apresentada.

5.3. SIMULAÇÕES NUMÉRICAS DA INJEÇÃO DE CO₂

Este capítulo tem como objectivo a apresentação da modelação numérica da injeção do CO₂, desde a concepção do modelo utilizado para a simulação, à interpretação e análise dos resultados obtidos. O conceito de modelação utilizado é substancialmente diferente do previsto no plano de trabalhos devido aos resultados que foram obtidos e descritos nos capítulos anteriores. Assim, a modelação não considera a possibilidade de armazenamento de CO₂ directamente na forma de hidratos, mas apenas a possibilidade de utilizar os hidratos como factor de segurança secundário no caso de ruptura do selante ou de existirem falhas com permeabilidade elevada que permitam a ascensão do CO₂.

A análise e revisão bibliográfica das características dos sedimentos do fundo do oceano apresentada no capítulo anterior, ainda que baseada em informação escassa, não indicou a existência, nas primeiras centenas de metros (até 500 m), de níveis arenosos com espessura suficiente para permitir a injeção do CO₂ e a sua ascensão até atingir a zona de estabilidade dos hidratos. Com base na informação existente, não é possível considerar a injeção de volumes elevados de CO₂ nos sedimentos do fundo do oceano, na zona de estudo, pois estes são essencialmente compostos por argilas com maior ou menor quantidade de matéria orgânica. Note-se que a obtenção de informação mais detalhada sobre a sequência sedimentar pode, no entanto, permitir identificar níveis de maior permeabilidade e eventualmente levar à revisão desta conclusão para a zona de estudo.

Importa, ainda assim, analisar a possibilidade de utilizar os hidratos como um selante secundário, aumentando a segurança do armazenamento convencional em aquíferos salinos profundos. Isto é, o CO₂ é aprisionado no reservatório geológico pela existência de um selante de baixa permeabilidade que funciona como uma armadilha estratigráfica / estrutural e, ao longo do tempo, a segurança do armazenamento vai aumentando devido à retenção residual, dissolução na água da formação e precipitação de carbonatos. Os hidratos não desempenham qualquer função, excepto no caso de ocorrer fuga através do selante (nesse caso um selante secundário) que impediria a ascensão do CO₂ até ao fundo do oceano.

Não se pretende aqui efectuar uma modelação detalhada do sistema geológico pois a informação existente (duas sondagens *IODP*, uma sondagem de prospecção petrolífera situada a alguma distância e perfis sísmicos de reflexão) é manifestamente insuficiente para caracterizar o sistema. As simulações apresentadas são modelos simplistas que têm por objectivo verificar a pertinência para continuar esta linha de investigação na plataforma continental portuguesa e na Bacia do Alentejo em particular. A conceptualização do sistema é muito simplificada e não se procura efectuar a calibração nem a validação do modelo (por ausência de parâmetros de observação), nem tampouco uma análise de sensibilidade, etapas essenciais numa simulação que procurasse reproduzir as reais condições de armazenamento de CO₂.

5.3.1. Modelo Conceptual

A modelação de um qualquer fenómeno é uma simplificação da realidade que a mesma pretende representar, devido à complexidade inerente a um qualquer fenómeno natural. Para tal, é necessário construir um modelo conceptual que contemple as características fundamentais da realidade a ser estudada.

5.3.1.1. Formações Reservatórios e Selantes

O objectivo desta tese não estava originalmente orientado para identificação de aquíferos salinos profundos na Bacia do Alentejo. Assim, para a definição de potenciais reservatórios recorreu-se às conclusões do projecto COMET (2011) que identificou, entre outros aspectos, os aquíferos salinos com potencial de armazenamento de CO₂ na zona do *shallow offshore* (batimetria até 100 m) de Portugal Continental, incluindo na sub-bacia de Santiago do Cacém-Sines. No entanto, o projecto COMET apenas engloba a plataforma continental até à batimétrica dos -100 m, sendo que as características das formações geológicas serão distintas no talude continental e nas planícies abissais, porque existe variação lateral dos ambientes de sedimentação. Devido à escassez de dados e ao facto deste trabalho pretender apenas simular a injeção de CO₂ de um mod quasi-conceptual, as diferenças das características sedimentares entre plataforma continental, talude e planície abissal foram negligenciadas.

O projecto COMET indicava como alternativas de reservatórios duas formações principais: 1) a Formação de Silves, datando do Triássico Superior, com *cap-rock* proporcionado pela Formação da Dagorda; 2) a Formação de Torres Vedras - Cretácico Inferior - composta por sedimentos detríticos com alternâncias carbonatadas, característicos de ambientes de plataforma marinha carbonatada, passando superiormente à Formação de Almargem, composta por sedimentos siliciclásticos de ambientes fluviais, costeiros e lagunares. O selante desta formação, embora não tão espesso como a Formação da Dagorda, seria constituído pelas margas da Formação do Cacém, do Cretácico Superior (COMET, 2011).

O topo do Cretácico Inferior foi um dos horizontes sísmicos identificados na prospecção sísmica interpretada no (Horizonte **TCl**) (Figura 19). Por outro lado, verificou-se, pelo relatório do furo petrolífero Pe-1 que o Horizonte **MioS** é caracterizado por duas camadas, sendo que a inferior possui características mais argilosas e margosas com uma espessura de cerca de 150 m e a superior é constituída predominantemente por formações arenosas. Não se afasta a possibilidade de a camada inferior corresponder à Formação do Cacém e de a camada superior constituir um reservatório secundário englobando o Miocénico Inferior. Esta conceptualização foi adoptada neste modelo simplificado.

Os horizontes sobrejacentes ao MioS, concretamente o EQD e o Base U1931 são admitidos pertencendo a formações do Neogénico até ao Quaternário, compostas essencialmente por sedimentos de granulometria muito fina, com características similares às amostradas nos furos do IODP.

Em síntese a sequência de reservatórios e selantes consideradas neste modelo simplificado é composta por (da base para o topo):

- Reservatório principal – Cretácico Inferior com limite superior definido pelo Horizonte TCI;
- Selante secundário – constituído pela camada mais profunda subjacente ao Horizonte MioS e limitada inferiormente pelo TCI, e à qual foi atribuída uma espessura constante de 150 m;
- Reservatório secundário – constituído pela camada imediatamente subjacente ao Horizonte MioS e limitada inferiormente pelo selante secundário;
- Selante principal – muito espesso e integrando todas as formações desde o Horizonte MioS e o fundo do oceano.

A disposição destas camadas na Bacia do Alentejo foi apresentada no capítulo precedente e corresponde ao modelo geológico apresentado na Figura 32. Como se verifica nessa figura estas camadas foram consideradas como contínuas e não se incluiu, nesta fase do modelo a existência falhas, ainda que algumas tenham sido identificadas nos perfis sísmicos de reflexão.

5.3.1.2. Limites do domínio de modelação e condições fronteira

O domínio a modelar situa-se dentro das áreas de estabilidade de hidratos de CO₂ propícias ao armazenamento de CO₂ publicadas em Bernardes *et al.* (2013), mas é substancialmente menor do que a zona de estudo abordada nos capítulos anteriores.

O domínio a modelar foi selecionado de modo a estar o mais próximo possível da costa e numa zona caracterizada pela informação proveniente das sondagens IODP e dos perfis sísmicos de reflexão, mas não abrange todo o modelo geológico resultante da interpretação dos perfis sísmicos. No entanto, estão localizados no talude médio a inferior e na bacia profunda - recorde-se que a informação retirada do projecto colmatou uma lacuna de informação essencial para a simulação da injeção de CO₂, mas provavelmente não traduz as reais condições do local. O limite leste do domínio é imposto pela zona de estabilidade dos hidratos e pelo início do talude da plataforma continental responsável por uma variação acentuada na profundidade das camadas. O limite norte coincide também com o limite da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂, mas os limites sul e oeste foram impostos arbitrariamente a distâncias suficientemente grandes dos pontos de injeção por forma a assegurar que não seriam afectados pelas variações de pressão resultantes da injeção. O limite superior coincide com o fundo do oceano e o limite inferior é imposto pela base do reservatório pela extracção de 100 m aos valores da profundidade do reservatório TCI, valor definido devido à impossibilidade de localizar um horizonte a uma profundidade superior ao referido reservatório.

As condições-fronteira estabelecem as condições de fluxo, pressão e temperatura nos limites da zona modelada (ver Figura 22). Geralmente, um modelo conceptual para sistemas reais pode possuir fronteiras impermeáveis, fronteiras de pressão/fluxo constante ou condições-fronteira mistas.

As condições-fronteiras foram impostas do seguinte modo:

- Limite oeste - fronteira de pressão e temperatura constante (condição Dirichlet), pois a fronteira encontra-se de tal modo afastada dos pontos de injeção que não é afectada pelas variações de pressão e temperatura;
- Limite leste – fronteira impermeável (condição de Neumann), de fluxo nulo, pois coincide com o início do talude continental e com uma variação brusca da profundidade das camadas do modelo;
- Limites verticais – fronteiras de pressão e temperatura constantes (condição de Dirichlet) – coincidentes com o fundo do oceano, no caso do limite superior, ou com camadas subjacentes ao reservatório principal, que se assumem não afectadas pela injeção de CO₂;
- Restantes limites - adoptam-se as condições-fronteira impostas por defeito no TOUGH2, com fluxo nulo, isto é fronteiras impermeáveis (condição e Neumann).

Nas fronteiras com a condição de Dirichlet os valores de pressão e temperatura constante são fixados através das condições iniciais.

5.3.1.3. Condições iniciais e regime estacionário

As condições iniciais foram definidas admitindo que todo o domínio se encontra num estado de equilíbrio com pressões idênticas às pressões hidrostáticas, com temperaturas resultantes do gradiente geotérmico e com saturação inicial em água sem a salinidade substancial. As condições impostas em cada célula foram as seguintes:

$$\text{Pressão (Pa)} = 1.013 \times 10^5 - 1.01528 \times 10^4 z$$

$$\text{Temperatura (°C)} = T_0 + (z-z_0)\delta g$$

$$\text{Fração mássica NaCl} = 0$$

$$\text{Fração mássica CO}_2 = 0$$

em que z é a profundidade em metros da célula em relação ao nível médio das águas do mar, z_0 é a profundidade do oceano na vertical a cada uma das células, T_0 é a temperatura na base da coluna de água e δg é o gradiente geotérmico, ambos fornecidos como *layers* do sistema SIG ArcGIS descrito anteriormente.

Após a introdução das condições iniciais o modelo corre, sem injeção de CO₂, pelo tempo necessário, mas tipicamente para um tempo de simulação superior a 1000 anos, até se atingir um regime estacionário, de equilíbrio de pressões e temperaturas em todo o domínio. As pressões e temperaturas registadas no regime estacionário traduzem as

condições expectáveis num sistema não perturbado e, por conseguinte, são utilizadas como condições iniciais para as simulações subseqüentes em que se considera a perturbação do sistema através da injeção de CO₂.

5.3.1.4. Características petrofísicas dos materiais

Uma das simplificações mais importantes efectuadas na modelação foi considerar que cada uma das formações têm características petrofísicas homogéneas e isotrópicas em toda a sua extensão. Obviamente esta assumpção afasta-se muito da realidade, pois seguramente parâmetros como a porosidade e permeabilidade variam não só lateralmente em formações tão extensas, mas também estão sujeitas a variações impostas pelo acréscimo de pressões litoestáticas pois há variações consideráveis de profundidade.

Em qualquer caso e não existindo informação sobre a variação daqueles parâmetros na área de estudo e tendo em conta que se trata de um modelo exploratório para perceber a pertinência de estudos complementares, não existe alternativa que não seja considerar um modelo com camadas homogéneas e isotrópicas.

As características petrofísicas de todas as formações geológicas utilizadas e respectivas referências bibliográficas são apresentadas na Tabela 8. Os parâmetros mais relevantes são naturalmente os do reservatório principal e foram baseadas na caracterização efectuada no projecto *COMET* (2011) para a Formação de Torres Vedras. Foram adoptados valores médios de porosidade e permeabilidade indicados no referido projecto. Os valores de densidade e dos parâmetros relacionados com a transferência de calor foram retirados de Cantucci *et al.* (2009) que indica intervalos de valores típicos para aqueles parâmetros em função da litologia.

Os valores das restantes camadas, nomeadamente dos selantes são valores típicos indicados na literatura para formações argilosas.

Tabela 8 – Características petrofísicas das camadas do modelo.

Tipo Sedimento	Porosidade (ϕ)	Permeabilidade (k)	Densidade (ρ)	Calor Específico (c)	Conductividade Térmica (k)	Referência
Selante Secundário (MioS)	0,02	0,1 mD	2520 kg/m ³	859 J/kgK	1,42 W/mK	Awadalkarim, (2014); Martinez <i>et al.</i> , (2010); Stow <i>et al.</i> , (2013); Gilliam and Morgan, (1987); Robertson, (1988); Poelchau <i>et al.</i> , (1997) in L. Eppelbaum <i>et al.</i> , (2014)
Selante Principal (EQD, Base U1391)	0,02	0,1 mD	2520 kg/m ³	859 J/kgK	1,42 W/mK	
Reservatório secundário (MioS)	0,10	90,0 mD	2400 kg/m ³	1000 J/kgK	1,79 W/mK	Valores definidos pelo autor

Reservatório Principal (TCI)	0,10	129,0 mD	2300 kg/m ³	1000 J/kgK	2,51 W/mK	COMET, (2011); Cantucci <i>et al.</i> , (2009)
------------------------------	------	----------	------------------------	------------	-----------	--

Relativamente à relação entre parâmetros afectos à distribuição do CO₂ pelos sedimentos, nomeadamente relações entre saturação e pressão capilar, e entre saturação e permeabilidade, foram utilizadas as correlações de van Genuchten e van Genuchten-Maulem, respectivamente. Segundo Liu *et al.* (2014), a correlação van Genuchten-Maulem é a mais fiável em termos de cálculos de capacidade de armazenamento (Tabela 9). Tipicamente, a baixas saturações e em fase líquida, a pressão capilar é elevada, diminuindo rapidamente à medida que a saturação na mesma fase aumenta. Entende-se por pressão capilar a diferença entre pressões referentes a dois fluídos e por permeabilidade relativa a permeabilidade de cada um dos fluídos, quando estão presentes mais do que um fluído imiscível, ou seja, a razão entre a permeabilidade do CO₂ e a permeabilidade total (*i.e.*, água+CO₂), numa determinada fase é função da saturação dos fluídos presentes na matriz porosa (*i.e.* água+CO₂).

Tabela 9 – Parâmetros utilizados nas correlações indicadas.

Parâmetros	Saturação residual água (S _{lr})	Saturação em água (S _{ls})	Saturação residual gás (S _{gr})
van Genuchten-Mualem	0,15	1,0	0,1
van Genuchten	0,0	1,0	-

5.3.2. Modelo numérico

O simulador numérico utilizado para este trabalho é o *TOUGH2*. É um programa de simulação numérica multidimensional de fluídos e fluxos de calor com fases múltiplas. As áreas de aplicação do *TOUGH2* são transversais, desde os aproveitamentos geotérmicos, armazenamento de resíduos nucleares, reabilitação ambiental e fluxo de água subterrânea e transporte de massa em aquíferos.

A equação de estado para o armazenamento de CO₂ utilizada no *TOUGH2* é calculada pelo módulo *ECO2N* (Pruess, 2005). Este módulo pode ser utilizado em modelos de fases múltiplas, isotérmico ou não, num sistema de três componentes (calor, água ou água e CO₂). Representa os fluídos sob duas fases: uma fase rica em água/salmoura (designada fase aquosa) e uma fase rica em CO₂ (designada fase livre). O módulo *ECO2N* contempla a precipitação de cloreto de sódio (NaCl), embora essa vertente não tenha sido incluída neste trabalho.

Relativamente às reacções químicas suportada por este módulo, restringem-se à partição água/CO₂ no equilíbrio de fases líquida e gasosa, e à precipitação e a dissolução de sal. A transição de fases da água e do CO₂ é modelada de acordo com as correlações desenvolvidas em Spycher and Pruess (2005) como função da temperatura, pressão e

salinidade. Qualquer uma das fases pode ocorrer ou desaparecer no decorrer de uma simulação. O módulo *ECO2N* permite simulações com condições de temperaturas variando entre 3,04°C e os 100°C, pressões que podem atingir os 60 MPa e salinidade que pode variar entre zero e 100% de saturação.

5.3.2.1. Discretização da malha

A malha utilizada neste trabalho foi construída com células poligonais cuja área máxima é de $2,5 \times 10^6$ m² e com um refinamento das células em redor dos furos de injeção em que a área máxima é de $2,5 \times 10^4$ m², resultando num total de 8426 células distribuídas por 9 camadas (Figura 32). Optou-se por atribuir esta dimensão às células por duas razões: para haver coerência entre as células utilizadas para calcular no *ArcGIS* os valores de pressão, temperatura, taxa de carbono orgânico e taxa de sedimentação; e para reduzir o tempo de computação (caso contrário as simulações durariam no mínimo 12 horas para atingir uma só corrida).

As camadas geológicas foram discretizadas verticalmente de modo a permitir fluxo tridimensional. Da base para o topo, o reservatório principal TCI foi discretizado verticalmente em quatro partes iguais; a camada pertencente ao MioS foi verticalmente discretizada em três partes: uma referente ao selante do TCI com uma espessura de 150 m e as outras referentes ao reservatório, também com espessura de 150 m e ao selante do mesmo, a que corresponde a uma espessura de cerca de 1450 m.

As unidades geológicas constituídas pelos horizontes geológicos EQD e Base U1391 não foram discretizadas, exceptuando na simulação efectuada que contempla a falha geológica, devido à necessidade de simular a evolução das pressões e temperaturas ao longo da extensão vertical da falha.

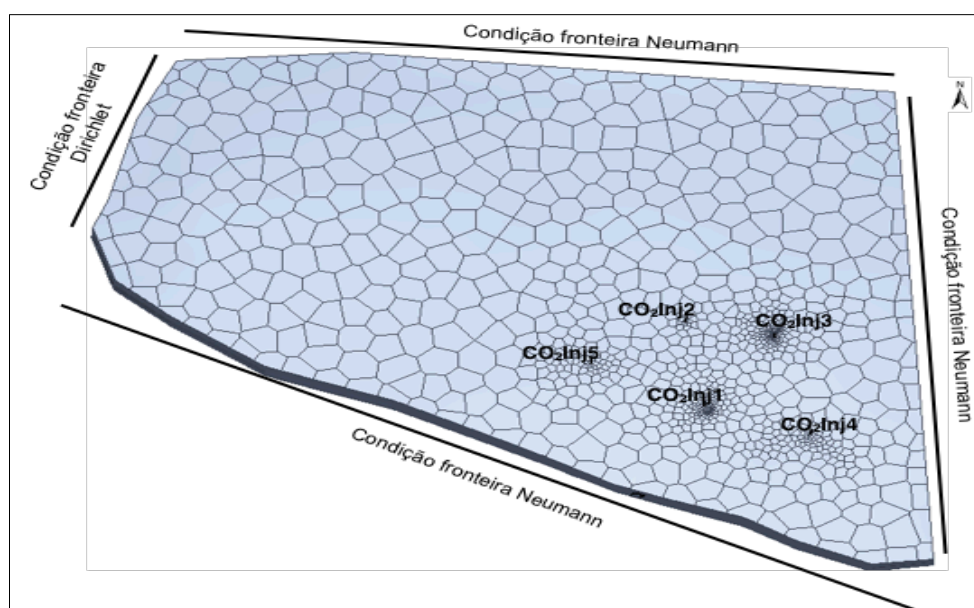


Figura 31 – Malha poligonal utilizada, refinada nos poços de injeção, respectiva identificação da localização dos injectores e representação das condições fronteira utilizadas.

A Figura 32 apresenta o modelo conceptual utilizado nas simulações, no qual estão presentes as camadas geológicas e a localização dos poços. A Figura 33 ilustra o posicionamento dos poços na estrutura geológica antiformal.

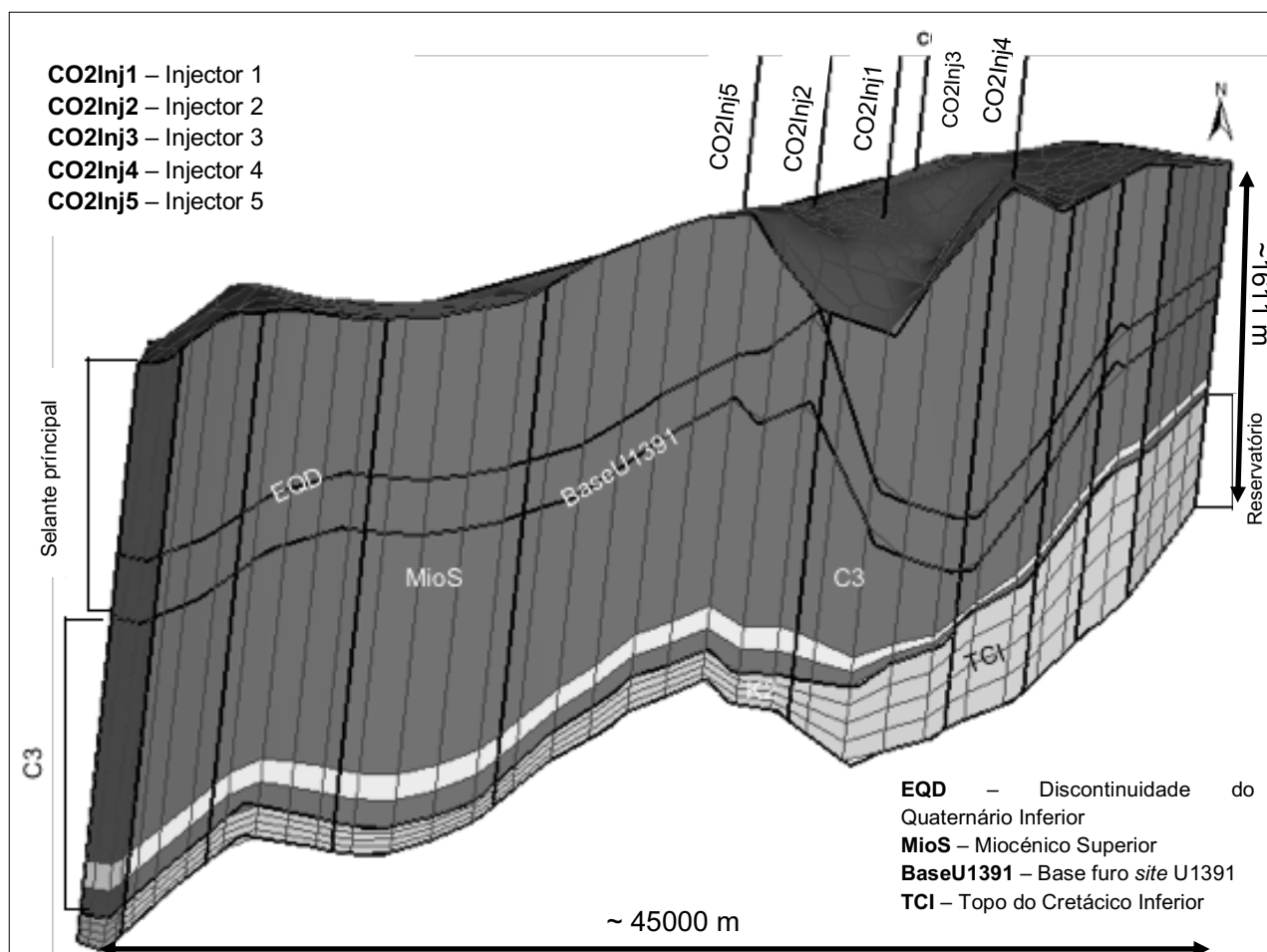


Figura 32 – Modelo conceptual utilizado, análogo às unidades C3 e K2 em Alves *et al.* (2013) e apresentadas no subcapítulo 5.1.1. A camada superior tem na sua base o horizonte EQD (cujo topo é o fundo do mar), de seguida está representado o horizonte definido Base U1391; a Unidade MioS e a Unidade TCI (Reservatório principal), sucessivamente. Relativamente ao material que constitui de cada camada, a cor escura representa as formações argilosas, a cor clara estão representadas as areias do Miocénico (reservatório secundário) a cinza escuro corresponde ao reservatório principal.

5.3.2.2. Localização dos poços de injeção

Segundo Al-Kdheewi *et al.* (2017) a disposição dos poços de injeção tem uma influência directa na movimentação da pluma e na quantidade de CO₂ livre, residual e dissolvido presente no reservatório. Os mesmos autores concluíram também que, utilizando um injector horizontal em detrimento de um injector vertical, a migração da pluma de CO₂ é reduzida, promovendo um aumento da capacidade de armazenamento e da segurança. Optou-se, contudo, nesta tese pela utilização de injectores verticais devido à dimensão das células que constituem o modelo, pois estas são demasiado extensas para que seja relevante a diferença entre injectores verticais ou horizontais (em qualquer dos casos

apenas uma célula seria atravessada pelo injector). Procurou-se localizar os poços de injeção em estruturas geológicas antifórma (Figura 33).

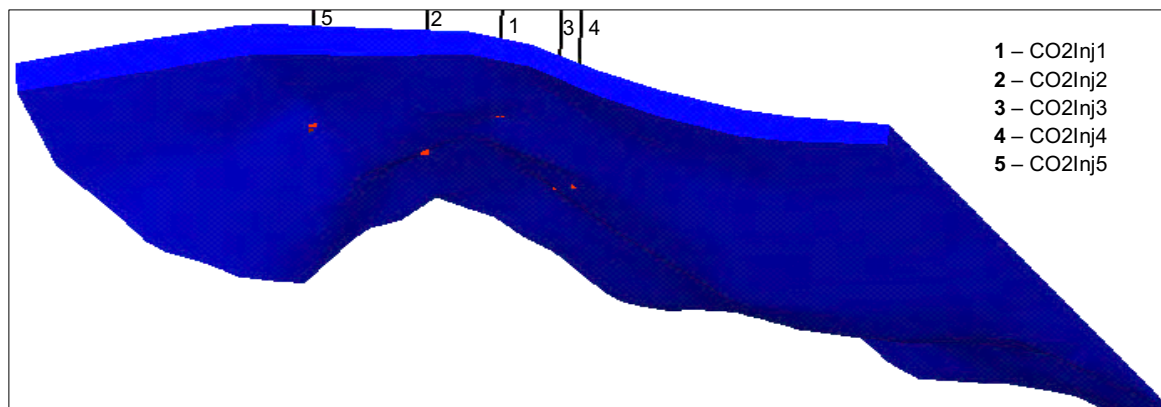


Figura 33 – Localização dos injectores na perspectiva da camada mais profunda do reservatório, na direcção ESE-WNW. Traços verticais a preto correspondem aos furos de injeção. Pontos a encarnado representam a *completion depth* de cada injector.

A cada injector está associada uma determinada profundidade de injeção de CO₂, a *completion depth*, a zona em que o furo de injeção é aberto e permite efectivamente a injeção do CO₂. Neste trabalho a *completion depth* utilizada tem um comprimento variável entre os 200 m e 250 m permitindo que o CO₂ seja injectado na camada mais profunda do reservatório, em todos os cenários simulados. O motivo pelo qual a injeção se efectua na última camada do reservatório está relacionado, sobretudo, com a maximização da segurança do processo, mas também com a evolução da injeção e armazenamento: ao ser injectado, o CO₂ tende a ascender, ocupando as camadas superiores do reservatório em primeiro lugar e só depois as camadas mais baixas, permitindo uma maior facilidade de injeção. As características dos furos de injeção para este trabalho estão expostas na Tabela 10.

Tabela 10 – Características dos poços de Injeção na simulação.

Localização dos poços de injeção	Nome	Z (m)	<i>Completion Depth</i> Topo (m) – Base (m)
	CO2Inj1	-3655,0	-3630 - 3650
CO2Inj2	-3755,0	-3740 - 3755	
CO2Inj3	-3261,0	-3240 - 3261	
CO2Inj4	-3360,0	-3120 - 3360	
CO2Inj5	-3983,0	-3968 - 3983	

5.3.3. Estado físico da injeção de CO₂ e limites de acréscimo de pressão

Apesar de a maior parte dos projectos CCS existentes efectuar a injeção do CO₂ em estado supercrítico, segundo Vilarrasa *et al.* (2013) a injeção em estado líquido é

energeticamente mais eficiente que a injeção em estado supercrítico, uma vez que o estado líquido é mais denso que o estado supercrítico.

Optou-se neste trabalho por criar cenários que englobam injeção em ambos os estados, líquido e supercrítico. A Figura 34 representa a gama de valores utilizados nas simulações efectuadas neste trabalho.

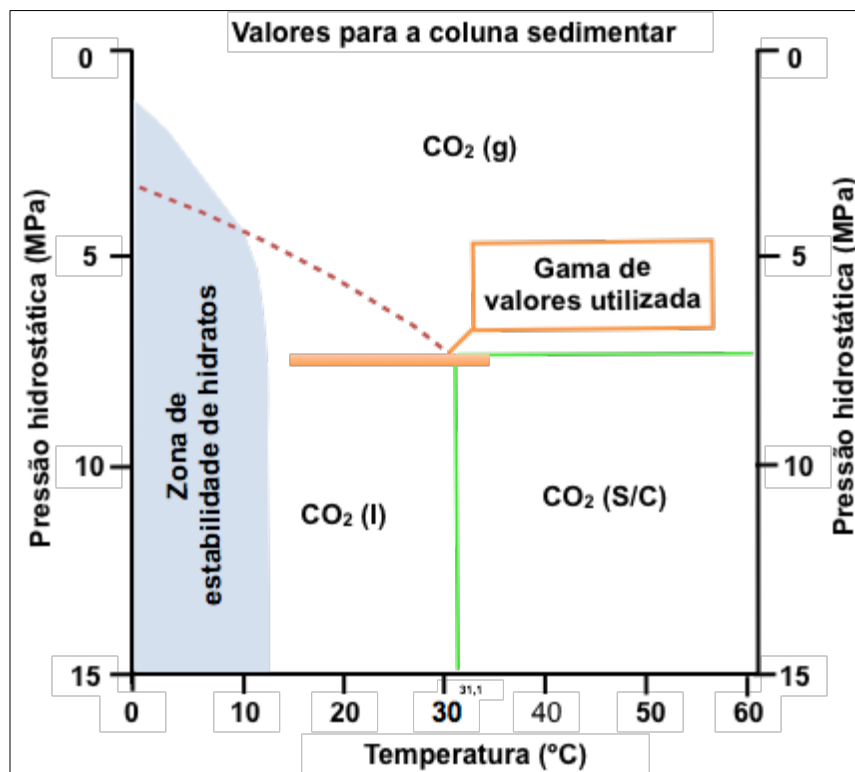


Figura 34 – Diagrama de fases referente ao CO₂. A área a cinza corresponde à zona de estabilidade e coexistência de hidratos e CO₂ em fase gasosa e em fase sólida (gelo). O ponto crítico está representado pelo cruzamento entre as duas linhas a verde (Adaptado de GCCSI, 2017).

Note-se, porém, que no *TOUGH2* as condições de injeção não são definidas por pressão e temperatura (ao contrário do que se poderia inferir da Figura 34). Os parâmetros indicados em cada um dos furos de injeção são o caudal a injectar e a entalpia do fluido. Para que a injeção de CO₂ seja possível, é necessário que os valores de pressão sejam superiores à pressão *in situ*, que variam entre 35 MPa e 38 MPa. O *TOUGH2* resolve as equações numéricas traduzidas pela equação de Darcy em fluxo multi-fase (subcapítulo 2.5) e calcula iterativamente o acréscimo de pressão induzida pelo volume de CO₂ em cada *time-step*. A entalpia é então utilizada iterativamente para calcular, para a pressão induzida, a temperatura do CO₂ na célula de injeção.

Não é possível, portanto, fixar directamente o estado em que é injectado o CO₂ ou a sua pressão e temperatura. Todavia, sabendo que a pressão de injeção terá que ser superior à pressão inicial do reservatório, é possível utilizar ferramentas online (por exemplo no website <http://www.peacesoftware.de>) para calcular a entalpia para uma determinada temperatura e utilizar essa entalpia nos furos de injeção. Foi esse o procedimento adoptado nesta tese. Embora não se defina directamente a temperatura de injeção (pois

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

a pressão varia ao longo do tempo, e como a entalpia se mantém constante, a temperatura do fluido injectado também varia com o tempo) é possível fixar por este procedimento uma temperatura aproximada para o CO₂ injectado.

As condições de injeção adoptadas nos diferentes cenários estão sintetizadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Síntese dos cenários efectuadas tendo em conta os estados físicos do CO₂. Caudal e entalpia definidos por injector.

Cenário	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Características da Injeção	$\dot{Q} = 46,92 \text{ kg/s}$					
	$h=524718,8$ J/kg	$h = 537858,8$ J/kg	$h=552858,8$ J/kg	$h = 554946,6$ J/kg	$h=558552,8$ J/kg	$h=562348,8$ J/kg
Estado físico	Líquido	Líquido	Líquido	Super crítico	Super crítico	Super crítico

As primeiras três simulações contemplam a injeção em estado líquido, sendo a entalpia atribuída correspondente a temperaturas aproximadamente de 15 °C, 22 °C e a 30 °C, respectivamente, para as três primeiras simulações. Nos restantes cenários (V4, V5 e V6 a injeção é em estado supercrítico para temperaturas aproximadas de 31,04 °C, 33 °C e 35 °C, respectivamente.

Analisando a Figura 34, é possível perceber que o objectivo é simular a injeção do CO₂ a temperaturas que, partindo de uma temperatura inferior, se aproximem e ultrapassem a temperatura crítica. Estes cenários permitem analisar o comportamento da injeção do CO₂ numa transição de estados físicos e perceber até que ponto a diferença entre os valores extremos da temperatura influenciam o processo de injeção.

Outro factor importante a ter em conta aquando do estabelecimento dos cenários de injeção é o limite para as pressões induzidas pela injeção do CO₂. Importa maximizar o volume armazenado sem que as pressões induzidas provoquem uma rotura do reservatório ou do selante constitui um conflito de aplicação (Rutqvist *et al.*, 2008).

Diversos autores têm proposto critérios para o valor admissível de aumento de pressão, desde um incremento de 50% do valor da pressão inicial do reservatório (Zhang, 2013), até 85% da pressão litostática (Chadwick *et al.*, 2008). Blunt (2010) sugere o limite entre os 10% e 50%. No entanto, o valor aceite neste trabalho é o aumento em 20% da pressão inicial do reservatório. Esta opção está em conformidade com a hipótese mais conservadora apresentada em Pruess *et al.* (2005) e foi, por isso, o limite adoptado neste trabalho.

O número de poços a utilizar decorreu das primeiras simulações efectuadas. Nessas, a quantidade proposta a injectar provocava um aumento de pressão no reservatório em muito superior ao limite de 20% definido. Concluiu-se que pelo menos cinco injectores seriam necessários para que as pressões obtidas mantenham a integridade do reservatório.

O modelo considera a injeção de um caudal de 46,92 kg/s em cada um dos cinco poços de injeção, num total de cerca de 7,4 MtCO₂/ano, aproximadamente equivalente ao produzido anualmente na central termoeléctrica de Sines. O tempo de injeção é de 30 anos, coincidente com o período médio de vida de um furo de injeção.

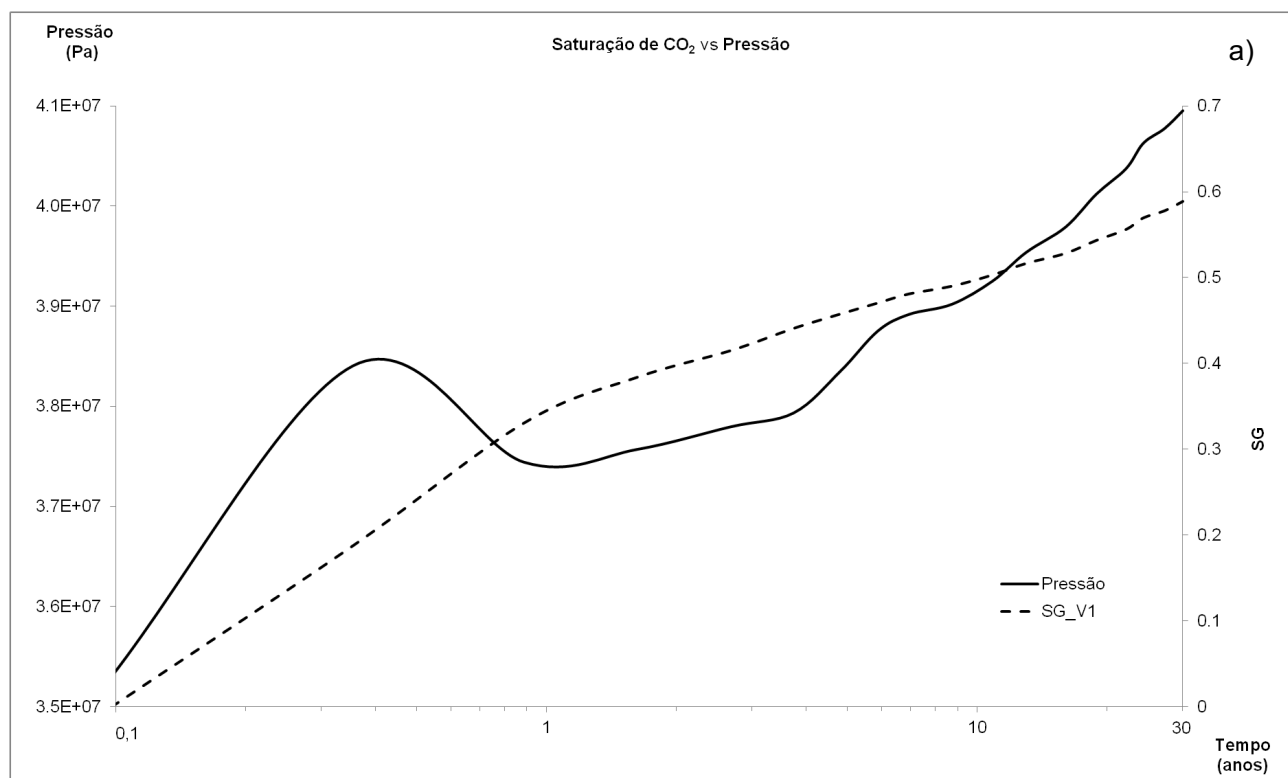
5.4. Simulação do período de injeção

A análise dos resultados dos cenários correspondentes ao período de injeção de 30 anos, com uma taxa de 46,92 kg/s por cada injector, incidirá sobre o comportamento na célula que comporta o injector CO₂Inj1, numa célula localizada entre os injectores CO₂Inj1/CO₂Inj3, e ao longo de um alinhamento passando pelo injector CO₂Inj1. Justifica-se a escolha destas três opções por (1) a célula que alberga o injector estar sujeita às maiores variações de pressão e temperatura; (2) por a célula situada entre dois injectores e a uma profundidade inferior ao reservatório permitir perceber a movimentação espacial da pluma; e (3) por um alinhamento permitir a visualização da dimensão e movimentação da pluma de CO₂.

A análise é efectuada para cenário V1. Os outros cenários são referenciados por comparação àquele cenário.

5.4.1. Evolução na zona envolvente ao furo de injeção

No cenário V1, nos primeiros meses de injeção, verificou-se uma variação acentuada na pressão na célula em que inclui o injector CO₂Inj1, até atingir um valor máximo de cercade 41 MPa no final do período de injeção. Porém, é possível verificar que a pressão na célula de injeção não excede o limite de segurança estabelecido: 20% do valor inicial da pressão do reservatório (Figura 35a e b).



ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

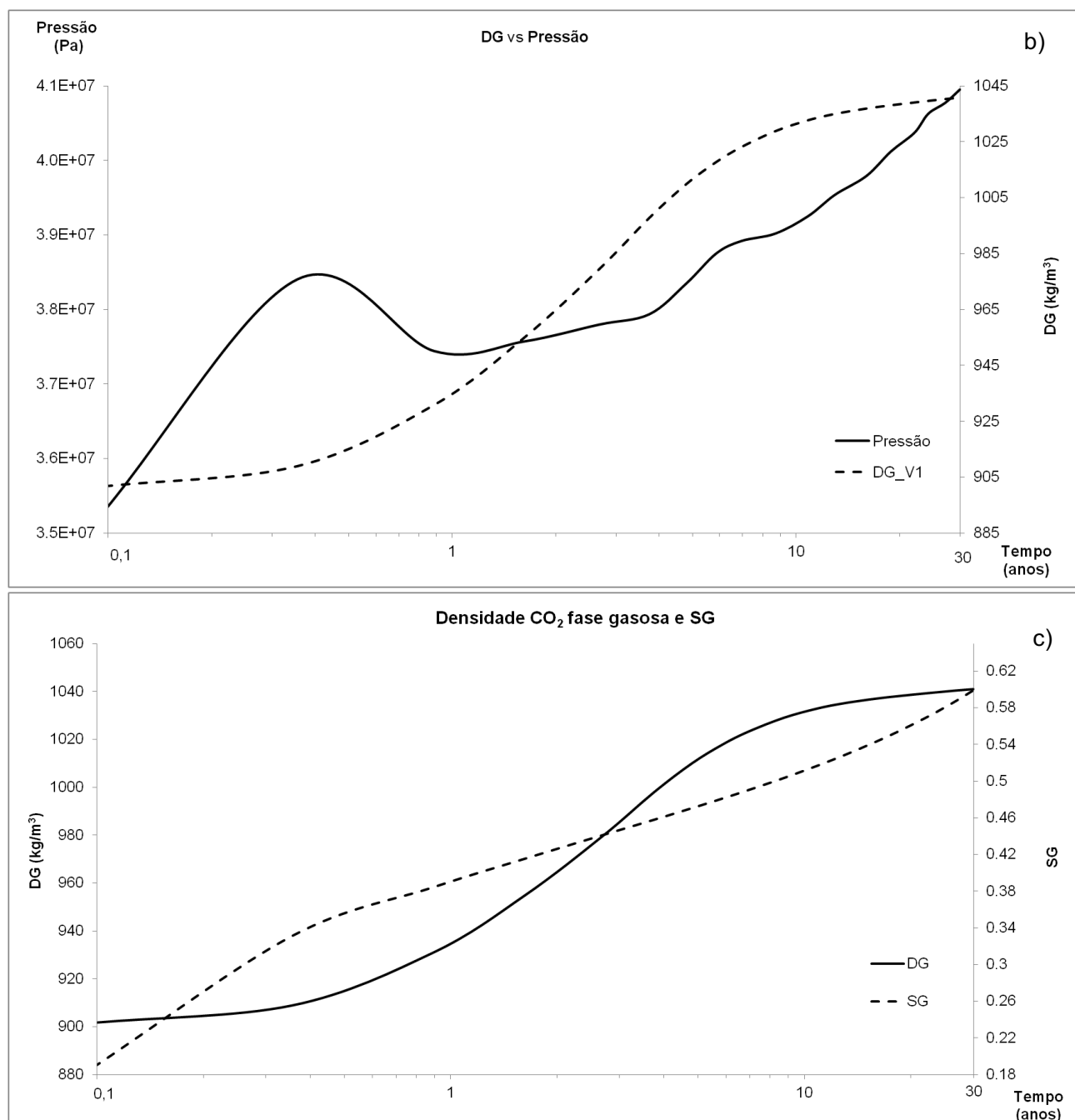


Figura 35 – a) Saturação em CO₂ (SG) em função da pressão; b) Densidade do CO₂ (DG) em função da pressão; c) Saturação e Densidade na célula que alberga o poço de injeção 1 (CO₂Inj1) na camada mais profunda do reservatório principal.

No primeiro instante da injeção, a água existente nos poros é deslocada por força da injeção do CO₂, cuja representação reflecte o primeiro aumento de pressão na Figura 35. De seguida surge um declínio (cerca de 0,1 MPa) seguido de um aumento gradual ao longo dos restantes anos até à conclusão do processo de injeção. O primeiro acontecimento é expectável devido à injeção de um fluido (CO₂) num sistema fechado saturado em água.

A diminuição dos valores de pressão verificada após o aumento inicial, deve-se a dois factores, como: (1) o aumento da permeabilidade relativa da fase livre com o aumento da

saturação, implicando uma migração mais rápida do CO₂ injectado; (2) aumento da densidade do CO₂ em fase livre devido a diminuição da temperatura.

No decorrer da injeção, os valores de saturação de CO₂ em fase livre aumentam na célula do injector até atingir um valor máximo de 0,61 ao fim de trinta anos. A Figura 35a mostra que nos primeiros momentos de injeção a saturação em CO₂ fase livre aumenta a um ritmo constante (proporcional ao tempo), e que o ritmo diminui a partir sensivelmente do mesmo ponto em que há uma quebra de pressão. Como a massa de CO₂ injectada por unidade de tempo é constante, a variação no ritmo de saturação na célula de injeção só pode ser explicada por migração mais rápida do CO₂. A permeabilidade relativa é proporcional à saturação na fase livre. Possivelmente, existe nas funções de permeabilidade relativa utilizadas um aumento significativo da permeabilidade à fase livre de CO₂ quando se atinge o valor de cerca de 0,4. A maior permeabilidade relativa implica uma maior mobilidade do CO₂ para as células subjacentes, mas também a indução de menores incrementos de pressão por unidade de massa injectada (de acordo com a lei de Darcy, o gradiente de pressão para um mesmo caudal é inversamente proporcional à permeabilidade relativa).

Por outro lado, a Figura 35b mostra que a densidade do CO₂ (DG) na célula de injeção parece começar a aumentar de modo constante a partir do ponto em que há a quebra de pressão, o que é um contrassenso, pois a densidade deveria diminuir face a menores pressões. Porém, o gráfico de variações de temperaturas (Figura 36) indica uma variação acentuada da temperatura a partir sensivelmente do mesmo ponto em que a densidade aumenta. Ou seja, inicialmente a temperatura do CO₂ no reservatório é a temperatura inicial da célula, mas à medida que o CO₂ injectado a uma temperatura bastante inferior (cerca de 15°C) vai aumentando a saturação, a temperatura na célula baixa e conseqüentemente aumenta a densidade do CO₂ na célula de injeção. A mesma massa de CO₂ passa a ocupar um menor volume de rocha e existe um alívio de pressões temporário nas células de injeção. Note-se, aliás, por comparação entre as Figura 35 e Figura 36 que a partir do momento que a célula de injeção tende para a estabilização em torno dos 15 °C, o ritmo de aumento de pressão volta a intensificar-se, pois a densidade já não varia significativamente.

Julga-se que é a conjugação destes dois fenómenos (aumento da permeabilidade relativa e arrefecimento da célula) que conduz a um decréscimo da pressão, ainda que temporário. Este é um resultado importante da modelação e um argumento significativo em favor de injectar na célula em fase líquida, a baixas temperaturas, de modo a diminuir os valores de pressão durante a fase crítica da injeção.

Após o aumento dos valores de saturação, estes tendem a ser menos acentuados (até cerca de 0,61), ao fim de 30 anos de injeção. Este comportamento é comum em todos os injectores, variando apenas o grau de saturação que nalguns casos atinge 0,8. A saturação em CO₂ não atinge o valor de 1 devido à retenção residual da água, fixada em 0,1 no modelo. O valor de 0,6 apresentado na Figura 35 corresponde ao injector CO2Inj1.

É possível verificar, no primeiro ano de injeção, um ligeiro aumento dos valores da temperatura (cerca de 0,4 °C) imediatamente antes de iniciarem a sua descida. Este fenómeno é concomitante com o aumento mais acentuado dos valores de SG, que sobem

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

de 0 para cerca de 0,38 (Figura 36). O aumento da temperatura deve-se à reacção exotérmica provocada pela dissolução do CO₂ na água. O decréscimo da temperatura após cerca de 4 meses de injeção é provocado pela injeção do CO₂ a uma temperatura inferior à envolvente, próxima de 15°C. Poderá haver uma pequena contribuição para esse arrefecimento do efeito *Joule-Thomson* e da evaporação da água que começa a ser um fenómeno importante à medida que a saturação em CO₂ em fase livre aumenta.

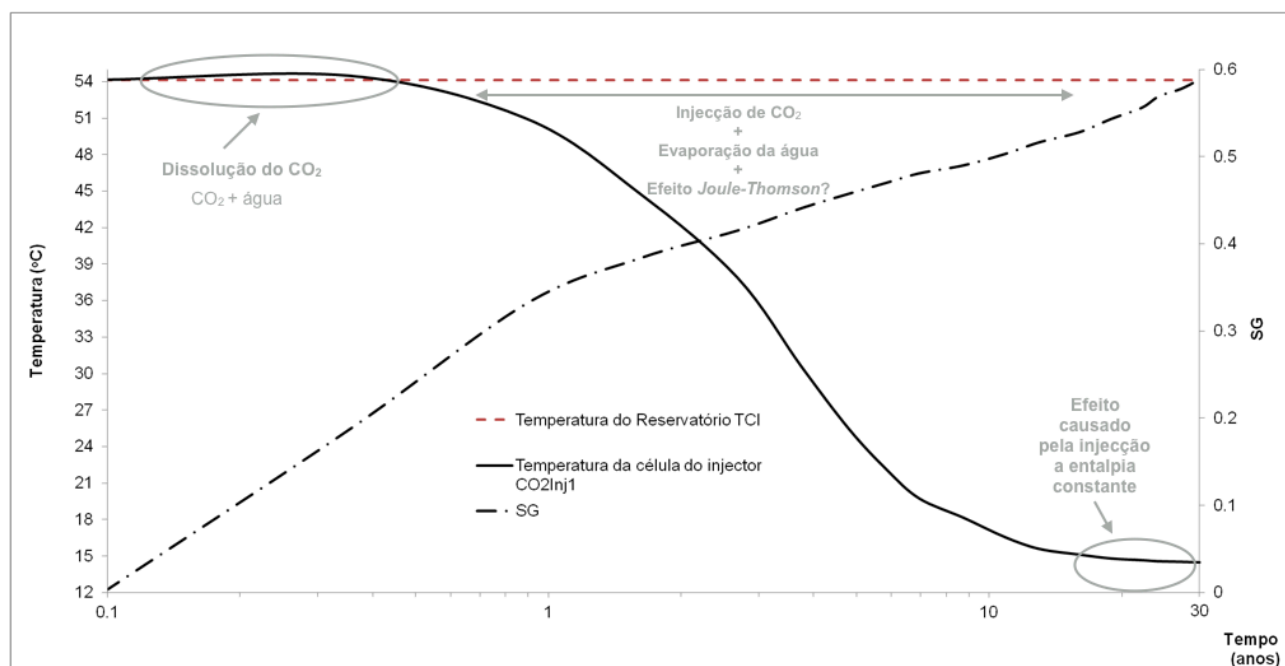


Figura 36 – Evolução temporal da temperatura e SG na célula que alberga o injetor 1.

Analisando todos os injectores, na Figura 37, verifica-se que os valores de temperatura que o *TOUGH2* calcula nas suas iterações para satisfazer a entalpia constante definida pelo utilizador diferem entre si, apesar de a maioria estar bastante próxima. A localização dos poços é fundamental para justificar esta variação, na medida em que os mesmos não se encontram todos à mesma profundidade. Como tal, as pressões são diferentes implicando uma temperatura diferente de 15 °C.

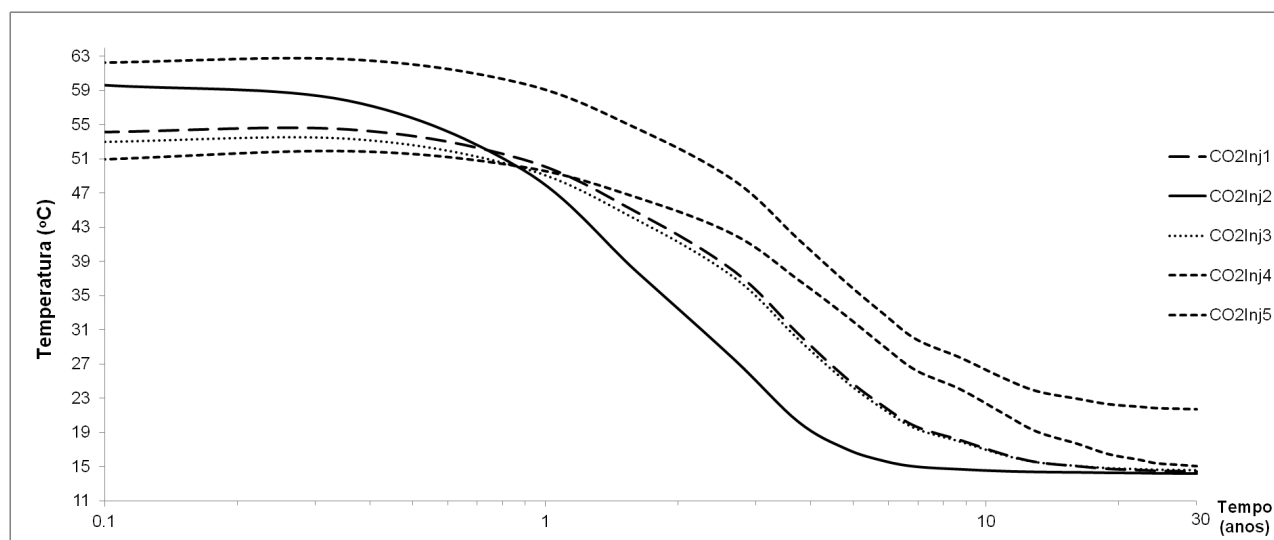


Figura 37 – Diferentes temperaturas de injeção, nos diferentes poços, para o primeiro cenário simulado.

A densidade da fase aquosa, água com CO₂ dissolvido, (DL), revela valores iniciais superiores à densidade do CO₂ em fase livre (DG) (Figura 38), implicando que o CO₂ ascenda por diferença de densidade. Como anteriormente explicado, a densidade do CO₂ em fase livre na célula de injeção aumenta com o tempo devido ao arrefecimento da zona em redor do furo de injeção. Cerca de sete anos após o início da injeção, o CO₂ em fase livre apresenta uma densidade superior à da água da formação, fazendo com que o gradiente de densidades se inverta e o CO₂ migre para base do reservatório, impedindo a fuga do CO₂ para a superfície. Este é novamente um resultado importante da tese e um argumento forte para injectar o CO₂ em fase líquida pois aumenta a segurança do armazenamento nas zonas imediatamente adjacentes às do furo de injeção. Ressalva-se que se considerou que a água da formação não tinha salinidade relevante. Se admitíssemos que era uma salmoura a sua densidade seria bem mais elevada e o CO₂ injectado teria em qualquer circunstância tendência para ascender.

A fracção mássica do CO₂ em estado líquido (XCO₂aq) representa a fracção de CO₂ dissolvida na fase aquosa e aumenta com o tempo (Figura 38). Após a injeção e migração do CO₂ na matriz porosa, este vai sendo dissolvido na água presente, aumentando a densidade da mistura (DL). Na mesma figura verifica-se que, findos os 30 anos de injeção, o valor de XCO₂aq ainda é relativamente pequeno, o que não surpreende dado que a dissolução do CO₂ na água é um processo lento.

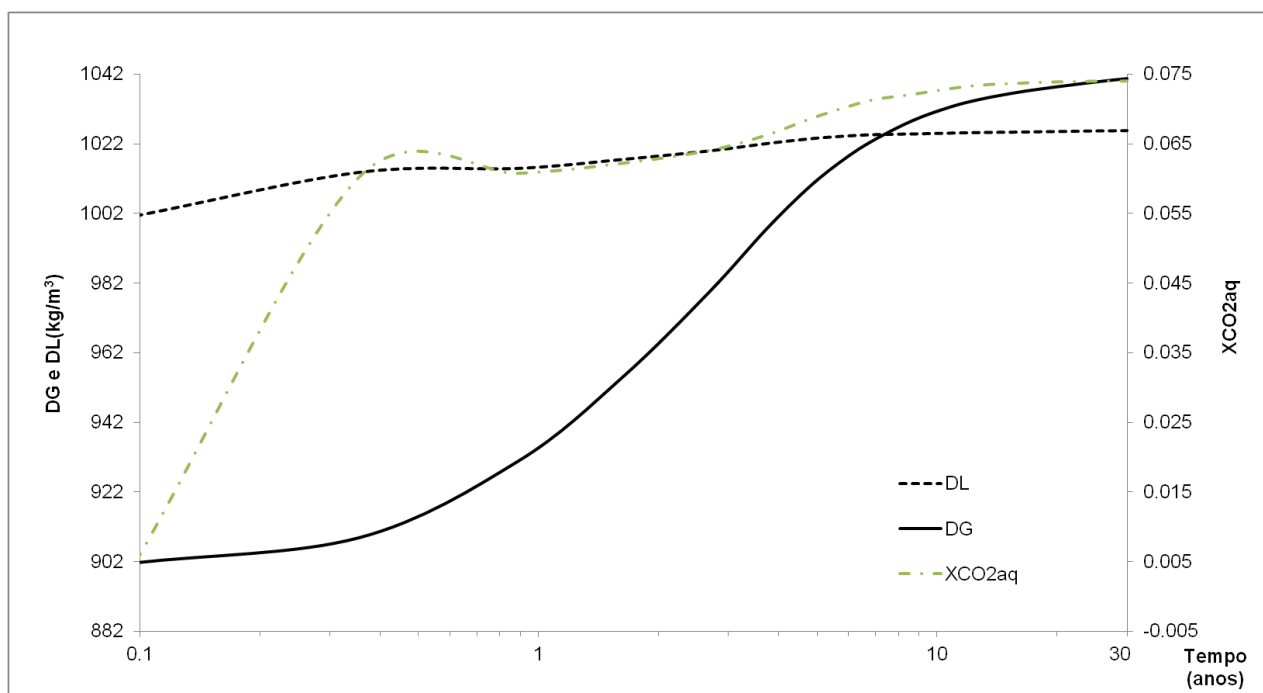


Figura 38 – Fração mássica do CO₂ dissolvido em estado aquoso, na célula referente ao poço CO₂Inj1 ao longo dos 30 anos de injeção.

5.4.2. Evolução da pluma de CO₂

Na Figura 39 é possível ver a localização da pluma de CO₂ injectada ao fim de 30 anos, subjacente ao selante. A evolução da pluma está condicionada pela topografia do reservatório, migrando para as zonas menos profundas por diferenças de densidade, com consequente diminuição da temperatura, pressão e densidade. As zonas menos profundas estão localizadas na direção e sentido da plataforma continental, pelo que a migração evolui no sentido do continente.

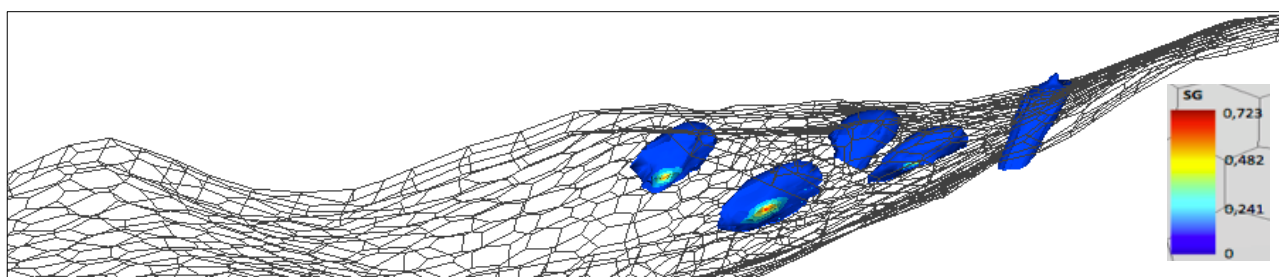


Figura 39 – Selante do Miocénico e a SG do CO₂ ao fim de 30 anos de injeção.

Nos primeiros instantes de injeção, próximo dos injectores, a pluma de CO₂ movimentase sob uma forma cilíndrica (em todas as direcções nos planos XYZ) devido às forças viscosas que dominam a movimentação. Estas são provocadas pelo aumento da densidade do CO₂, causado pela injeção do mesmo no reservatório.

A Figura 40 permite a visualização da evolução da fase livre do CO₂ no reservatório, através da SG, desde o início da injeção do CO₂ até à sua conclusão (30 anos depois).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

A injeção do CO₂ é simulada ao longo de 30 anos contínuos por ser o tempo de vida médio de uma plataforma de extracção de petróleo.

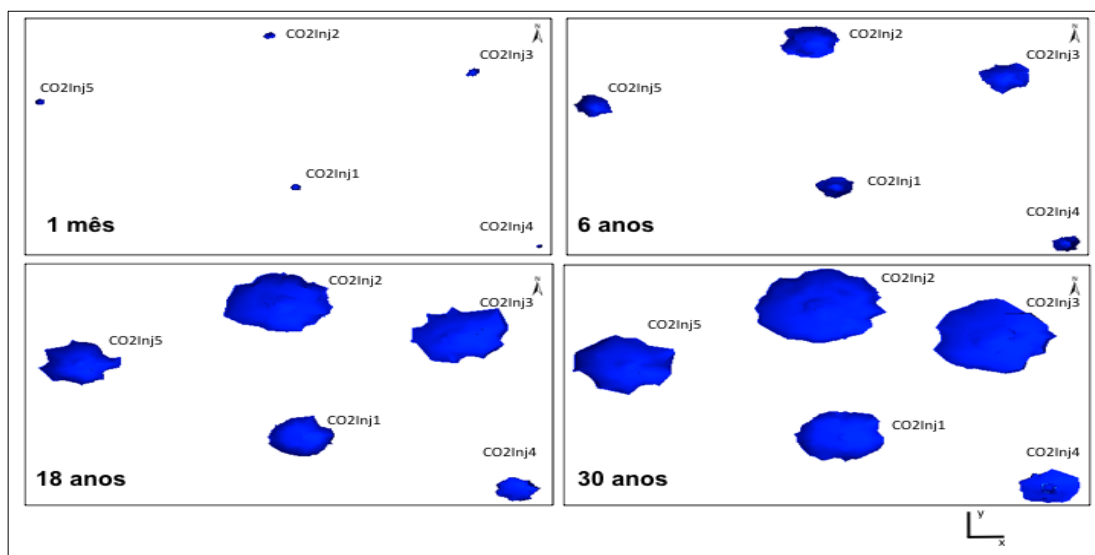


Figura 40 – Fase livre do CO₂ em quatro períodos de tempo.

A Figura 41 representa a movimentação da pluma de CO₂ ao longo de uma linha com origem no ponto de injeção CO₂Inj1 e orientada segundo a direcção Este-Noroeste, a cerca de 1570 m a uma profundidade de 3360 m. É possível concluir que a pluma se estende até cerca de 1570 m do injector no final dos trinta anos de injeção.

O parâmetro utilizado para aferir a movimentação da pluma ao longo da distância compreendida entre os pontos referidos, é a saturação de CO₂ na fase livre (SG). Verificou-se que a pluma se movimenta em direcção ao selante, com uma variação nos valores de SG de 0,03/ano, correspondendo a uma velocidade média de cerca de 37,5 m/ano. A movimentação da frente da pluma de CO₂ está representada na Figura 42, para um valor de SG= 0,12.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

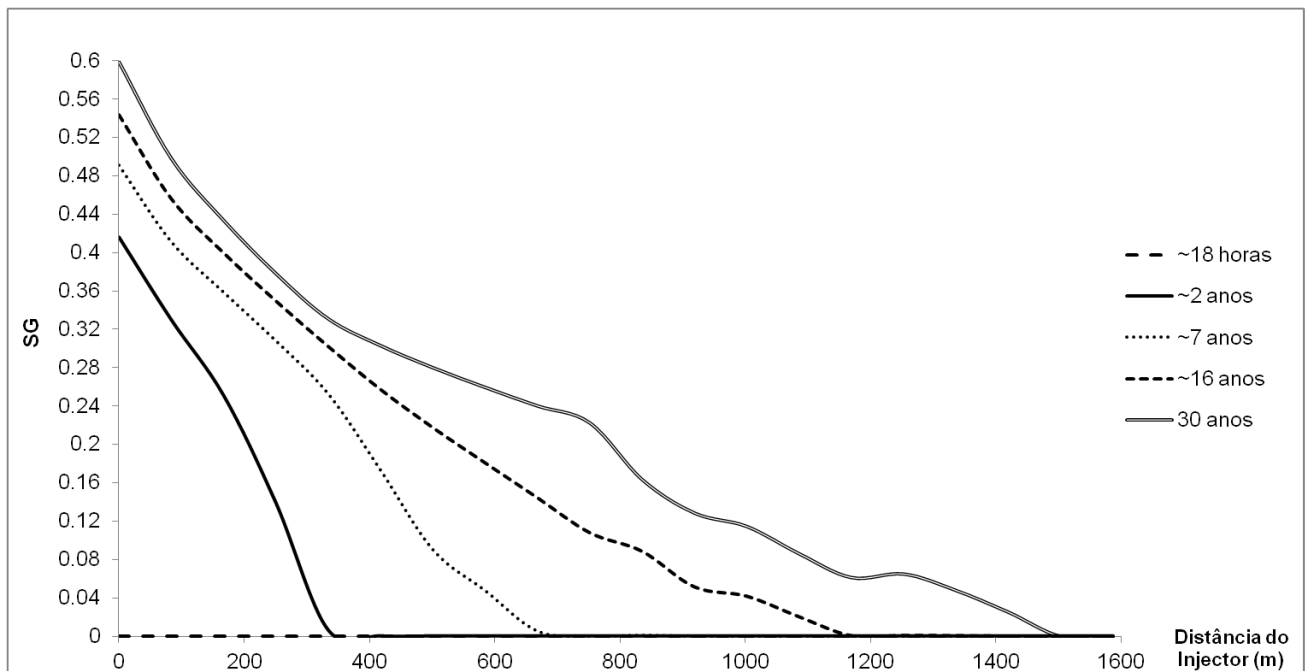


Figura 41 – Movimentação da pluma de CO₂ ao longo do período de injeção, referente ao injetor CO₂Inj1, para o cenário de injeção V1.

Os dados de *output* do primeiro cenário simulado foram extraídos e utilizados. Verificou-se que a pluma se movimenta em direcção ao selante, com uma variação nos valores de SG de 0,03/ano, correspondendo a uma velocidade de cerca de 37,5 m/ano. A movimentação da frente da pluma de CO₂ está representada na Figura 42, cujas medições foram efectuadas para valores de SG de 0,12. Este valor foi escolhido uma vez que é imediatamente superior ao valor da retenção residual definida no simulador, permitindo assim utilizar o valor de SG mais baixo.

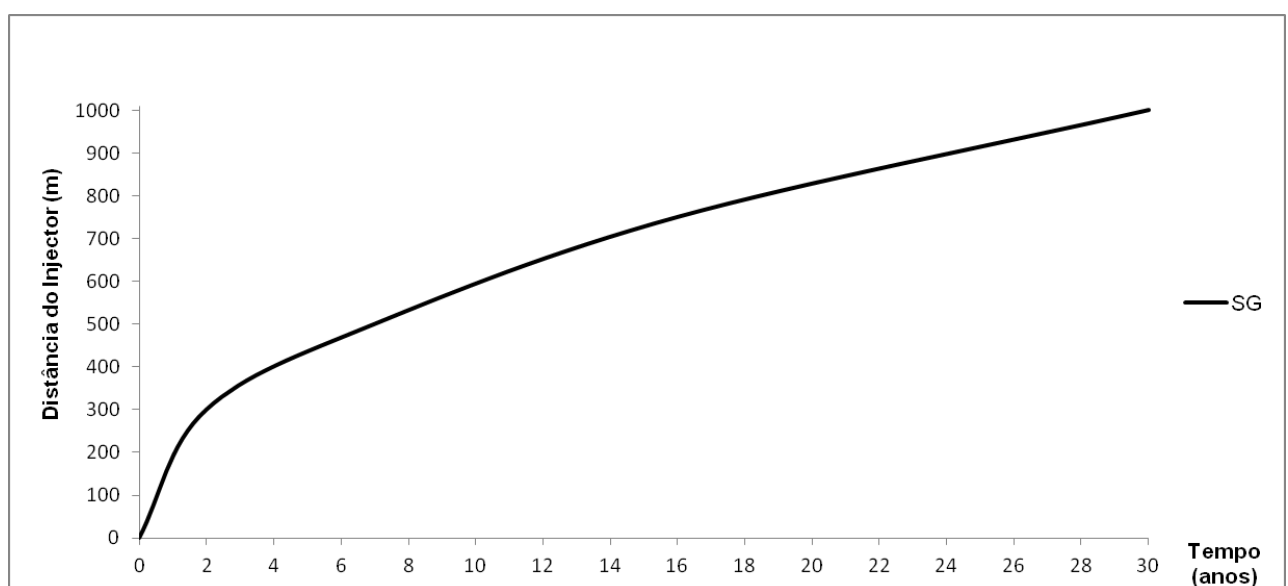


Figura 42 – Frente da pluma de CO₂ na célula que alberga o injetor CO₂Inj1.

Na injeção, como referido anteriormente, parte do CO₂ é dissolvido e outra porção mantém-se em estado livre, dependendo das pressões e temperaturas de injeção e da envolvente (líquido na zona do furo de injeção).

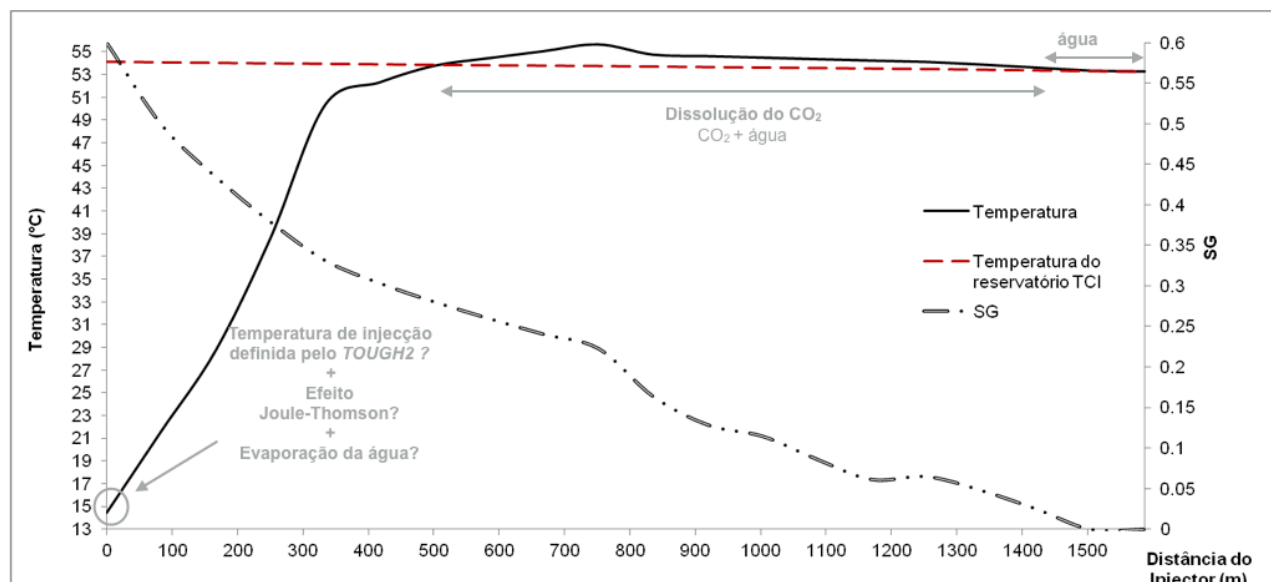


Figura 43 – Evolução espacial da temperatura ao fim de trinta anos de injeção, a partir do injetor CO₂Inj1.

Nos primeiros vinte metros de distância do injetor, verifica-se uma descida dos valores da temperatura do CO₂ provavelmente um reflexo do efeito *Joule-Thomson*. A partir deste ponto, a frente térmica propaga-se com o fluxo de CO₂. Entretanto o CO₂ aquece devido ao contacto com a água da envolvente que se encontra a uma temperatura mais elevada.

Entre os 500 m e os 1500 m de distância da célula de injeção, os valores de saturação correspondem a cerca de metade do máximo (~0,27). Este valor significa que existe uma fase aquosa significativa (0,73) e que ambas as fases estão sempre em contacto iniciando-se o processo de dissolução do mesmo, originando um ligeiro aumento dos valores de temperatura, pois trata-se de uma reacção exotérmica.

5.4.3. Balanço de massa

No final da simulação, a massa de CO₂ injectada tem que ser igual à quantidade de CO₂ localizada em todas as camadas geológicas do modelo numérico. Caso contrário, a diferença verificada resulta da evasão do CO₂ do sistema. A quantidade de CO₂ injectada ao fim de trinta anos é de 222,08 Mt. Na Tabela 12 estão representados os valores presentes em cada camada geológica modelada.

Tabela 12 – Massa de CO₂ existente nas várias formações geológicas, ao fim de 30 anos de injeção.

Formação	Massa CO ₂ (Mt)				Total global
	Reservatório TCI	Reservatório MioS	Selantes	Total	
Fase livre	165,83	0,20	5,07	171,10	222,08

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

CO ₂ dissolvido na fase aquosa	47,54	0,74	2,70	50,99	
TOTAL	213,37	0,94	7,77		

Ao fim de trinta anos, verifica-se que a quantidade de CO₂ injectado está distribuída pelas formações geológicas, nomeadamente reservatórios e selante. Verifica-se que o reservatório concentra a maior quantidade de CO₂, 213,37 Mt e, inesperadamente, que o selante concentra uma grande quantidade de CO₂: 7,77 Mt e que algum CO₂ atingiu mesmo o reservatório secundário, o MioS: 0,94 Mt.

O facto de o selante possuir alguma quantidade de CO₂, decorre de se ter assumido que tem alguma permeabilidade (0.1 mD), ou pode ser devido a fenómenos de capilaridade. Em qualquer caso, alerta para a possibilidade de ascensão do CO₂ até à superfície. No entanto, recordando o subcapítulo 5.3.1, verifica-se que o selante é formado por duas camadas (uma localizada entre os dois reservatórios e a outra correspondente à parte restante até ao fundo do mar), sendo esta muito mais espessa do que o primeiro selante. De resto, nesse segundo selante não existe qualquer vestígio de CO₂, apesar de algum ter migrado para o reservatório secundário, atestando da validade da sequência geológica para salvaguardar a integridade do armazenamento.

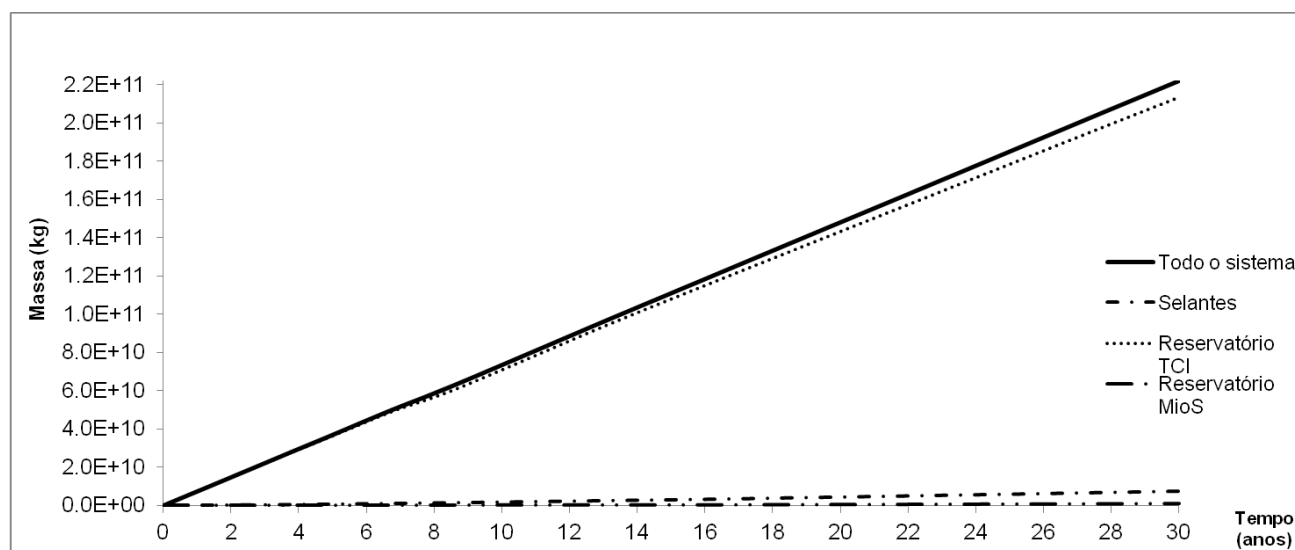


Figura 44 – Massa de CO₂ existente nas formações geológicas, no decorrer do período de injeção.

Na Figura 44 é possível verificar a quantidade de CO₂ em cada formação geológica, nomeadamente no reservatório principal (TCI), no reservatório secundário (MioS) e nos selantes.

Em termos de balanço de massa, conclui-se que o CO₂ injectado permanece, durante os trinta anos de injeção, nas formações geológicas constituintes do modelo, pelo que não há escape do mesmo para a superfície.

Pela Figura 45 constata-se um aumento mais acentuado na massa de CO₂ em fase livre, quando comparado com a fase aquosa. Este facto alerta para duas situações: a dissolução do CO₂ é efectivamente um processo lento em relação à quantidade injectada e a retenção

de CO₂ nos poros também contribui para um aumento mais lento da massa de CO₂ na fase aquosa.

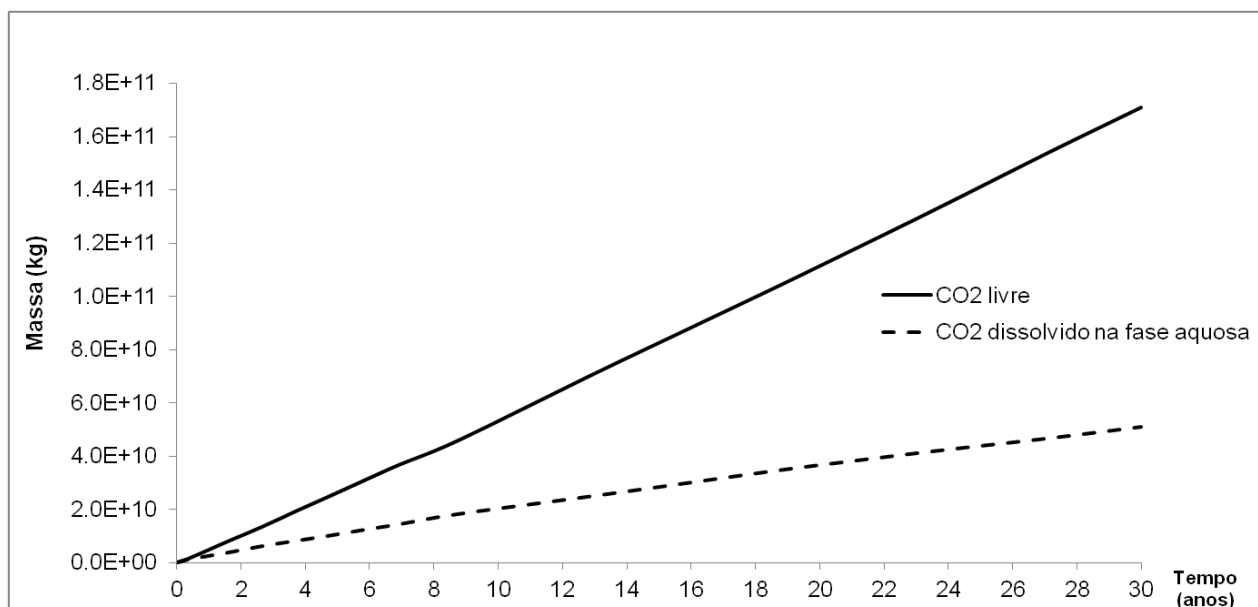


Figura 45 – Massa total de CO₂ em estado livre e aquoso, ao longo dos trinta anos de injeção.

Uma vez que a presença de CO₂ em fase livre nas quantidades apresentadas é preocupante em termos de segurança de armazenamento, procurou-se perceber até onde o CO₂ ascende. No entanto, devido à discretização vertical utilizada nas várias camadas do modelo numérico e à dimensão das células utilizada, a informação existente não permite localizar verticalmente a pluma, uma vez que, na maior parte dos casos, existe apenas um ponto de informação.

5.5. Comportamento da pluma após conclusão do período de injeção do CO₂

Uma vez injectado no reservatório, pretende-se perceber a capacidade que o reservatório tem em armazenar o CO₂ ao longo dos anos, desde o encerramento da injeção até 500 anos depois.

Como é possível constatar na Figura 46, assim que o período de injeção termina e com o decorrer do tempo as pressões tendem a estabilizar em valores pouco superiores aos valores de pressão inicial do reservatório, um comportamento comum a todos os poços de injeção. Verifica-se que o sistema encontrou um estado de equilíbrio a partir dos 100 anos após encerramento da injeção. A pressão será sempre superior à inicial devido à existência das condições-fronteira fechadas, à excepção da zona Oeste da malha, onde foi definida como sendo de potencial constante.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

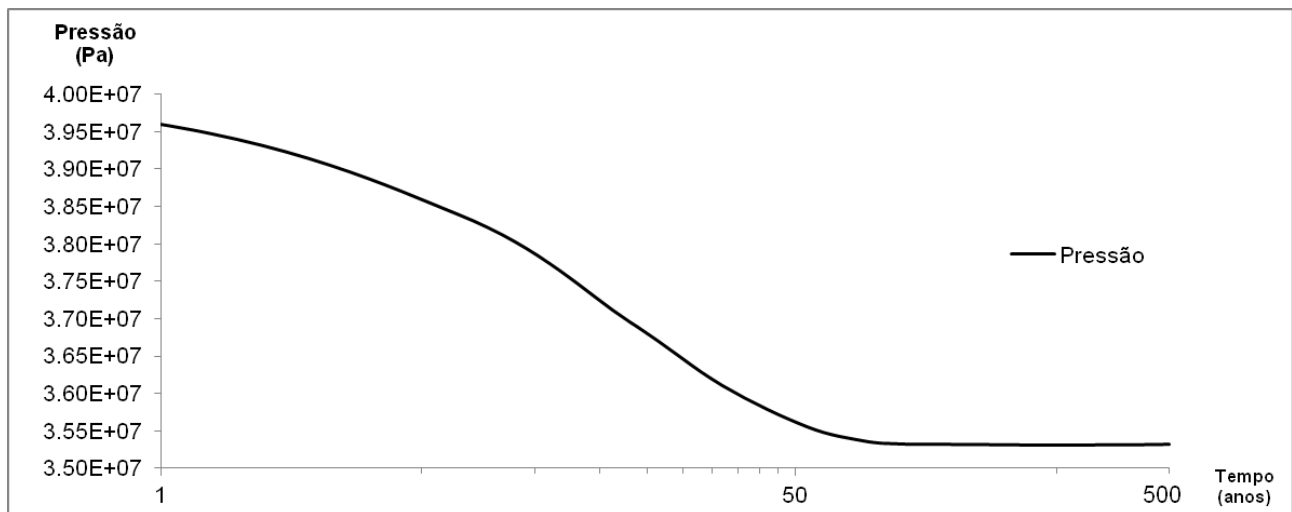


Figura 46 – Evolução da pressão no injector CO₂Inj1 após finalização da injeção do CO₂, até 500 anos depois.

A Figura 47, ilustra a variação espacial da pressão 500 anos após a injeção. Verifica-se uma diferença pouco significativa em relação á pressão inicial do reservatório. A quebra de pressão observável a cerca de 3500 m, e que já existia nas pressões iniciais, é reflexo da morfologia do local: a transição da bacia para o talude continental. O esquema do alinhamento está representado na Figura 48.

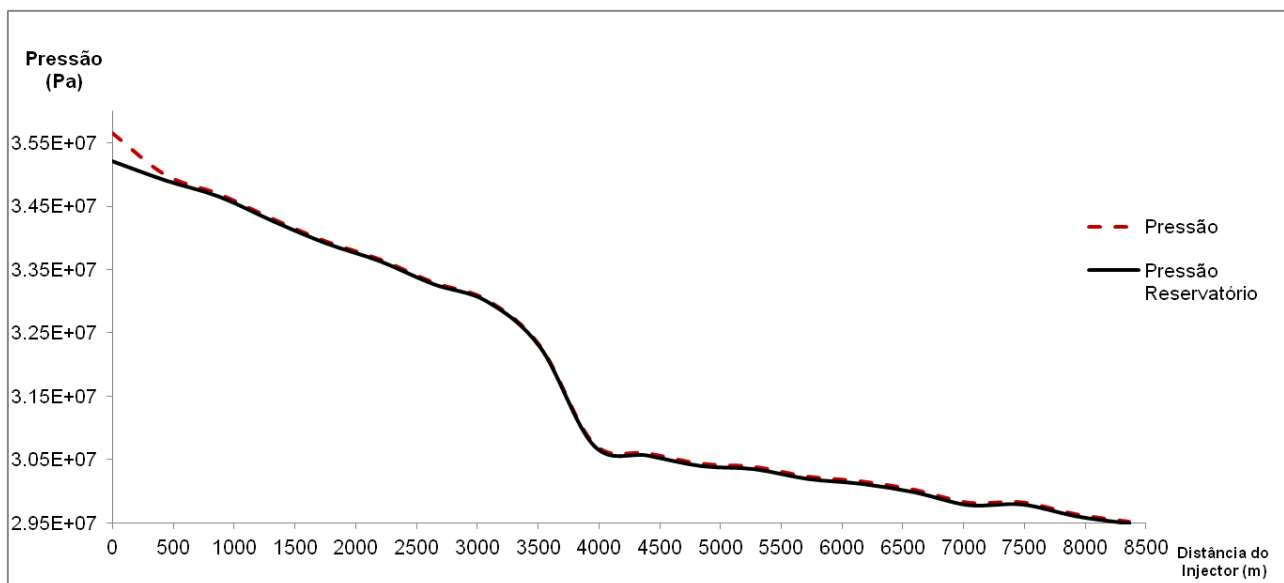


Figura 47 – Evolução espacial da pressão causada pela movimentação da pluma de CO₂ injectado, nos 500 anos após encerramento da injeção e ao longo do alinhamento definido.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

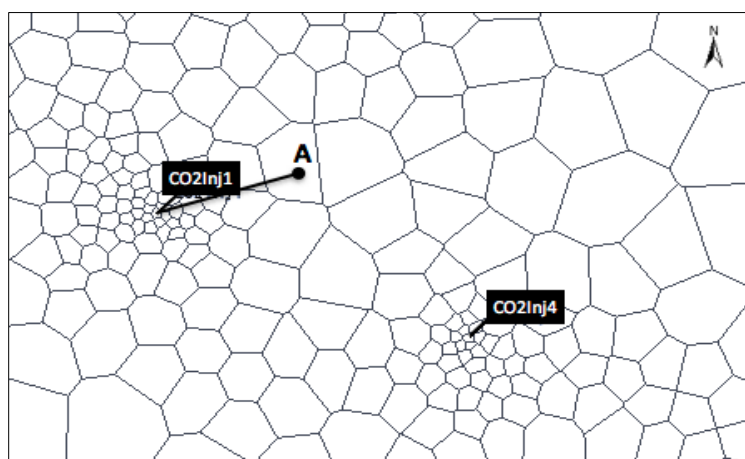


Figura 48 – Localização do ponto A utilizado para o alinhamento efectuado.

No que diz respeito à temperatura verifica-se, contrariando a evolução da pressão, um aumento dos valores ao fim dos 500 anos de armazenamento (Figura 49). Este facto está relacionado com fenómenos de dissipação à medida que a pluma se desloca e com a conclusão da injeção do gás no poço. Ou seja, a pluma vai aquecendo sobre influência do gradiente geotérmico e da temperatura do reservatório. Como referido anteriormente, os fenómenos térmicos permitem perceber até onde a pluma se desloca. Neste sentido, sabendo a temperatura do reservatório, para este alinhamento, é possível verificar a distância sobre a qual a temperatura da pluma tem influência na envolvente.

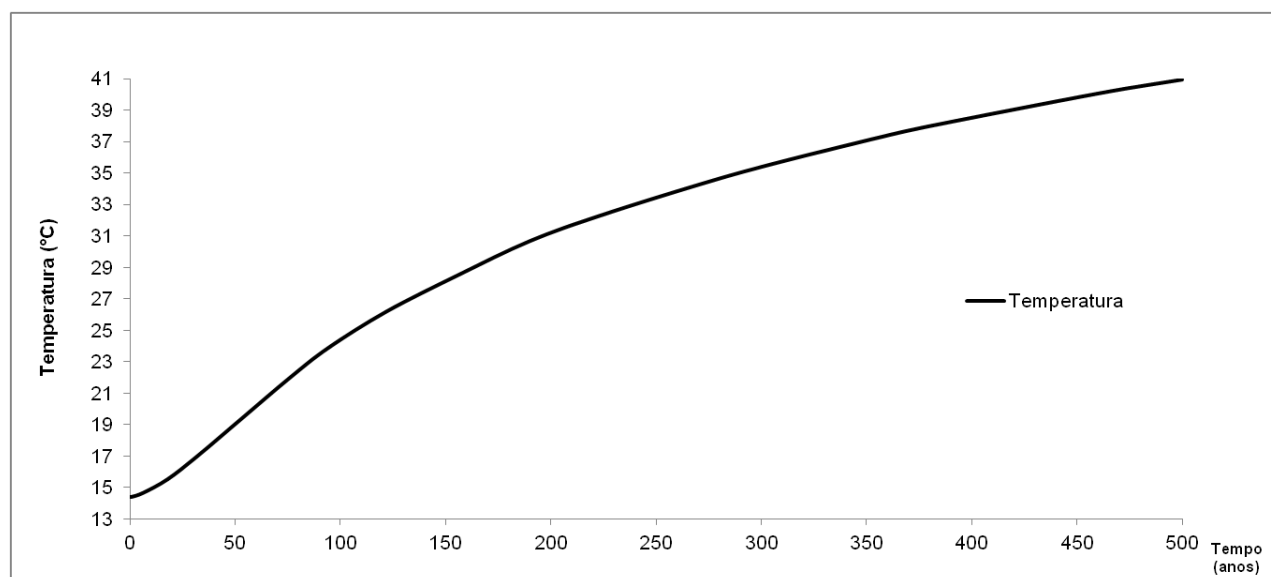


Figura 49 – Evolução temporal da temperatura nos 500 anos após encerramento da injeção do gás no reservatório.

À medida que a saturação da água for diminuindo para dar lugar ao CO₂, esta frente fria também vai avançando, mais lentamente devido à advecção que se cria quando o CO₂ frio vai sendo aquecido pelos sedimentos envolventes, até ser atingido um equilíbrio térmico (Vilarrasa and Rutqvist, 2017).

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

A pluma, depois do encerramento da injeção, visualizada através da saturação em CO₂ na fase livre (Figura 50), tende a ascender e a dissipar-se pelo reservatório, devido a forças gravíticas que actuam sobre ela. Note-se a diminuição de SG à medida que o tempo vai avançando até aos 500 anos.

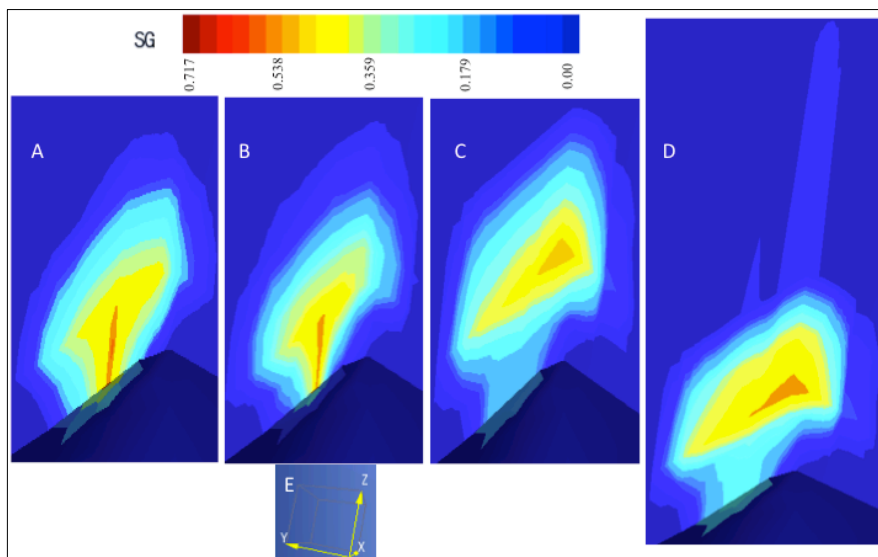


Figura 50 – Visualização 2D no corte do eixo X = 430186 m no poço de injeção 5 (CO₂Inj5). Evolução da pluma de CO₂ uma semana após encerramento do processo (A), 32 anos (B), 305 anos (C) e 500 anos (D) depois, respectivamente da esquerda para a direita. A azul escuro, na base da pluma, está representada a última camada de injeção do reservatório. O referencial (x,y,z), em metros, está representado por E.

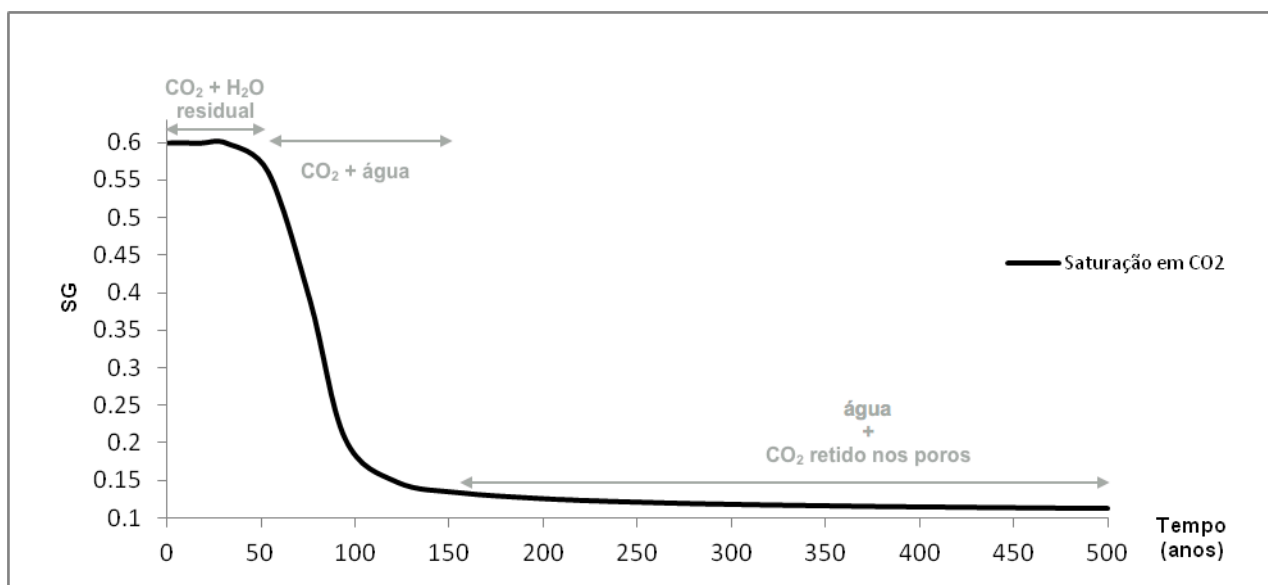


Figura 51 – Saturação em gás no reservatório ao longo dos 500 anos a partir a finalização da injeção do CO₂.

A Figura 51 permite distinguir as três fases distintas da evolução da pluma de CO₂ ao longo de 500 anos após o encerramento do poço de injeção.

A primeira fase corresponde ao período em que a injeção cessa. Neste período a quantidade de CO₂ existente nos poros ainda é elevada (50 anos de permanência em

valores elevados). Note-se no gráfico de temperaturas que, até cerca de 50 anos pós encerramento da injeção, os valores da mesma sobem a uma razão inferior quando comparados com os valores dos anos seguintes. A segunda fase, corresponde à coexistência do CO₂ e da água nos poros dos sedimentos e verifica-se uma quebra acentuada na saturação do reservatório em CO₂ entre os 60 anos e os 130 anos. Este fenómeno está relacionado com movimentação do CO₂ para camadas superiores e o retorno da água. O CO₂ movimenta-se em direção ao selante, pelo que a saturação em CO₂ (SG) tem valores menos elevados à medida que o tempo decorre, nos poços de injeção. A terceira fase corresponde à estabilização da saturação na fase livre do CO₂ em valores mais baixos (0,1), devido à retenção residual do CO₂.

5.5.1. Movimentação das plumas de CO₂

Decorrido o período de injeção, a pluma continua o seu movimento a uma velocidade inferior em direção às zonas onde os valores de pressão e temperatura são inferiores (Figura 52).

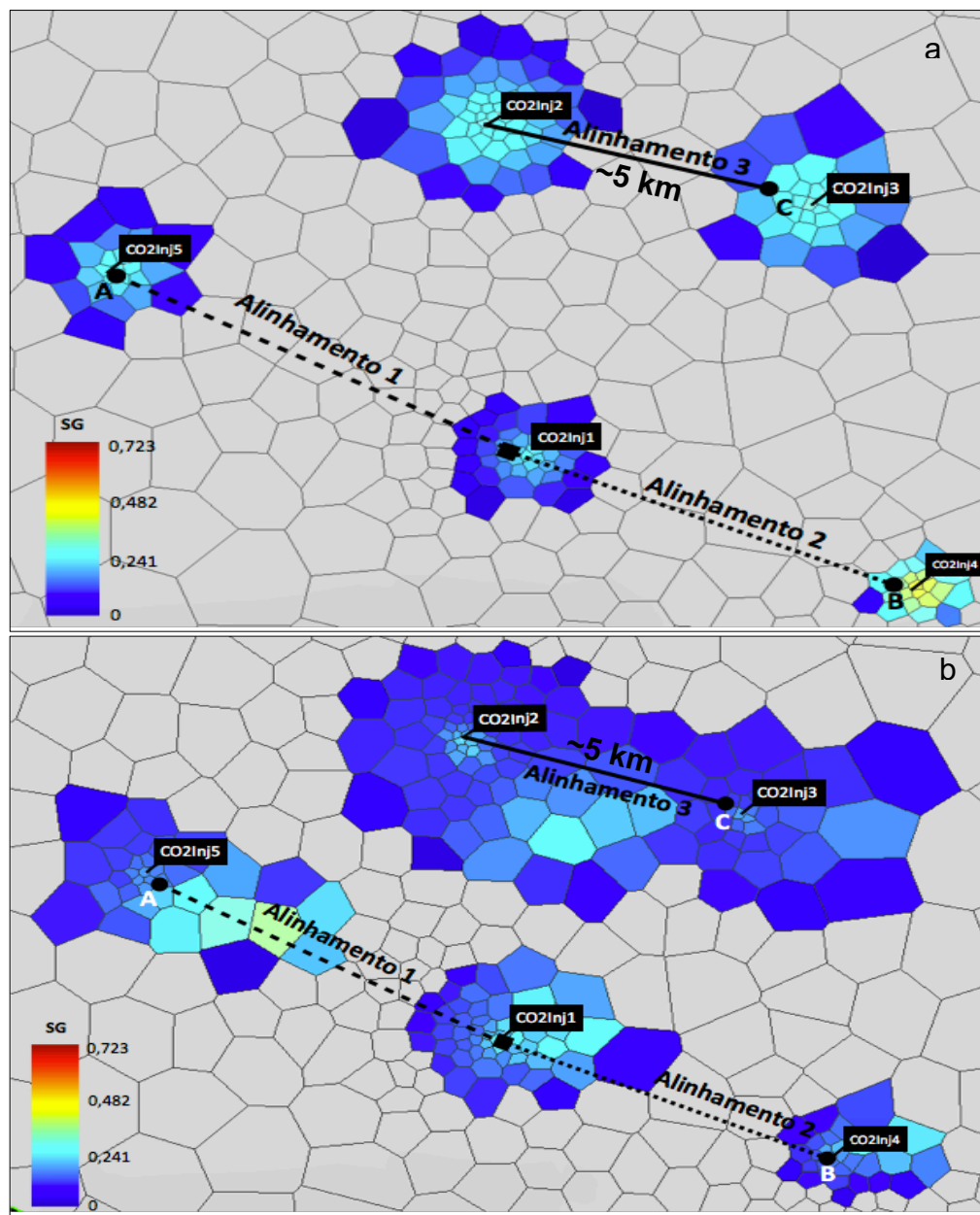


Figura 52 – a) Planta do estado da pluma de CO₂ após 30 anos de injeção (nos 5 poços), com o selante do Miocénico e os alinhamentos efectuados; b) Evolução da pluma de CO₂ 500 anos depois de ter cessado a injeção, com a malha do selante representada, visualização em planta.

De modo a entender a evolução da pluma, foram efectuados três alinhamentos que representam a saturação de CO₂ na fase livre. O primeiro ficou definido entre o injector CO₂Inj1 e um ponto A nas imediações do injector CO₂Inj5; o segundo, entre o CO₂Inj1 e um ponto B nas imediações do injector CO₂Inj4 e o terceiro, entre o injector CO₂Inj2 e um ponto C nas imediações do injector CO₂Inj3.

A Figura 53 representa um alinhamento efectuado entre o CO₂Inj1 e um ponto A localizado nas imediações do injector CO₂Inj5, a cerca de 6000 m de distância e a uma profundidade inferior do primeiro. Seis anos após encerramento da injeção, os valores de SG ainda têm o seu máximo em 0,6 no injector CO₂Inj1. No mesmo período, verifica-se um ligeiro aumento a uma distância de 6000 m (SG=0,025). Este aumento corresponde à

chegada ao ponto A do CO₂ injectado em CO₂Inj5. À medida que o tempo de armazenamento vai aumentando verifica-se que os valores de saturação de CO₂ em fase livre, próximos do injector CO₂Inj1 tendem para a saturação residual de 0,11. Findos os 500 anos de armazenamento, a distância as plumas originadas pelos dois furos de injeção diminui para cerca de 2900 m. Esta diminuição relata a movimentação clara do CO₂ injectado CO₂Inj5, em direção ao CO₂Inj1, acompanhando a morfologia do local.

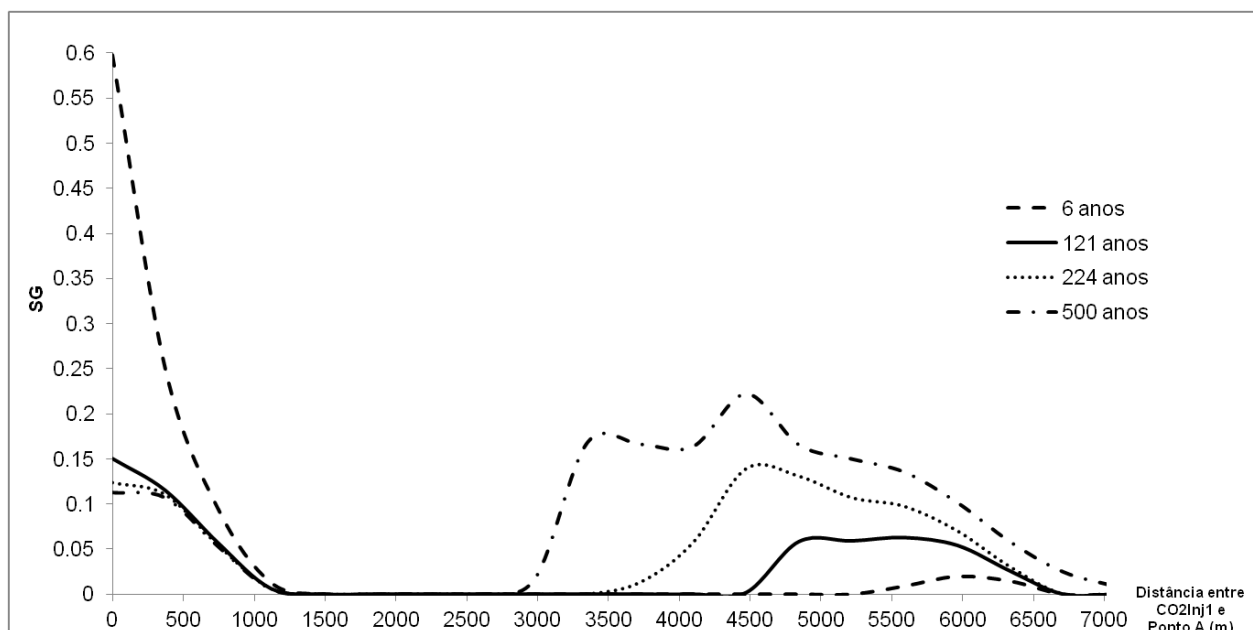


Figura 53 – Movimentação da pluma de CO₂ em função da distância entre os injectores CO₂Inj1 e CO₂Inj5, no período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.

A velocidade média de movimentação da pluma é de cerca de 5,2 m/ano, estimada tendo em conta valores de SG de cerca de 0,15 numa janela temporal entre 6 anos e 121 anos após encerramento do período de injeção.

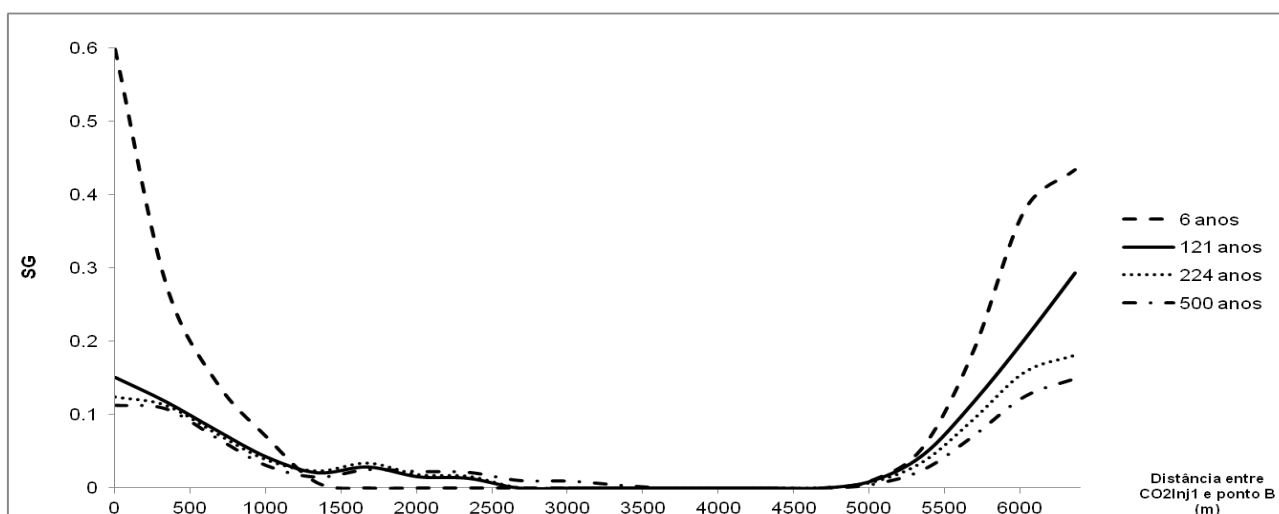


Figura 54 – Movimentação da pluma de CO₂ entre CO₂Inj1 e o ponto B, pelo período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.

A Figura 54 representa um alinhamento efectuado desde o poço CO₂Inj1 até ao ponto B. Também se verifica a existência de dois focos de saturação mais elevada seis anos após encerramento da injeção. Esses focos representam o injector CO₂Inj1 e, do outro, a fase livre proveniente da injeção em CO₂Inj4. Neste caso parece não haver grande movimentação das plumas, ficando estas relativamente imóveis sob o selante.

A Figura 55, referente a um alinhamento entre os furos CO₂inj2 e Co₂Inj3 mostra uma junção clara das plumas de CO₂ referentes a cada injector. Verifica-se uma diminuição dos valores de SG aos 500 m de distância entre os dois pontos e um aumento dos valores de SG a cerca de 1500 m. Esta oscilação deve-se à junção das plumas referentes aos dois injectores envolvidos, como também se verifica na Figura 52.

Ou seja, à medida que a distância ao injector CO₂Inj2 vai aumentando, SG diminui até encontrar a frente da pluma vinda do injector CO₂Inj3, aumentando os valores da saturação em CO₂ livre.

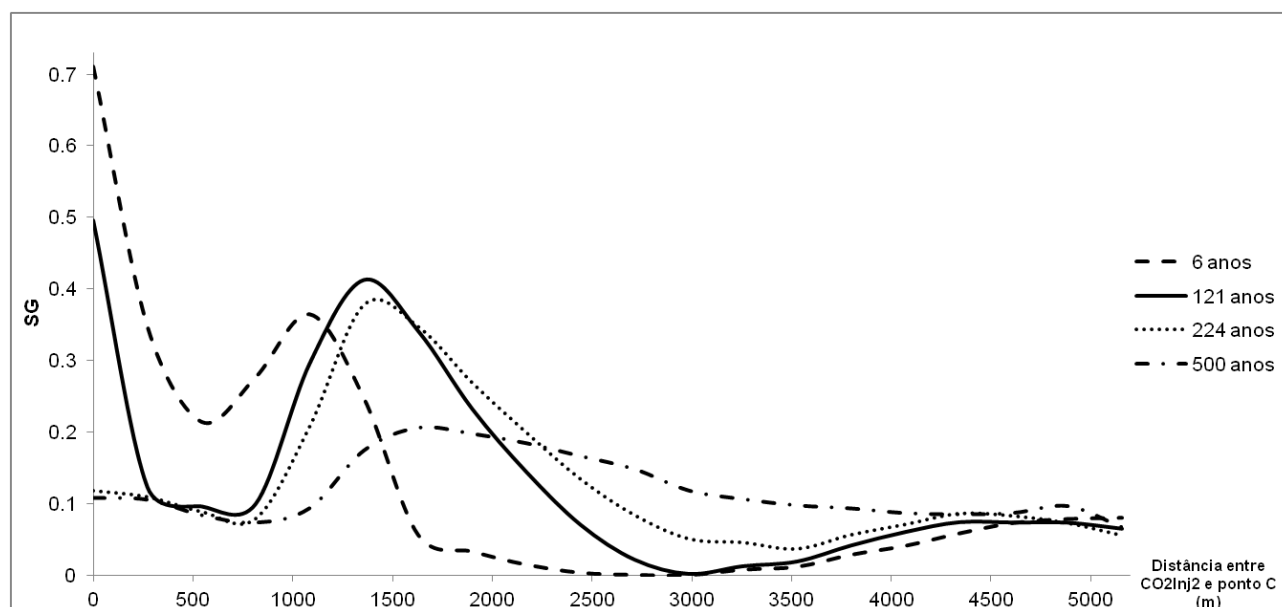


Figura 55 – Movimentação da pluma de CO₂ entre o injector CO₂Inj2 e um ponto nas imediações do CO₂Inj3, no período de 6 anos até 500 anos após conclusão da injeção.

5.5.2. Balanço de massa

A Tabela 13 apresenta o balanço da massa de CO₂ no sistema: a quantidade existente findo os trinta anos de injeção é igual à quantidade de CO₂ ao fim de 500 anos após encerramento da injeção. Pode concluir-se que, até 500 anos após encerramento da injeção, o CO₂ se mantém nas formações geológicas.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Tabela 13 – Balanço de massa de CO₂, 500 anos após encerramento do período de injeção.

Formação	Massa CO ₂ (Mt)				Total global
	Reservatório TCI	Reservatório MioS	Selantes	Total	
Fase livre	89,97	6,65	22,30	118,92	222,08
CO ₂ dissolvido na fase aquosa	78,90	19,25	5,01	103,16	
TOTAL	168,87	25,90	27,31		

A massa retida no primeiro selante é significativa 27,3 Mt, enquanto quase 26 Mt migrou para o reservatório secundário. Seguramente esta migração tem a ver com os valores relativamente significativos adoptados para permeabilidade dos selantes. Ainda assim, mesmo após 500 anos, não existe CO₂ no selante superior, o que garante a integridade do sistema de armazenamento.

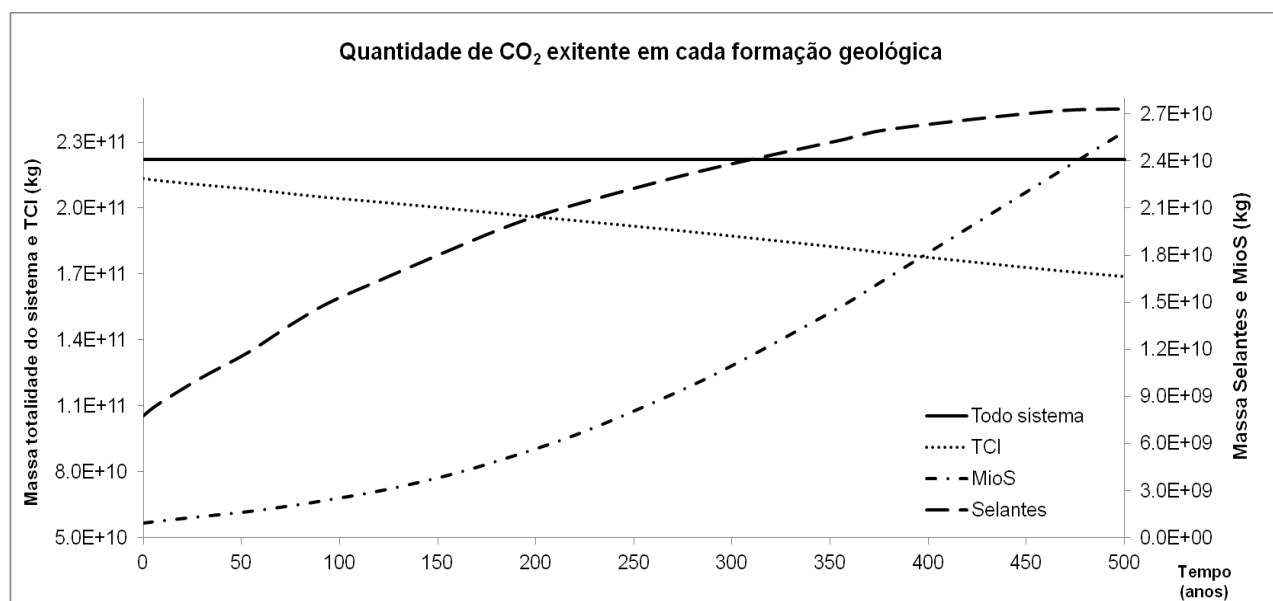


Figura 56 – Massa de CO₂ existente nas formações geológicas ao longo dos 500 anos após encerramento da injeção.

Pela Figura 56 é possível verificar que, com o decorrer do tempo, o reservatório principal (TCI) vai perdendo massa de CO₂ para o respectivo selante (cerca de 12% da quantidade injectada) e para reservatório secundário MioS. Verifica-se também que a massa total de CO₂ se conserva ao longo do tempo. O facto de o selante estar a receber uma parte considerável da massa de CO₂ é indicativo de que o CO₂ continua a sua ascensão.

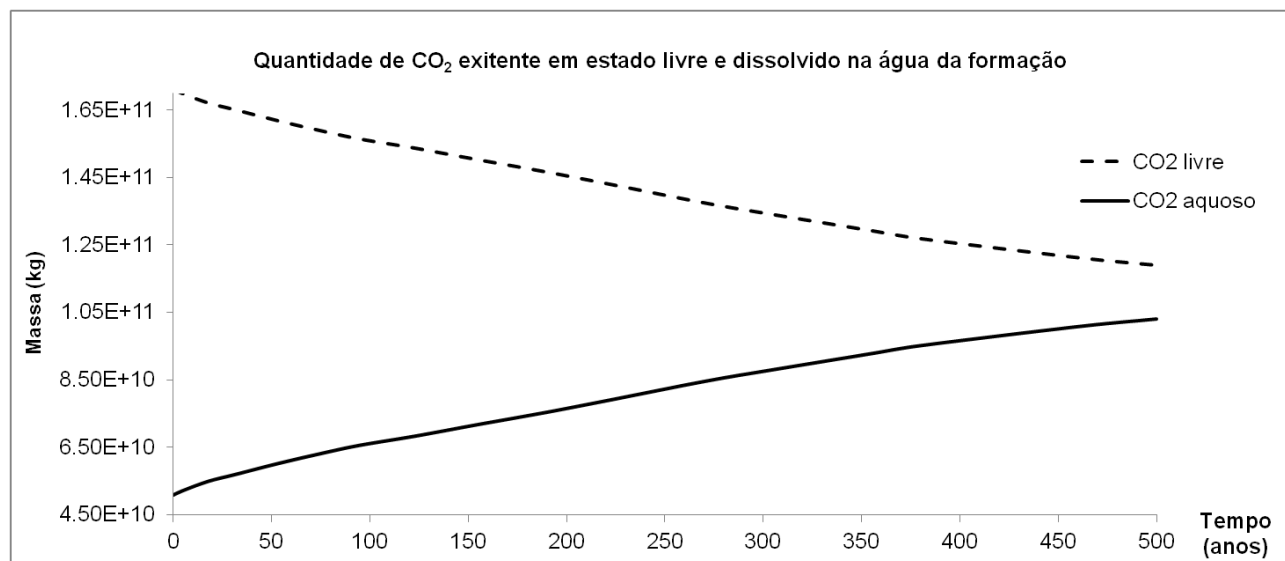


Figura 57 – Variação temporal das fases de CO₂ existentes nas formações geológicas.

A evolução da pluma em termos de CO₂ livre e de CO₂ dissolvido na água da formação revela uma dissolução do CO₂ livre, abonando a favor da segurança do armazenamento e mostrando como o processo de dissolução desta quantidade de CO₂ injectada é moroso.

5.6. Cenários alternativos de injeção

Foi efectuada uma comparação entre as simulações efectuadas referentes aos diferentes cenários de injeção. Os parâmetros de comparação são a pressão, temperatura, saturação de gás, densidade de CO₂ em fase livre e solubilidade.

Em termos de valores de pressão, não se verificam alterações significativas, variando apenas 0,5 MPa. Todas as simulações se comportam de forma semelhante e os respectivos valores são próximos (Figura 58a). Verifica-se também que pressão máxima atingida nas várias simulações não ultrapassa os 20% tidos como limite de pressão máxima alcançável numa injeção.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

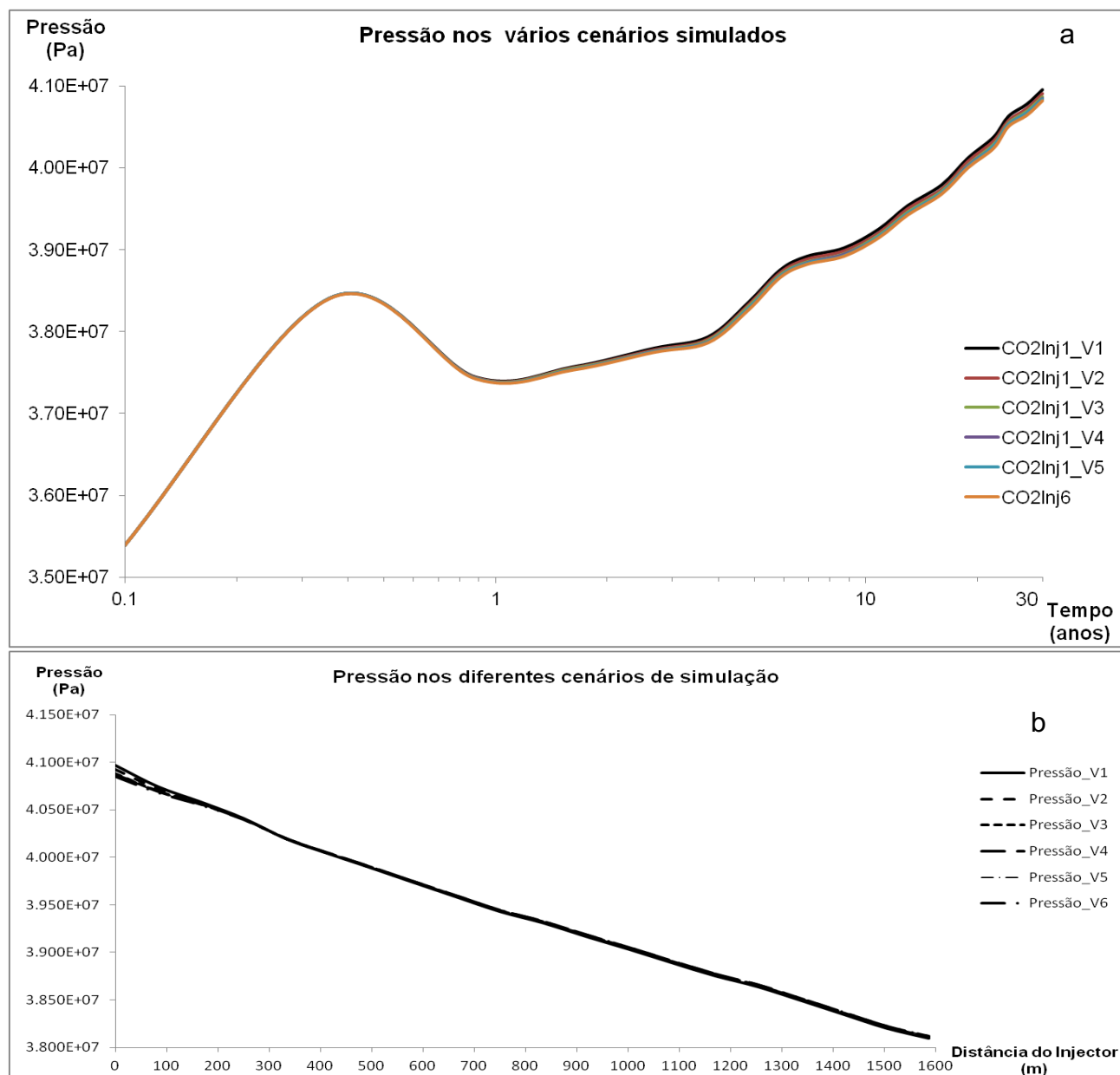


Figura 58 – a) Evolução da pressão em todas as simulações efectuadas e b) pressão causada pela passagem da pluma do CO₂ nos vários cenários simulados, a partir do CO2Inj1.

Apesar da diferença ser residual, a simulação V1 é a que produz valores de pressão mais elevados. O facto de a densidade ser superior implica um aumento nos valores de pressão do reservatório próximo do injetor para manter a entalpia de injeção constante.

Em termos espaciais, o comportamento da pressão nos diferentes cenários é semelhante e as diferenças entre si, insignificantes (Figura 58b).

À semelhança da pressão, as temperaturas tendem a comportar-se de forma semelhante à referência. O pico inicial tende a extinguir-se em direção ao valor de temperatura de injeção. A cada simulação correspondem os valores de temperatura utilizados pelo TOUGH2 de modo a obedecer aos valores de entalpia constantes definidos pelo utilizador, como referido no subcapítulo 5.4.2.

Em termos espaciais, as temperaturas também apresentam comportamentos semelhantes. Nos cenários em que a temperatura é consideravelmente inferior à temperatura do reservatório (V1 e V2), a temperatura da pluma atinge mais lentamente a temperatura do reservatório, percorrendo assim uma distância maior (cerca de 450 m) até ser atingida a temperatura da envolvente (Figura 59).

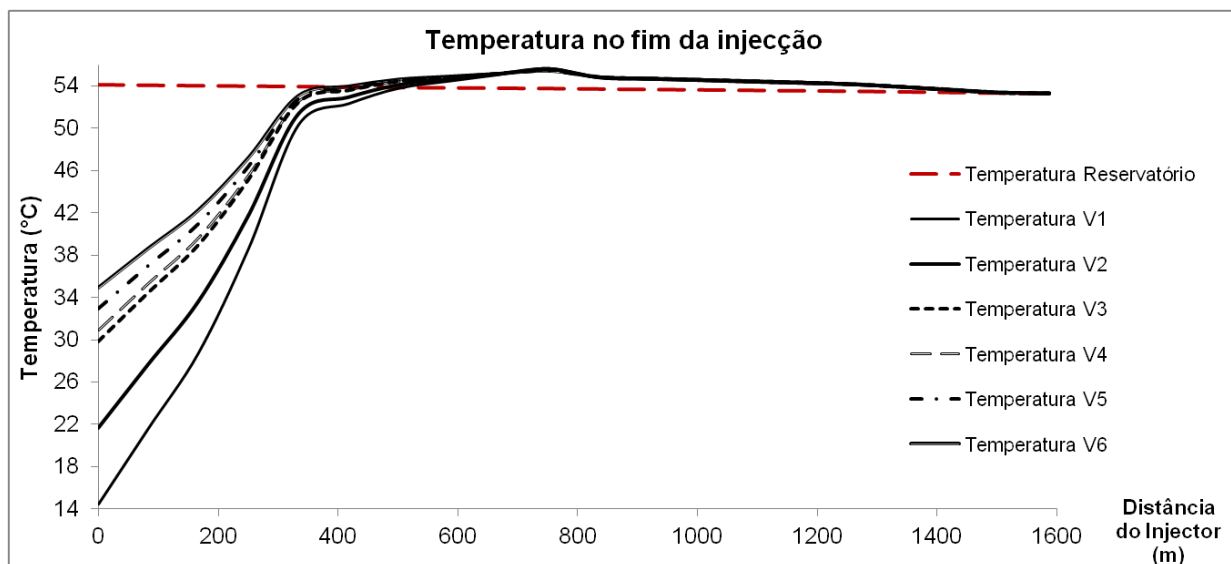


Figura 59 – Resultado da evolução espacial da temperatura nos cenários simulados, para o CO₂Inj1.

Quanto mais elevada for a temperatura com que o CO₂ é injectado, mais rapidamente a pluma atinge a temperatura do reservatório, porque a diferença de temperaturas entre os intervenientes é menor.

Na Figura 60 é possível verificar que apenas ao fim de alguns meses os valores de SG é que começam a crescer. Consta-se que o cenário V2 se comporta de forma mais evidente. Este comportamento é causado pelo polinómio utilizado na geração do gráfico. A injeção do CO₂ em estado supercrítico gera valores de saturação mais elevados, devido à densidade inferior deste estado físico, necessitando de maior espaço para acomodar a mesma quantidade de CO₂.

Efectivamente, analisando os gráficos de SG referentes à injeção de CO₂ nos cenários estabelecidos, bem como a Tabela 14, verificam-se alterações de comportamento ténues. Estas alterações estão relacionadas com o estado físico do CO₂ aquando da injeção. Este tipo de variações não comprometem a injeção do CO₂ com o caudal estabelecido na presente tese. Analisando a Figura 60 é possível concluir que a variação espacial em todos os cenários simulados tem o mesmo comportamento.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

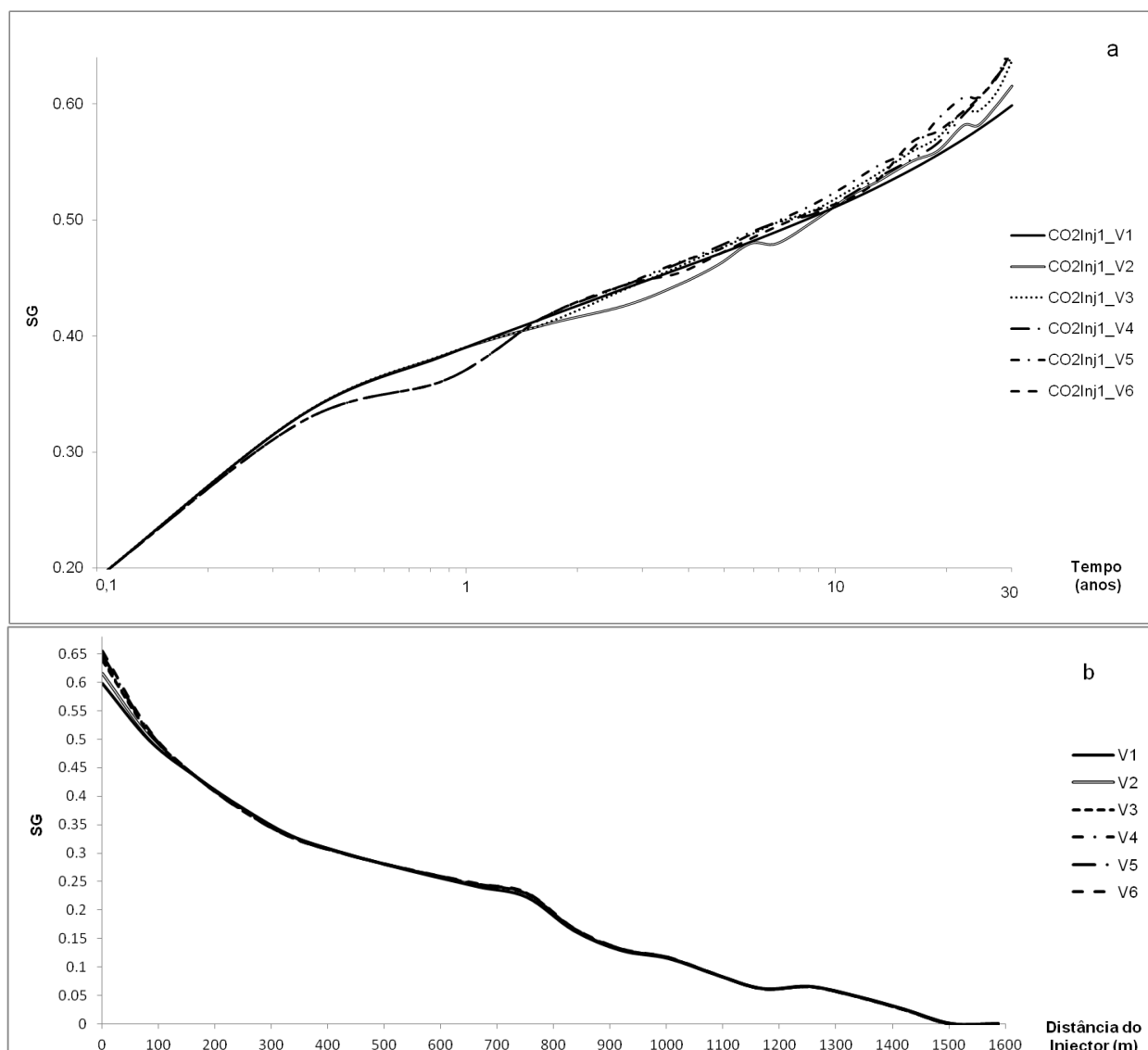


Figura 60 – a) Saturação em CO₂ (SG) na célula que alberga o injector, nos cenários simulados. b) Evolução espacial de SG nos vários cenários simulados.

Tabela 14 - Comparação entre os valores de Saturação de CO₂ da simulação de referência e as restantes simulações, ao longo do tempo de injeção, no poço de injeção CO2Inj1.

Tempo (anos)	Diferença de Saturação de CO ₂ (%)				
	V1 – V2	V1 – V3	V1 – V4	V1 – V5	V1 – V6
0,1	-0,09%	-0,20%	-0,21%	-0,24%	-0,27%
5	1,94%	-0,88%	-1,39%	0,03%	-0,81%
16	-1,26%	-2,82%	-1,61%	-4,34%	-3,24%
30	-2,76%	-6,39%	-6,93%	-7,95%	-3,24%

Ao injectar o CO₂ a uma pressão superior à pressão do reservatório (mantendo a entalpia constante), a densidade do CO₂ próximo do ponto de injeção será maior. No entanto, a pressão inicial de todos os cenários simulados é superior à pressão existente no reservatório em todos os locais de injeção. Ou seja, a temperatura de injeção calculada

pele TOUGH2 determina a densidade do CO₂ no ponto de injeção. Valores de temperatura inferiores implicam maiores pressões de injeção e, conseqüentemente, maiores densidade e viscosidades.

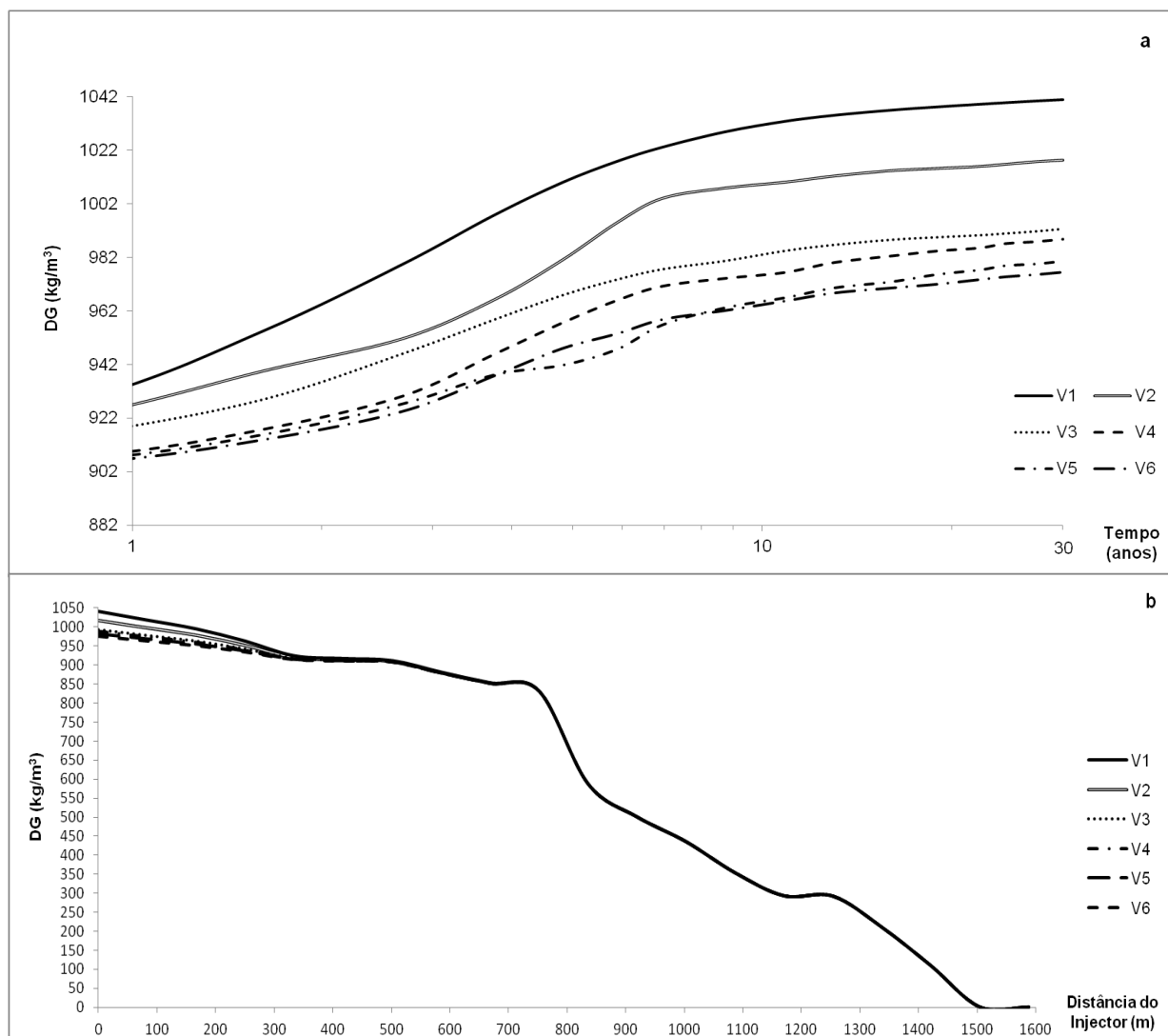


Figura 61 – Variação temporal e espacial da densidade do CO₂ nos cenários simulados.

A Figura 61 revela uma diferença entre os valores de densidade dos cenários simulados até cerca de 300 m de distância ao injector CO₂Inj1. A partir dessa distância, todos os cenários se comportam de forma semelhante.

Comparando todos os cenários utilizados, verifica-se que é possível armazenar as quantidades propostas neste trabalho. No entanto, as diferenças entre os cenários aqui apresentados não permitem eleger um cenário de injeção óptimo. Como tal, é proposto optar por características de injeção que envolvam menores gastos energéticos, como por exemplo a injeção em estado líquido e, se possível, que a temperatura de injeção seja próxima da temperatura do reservatório de forma a minimizar qualquer potencial de fracturação induzida devido a diferenças térmicas.

5.7. A formação de hidratos de CO₂ como selante secundário

A interpretação dos perfis sísmicos permitiu identificar algumas falhas na zona de estudo e é sabido que existem na Bacia do várias falhas geológicas com importantes significados em termos geomorfológicos (Terrinha *et al.*, 2003, 2009; Pereira and Alves, 2011, 2013). Na Figura 62 estão representadas algumas dessas falhas. No modelo numérico simplificado aqui apresentado optou-se por não incluir essas falhas, pois não existe qualquer informação sobre as suas características petrofísicas. Os projectos CCS teriam que incluir e caracterizar detalhadamente essas falhas.

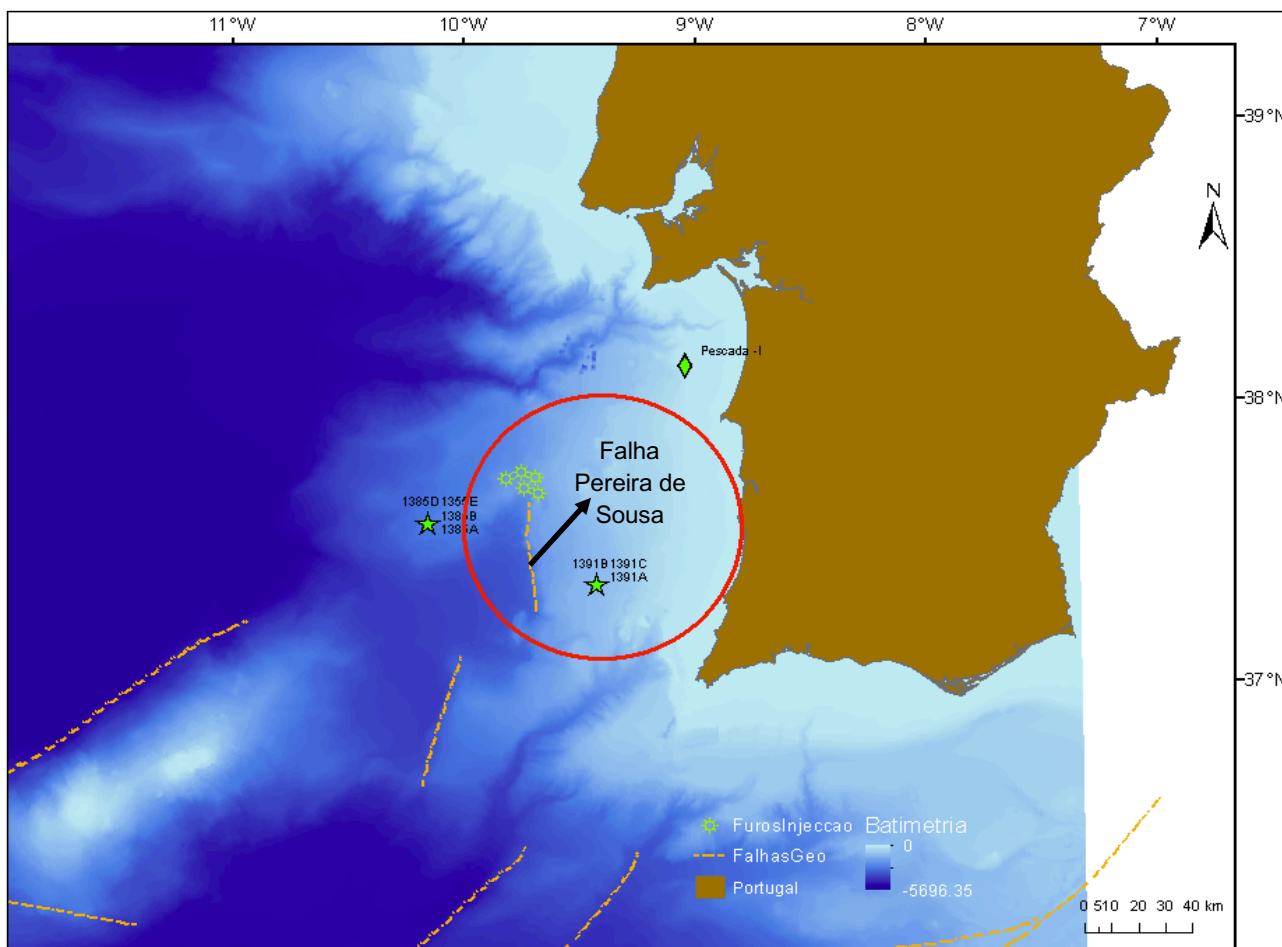


Figura 62 - Localização das principais falhas geológicas relativamente aos furos de injeção (a verde). Dentro do círculo encarnado estão presentes as cinco poços de injeção de CO₂, a falha Pereira de Sousa e o furo de prospeção científica U1391. Fora do círculo estão as restantes falhas e os furos U1385 e Pe-1.

A pressão induzida pela injeção de CO₂ num reservatório que possua uma falha geológica reduz significativamente a estabilidade da falha, embora o reservatório e o selante se mantenham íntegros (Vilarrasa *et al.*, 2016). A permeabilidade da falha influencia a estabilidade da mesma na medida em que a menor permeabilidade provoca situações menos estáveis (Vilarrasa *et al.*, 2016). O trabalho aqui apresentado não contempla o estudo induzido pela pressão de injeção de CO₂ nas falhas geológicas.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

O princípio base do processo que aqui se vai modelar passa pela injeção do CO₂ a uma profundidade superior à zona de estabilidade dos hidratos, em que CO₂ tende a ascender. Ao entrar na zona de hidratos, inicia-se o processo de formação de hidratos. A vantagem acrescida na formação de hidratos, reside na possibilidade de se criar um mecanismo de armazenamento adicional, que aumente a segurança de todo o processo de injeção e armazenamento.

Caso o CO₂ ascenda por meio de uma falha, a água existente e, entretanto mobilizada pelo CO₂, ascende primeiro que o CO₂. A ascensão induz um aumento da temperatura ao longo da falha que pode permitir a fuga do CO₂ (Vilarrasa and Rutqvist, 2017).

Para perceber se existem possibilidades de formação de hidratos aquando do armazenamento do CO₂ (ou na fuga dele), foi implementada uma falha geológica no simulador. Não obstante a introdução da falha geológica no modelo (Tabela 15) não traduzir a realidade e apesar de não ter sido efectuado, para este trabalho um estudo sobre falhas presentes no local, o objectivo é simular se na falha se desenvolvem condições de pressão e temperatura para a formação de hidratos, assumindo que a falha constitui um percurso preferencial de ascensão do CO₂.

A localização da falha no modelo foi efectuada de modo arbitrário, mas respeitando a orientação geral das falhas na Bacia do Alentejo e situando a falha de modo a que as plumas de CO₂ a atingissem. A falha é implementada no modelo do seguinte modo (Figura 63 e Tabela 15): implica criar uma nova região de estudo, com coordenadas (X, Y, Z) m, azimute de θ° e inclinação de δ° relativamente ao plano (X, Y). Foi adoptada uma largura de 5 m para toda a zona de falha (Tabela 15).

O *TOUGH2* não está capacitado para calcular hidratos, e o plano inicial de trabalhos previa a adaptação e utilização do *CSMHYD* para esse efeito. Devido á ausência de tempo, não foi possível adaptar o *CSMHYD* para trabalhar em conjunto com o *TOUGH2* e, por conseguinte, a possibilidade de formação de hidratos é baseada nas condições de P e T ao longo da falha e nos resultados de Bernardes et al. (2013), sobre as condições em que os hidratos se formam.

Caso o CO₂ atinja, ao longo da falha, condições de temperatura e de pressão mínimos propícios à formação de hidratos, é assumido que os mesmos se formam. Para a margem continental portuguesa, a janela de formação de hidratos está compreendida entre 7 °C e 11 °C de temperatura e a 10 MPa e 30 MPa de pressão (Bernardes *et al.*, 2013).

Para além da implantação da falha geológica, cujas características espaciais estão descritas na Tabela 15 e ilustrada na Figura 63, foi necessário atribuir características petrofísicas ao material que constituem a falha. Optou-se pelas mesmas características que ao material do reservatório principal, exceptuando a permeabilidade, cujo valor foi aumentado em 200 mD com o objectivo de tornar a falha uma zona preferencial de fluxo do CO₂.

Para esta simulação, foi necessário discretizar verticalmente o selante em dez camadas. Este processo possibilita a aproximação dos valores de temperatura do modelo aos valores de temperatura reais, melhorando os resultados da simulação. Consequentemente, e à semelhança do processo efectuado para o início das demais simulações, foi necessário efectuar uma inicialização da variáveis termodinâmicas do modelo conceptual. Para tal

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

procedeu-se a uma nova corrida do simulador até ser atingido um novo regime estacionário que constituem as condições iniciais para as simulações subsequentes.

Tabela 15 – Características implementadas para a falha.

Implementação da Falha Pereira de Sousa					
Pontos formantes do plano da falha	x (m)	y (m)	z (m)	θ (°)	δ (°)
Lado W	435500	4,16587E6	-3400	35	110
Lado E	435505	4,16592E6	-3400	160	110

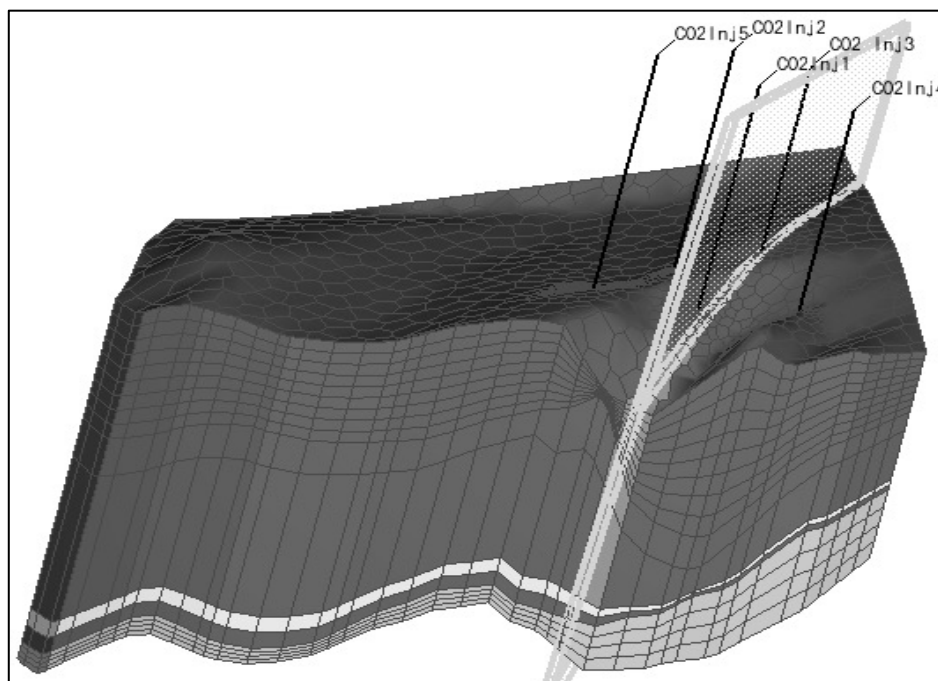


Figura 63 – Ilustração da localização da falha geológica.

As simulações foram efectuadas utilizando as mesmas características da simulação V1, em termos de entalpia, taxas e período de injeção.

Ao ser injectado no reservatório e à medida que se desloca, o CO₂ encontra características petrofísicas diferentes no reservatório à medida que se aproxima da falha geológica. Ao encontrar a falha geológica, o CO₂ utiliza-a como um meio de fuga até às camadas superiores e eventualmente até ao fundo do mar, caso não se formem hidratos. A Figura 64 ilustra a ascensão do CO₂ pela falha geológica.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

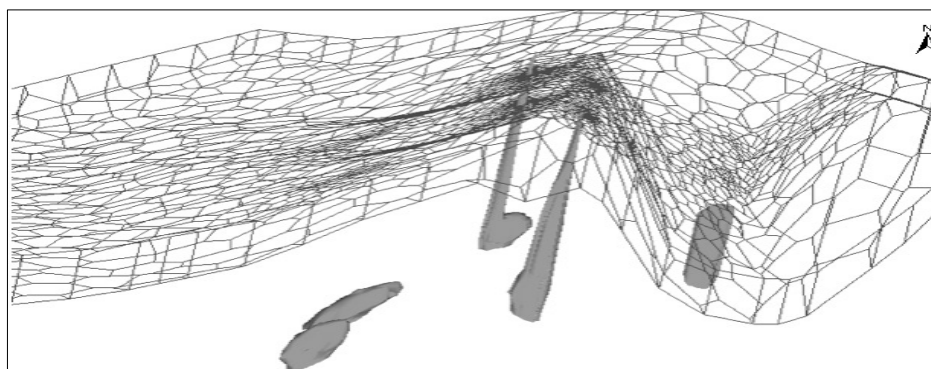


Figura 64 – Ascensão do CO₂ pela falha geológica. Malha correspondente ao selante EQD.

No que respeita ao balanço de massa (Tabela 16), verifica-se que a massa injectada é inferior às restantes simulações em cerca de 105 Mt, sendo que 96,3 Mt ficaram retidos nos reservatórios definidos; 2,72 Mt ficaram presentes na totalidade dos selante e 33,2 Mt ascenderam através da falha geológica. O facto da massa global ser inferior às outras simulações efectuadas tem que ver com a paragem da corrida do simulador a cerca de 20 anos sem seja salientado qualquer tipo de problemas para a conclusão precoce. No entanto, poderá dever-se à formação de hidratos.

Tabela 16 – Balanço de massas no fim da simulação do cenário com falha geológica.

Formação	Massa CO ₂ (Mt)					Total global
	Reservatório TCI	Reservatório MioS	Selantes	Falha	Total	
Fase livre	44,90	27,9	0,060	24,9	52,9	105
Fase aquosa	16,80	6,71	2,66	8,26	34,5	
TOTAL	61,70	34,60	2,72	33,20		

Por forma a perceber se existe ou não formação de hidratos, procedeu-se à extracção de valores de pressão, temperatura e saturação de CO₂ pertencentes a células existentes ao longo da falha. Efectuaram-se cinco alinhamentos paralelos entre si (Tabela 17). Os seus pontos extremos estão localizados no reservatório TCI e numa célula pertencente ao fundo do oceano. Os ponto intermédios pertencem a células da falha geológica. É possível verificar que, à medida que a profundidade vai diminuindo, os valores de temperatura tendem para valores de formação de hidratos.

Tabela 17 – Pares de temperatura e de pressão dos pontos retirados do ficheiro de *output* da simulação do cenário referente à falha geológica.

	Profundidade (m)	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	SG
Alinhamento 1	3614,12	14,6741	39,0	0,564143
	3516,40	27,1000	37,8	0,435220
	3306,69	53,8278	35,7	0,424521
	2338,90	26,5226	26,6	0,031339

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

	2156,15	16,3065	24,2	0
	2022,47	11,6914	22,9	0
	1852,89	10,1626	21,2	0
Alinhamento 2	3590,23	54,9710	38,4	0,168440
	3501,12	54,9405	37,5	0,224776
	3295,01	54,4231	35,6	0,388489
	2338,90	26,5226	26,6	0,031339
	2154,75	16,3538	24,2	0
	2002,34	11,9162	22,7	0
Alinhamento 3	1824,31	10,0078	20,9	0
	3642,13	54,9590	38,8	0,086604
	3550,63	55,0061	37,9	0,222337
	3325,26	54,1098	35,8	0,405356
	2329,46	25,7283	26,0	0
	2136,55	16,3683	24,1	0
	2012,56	12,3423	22,9	0
Alinhamento 4	1867,73	10,7226	21,4	0
	3593,45	54,6094	38,4	0,049976
	3495,60	54,6870	37,4	0,216789
	3288,21	53,7719	35,4	0,331182
	2356,80	29,2812	26,2	0
	2140,41	17,9101	24,1	0
	1999,36	10,9452	22,7	0
Alinhamento 5	1809,86	9,24741	20,8	0
	3618,78	53,3887	38,6	0,233032
	3514,33	53,5178	37,6	0,316720
	3300,65	53,6035	35,6	0,351840
	2387,80	25,4430	26,5	0
	2152,48	15,2164	24,2	0
	1980,30	10,5933	22,5	0
	1779,17	8,8182	20,5	0

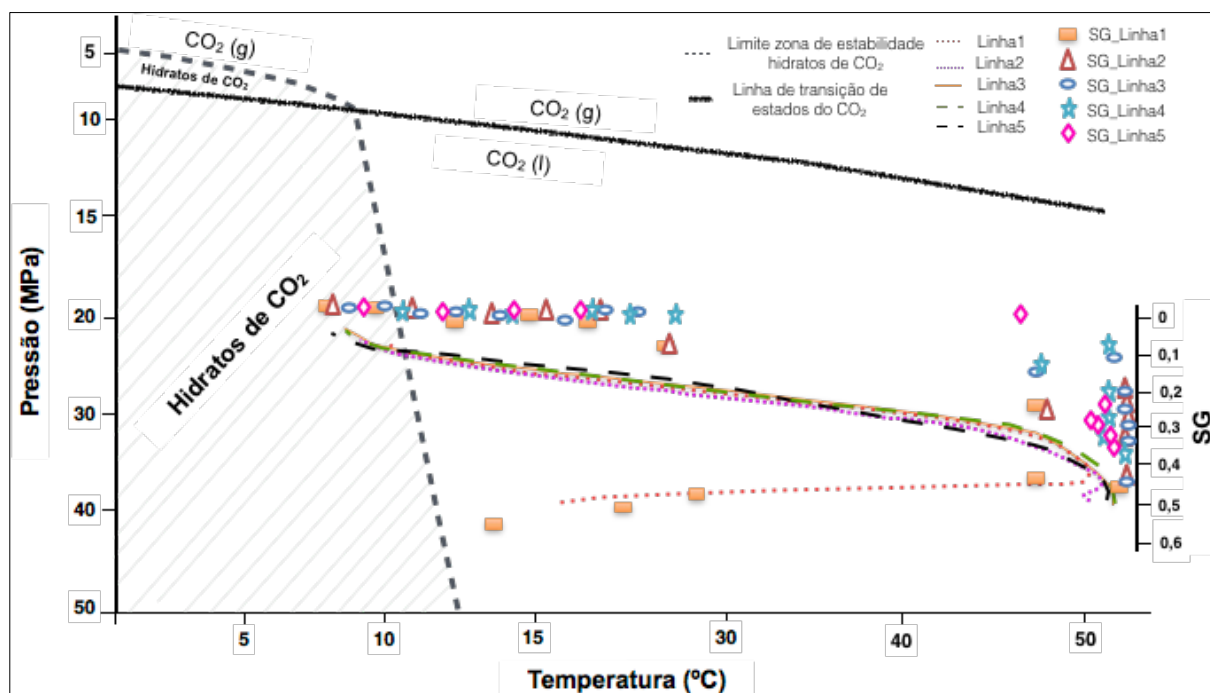


Figura 65 – Evolução de SG, pressão e temperatura ao longo de linhas efectuadas com células pertencentes à falha geológica e zona de estabilidade dos hidratos para a margem continental portuguesa.

A Figura 65 é a representação gráfica dos pontos apresentados na Tabela 17 e da evolução dos valores de SG dos mesmos. É explícito que os valores termobáricos representados pelas linhas tendem para a zona de estabilidade dos hidratos. No entanto, é possível verificar que os valores de SG são nulos já antes da zona de estabilidade dos hidratos, significando que o CO₂ não ascende até à profundidade de formação dos hidratos. Contudo, a formação de hidratos de CO₂ é inconclusiva. Por um lado, o facto do simulador parar ao fim de 20 anos de simulação e sem razão aparente, indica a possibilidade da formação de hidratos; por outro, os valores termobáricos dos cinco alinhamentos efectuados não contemplam valores de SG, ressaltando a possibilidade dos alinhamentos não terem sido efectuados nos locais correctos. No entanto, essa possibilidade só poderia ser comprovada através de uma alteração no código *TOUGH2*, o que não foi possível.

Pela mesma figura ressalta o comportamento da linha 1. Este deve-se à proximidade que esta linha tem com o injector. Como referido anteriormente, próximo do poço de injeção, a temperatura da envolvente tende a diminuir devido à temperatura com que o CO₂ é injectado.

A Figura 66 representa um alinhamento efectuado entre um ponto na última camada do reservatório TCI e um ponto da primeira camada do selante principal.

O primeiro ponto é uma célula localizada na base do reservatório TCI (onde o CO₂ é injectado) e o segundo ponto é uma célula localizada no topo do selante principal, mas dentro da falha geológica. Verifica-se que o CO₂, embora com valores de saturação mínimos (SG = 8,6e-5) ascende 1230 m através da falha até à profundidade de cerca de 2326 m, findo cerca de 20 anos de injeção. A esta profundidade e para este caso concreto

do injectador CO₂Inj1, verifica-se que a formação de hidratos não é possível uma vez que os valores de temperaturas a ela correspondentes são superiores a 11 °C.

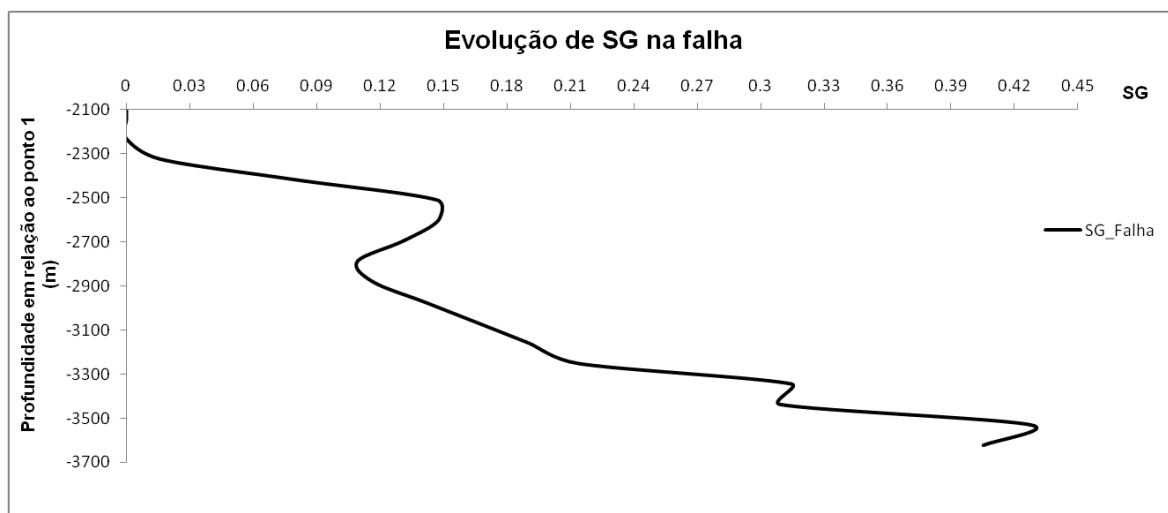


Figura 66 – Presença do CO₂ entre dois pontos do alinhamento efectuado dentro da falha geológica. Profundidade relativa ao ponto 1.

5.8. Análise de sensibilidade ao caudal de injeção

De modo a perceber-se qual o caudal máximo de injeção que é possível utilizar nos cenários propostos, incrementou-se o seu valor em 10% relativamente ao seu valor inicial, resultando numa taxa de injeção de 52 kg/s, em todos os injectores. Verifica-se que o comportamento da pressão é semelhante em todos os casos, sendo que, um incremento de 10% no caudal de injeção resulta num aumento médio da pressão em 1% (Tabela 18). Os resultados apresentados são relativos à simulação de referência.

Tabela 18 – Valores da diferença entre a simulações V1 e V1 com incremento de 10% no caudal de injeção.

Tempo (anos)	Pressão V1 (Pa)	Pressão V1+(10%InjV1) (Pa)	Diferença Absoluta (Pa)	Percentagem Diferença (%)
0,1	38405984	38799796	-393812	-1,02
5	38753516	39074224	-320708	-0,83
16	40121740	40576112	-454372	-1,13
30	946708600	41644596	-559452	-1,36

O aumento de 10% no caudal de injeção provoca um aumento médio de cerca 1% nas pressões. Este confere uma margem de segurança confortável para injectar maior quantidade de CO₂ neste reservatório. Após este resultado, foram efectuadas simulações com taxas de injeção superiores ao aumento de 10%. A Tabela 19 apresenta os resultados.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Tabela 19 – Variação de caudal de injeção por injector. V1 é a simulação padrão e Vx a simulação efectuada.

Caudal	130 kg/s	100 kg/s	90 kg/s	70 kg/s
Pressão máxima (MPa)	~ 51	~ 47	~ 46	~ 45
Diferença pressões V1 – Vx (MPa)	13	11	10	9
Diferença Pressões	~ 27 (%)	~ 23 (%)	~ 21 (%)	~19 (%)

A primeira simulação efectuada com um caudal de injeção superior a 10%, corresponde à injeção de 130 kg/s por injector, ao longo de 30 anos, totalizando uma injeção de gás de cerca de 615 MtC. Este caudal de injeção provoca um aumento de pressão hidrostática em muito superior ao limite de segurança (27%) contrastando com os 19% de aumento de pressão hidrostática quando o caudal de injeção é de 70 kg/s (Figura 67).

Justifica-se a adopção destes caudais de injeção uma vez que, a simulação com um caudal superior a 130 kg/s não converge para uma solução, devido ao aumento excessivo dos valores de pressão hidrostática, estabelecendo o limite superior de caudais. A Figura 67 representa graficamente a alteração dos valores de pressão hidrostática conforme a variação do caudal de injeção do gás.

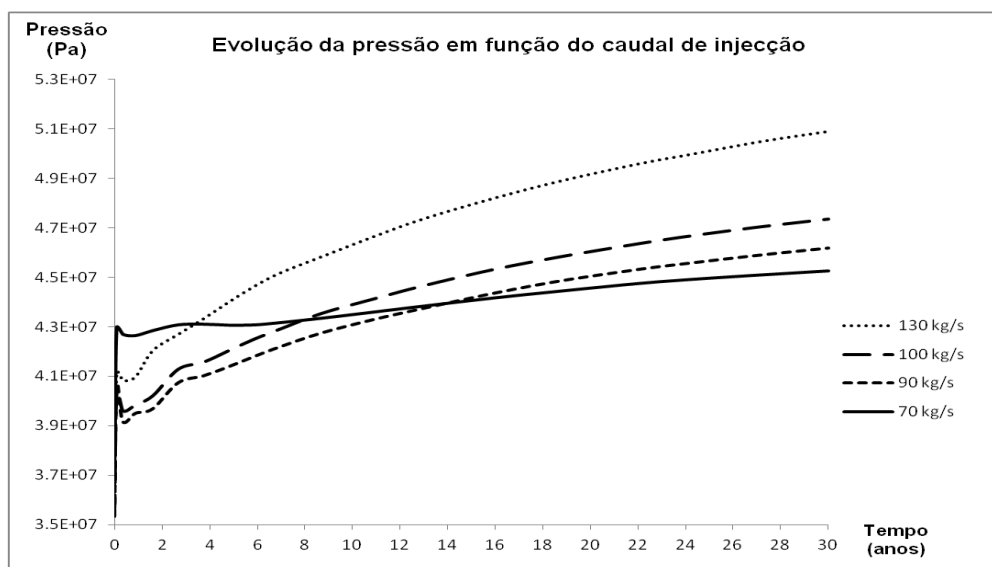


Figura 67 – Variação da pressão consoante a variação do caudal de injeção, no injector CO2Inj1.

Abaixo dos 70 kg/s, o aumento de pressão provocado encontra-se dentro da janela de segurança definida, como tal, este é considerado que o limite máximo de caudal por injector, correspondendo a uma capacidade de armazenamento do reservatório de cerca de 330 Mt, findo os trinta anos de injeção.

6. CONCLUSÕES

“Não compreendo como e por que razão quando nós destruimos algo que criamos falamos de vandalismo, mas quando destruimos algo criado pela natureza chamamos progresso.” (Ed Begley Jr., actor)

Como contributo para a mitigação das alterações climáticas, surgiram inúmeros processos de CCS (do inglês *Carbon Capture and Storage*), nos quais se inserem a (1) injeção de dióxido de carbono (CO₂) visando a formação de hidratos; (2) a injeção directa num reservatório e a (3) injeção em hidratos de metano (CH₄), promovendo a extracção deste último, de modo a que seja utilizado na geração de energia.

O presente estudo permitiu averiguar a possibilidade de injectar CO₂ nos sedimentos da margem Oeste de Portugal, nomeadamente na Bacia do Alentejo. Esta área foi escolhida devido à existência de resultados publicados, que sugerem este local pelo facto de possuir características petrofísicas propícias à formação de hidratos de CO₂. Este é um método de armazenamento que também pode ser utilizado na extracção de CH₄, via dissociação deste último em hidratos de gás natural. Permitiu, também, avaliar o comportamento da pluma de CO₂ no reservatório, através da sua simulação numérica.

Face aos resultados identificados na presente tese e à análise das amostras sedimentares recolhidas pelo IODP próximo das áreas de estabilidade de hidratos de CO₂ apontadas em Rochelle *et al.* (2009) e Bernardes *et al.* (2013), concluiu-se que as características dos sedimentos de baixa profundidade (até cerca de 700 m) são impróprias para injectar CO₂. Concluiu-se, portanto, a necessidade de localizar um reservatório a profundidades superiores.

Devido ao investimento avultado consequente da localização de reservatório a grandes profundidades, procedeu-se à definição de áreas de ocorrência de hidratos de CH₄, (teoricamente) de forma a permutar este último com o CO₂. Para tal, foi ajustada uma equação não linear aos pares de valores de pressão e temperatura de dissociação obtidos (através de um programa numérico) e implementada num outro programa numérico, criado para o efeito, que calcula não só a zona de estabilidade dos hidratos, como a sua espessura. Para isso, foram utilizados dados de batimetria, pressão hidrostática, temperatura de fundo do oceano, espessura de sedimentos e gradiente geotérmico. Os resultados indicaram que as áreas de estabilidade dos hidratos de CH₄ são parcialmente coincidentes com as áreas de estabilidade de CO₂ apresentadas em Bernardes *et al.* (2013). Concluiu-se que a profundidades superiores a 600 m, os hidratos de CH₄ são estáveis e que a espessura média da sua zona de estabilidade é de cerca de 528 m, com um máximo de 798 m.

Calculada a zona de estabilidade de hidratos de CH₄ e a sua respectiva espessura, foram contemplados dois cenários de compactação total para inventariar a existência de hidratos de CH₄, com e sem fluxo vertical de fluídos. Aos dados anteriormente referidos, foram associados dados referentes à taxa de sedimentação e ao conteúdo de carbono orgânico. As equações de transferência utilizadas permitiram concluir que a quantidade média de

hidratos de CH₄ existente nas zonas de estabilidade é cerca de 22 kg/m². A zona em que se definiu como possível a existência de hidratos de metano está coberta (embora não tanto quanto desejável) por perfis sísmicos de reflexão. No entanto, não foi possível verificar a existência de indícios de *BSR* (do inglês *Bottom Simulator Reflector*), indicativas da presença de hidratos. Contudo, o propósito e o método de aquisição destes perfis sísmicos, que não foram os mesmos dos aqui apresentados, pode ter influência na existência de indícios de *BSR*. O facto do tipo/qualidade da matéria orgânica não ter sido incluída nas equações de transferência para o cálculo do *GHI*, constitui um aspecto a melhorar em trabalhos futuros e que pode explicar a discrepância entre os resultados obtidos ea situação no terreno.

A localização de dois reservatórios a grandes profundidades (cuja base se encontra a uma profundidade média de sedimento de cerca de 3700 m) deveu-se ao facto de, (1) não haver informação sobre as zonas de potencial ocorrência de hidratos de metano; (2) de se ter concluído que a estabilidade dos hidratos de CH₄ só é válida a partir de 600 m de profundidade de sedimento; e que, (3) até cerca de 700 m de profundidade, os sedimentos não possuem características petrofísicas propícias ao armazenamento de CO₂. Em termos estratigráficos, o reservatório mais profundo pertence ao Topo do Cretácico Superior e o menos profundo ao Miocénico Superior. A sua localização foi obtida através da análise da sísmica de reflexão disponível para a área de estudo, bem como através da análise de relatórios existentes, nomeadamente do relatório de campanha efectuado para o furo de prospecção Pe-1 (Pescada-1). Estes resultados foram essenciais e permitiram simular a injeção e o armazenamento de CO₂.

Para simular a injeção e armazenamento de CO₂, foi construído um modelo geológico conceptual, baseado nas unidades geológicas definidas aquando da interpretação das linhas sísmicas utilizadas, bem como nas características petrofísicas das amostragens referidas e na revisão bibliográfica dedicada ao tema. O modelo numérico possui uma malha poligonal em toda a sua extensão, sendo que a dimensão das células está refinada em torno dos cinco injectores utilizados. Utilizaram-se condições fronteira de Dirichlet no lado Oeste da malha e condição de Neumann nas restantes.

Na ausência de informação específica sobre a zona de estudo foram adoptados parâmetros hidráulicos típicos do tipo de formação geológica. Obviamente, o modelo não tem a pretensão de ser um modelo de detalhe e tem por objectivo essencialmente verificar se vale a pena conduzir estudos mais detalhados para zona de estudo.

Foram simulados seis cenários diferentes a caudal de injeção constante, ao longo do período de injeção, 46 kg/s por injector, em cinco injectores. A três cenários foram definidos valores de entalpia que correspondem ao estado líquido e, aos restantes três, ao estado supercrítico. Através dos resultados analisados, concluiu-se que as diferenças no comportamento da pluma de CO₂ entre os vários cenários é residual. Apesar disso, aconselha-se a utilização de um estado físico (na injeção) que seja energeticamente eficiente, tal como o estado líquido.

A análise aos resultados das simulações efectuadas revela que, durante a injeção, a movimentação da pluma é controlada por forças viscosas e está direccionada para leste a uma velocidade média é cerca de 37,5 m/ano.

Após as simulações efectuadas, conclui-se que o CO₂ fica armazenado durante 500 anos após o período de injeção, durante o qual, as forças que dominam a pluma são gravíticas e a direcção de deslocamento mantém-se a uma velocidade média de cerca de 4,5 m/ano. No entanto, o balanço de massa efectuado revela uma quantidade preocupante de CO₂ presente no selante: cerca de 12,6% da massa injectada. Contudo, o facto dos selantes não estarem verticalmente discretizados e, de não serem diferenciados em termos de *software*, não permite perceber a localização exacta do CO₂ no seu interior. Assim, estes dois pontos colocam em causa a função dos selantes por mais 500 anos.

Simulou-se, também, a ascensão de CO₂ através de uma falha geológica para verificar a formação de hidratos de CO₂. Apesar de se verificar que as células que constituem a falha geológica possuem características termobáricas propícias à formação de hidratos, o CO₂ não as atinge. Assim, conclui-se que não se formam hidratos de CO₂ e que não é possível existir um mecanismo de segurança secundário que impeça a fuga do mesmo para a superfície.

A análise de sensibilidade efectuada permitiu concluir que o aumento de 10% no caudal de injeção provoca um aumento de 1% na pressão do reservatório e que o caudal máximo suportado pelos reservatórios é de 70 kg/s, ao longo de 30 anos de injeção, não representando problemas de segurança estrutural dos mesmos.

Em termos gerais, conclui-se que a injeção de CO₂, quer seja num reservatório, quer seja sob a forma de hidratos, é um processo extremamente delicado e moroso que ainda não está totalmente dominado. Como tal, é necessário considerar inúmeros factores (em parte aqui enumerados) para que a decisão de se injectar o CO₂ seja levada a cabo. Os resultados aqui apresentados, contribuem para essa decisão.

O facto de os reservatórios definidos neste estudo estarem localizados a uma profundidade de sedimento bastante elevada, em média, de cerca de 3500 m, o que implica valores de coluna de água e de sedimento demasiado elevados para que a injeção seja considerada viável, num cenário de tecnologia actualmente disponível, caso não esteja associado à extracção de metano ou fosse garantido pela formação de hidratos de forma a constituir um selante secundário e, com isso, assegurar o armazenamento.

Contudo, a área em questão possui um potencial de injeção considerável, que deverá ser tida em conta para futuros trabalhos de pesquisa e desenvolvimento no âmbito da implementação de sistemas CCS na margem continental portuguesa.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

7. REFERÊNCIAS

- Alves, T., Moita, C., Cunha, T., Ullnaess, M.; Myklebust, R., Monteiro, J. H. and Manupella, G. 2009. Diachronous evolution of Late Jurassic-Cretaceous continental rifting in the NorthEast Atlantic (West Iberian Margin). *Tectonics*, **28**. DOI: 10.1029/2008TC002337
- Alves, T. M.; Gawthorpe, R. L.; Hunt, D.; Monteiro, J. H. 2000. Tertiary evolution of the São Vicente and Setúbal submarine canyons, Southwest Portugal: insights from seismic stratigraphy. *Ciências da Terra (UNL)*, **14**, 243-256.
- Al-Khdheawi, E.; Vialle, S.; Barifcani, A.; Sarmadivleh, M. and Iglauer, S. 2017. Influence of injection well configuration and rock wettability on CO₂ plume behavior and CO₂ trapping capacity in heterogeneous reservoir. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **43**, 190-206.
- Al-Khoury and Budschuh. 2014. Computational Models for CO₂ Geo-sequestration & compressed air energy storage. *Sustainable Energy Development.*, **10**, ISSN: 2164-0645.
- Aminu, M.; Nabavi, S.; Rochelle, C. and Manovic, V. 2017. A review of developments in carbon dioxide storage, *Applied Energy* **208**, 1389-1419.
- André, L., Azoural, M. and Menjot A. 2010. Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO₂ injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. *Transport Porous Media*, **82**, 247-274.
- Aya, I., K. Yamane, and N. Yamada. 1995. Simulation experiment of CO₂ storage in the basin of deep-ocean. *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9), 485-488.
- Aya, I., Yamane, K. and Nariai, H. 1997. Solubility of CO₂ and density of CO₂ hydrate at 30MPa. *Energy*, **22**(2-3), 263-271.
- Aya, I, Kojima, R., Yamane, K., Brewer, P. and Peltzer, E. 2004. *In situ* experiments of cold CO₂ release in mid-depth. *Energy*, **29**(9- 10), 1499-1509.
- Awadalkarim, Ahmed. PhD Thesis: Petrophysics of Paleogene Sediments. 2014. Department of Civil Engineering. DTU Civil Engineering Report R-299 (UK). ISSN:1601-2917.
- APA, IP: Portuguese National Inventory Report on Greenhouse Gases 1990-2013, Portuguese Environmental Agency, 30th October 2015.
- Ambar, I., Howe, M.R., 1979. Observations of the Mediterranean outflow: Mixing in the Mediterranean outflow. *Deep-Sea Research* **26A**, 535-554.
- Audigane, P., Gaus, I., Czernichowski-Lauriol, I., Pruess, K. and Xu, T. (2007) Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline aquifer at the Sleipner site. *American Journal of Science*, **307**, pp. 974–1008.
- Bachu, S., 2003: Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media. *Environmental Geology*, **44**(3), 277–289.
- Bachu, S., Shaw, J., 2003. Evaluation of the CO₂ sequestration capacity in Alberta's oil and gas reservoirs at depletion and the effect of underlying aquifers. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, **42** (9), 51–61.
- Bachu, S. 2008. CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 254-273.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Bachu, S., 2015. Review of CO₂ storage efficiency in deep saline aquifers. *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, **40**, pp. 188–202.

Batista, L. 2009. Cartografia da Deformação tectónica de Idade Paleocénica e quaternária na Planície abissal do Tejo, Talude e Plataforma Continental Adjacentes com Base na Interpretação de Perfis Sísmicos de Reflexão e Batimetria Multifeixe. MsC Thesis, Universidade de Lisboa, 84 p.

Benazzouz, O. 2011. Gas hydrates stability domains in the Portuguese Margin. The Gulf of Cadiz and the West Alboran SEA. Master's Thesis, Faculty of Science and Technology, Geosciences Department, Tangier, Morocco, University of Abdelmalek Essadi, Tangier, Marroco, October.

Bernardes, L. 2011. Hidratos de CO₂ como estratégia de mitigação das alterações climáticas: definição de zonas de estabilidade no *deep offshore* de Portugal Continental. MsC Thesis, Universidade de Évora, Évora.

Bernardes, L.; Carneiro, J. and Abreu, M.P. 2011. CO₂ hydrates as a climate change mitigation strategy: definition of stability zones in the Portuguese deep offshore. *International Journal on Global Warming*, **5** (2).

Bernardes, L., Carneiro, J. and de Abreu, M.P. 2013. CO₂ hydrates as a climate change mitigation strategy: definition of stability zones in the Portuguese deep offshore', *International Journal on Global Warming*, **5**, No. 2, pp.135–151.

Bernardes, L.; Carneiro, J.; Madureira, P.; Brandão, F.; Roque, C. 2015. Determination of Priority Study Areas for CO₂ Coupling Storage and CH₄ Gas Hydrates Recovery in the Portuguese Offshore Area. *Energies*, **8**, 10276-10292.

Bielinski, A., Kopp A., Shutt, H. and Calss, H. 2008. Monitoring of CO₂ plumes during storage in geological formations using temperature signals: Numerical investigation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 319-328.

Bily, C., and Dick, J.W.L., 1974. Naturally occurring gas hydrates in the Mackenzie Delta. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, **22**, 320-352.

Birkholzer, J., Oldenburg, C., Zhou, Q. 2015. CO₂ migration and pressure evolution in deep saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **40**, 203-220.

Blunden, J. and D. S. Arndt, Eds. 2015. State of the Climate in 2014. *Bulletin of American Meteorology Society*, **96** (7), S1– S267.

Blunt, M. 2010. Carbon Dioxide Storage. *Briefing paper*, Imperial College of London - *Grantham Institute for Climate Change*.

Boyce, W, DiPrima, R. Elementary differential equations and boundary value problems. 7th edition. ISBN 0-471-31999-6 – 2001 John Wiley and Sons Inc.

Bryant, S.L., Lake, L.W., 2005. In: Benson, S.M. (Ed.), Effect of Impurities on Subsurface CO₂ Storage Processes, Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO₂ Capture Project. v.2. Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification. Elsevier, London, pp. 983–998.

Breitzke, M. (2000): Physical properties of marine sediments , In: H.D. Schulz and M. Zabel (Eds.), *Marine Geochemistry*, Springer Verlag, Berlin. pp 27-71.

Brewer, G. P. P., T. E.; Fiederich G. and Rehder, G. 2002. Experimental determination of the Fate of rising CO₂ droplets in seawater. *Environmental Science Technology* **36**: 5441-5446.

Brewer, P., E. Peltzer, I. Aya, P. Haugan, R. Bellerby, K. Yamane, R. Kojima, Walz, P. and Nakajima, Y. 2004. Small scale field study of an ocean CO₂ plume. *Journal of Oceanography*, **60**(4), 751-758.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Broecker, W.S.; Klas, M.; Clark, E.; Bonani, G.; Ivy, S.; Wolfli, W. 1991. The influence of CaCO₃ dissolution on core top radiocarbon ages for deep-sea sediments. *Paleoceanography*, **6**, 593–608.

Bruant, R., Guswa, A., Celia, M., Peters, C. 2002. Safe storage of CO₂ in deep saline aquifers. *Environmental Science and Technology*, **36** (11): 240A-245A

Burwickz, E.; Rupke, L.H.; Wallmann, K. 2011. A new global gas hydrate budget based on global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. *Biogeosciences*, **10**, 959-975.

Burnol, A.; Thinon, I.; Ruffine, L. and Henri, J-M. 2015. Influence of impurities (nitrogen and methane) on the CO₂ storage capacity as sediment-hosted gas hydrates – Application in the area of the Celtic Sea and the Bay of Biscay. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **35**, 96-109.

Burnol, A., Thinon, I., Ruffine, L. and Henri, J.-M. (2013). Influence of impurities (nitrogen and methane) on the CO₂ storage capacity as sediment-hosted gas hydrates – Application in the area of Celtic Sea and the Bay of Biscay. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **35**, 96-109.

Cameron, D., Durlofsky, L.J. 2012. Optimization of well placement, CO₂ injection rates and brine cycling for geological carbon sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **10**, 100-112.

Cantucci, B., Montegrossi, G., Vaselli, O., Tassi, F., Quattrocchi, F and Perknis, E. 2009. Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: the Weuburn Project (Canada) case study. *Chemical Geology*, **265**, 181-197.

Carneiro, J. 2011. Código *Fortran: COHydrate*. Cálculo da espessura da zona de estabilidade dos hidratos. Trabalho não publicado.

Castellani, B., Rossetti, G.; Tupsakhare, S.; Rossi, F.; Nicolini, A. and Castaldi, M. 2016. Simulation of CO₂ Storage and methane gas production from gas hydrates in a large scale laboratory reactor. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2016.09.2016>

Castaldi, M.J., Zhou, Y., Yegulalp, T.M., 2007. Down-hole combustion method for gas production from methane hydrates. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **56**, 176–185.

Chadwick, R. A., Arts, R. Bernstone, C., May, F., Thibeau, S. and Zweigel, P. 2008. Best practice for the storage of CO₂ in saline aquifers. (Keyworth, Nottingham: *British Geological Survey Occasional Publication No. 14.*)

Changyu, S., Wenzhi, L., Xin, Y., Fengguang, L., Qing, Y., Liang M., et al. 2011. Progress of gas hydrate. *Chinese Journal of Engineering*, **19**, 151-62.

Clarkson, C.R., Bustin, R.M., 2000. Binary gas adsorption/desorption isotherms: effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology*, **42** (4), pp.241-271.

Collet, T.S. 1995. Gas Hydrates of the United States, in 1995 National Assessment of United States Oil and Gas Resources, USGS Digital Data Series, **30**, on CD-ROM; Gautier, D.L., Dolton, G.L., Takahashi, K.I., Varnes, K.L., Eds.; USGS, Reston, VA, USA; p. 85.

COMET *Project*. 2011. Santiago do Cacém Sub-Basin – REPORT.

Consilium Europa: <http://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/>

Coste, B., Le Corre, P., Minas, J.J., 1988. Re-evaluation of the nutrient exchanges in the Strait of Gibraltar. *Deep-Sea Research*, **35**, 767-775.

Coluccia, F., Guandalinia, R., Macinib, P., Mesinib, E., Moiaa, F. and Savocac, D. 2016. A feasibility study for CO₂ geological storage in Northern Italy. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **55**, 1-14.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Cunha, T., Watts, A., Pinheiro L., Alves, T. 2009. West Iberia Margin subsidence-uplift History: Constraints from seismic data and well and pseudo-well backstripping. *6º Simposio sobre el Margen Ibérico Atlántico*, Oviedo, Spain, 29-32.

Curry, W.B., and Oppo, D.W., 2005. Glacial water mass geometry and the distribution of ¹³C of CO₂ in the western Atlantic Ocean. *Paleoceanography*, 20: PA1017. doi:10.1029/2004PA001021.

Darcy H. Les Fontaines Publiques de La Ville de Dijon “The Public Fountains of the Town of Dijon”, Dalmont, Paris; 1856.

Declaração Ambiental (DA) 2014. Central Termoelétrica de Sines, actualização da Declaração ambiental de 2013. EMAS PT-000099 para a EDP – Gestão da Produção de Energia, S.A.

Deusner C., Bigalke N., Kossel E. and Haeckel M. 2012. Methane Production from Gas Hydrate Deposits through Injection of Supercritical CO₂. *Energies*, 5, 2112-2140; doi:10.3390/en5072112.

Ding, T and Liu, Y. 2014. Simulations and analysis of hydrate formation during CO₂ injection into cold saline aquifers. *Energy Procedia*, 63, 3030-3040.

DOE United States Department of Energy 2015. Quadrennial Technology Review 2015. *Gas Hydrates Research and Development*, 7, 1-40.

Doré, A., Lundin, E., R. Kuszinr, N. and Pascal, C.. 2008. Potential mechanisms for the genesis of Cenozoic domal structures on the NE Atlantic margin: pros, cons and some new ideas. *The Nature and Origin of Compression in Passive Margins*. H. Johnson, A.G. Doré, R.W. Gatlif et al. London, *The Geological Society of London*, 306, 1-26.

Dougty, C. 2007. Modeling geologic storage of carbon dioxide: comparison of non-hysteretic and hysteretic characteristic curves. *Energy Conversion Management*, 48, 1768-1718.

Duxbury, N.S., Abyzov, S.S. Romanovsky, V.E. and Yoshikawa, K. 2004. A combination of radar and thermal approaches to search for methane clathrate in the Martian subsurface. *Planetary and Space Science*, 52, 109-115.

ECO₂ Project number 265847, Best Practice Guidance for Environmental Risk Assessment for offshore CO₂ Geological Storage.

Eiken, O., Ringrose, P., Hermanrud, C., Nazarian, B, Torp, T. and Høier, L. 2011. Lessons Learned from 14 years of CCS Operations: Sleipner, In Salah and Snøhvit. *Energy Procedia*, 4, 5541–5548

Ennis-King, J. and Paterson, L. (2005) Role of convective mixing in the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers. *Society of Petroleum Engineers*, 10:3, 349–356.

Eppelbaum, L.; Kutasov, I. and Pilchin, A. 2014. Thermal properties of rocks and density fluids. Book series: Lecture Notes in Earth System Sciences. *Applied Geothermics*, 99. DOI: 10.1007/978-3-642-34023-9_2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.

Ettehadtavakkola, E., Lakeb, L. and Bryantb, S. (2014). CO₂-EOR and storage design optimization. *Int. J. of Greenhouse Gas Control*, 25 (2014), 79–92.

Flood, R.; Ducassou, E. Structure and Variability of Mediterranean Outflow Water Flow Recorded in Contourite Layers in the Gulf of Cadiz and West Portugal, 16, EGU2014-5576, 2014.

Fujioka M, Yamaguchi S, Nako M. (2010). CO₂-ECBM field tests in the Ishikari coal basin of Japan. *International Journal of Coal Geology*, 82, 287–98.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Garcia, J.E. (2003). *Fluid dynamics of carbon dioxide disposal into saline aquifers*. PhD Thesis, University of California at Berkeley, Berkeley, CA.

Gardner, J.M.; Vogt, P.R.; Somoza, L. 2001. The possible effect of the Mediterranean Outflow Water (MOW) on gas hydrate dissociation in the Gulf of Cadiz. EOS Trans. AGU82, **47**, San Francisco CA, Fall. Meet. Suppl. Abstracts OS12B-0418.

Gasda SE, Bachu S, Celia MA (2004). Spatial characterization of the location of potentially leaky wells penetrating a deep saline aquifer in a mature sedimentary basin. *Environmental Geology Journal*, **46** (6-7), 707-720.

Geissler, W., Matias, L., Stich, D., Carrilho, F., Jokat, W., Monna, S., IbenBrahim, A., Mancilla, F., Gutscher, M.-A, Sallarès, V. and Zitellini, N. 2010. Focal mechanisms for subcrustal earthquakes in the Gulf of Cadiz from a dense OBS deployment. *Geophysical Research Letters*, **37**. DOI: 10.1029/2010GL044289.

Gelhar, L.W. and Axness, C.L.. (1983) Three-dimensional stochastic analysis of macrodispersion in aquifers. *Water Resources Research*, **19**:1, 161–180.

Gennady Yu, G. and Prévost H., J. 2013. Effect of CO₂ injection temperature on caprock stability. *Energy Procedia*, **37**, 3727-3732. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.267

Capillary trapping of CO₂ in heterogeneous reservoirs during the injection period Gershenzona, N., Ritzi, R. Jr., Dominica, D., Mehnertb, E., Okwenb, R. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **59**, 13-23

Gilliam T., Morgan I. (1987). Shale: Measurement of Thermal Properties. Chemical Technology Division, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 37831. Martin Marieta Energy Systems for US Department of Energy, DE-AC05-84OR21400.

Gislason, S., Wolff-Boenisch, D., Stefansson, A., Oelkers, E., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W., Juerg, Matter, M., Stute, M., Axelsson, G., Fridriksson, T. 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: A pre-injection overview of the CarbFix project. *International Journal Greenhouse Gas Control*, **4**, 537–545.

Global CCS Institute (2016). *Website: <http://status.globalccsinstitute.com>*, visitado a 20/09/2016.

Global CCS Institute (GCCSI) 2015. The Global Status of CCS. Summary Report.

Green, C., Ennis-Kinga, J. and Pruess, K. 2009. Effect of vertical heterogeneity on long-term migration of CO₂ in saline formation. *Energy Procedia* **1**:1, 1823–1830.

Godec, M., Jonsson, H. and Basava-Reddi, L. 2013. Potential global of gas production from shales and coal for geological CO₂ storage. *Energy Procedia*, **37**, 6656-6666.

Goel, N. 2006. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: current knowledge and issues. *Journal of Petroleum and Engineering*, **51**, 169-184.

Goodarzi S, Settari A, Keith D. 2012. Geomechanical modeling for CO₂ storage in Nisku aquifer in Wabamun Lake area in Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **10**, 113-22.

Goel, N. 2006. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: current knowledge and issues. *J. Petr. Sci. and Eng.*, **3-4**, 169-184.

Grou, T. and Pimentel, N. 2012. The Meso-Cenozoic Alentejo basin (SW Portugal) – Lithological correlation from outcrop and well data. *Central and North Atlantic Conjugate Margins Conference*, Dublin

Harris, D. (September 1910). "THE PIONEER IN THE HYGIENE OF VENTILATION". *The Lancet*. **176** (4542): 906–908. doi:10.1016/S0140-6736(00)52420-9.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Han, W. S., Kim K-Y., Park, E., McPherson, B., Lee S-Y. and Park, M-Y. 2012. Modeling of spatiotemporal thermal response to CO₂ injection in saline formations: interpretation for monitoring. *Transport Porous Media*, **93**, 381-399.

Han, W. S., Stillman, G. A., Lu, M., Lu, C., McPherson, B. and Park, E. 2010. Evaluation of potential nonisothermal process and heat transport during CO₂ sequestration. *Journal of Geophysical Research*, **115**, doi:10.1029/2009JB006745.

Hamza, V.M.; Cardoso, R.R.; Ponte Neto, C.F. 2008. Spherical harmonic analysis of the earth's conductive heat flow. *International Journal of Earth Science*, **97**, 205–226.

Heezen B., Hollister, C. C. D., Ruddiman, F. 1966. Shaping of the continental rise by deep geostrophic contour currents. *Science*, **152**, 502-508.

Hensen, C.; Nuzzo, M.; Hornibrook, E.; Pinheiro, L.M.; Bock, B.; Magalhães, V.H.; Brückmann, W. 2007. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz—Indications for hydrothermal imprint. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **71**, 1232–1248.

Hernández-Molina, F.J., et al., Evolution of the gulf of Cadiz margin and southwest Portugal contourite depositional system: Tectonic, sedimentary and paleoceanographic implications from IODP expedition 339, *Marine Geology* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2015.09.013>

Hernández-Molina, F.J., Alvarez Zarikian, C.A., and the Expedition 339 Scientists, Proc. IODP, 339: Tokyo (Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc.). doi:10.2204/iodp.proc.339.103.2013

Hesse, M.A. (2008) Mathematical modeling and multiscale simulation of CO₂ storage in saline aquifers. PhD Thesis, Stanford University, Stanford, CA.

Hester, K., Stevens, J. and Howard, J. 2011. Composition studies to determine rate and extent of CO₂ exchange in a hydrate-bearing core. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates*.

Hill, M.C. 1998. Methods and guidelines for effective model calibration: U.S. Geological Survey (USGS) Water-Resources Investigations Report 98-4005, 90 p.

Hite R.J., Lohman S.W. (1973). Geological Appraisal of Paradox Basin Salt Deposits for Waste Emplacement, U.S. Geological Survey Open File Report 73-114. Denver, Colorado

Howe, M.R., 1982. The Mediterranean Water Outflow in the Gulf of Cadiz. *Oceanography and Marine Biology Annual Review*, **20**, 37-74.

Hollowei, S. 2008. The Underground Storage of Carbon Dioxide. In: Ernest J. Moniz (Ed.) *Climate Change and Energy Pathways for the Mediterranean*, Springer ISBN 978-1-4020-4858-6.

House, Z. K. S., P. D.; Harvey F. C. and Lackner, S.K. 2006. "Permanent carbon dioxide in deep-sea sediments." *Proceedings of the National Academy of Science, USA*, **103**, 12291-12295.

House, K.; Schrag, D.; Harvey, C.; Lackner, K. 2006. Permanent Carbon Dioxide Storage in Deep-sea Sediments. *Proceedings of National Academy of Sciences*, **33**, 12291-12295, August 15, USA doi: 10.1073/pnas.0605318103.

Huang, Y., Zheng, Q., Fan, N. and Aminian, K. (2014). Optimal scheduling for enhanced coal bed methane production through CO₂ injection. *Applied Energy* **113**, 1475–1483.

Ide, S.T., Jessen, K. and Orr Jr, F.M. (2007) Storage of CO₂ in saline aquifers: Effects of gravity, viscous, and capillary forces on amount and timing of trapping. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **1**:4, 481–491.

International Energy Agency (IEA), 2009. *Key World Energy Statistics 2009*; IEA, Paris, France; 82.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

International Energy Agency (IEA), 2016. Energy Policies of IEA Countries – Portugal, 2016 Review. 9 rue de la Fédération, 75739 Paris Cedex 15, France.

Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA). Boletim climatológico 2015 consultado no *website* www.ipma.pt a 22/2/2015 às 15:00 horas.

Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) – Resumo Climatológico – Agosto 2016. (www.ipma.pt às 23:00 horas do dia 14/09/2016).

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). 2005. Special report on carbon dioxide capture and storage.

IPCC. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. In *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007; 976.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151.

Jafar Gandomi, A. and Curtis, A.(2012). Assessing the monitorability of CO₂ saturation in subsurface saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **7**, 244–260.

Jiang, X. 2011. A Review of Physical Modeling and Numerical Simulation of long-term Geological Storage of CO₂, *Applied Energy*, doi:10.1016/j.apenergy.2011.05.004.

Johnson, N. and Ogden, J. 2010. Transporting CO₂ : independent pipelines for each source or organized regional networks. In: 9th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Pittsburgh, PA.

Juanes, R., Spiteri, E., Orr, Jr., Blunt, M. 2006. Impact of relative permeability hysteresis on geological CO₂ storage. *Water Resource Research*, **42**, W124418.

Juanes, R., MacMinn, C. and Szulczewski, M. 2010. The Footprint of the CO₂ Plume during Carbon Dioxide Storage in Saline Aquifers: Storage Efficiency for Capillary Trapping at the Basin Scale. *Transport in Porous Media*, **82**, 19–30. doi: 10.1007/s11242-009-9420-3, ISSN: 0169-3913.

Kharaka, Y.K., Thordsen, J.J., Hovorka, S.D., Nance, S., Cole, D.R., Phelps, T.J. and Knauss, K.G. (2009). Potential environmental issues of CO₂ storage in deep saline aquifers: Geochemical results from the Frio-I brine pilot test, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, **24**, 1106–1112.

Kearney, P.; Brooks, M.; Hill, I. Introduction to Geophysical Exploration, 3rd revision, 2002, Blackwell Science Ltd (Verlag), ISBN 978-0-632-04929-5.

Kim, S. and Hosseini, S.A. 2014. Geological CO₂ storage.: incorporation of pore-pressure/stress coupling and thermal effects to determinate maximum sustainable pressure limit. *Energy Procedia*, **63**, 3339-3346.

Kim, H., Cho G., Lee J., Kim, S., 2013. Geotechnical and geophysical properties of deep marine fine grained sediments recovered during the second Ulleung Basin Gas Hydrate Expedition, East Sea, Korea, **47**, 56-65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2013.05.009>.

King, J. and Paterson, L. 2002. Engineering aspects of geological sequestration of carbon dioxide. *Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*. SPE 77809.

Klauda, J.B.A.; Sender, S.I. 2005. Global distribution of methane hydrate in Ocean Sediment. *Energy Fuel*, **19**, 459–470.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Koide, H., M. Takahashi, et al. 1995. "Self-Trapping Mechanisms of Carbon-Dioxide in the Aquifer Disposal." *Energy Conversion and Management*, **36** (6-9): 505-508.

Koide, H., Shindo, I., Tazaki, Y., Iijima, M., Ito, K., Kimura N. and Omata, K., 1997. DEEP SUB-SEABED DISPOSAL OF CO₂ THE MOST PROTECTIVE STORAGE. *Energy Conversion Management*, **38**, 253-258

Kovscek, A., 2002. Screening criteria for CO₂ storage in oil reservoirs. *Petroleum Science Technololy*, **20** (7-8), 841–866.

Krevor, S., Blunt, M.J., Benson, S., Pentland, C.H., Reynolds, C., Al-Menhali, A. and Niu, B. 2015. Capillary trapping for geologic carbon storage – from pore scale physics to field scale implications. *International Journal Greenh. Gas Control*, **40**, 221-237.

Kvenvolden, K.A.; Claypool, G.E. 1998. Gas Hydrates in Oceanic Sediment; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA; 88–216.

Kvenvolden, KA, and Lorenson, TD. 2001. The Global Occurrence of Natural Gas Hydrate, in: *Natural Gas Hydrates - Occurrence, Distribution and Detection*, Paul CK and Dillon, WP, eds. Geophysics Monograph. *American Geophysical Union*, Washington, **12**, 3-18.

Kuuskræa, V.A., Van Leeuwen, T., Wallace, M. 2011. Improving domestic energy security and lowering CO₂ emissions with next generation CO₂- enhanced oil recovery (CO₂-EOR). DOE/NETL report prepared by Energy Sector Planning and Analysis. http://www.netl.doe.gov/energy-analyses/pubs/storing_%20CO2%20w%20eor_final.pdf

Lewicki, J., Birkholzer, J., Tsang, C.-F. 2007. Natural and industrial analogues for leakage of CO₂ from storage reservoirs: identification of features, events, and processes and lessons learned. *Environmental Geology*, **52**, 457-467.

Li, X.; Ohsumi, T.; Koide, H.; Akimoto, K.; Kotsubo, H. 2005 Near-future perspective of CO₂ aquifer storage in Japan: Site selection and capacity. *Energy*, **30**, 2360–2369.

Li, Q.; Wu, Z. and Li X. 2009. Prediction of CO₂ leakage during sequestration into marine sedimentary strata. *Energy Conversion and Management*, **50**, 503-509.

Lia, Y., Ranjithb, P., Pererab, M. Yuc, Q. 2017. Residual water formation during the CO₂ storage process in deep saline aquifers and factors influencing it: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, **20**, 253-262

Liu, J., Yan, Y., Liu, H., Xu, J., Zhang J. and Chen G. 2016. Understanding effect of structure and stability on transformation of CH₄ hydrate to CO₂ hydrate. *Chemical Physics Letters*, **648**, 75-80.

Liu, Y., Wang, L. and Yu, B. (2010). Sharp front capturing method for carbon dioxide plume propagation during injection into a deep confined aquifer. *Energy Fuels* **24**:2, 1431–1440.

Liu, Y., Wang, Le, Liu, X. and Ding T. 2014. Effects of capillary pressure – fluid saturation – relative permeability relationships on predicting carbon migration during injection into saline aquifers. *Energy Procedia*, **63**, 3616-3631.

Liu, W., Luo, T., Li Y., Song, Y., Zhu Y. and Zhao J. 2016. Experimental study on the mechanical properties of sediments containing CH₄ and CO₂ hydrate mixtures. *Journal of Natural Gas and Engineering*, **32**, 20-27.

Leon, R.; Somoza, L.; Gimenez-Moreno, C.J.; Dabrio, C.J.; Ercilla, G.; Praeg, D.; Diaz-del-Rio, V.; Gomez-Delgado, M. 2009. A predictive numerical model for potential mapping of the gas hydrate stability zone in the Gulf of Cadiz. *Marine Petroleum Geology*, **26**, 1564–1579.

Levine, J., Matterb, J., Goldberg, D., Lackner, K. 2009. Gravitational trapping of carbon dioxide in deep ocean sediments: hydraulic fracturing and mechanical stability. *Energy Procedia*, **1**, 3647–3654.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Lorenson, T.D.; Kvenvolden, K.A., 2007. A Global Inventory of Natural Gas Hydrate Occurrence (Map). U.S. Geological Survey. Available online: <http://walrus.wr.usgs.gov/globalhydrate/> (acedido em 19 Abril 2015).

Louden, K., Tucholke, B., Oakey, G. 2004. Regional Anomalies of sediment thickness, basement depth and isostatic crustal thickness in the North Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **224**, 193-211.

Lu, M. and Connell, L.D. 2008. Non-isothermal flow of carbon dioxide in injection wells during geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2**, 248-258.

Lu, S. M. 2015. A global survey of gas hydrate development and reservs: specifically in the marine field. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 884-900.

Luo Z, Bryant SL. 2010. Influence of Thermo-Elastic Stress on CO₂ Injection Induced Fractures During Storage. SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization, New Orleans, Louisiana, USA.

Luo, Z., Bryant SL. 2011. Influence of Thermoelastic Stress on Fracturing a Horizontal Injector During Geological CO₂ Storage. Canadian Unconventional Resources Conference, Alberta, Canada.

Mackayb, E. and Pickupb G. 2016. An engineering solution for CO₂ injection in saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **53**, pp. 98–105.

McGrail B.P., H.T. Schaef, A.M. Ho, Y.J. Chien, J.J. Dooley, and C.L. Davidson. 2006. Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts. *Journal of Geophysical Research*, **111**, B12201, doi:10.1029/2005JB004169.

Majlaton, Nicolai-Ivar. **MSc** thesis: A Visual study of CO₂ injection at pore-scale using micromodels. Dec., 2012. Department of Physics and Technology University of Bergen.

Makogon, Y.F., Trebin, FA., Trofimuk, A.A., Tsarev, V.P., and Cherskiy, N.V. (1971). Detection of a pool of natural gas in a solid (hydrate gas) state: Doklady 59-66. Akademii Nauk SSSR.

Makogon, Y.F. 1965. Hydrate formation in the gas-bearing beds under permafrost conditions. *Gazovaya Promyshlennost*, **5**, 14–15.

Makogon, Y.F., Holditch,, S.A. and Makogon, T.Y. 2007. Natural gas-hydrates - a potential energy source for the 21st century. *Journal of petroleum Science and Engeneering*, **56**, 14-31.

Manakov, A., Dyadin, Y., Ogienko, A., Kurnosov, A., Aladko, E., Larionov, E., Zhurko, F., V., Voronin, I., Berger, I., Goryainov, S., Yu, A. 2009. Phase Diagram and High-Pressure Boundary of Hydrate Formation in the Carbon Dioxide-Water System *Journal of Physical Chemistry*, **113**, 7257–7262.

Martins, L. T., Madeira, J., Youbi, N., Munhá, J., Mata, J. and Kerricj, R. 2008. Rift-related magnetism of the central Atlantic magmatic province in Algarve, Southern Portugal. *Lithos*, **101** (1-2), 102-124.

Matter, J.; Stute, M.; Sandra, Ó.; Snæbjörnsdóttir, E.; Oelkers; Gislason, E.; Aradóttir, B.; Ingvi G., Holmfrídur S.; Einar G.; Gudni A.; Helgi A.; Domenik Wolff-Boenisch, K, Reguera Taya, D.; Hall, J; Dideriksen, K.; Broecker, W. 2016. Rapid Carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions. *Science* 10 Jun 2016, **352**, Issue 6291, 1312-1314, doi: 10.1126/science.aad8132.

Martinez, R., I. Suárez, and Y. M. Le Nindre (2010) Site selec on criteria. COMET deliverable 3.1.Rep., Instituto Geológico y Minero de España - IGME, Spain. 10.

Marquardt, M.; Hensen, C.; Piñero, E.; Haeckel, M.; Wallmann, K. 2010. A transfer function for the prediction of gas hydrate inventories in marine sediments. *Biogeosciences*, **7**, doi:10.5194/bg-7-2925-2010.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Matias, H. (2002). Interpretação tectono-estratigráfica da área do Marquês de Pombal, a Oeste do Cabo de São Vicente. **MsC** Thesis em Ciências Geofísicas. Universidade de Lisboa. 114.

Mathias, S.A., Gluyas, J.G., Oldenburg, C.M. and Tsang, C.F. 2010. Analytical solution for Joule-Thomson effect during CO₂ geo-sequestration in depleted oil and gas reservoirs. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4**, 806-810.

Mauffret, A.; Mougénot, D.; Miles, P.R.; Malod, J.A. (1989). Results from Multichannel Reflection Profiling of the Tagus Abyssal Plain (Portugal). Comparison with the Canadian Margin. In: Tankard, A.J., Balkwill, H.R. (Eds.), *Extensional Tectonics and Stratigraphy of the 82 Northern Atlantic Margins*. *American Association Petroleum and Geology and Canadian Geology Found.* AAPG Mem. **46**, 379–393.

Mazzoldi, A., Rinaldi, A.P., Borgia, A., Rutqvist, J., 2012. Induced seismicity within geological carbon sequestration projects: maximum earthquake magnitude and leakage potential from undetected faults. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **10**, 434-442.

Mazurenko, L.L.; Soloviev, V.A.; Gardner, J.M. Hydrochemical features of gas hydrate-bearing mud volcanoes, offshore Morocco. In *Proceedings of the International Conference Geological Processes on European Continental Margins*, IOC/UNESCO Workshop Report **168**, Granada, Espanha, 31 Janeiro – 3 Fevereiro 2000, 18-19.

Medialdea, T. 2007. *Estructura y Evolución Tectónica del Golfo de Cádiz Pub*; Serie Tesis Doctorales; Instituto Geológico y Minero de España: Madrid, Spain,; **8**, 382. (In Spanish).

Meckel, T.A., Bryant, S.L., Ganesh, P.R. 2015. Characterization and prediction of CO₂ saturation resulting from modeling buoyant fluid migration in 2D heterogeneous fabrics. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **34**, 85-96.

Milkov, A.V.; Sassen, R., 2002. Economic geology offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Marine Petroleum Geology*, **19**, 1–11.

Min Jin, Ribeiro, A., Mackay, E., Guimarães, L., Bagudu, U.(2016). Geochemical modelling of formation damage risk during CO₂ injection in saline aquifers. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **35**, 703-719.

Mitchum, R. M. Jr.; Vail, P. R.; Thompson III, S. (1977a). Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 1: Overview. In: *Seismic Stratigraphy-Applications to Hydrocarbon Exploration*. Payton, C. E. (Ed.). *American Association of Petroleum Geology*, **26**, 51-52.

Mitchum, R. M. Jr.; Vail, P. R.; Thompson III, S. (1977b). Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 2: The depositional sequence as a basic unit for stratigraphic analyzes. In: *Seismic Stratigraphy-Applications to Hydrocarbon Exploration*. Payton, C. E. (Ed.). *American Association of Petroleum Geology*, **26**, 53-62.

Mitchum, R. M. Jr.; Vail, P. R.; Sangree, J. B. (1977c). Seismic stratigraphy and global changes of sea level, part 6: Stratigraphic interpretation of seismic reflection patterns in depositional sequences. In: *Seismic Stratigraphy-Applications to Hydrocarbon Exploration*. Payton, C. E. (Ed.). *American Association of Petroleum Geology*, **26**, 117-133.

Morais, S., Liu, N., Diouf, A., Bernard, D., Lecoutre, C., Garrabos, Y. e Marre, S. 2016. Monitoring CO₂ invasion processes at the pore scale using geological labs on chip. *Lab Chip*, **16**, 3493-3502.

Moridis, G., 2003. CO₂ sequestration adds new dimension to oil, gas production. *Oil and Gas Journal*, **101** (9), 39 - 44.

Moridis G, Sloan, E. 2007. Gas production potential of disperse low-saturation hydrate accumulations in oceanic sediments. *Energy Conversion Management*, **48**, 1834–49.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Moridis, G.; Collet, S.; Boswell, R.; Kurihara, M.; Reagan, M.; Koh, C.; Sloan, D. Toward Production from Gas Hydrates: Current status, Assessment of Resources and Simulation-Based Evaluation of Technology and Potential. *Proceedings of SPE Unconventional Reservoirs Conference*, Keystone, Colorado, U.S.A., 10-12 February 2008.

Moridis, G.J., Reagan, M.T., 2011. Estimating the upper limit of gas production from Class 2 hydrate accumulations in the permafrost: 1. Concepts, system description, and the production base case. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **76**, 194–204.

Mougenot, D. (1988). Geologie de la Marge Portugaise. Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI, 259.

NaturalGasWorld website: <https://www.naturalgasworld.com>. Consulta efectuada em 12/2/2016, às 16h.

NASCENT (2005) Natural Analogues for the Geological Storage of CO₂, IEA Greenhouse Gas R and D Programme Report 2005/6 March

NETL (2009) Best Practices for: Monitoring, Verification, and Accounting of CO₂ Stored in Deep Geological Formations. US Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia

Niemann, H.; Duarte, J.; Hensen, C.; Omoregie, E.; Magalhães, V.H.; Elvert, M.; Pinheiro, L.M.; Kopf, A.; Boetius, A. 2006. Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochimical Cosmochimical Acta*, **70**, 5336–5355.

Nordbotten, J.M., Kavetski, D., Celia, M.A. and Bachu, S., 2009. Model for CO₂ leakage including multiple geological layers and multiple leaky wells. *Environmental science and technology*, **43** (3): 743-749.

Oldenburg, C., Moridis, G., Spycher, N., Pruess, K., 2004. EOS7C Version 1.0: TOUGH2 Module for Carbon Dioxide or Nitrogen in Natural Gas (Methane) Reservoirs. Lawrence Berkeley National Laboratory.

Ohgaki, K., Takano, K., Sangawa, H., Matsubara, T., Nakano, S., 1996. Methane exploitation by carbon dioxide from gas hydrates – phase equilibria for CO₂–CH₄ mixed hydrate system. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **29** (3), 478–483.

Pangea Data Publisher and Environmental Science. Available online: <http://www.pangea.de> (accessed on 23 April 2014).

Payton, C. E. (1977). Seismic Stratigraphy-Applications to Hydrocarbon Exploration. *American Association of Petroleum Geology*, **26**, 516.

Peysson, Y., Bazin, B., Magnier, C., Kohler, E. and Youssef, S. 2011. Permeability alteration due to salt precipitation driven by drying in the context of CO₂ injection. *Energy Procedia*, **4**, 4387-4394.

Peysson, Y., André, L. and Azaroual, M. 2014. Well injectivity during CO₂ storage operations in deep saline aquifers – Part 1: Experimental investigation of drying effects, salt precipitation and capillary forces. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **22**, 291-300.

Pereira, R., Alves, T.M. Mesozoic rifting of the SW Iberian margin – implications to the hydrocarbon potential of Alentejo basin. *71st EAGE Conference and Exhibition*. Amsterdam, The Netherlands, 8-11 June 2009.

Pereira, R. and Alves, T. 2013. Crustal deformation and submarine canyon incision in a Meso-Cenozoic first order transfer zone (SW Iberia, North Atlantic Ocean). *Technophysic*, **601**, 148-162.

Pereira, R., Alves, T. 2011. Margin Segmentation prior to continental break-up: A seismic-stratigraphic record of multiphased rifting in the North Atlantic (SouthWest Iberia). *Techophysic*, **505**, 17-34.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Peters, E., Egberts, P.J.P., Loeve, D and Hofstee, C. 2015. CO₂ dissolution and its impact on reservoir pressures behavior. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **43**, 115-123.

Pickard, George, L. and Emery, William, J. Descriptive Physical Oceanography: An introduction. 4th Edition. 1990. Pergamon Press.

Piñero, E.; Marquardt, M.; Hensen, C.; Haeckel, M.; Wallmann, K. 2013. Estimation of the global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. *Biogeosciences*, **10**, 959–975.

Poelchau HS, Baker DR, Hantschel Th, Horsfield B, Wygrala B (1997) Basin simulation and the design of the conceptual basin model. In: Welte DH, Horsfield B, Baker DR (eds) Petroleum and basin evaluation. Springer, Berlin, 36–41.

Pollack, H.N.; Hurter, S.J.; Johnson, J.R. 1993. Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set. *Reviews Geophysics.*, **31**, 267–280.

Portal do Clima, 2016. Website www.portaldoclima.pt, acessado a 18/09/2016. Prah, B., Yun, R. 2016. Heat transfer and pressure drop of CO₂ hydrate mixture in pipeline. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **102**, 341-347.

Prah, B. and Yun, R. 2016. Heat transfer and pressure drop of CO₂ hydrate mixture in pipeline. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **102**, 341-347.

Prat, M. 2002. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Journal of Chemical Engineering*, **86**, 153-164.

Pruess, Karsten (2005). ECO2N: A TOUGH2 Fluid Property Module for Mixtures of Water, NaCl and CO₂. LBNL-57592. Earth Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, CA 94720.

Rafid Al-Khoury, Jochen Bundschuh. Computational Models for CO₂ Geo-sequestration and Compressed Air Energy Storage. *Sustainable Energy Developments*, **10**. ISSN: 2164-0645.

Ranathunga, A., Perera, M.S., Ranjith, P., Wei, C. (2017). An experimental investigation of applicability of CO₂ enhanced coal bed methane recovery to low rank coal. *Fuel* **189**, pp. 391–399.

Raza, A., Rezaee, R., Gholami, R., Bing, C., Nagarajan, R. Hamid, M. 2016. A screening criterion for selection of suitable CO₂ storage sites. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **28**, 317-327.

Reece, J. S., P. B. Flemings, B. Dugan, H. Long, and J. T. Germaine. 2012. Permeability-porosity relationships of shallow mudstones in the Ursa Basin, northern deepwater Gulf of Mexico, *Journal of Geophysics Research*, **117**, B12102, doi:10.1029/2012JB009438.

Reeves S. 2001. Geological sequestration of CO₂ in deep, unmineable coalbeds: an integrated research and commercial-scale field demonstration project. In: SPE annual technical conference and exhibition, New Orleans, LA; paper no. 71749.

Reeves S. and Oudinot A. 2005. The Allison unit CO₂-ECBM Pilot—a reservoir and economic analysis. *International coalbed methane symposium*, Tuscaloosa, AL, paper no 0522.

Rey, J., Callapez, P. e Cunha, P.P. 2006. Da ruptura continental à margem passiva: Composição e evolução do Cretácico de Portugal. Lisboa, Portugal, INETI. Lisboa, Portugal 75 pp.

Riaz, A. and Cinar, Y. 2014. Carbon dioxide sequestration in saline formations: Part I – Review of modeling of solubility trapping. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **124**, 367-380.

Robertson E.C. (1979). Thermal Conductivity of Rocks. U.S. Geological Survey (USGS) Open File Report 79–356 .

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Robertson E.C (1988). Thermal Properties of Rocks. U.S. Geological Survey (USGS) Open File Report 88-441.

Rochelle, A. C., Camps, A.P.; Long, D.; Milodowski, A.; Bateman, K.; Gunn, D.; Jackson, P.; Lovell A. M. and Rees, J. (2009). Can CO₂ hydrate assist in the underground storage of carbon dioxide? *Sediment-Hosted Gas Hydrates: New insights on Natural and Synthetic Systems*, T. G. S. London. London: 171-183.

Roque, C. 2007. Tectonostratigrafia do Cenozóico das Margens Continentais Sul e Sudoeste Portuguesas: Um Modelo de Correlação Sismoestratigráfica. PhD *Thesis* Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências.

Rutqvist, J. 2012. The Geomechanics of CO₂ Storage in Deep Sedimentary Formations. *Geotechnical Geological Engineering*, **30**, 525–551.

Rutqvist, J., Liu, H., Vasco, D., Pan, L., Kappler, K. and Majer, K. 2011. Coupled non-isothermal, multiphase fluid flow and geomechanical modeling of ground surface deformations and potential for induced micro-seismicity at in Salah CO₂ storage operation. *Energy Procedia*, **4**, 3542-3549.

Sangwon P., Kyungsun S., Hwanju, J. 2017. Laboratory-scale experiment on a novel mineralization-based method of CO₂ capture using alkaline solution. *Energy*, **124**, 589-598.

Sarnthein, M.; Winn, K.; Jung, S.; Duplessy, J.; Labeyrie, L.; Erlenkeuser, H.; Ganssen, G. 1994. Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions. *Paleoceanography*, **9**, 209–267.

Scheidegger, A. (1957). The Physics of Flow Through Porous Media. Londo: University of Toronto Press and Oxford University Press.

Schoderbek, D.H.F.; Hester, K.; Howard, J.; Ratermant; Silpngarmert, S.; Lloyd Martin, K.; Smith B.; Klein, P. *ConocoPhillips*, 2013. *Gas Hydrate Production Test Final Technical Report*; NETL, Houston, TX, USA.

Silva, G.P., Ranjith, P.G., Perera, M.S. 2015. Geochemical aspects of CO₂ sequestration in deep saline aquifers: A review. *Fuel*, **155**, 128–143.

Sloan, E.D. 2003. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature*, **426**, 353–359.

Sloan, E.D. and Koh, C.A. 2008. Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA; 720.

Somoza, L.; Díaz del Río, V.; Hernandez-Molina, F.J.; Leo. R.; Lobato, A.; Alveirinho, J.M.; Rodero, J.; TASYO Team. New discovery of a mud-volcano field related to gas venting in the Gulf of Cadiz: Imagery of multibeam data and ultra-high resolution data. In Proceedings of the Final Proceedings 3rd International Symposium Iberian Atlantic continental margin, Faro, Portugal, 25-27 Setembro 2000; 397–398.

Steelman, J. and Tonachel, L. 2010. Reducing Imported Oil with Comprehensive Climate and Energy Legislation. Natural Resources Defense Council, Washington, DC.

Stevens, S.H., Kuuskraa, V.A., Gale, J., Beecy, D., 2001. CO₂ injection and sequestration in depleted oil and gas fields and deep coal seams: worldwide potential and costs. *Environmental Geoscience*, **8** (3), 200–209.

Stow, D.A.V., Hernández-Molina, F.J., Alvarez Zarikian, C.A., and the Expedition 339 Scientists. 2013. *Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program*, Volume 339.

Suess, E. 1980. Particulate organic carbon flux in the oceans: Surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, **288**, 260–263.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Szabó, Z., Hellevang, H., Király, C., Sendulac, E., Kónyad, P., Falusd, G., Török, S., Szabó, C. 2016. Experimental modeling geochemical study of potential CCS caprocks in brine and CO₂-saturated brine. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **44**, 262–275.

Takagi, M.; Koide, K.; Shimizu, J.; Iwamoto, C.; Ohoka, M.; Ikeda, S. and Azuma, H. 2013. Cost estimates for CO₂ geological storage in deep saline aquifers offshore Japan: a case study. *Energy Procedia*, **37**, 3374–3378.

Teletzke, F. G., Lu Pengbo (2013). Guidelines for Reservoir Modeling of Geologic CO₂ Storage. *Energy Procedia*, **37**, 3936–3944, doi:10.1016/j.egypro.2013.06.292.

Terrinha, P., Pinheiro, L. M., Henriques, J. - P., Matias, L., Ivanov, M. K., Monteiro, J. H., Akhmetzhanov, A., Volkonskaya, A., Cunha, T., Shaskin, P. and Rovere, M. 2003. Tsunamigenic - seismogenic structures, neotectonics, sedimentary processes and slope instability on the southwest Portuguese Margin. *Marine Geology*, **195**, 55 - 73.

Terrinha, P., Ribeiro, C., Kullberg, J. C., Lopes, C., Rocha, R. and Ribeiro, A. (2002). Compressive Episodes and Faunal Isolation during Rifting, Southwest Iberia. *The Journal of Geology*, **110**, 101 - 113.

Thankur, N.K.; Rajput, S. 2011. *Exploration of Gas Hydrates*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 42–85.

Thiede, J.; Ehrmann, W.U. 1986. Late Mesozoic and Cenozoic sediment flux to the central North Atlantic Ocean. *Geological Society Special Publications*, **21**, 3–15.

Thomson, J.; Nixon, S.; Summerhayes, C.; Schönfeld, J.; Zahn, R.; Grootes, P. 1999 Implications for sedimentation changes on the Iberian margin over the last two glacial/interglacial transitions from (230Th-excess) systematics. *Earth Planet. Science Letter*, **165**, 255–270.

Thompson, J., Waltzer, K., Fowler, M., Chaisson, J. 2010. The carbon capture and storage imperative: recommendations to the Obama administration's interagency carbon capture and storage task force. Report prepared by Cleanair Task Force. <http://www.catf.us/resources/publications/files/The Carbon Capture and Storage Imperative.pdf>

Tohidi, B., Yang, J., Salehabadi, M., Anderson, R. And Chapoy, A. 2010. CO₂ hydrates could provide secondary safety factor in subsurface sequestration of CO₂. *Environmental Science Technology*, **44**, 1509–1514.

ThunderHead Engineering Inc. (2015). User Manual PetraSim, 2015. Download efectuado a partir do website da empresa Thunderhead Engineering em 03/03/2016.

TOTAL 2013. The Lacq Pilot. Carbon Capture and Storage Report (2006-2013).

Tucholke, B. E. and Sibuet, J. - C. 2007. Leg 210 synthesis: Tectonic, magmatic, and sedimentary evolution of the Newfoundland - Iberia rift. in *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. B. E. Tucholke, J. - C. Sibuet and A. Klaus. College Station, TX, Ocean Drilling Program. College Station, TX, **210**, 1 - 56.

Tucholke, B. E., Sawyer, D. S. and Sibuet, J. C. 2007. Breakup of the Newfoundland Iberia rift. *Geological Society Special Publications*, **282**, 9 - 46. DOI: 10.1144/sp282.2.

Vasil'ev, V.G., Mokogon, Y.F., Trebin, F.A., A.A., T., and Cherskiy, N.V., 1970. The property of natural gases to occur in the Earth crust in a solid state and to form gas hydrate deposits. *Otkrytiya v SSR*, 15-17.

Van Bergen, F., Gale, J., Damen, K., Wildenborg, A., 2004. Worldwide selection of early opportunities for CO₂ - Enhanced oil recovery and CO₂ - Enhanced coal bed methane production. *Energy*, **29** (9–10), 1611–1621.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

van der Meer L.G.H. 2004. Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands. *Energy Conversion and Management*, **33** (5-8), 611-18.

van Haken M. Hendrik (1999). The Hydrography of the mid-latitude Northeast Atlantic Ocean II: The Intermediate Water Masses. *Deep-Sea Research I*, **47**, 789-824

Vilarrasa, V., Silva, O., Carrera, J. and Olivella S. 2013. Liquid CO₂ injection for geological storage in deep saline aquifers. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **14**, 84-96

Vilarrasa, V. and Rutqvist J. 2017. Thermal effects on geologic carbon storage. *Earth Science Reviews*, **165**, 245-256.

Vilarrasa, V., Makhnenko, R., Gheibie, S. 2016. Geomechanical analysis of the influence of CO₂ injection location on fault stability. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, **8**, 805-818.

Wallmann, K; Aloisi, G.; Haeckel, M.; Obzhairov, A.; Pavlova, G.; Tishchenki, P. 2006. Kinetics of organic matter degradation, microbial methane generation and gas hydrate formation in anoxic marine sediments. *Geochimical and Cosmochimical Journal*, **70**, 3905-3927.

Wallmann, K.; Pinero, E.; Burwicz, E.; Haeckel, M.; Hensen, C.; Dale, A.; Riepke, L. 2012. The Global Inventory of Methane Hydrate in Marine Sediments: A Theoretical Approach. *Energies*, **5**, 2449–2498.

Wang, X.; Sun, Y.; Wang, Y.; Li, N.; Sun, C.; Chen, G.; Liu, B. and Yang L. 2017. Gas production from hydrates by CH₄-CO₂/H₂ replacement. *Applied Energy*, **188**, 305-314.

Wang F., Fu, S., Guo, G., Jia, Z-Z and Luo, S. 2015. Experimental study on hydrate-based CO₂ removal from CH₄/CO₂ mixture. *Energy*, **104**, 76-84.

Wang, H., Liao, X., Lu, N., Cai, Z., Liao, C., Dou, X., 2014. A study on development effect of horizontal well with SRV in unconventional tight oil reservoir. *J. Energy Inst.* **87** (2), pp.114-120.

Wang, H., Ran, Q., Liao, X., Zhao, X, Xu, M., Fang, P. (2016). Study of the CO₂ ECBM and sequestration in coalbed methane reservoirs with SRV. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **33**, 678-686

Wetzel, A., 1990. Interrelationships between porosity and other geotechnical properties of slowly deposited, fine-grained marine surface sediments. *Marine Geology*, **92**, 105-113.

Whitea, M., McGrailb, P. 2009. Designing a Pilot-Scale Experiment for the Production of Natural Gas Hydrates and Sequestration of CO₂ in Class 1 Hydrate Accumulations. *Energy Procedia*, **1**, 3099-3106.

Wilkin RT, Digiulio DC. Geochemical impacts to groundwater from geologic carbon sequestration: controls on pH and inorganic carbon concentrations from reaction path and kinetic modeling. *Environmental Science Technology*, **44**(12):4821.

White, C.M, Smith, D.H., Jones, K.L., Goodman, A.L., Jikich, S.A., LaCount, R.B., et al. (2005). Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery: a review. *Energy Fuels*, **19**, 659–724.

White, M., Wurster, S.K. and McGrail, P. 2011. Numerical studies of methane production from class 1 gas hydrate accumulations enhanced with carbon dioxide injection. *Marine Petroleum Geology*, **28**, 546-560.

Xiao, C. and Adidharma, H. 2009. Dual function inhibitors for methane hydrate. *Chemical Engineering and Science*, **64**, 1522-1527.

Xu, X., Chen, S. and Zhang, D. 2006. Convective stability analysis of the long-term storage of carbon dioxide in deep saline aquifers. *Advances in Water Resources Journal*, **29**, 397–407.

Yang, F., Bai, B., Tang, D., Dunn-Norman, S., Wronkiewicz, D. 2010. Characteristics of CO₂ sequestration in saline aquifers. *Petroleum Science*, **7**, 83–92.

ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

Yang, M.; Song, Y.; Ruan, X.; Liu, Y.; Zhao, J. and Li, Q. 2012. Characteristics of CO₂ hydrate formation and dissociation in glass beads and silica gel. *Energies*, **5**, 925-937.

Yang, X., Sun, Y., Su, K., Yuan, Q., Li, Q., Chen, G. 2012. A three-dimensional study on the formation and dissociation of methane hydrate in porous sediment by depressurization. *Energy Convers Manage*, **56**, 1 - 7.

Kim, Y., Jang, H., Kim, J., Lee, J. 2017. Prediction of storage efficiency on CO₂ sequestration in deep saline aquifers using artificial neural network. *Applied Energy* **185**, 916–928.

Zatsepina, O. and Buffet, B. 2001. Experimental study of the stability of CO₂-hydrate in a porous medium. *Fluid Phase Equilibria*, **192**, 85-102.

Zatsepina, O, Pooladi-Darvish, M. 2011. Storage of CO₂ hydrates in shallow gas reservoirs: pre- and post-injection periods. *Greenhouse Gas Science Technology*, **1**, 223-236.

Zhang, Zheming, "Numerical Simulation and Optimization of CO₂ Sequestration in Saline Aquifers" (2013). *All Theses and Dissertations (ETDs)*. Paper 1097.

Zitellini, N.; Gràcia, E.; Matias, L.; Terrinha, P.; Abreu, M.A.; DeAlteriis, G.; Henriët, J.P.; Dañobeitia J.J.; Masson, D.G.; Mulder, T.; *et al.* 2009. The quest for the Africa-Eurasia plate boundary west of the Strait of Gibraltar. *Earth Planet Science Letter*, **280**, 13-50.

Zitellini, N., Rovere, M., Terrenhi, P., Chierici, F., Matias, L. and team B. 2004. Neogene through Quaternary tectonic reactivation of SW Iberian Passive Margin. *Pure and Applied Geophysics*, **161**, 565-587.

Zuber, M., 1998. Production characteristics and reservoir analysis of coalbed methane reservoirs. *International Journal of Coal Geology*, **38** (1:2), 27-45.

8. ANEXO I

Energies **2015**, *8*, 10276-10292; doi:10.3390/en80910276

OPEN ACCESS

energies

ISSN 1996-1073

www.mdpi.com/journal/energies

Article

Determination of Priority Study Areas for Coupling CO₂ Storage and CH₄ Gas Hydrates Recovery in the Portuguese Offshore Area

Luís Bernardes ^{1,*}, Júlio Carneiro ², Pedro Madureira ¹, Filipe Brandão ¹ and Cristina Roque ¹

¹ EMEPC, Rua Costa Pinto 165, 2770-047 Paço de Arcos, Portugal;

E-Mails: pedro.madureira@emepc.mam.gov.pt (P.M.); fg.brandao@gmail.com (F.B.);
cristina.roque@ipma.pt (C.R.)

² Departamento de Geociências, Escola de Ciências e Tecnologia,

Instituto de Investigação e Formação Avançada, Instituto de Ciências da Terra,
Universidade de Évora, Évora, Portugal; E-Mail: jcarneiro@uevora.pt

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: lmfbernardes@gmail.com;
Tel.: +351-964-026-132.

Academic Editor: Vincenzo Dovi

Received: 4 May 2015 / Accepted: 1 September 2015 / Published: 18 September 2015

Abstract: Gas hydrates in sub-seabed sediments is an unexploited source of energy with estimated reserves larger than those of conventional oil. One of the methods for recovering methane from gas hydrates involves injection of Carbon Dioxide (CO₂), causing the dissociation of methane and storing CO₂. The occurrence of gas hydrates offshore Portugal is well known associated to mud volcanoes in the Gulf of Cadiz. This article presents a determination of the areas with conditions for the formation of biogenic gas hydrates in Portugal's mainland geological continental margin and assesses their overlap with CO₂ hydrates stability zones defined in previous studies. The gas hydrates stability areas are defined using a transfer function recently published by other authors and takes into account the sedimentation rate, the particulate organic carbon content and the thickness of the gas hydrate stability zone. An equilibrium equation for gas hydrates, function of temperature and pressure, was adjusted using non-linear regression and the maximum stability zone thickness was found to be 798 m. The gas hydrates inventory was conducted in a Geographic Information System (GIS) environment and a full compaction scenario was adopted, with localized vertical flow assumed in the accretionary wedge where mud volcanoes occur. Four areas where temperature and pressure conditions may exist for formation of gas

hydrates were defined at an average of 60 km from Portugal's mainland coastline. Two of those areas coincide with CO₂ hydrates stability areas previously defined and should be the subject of further research to evaluate the occurrence of gas hydrate and the possibility of its recovery coupled with CO₂ storage in sub-seabed sediments.

Keywords: gas hydrates; CO₂ storage; Portugal; seabed sediments; climate change mitigation

1. Introduction

Anthropogenic CO₂ emissions are pointed as the main driver of global climate change and its negative impacts in nature and society [1]. The energy demand is increasing in many regions of the world and particularly in developing countries, such as China, India and Brazil [2]. Increased energy efficiency and renewable energy sources are essential to reduce CO₂ emissions from energy production. However, for the coming decades it is unlikely that renewable energy sources will be able to cope with the rising energy demand, and fossil fuels will remain the main energy source. CO₂ Capture and Storage (CCS) is seen as a technology that could bridge the current fossil fuel based society to a low carbon future.

Geological storage of CO₂ generally focuses on saline aquifers, depleted oil and gas fields and the use of CO₂ for Enhanced Oil Recovery (EOR). Recent years have also seen an increased interest in CO₂ storage through *in situ* mineral carbonation in basalts. However, a less studied option available for those countries with a deep geological continental margin at close distance from shore is the storage of CO₂ in sub-seabed sediments in the form of hydrates, as proposed by Koide *et al.* [3] and Li *et al.* [4].

Bernardes *et al.* [5] defined three areas suitable for CO₂ storage in hydrates form in the Portuguese geological continental margin, at a distance of about 70 km from the coast and from the main CO₂ emission clusters in the country. However, that analysis also acknowledged the economic unfeasibility of that option, mainly due to the more than 1100 meters of water column required for the CO₂ hydrates stability in the Portuguese geological continental margin.

However, coupling CO₂ storage with methane recovery from gas hydrates can result in economic benefits. In that process, under the appropriate pressure and temperature conditions, gas hydrates are dissociated by CO₂ injection, releasing methane (CH₄) from the hydrates and replacing it by CO₂ molecules in the hydrate molecular cages.

In 2012, the first *in situ* test of CO₂ injection to dissociate gas hydrates and recover CH₄, was performed. During the field test, 6.11 Million cubic meters (Mm³) of gas were injected, from which 4.74 Mm³ of nitrogen (N₂) and 1.37 Mm³ of CO₂. During the production phase, 24.21 Mm³ of CH₄ were recovered with 70% and 40% of the previously injected N₂, and CO₂, respectively [6].

Several works based on geophysical, geochemical and geological data [7,8] have identified the occurrence of gas hydrates at more than 100 offshore sites around the world, including in the Gulf of Cadiz, just south from the Algarve coast in Portugal, where several mud volcanoes are known to hold gas hydrates [9–11].

An economically viable way to store CO₂ in seabed sediments, in its hydrate form, on the Portuguese geological continental margin could be to couple it with CH₄ recovering from gas hydrates. However, at present, there is no inventory of methane hydrates occurrences on Portugal's deep offshore.

Within this article, an estimate of the amount of CH₄ hydrates on the Portuguese geological continental margin is presented as a first step towards assessing the possibility of coupling CO₂ storage and CH₄ recovery. This article aims to define areas of possible formation of gas hydrates and their overlap with the CO₂ hydrates potential storage areas defined in Bernardes *et al.* [5] (Figure 1).

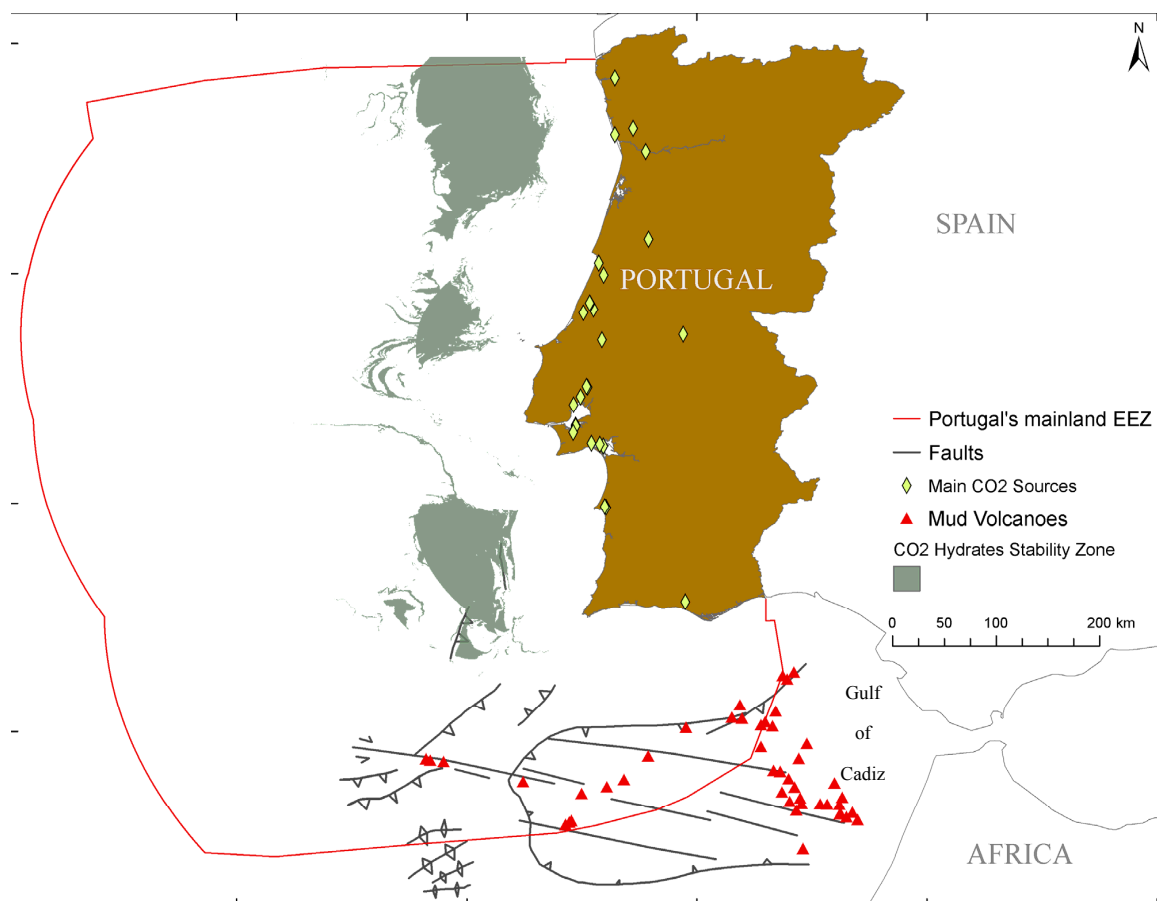


Figure 1. Location of the CO₂ hydrates stability zones defined in Bernardes *et al.* [5].

2. Background

Natural CH₄ hydrates occur and remain stable in sub-seabed sediments, mud volcanoes and other geological formations, under a specific range of pressure and temperature conditions. Thermodynamic calculations show that CH₄ hydrates are stable at relatively low-pressure (low water depths) conditions at typical seabed temperatures, as long as gas concentration is sufficient. Figure 2 depicts the methane hydrates stability conditions, according to several authors.

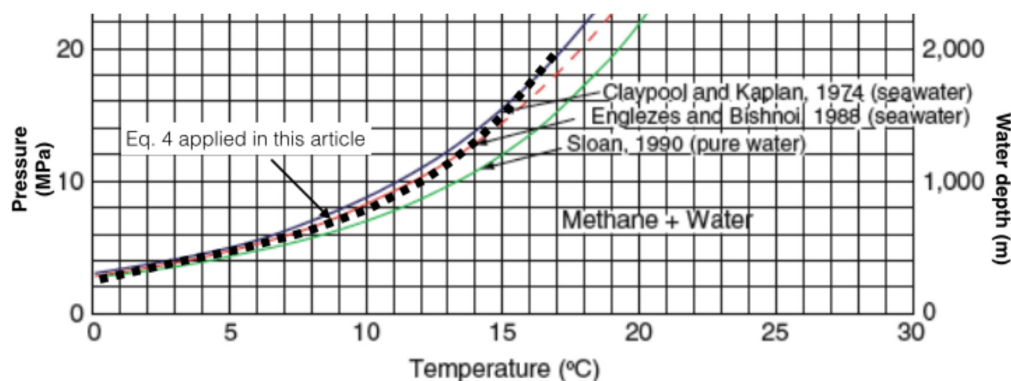


Figure 2. Gas hydrates phase boundary conditions, according to several authors (Adapted from Thakur [12]). Also depicted (dashed black line) the non-linear equation applied in this article.

Hydrates are polyhedral structures that form a cage composed by water molecules capable of retaining non-polar neutral guest gases. The interconnection of water molecules is strong since each molecule can donate and receive two hydrogen bonds. The stability of hydrates is only possible if more than 90% of the total cavities are fully filled by gas [13].

Due to chemical reactions, the decomposition of organic matter by anaerobic bacteria, at low temperature generates biogenic CH₄ [12]. When Sedimentation rates (S_r) and Particulate Organic Carbon (P_c) are higher than 1 cm/kyr and higher than 1%, respectively, anaerobic bacteria produces CH₄ few cm below the sea floor [12]. Kvenvolden *et al.* [14] defined the range of S_r from 3 to 30 cm/kyr to form biogenic CH₄. Collett [15] and Klauda and Sandler [16] have shown that hydrates do not form if P_c values are below 0.4% to 0.5%.

Hydrates formation is limited by a certain number of variables such as temperature-pressure pairs, organic matter availability, salinity, hydro and geothermal gradients and petrophysical conditions. Methane formation in ocean sediments is created by sulfur reduction and hydrogen sulphide release, from the upper parts of seafloor to hundreds of meters below. At larger depths, methane is produced by catagenesis, where temperature and pressure are the driving parameters [12].

Pore water salinity limits the capacity of the sediments to host gas hydrate and also lowers methane solubility. This leads to reduction of the amount of gas required for hydrates formation. Salinity causes two effects: it decreases the solubility of methane hydrates, but the existence of salts inhibits the formation of hydrate, increasing the dissociation pressure and methane concentration in the solution, although the solubility effect overweighs the effect of an increasing dissociation pressure [12].

Recent studies [17–19], estimate the global inventory of gas hydrates in marine sediments, taking the geological evolution, the sedimentation rate and the Particulate Organic Carbon data [19]. The Gas Hydrate Inventory (GHI) applied transfer functions derived from a numerical model developed by Wallmann *et al.* [18] simulating the gas hydrates formation under normal compaction and full compaction scenarios. The transfer functions, fitted by Piñero *et al.* [19], attempt to estimate the gas hydrates mass based on a reduced number of parameters, namely the sedimentation rate, the particulate organic content, vertical fluid flow and the thickness of the gas hydrates stability zone.

Equation (1) represents the transfer function for estimating the GHI in the full-compaction scenario [19] used to estimate values on Portugal's offshore.

$$GHI = b_1 L_{sz}^{b_2} \left(P_c \frac{b_3}{S_r^{b_4}} \right) \exp[-(b_5 + b_6 \ln[S_r])^2] \quad (1)$$

where L_{sz} is the thickness of hydrate stability zone, P_c is the particulate organic content, S_r is the sedimentation rate, and b_1 to b_5 are the transfer function fit parameters: $b_1 = 0.00285$, $b_2 = 1.681$, $b_3 = 24.4$; $b_4 = 0.99$, $b_5 = -1.44$ and $b_6 = 0.393$ [19].

The thickness of the gas hydrate stability zone (L_{sz}) depends on several parameters: bathymetry, geothermal gradient, temperature, pressure, gas concentration, salinity, porosity and permeability. For analysis at the regional scale, without considering the local variation of petrophysical quantities, the geothermal gradient, temperature/pressure pairs and water salinity are the crucial parameters. Pressure can be assimilated to hydrostatic pressure and readily estimated, while water salinity can be measured. Temperature and its variation with depth (*i.e.*, the geothermal gradient) vary with the geological conditions of the area in study and can be estimated based on bottom-hole temperature measurements in boreholes.

Regarding to geothermal gradient calculations, Piñero *et al.*, [19] compared two models published by Pollack *et al.* [20] and Hamza *et al.* [21]. They found Hamza *et al.* [21] models' to have a better match with Bottom Simulating Reflector (BSR) from Ocean Drilling Program (ODP) sites [22]. The maximum L_{sz} of 900 m was calculated with a thermal conductivity of $1.5 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Leon *et al.* [23] applied a GIS model to estimate the L_{sz} in the Gulf of Cadiz, and retrieved a maximum thickness of 770 m for biogenic hydrates, with the expected BSR at around 800 m water depth.

Piñero *et al.* [19] also introduced vertical fluid flow (q) in the gas hydrate inventory, using Equations (2) and (3) for different ranges of vertical fluid flow. The fit parameters are the same as those ones published on [19].

For fluid flow:

$$q \geq 0.001 S_r (2 + \ln[P_c])$$

GHI is estimated from:

$$GHI_q = c_1 L_{sz}^{c_2} c_3 + \left(c_3 + \frac{1}{S_r} \right) (P_c + c_4 q^{c_5}) P_c^{c_6} \quad (2)$$

For fluid flow:

$$q < 0.001 S_r (2 + \ln[P_c])$$

GHI is estimated from:

$$GHI_q = GHI - 10^{-8} c_7 L_{sz}^{c_4} \left(1 + \frac{1}{S_r} \right) q P_c^{c_9} \quad (3)$$

Gas hydrates accumulation is inhibited when fluid flow is:

$$q > 1.3 \times 10^{-8} L_{sz}^2 S_r P_c$$

The transfer function coefficients in Equations (2) and (3) are $c_1 = 0.024$, $c_2 = 1.587$, $c_3 = 0.0224$, $c_4 = 266084$, $c_5 = 2.75$, $c_6 = 0.063$, $c_7 = 0.003$, $c_8 = 4.68$ and $c_9 = 2.31$ [19].

Piñero *et al.* [19] found in the Full Compaction scenario, hydrates are estimated to occur in areas larger volumes. If vertical fluid flow is also considered, the global amount of GHI is estimated at nearly 550 Giga ton of Carbon (GtC) [19].

The scenario with vertical fluid flow may be appropriate for, at least, part of our study area, namely the Gulf of Cadiz sector included in the Portuguese Economic Exclusive Zone (EEZ) (Figure 1). Geologically, the Gulf of Cadiz is located on a complex transpressive setting nearby the Africa-Eurasia plate boundary [24]. Mud volcanism in the Gulf of Cadiz is triggered by compressional stress related with the Africa plate WNW-ESE trajectory at a rate of about 4.0 mm/yr [5]. It is generally associated to fluid escape, along tectonic structures such as thrust faults, extensional faults, strike-slip faults and diapirs, that opens up pathways to over pressurized fluids, culminating on the formation of mud volcanoes [25,26]. Somoza *et al.* [27] suggested that shallow fluid upward flow could be originated by the perturbation of gas hydrates rich sediments by the Mediterranean Outflow Water (MOW). In any circumstance vertical fluid flow occurs and the gas hydrate inventory should consider the model given by Equations (2) and (3).

3. Methodology

The methodology implemented aimed to identify areas where biogenic gas hydrates are likely to be formed in the Portuguese geological continental margin and their overlap with areas defined by Bernardes *et al.* [5] as suitable for CO₂ storage in hydrates form in the subseabed sediments.

Two scenarios were considered based on the Piñero *et al.* [19] transfer-functions: (1) Assuming full compaction of the sediments at higher depth and (2) Full compaction of the sediments combined with vertical fluid flow on the Gulf of Cadiz. Piñero *et al.* [19] transfer function for the normal compaction scenario was also applied, but in that case there are no conditions for gas hydrates formation in the Portuguese geological continental margin.

The full compaction scenario favors hydrate formation due to the decrease in porosity and subsequent increase in CH₄ concentration within the pore water. The full compaction scenario also decelerates the loss of methane-rich pore fluids below the GHSZ, due to the increasing difference in burial velocity of pore water and bulk sediment [19]. The overburden load of younger sediments being continuously deposited on seabed drives sediment compaction by inducing an exponential decrease in porosity and water content with the sediment depth [18]. Upward fluid flow happens when sedimentary pressure gradient exceeds the hydrostatic pressure [18]. Full compaction may occur at the base of thick sedimentary deposits and in compressive tectonic settings, although the porosity of sediments usually is not completely eliminated by compaction [18]. Simulations by Wallmann *et al.* [18] show that GHI is significantly enhanced by Full Compaction scenario.

The methodology (Figure 3) was implemented in a GIS environment gathering data on the relevant features of the deep offshore, although the determination of the gas hydrate stability zone thickness (L_{sz}) was computed using a Fortran code, due to the non-linearity of the equations applied that cannot be easily implemented in a GIS environment.

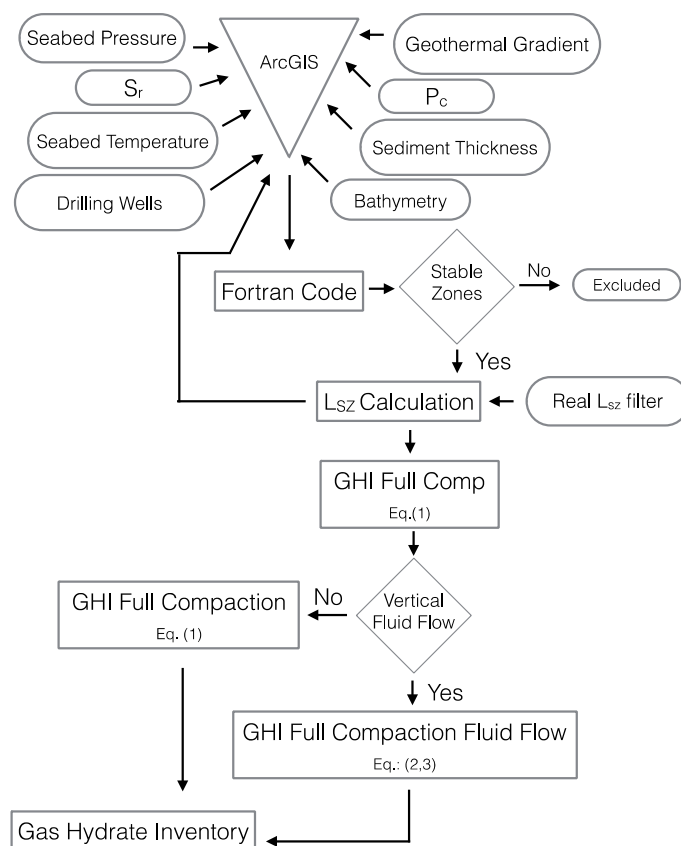


Figure 3. Methodology flow diagram.

The GIS includes data on bathymetry, hydrostatic pressure, temperature at the bottom of water column, oil exploration drilling wells, geothermal gradient, sediment thickness, accumulation of particulate organic carbon on the sea floor (P_c) and sedimentation rates (S_r), considered as steady state.

Raster datasets of seabed temperatures, hydrostatic pressure and sediment thickness for the study zone were the same used on Bernardes *et al.* [5]. The other datasets were built for this study and described in the next section.

4. Results and Discussion

4.1. Thickness of Gas Hydrates Stability Zone (L_{sz})

The determination of the GHSZ thickness (L_{sz}) depends on the thermodynamics of the gas hydrates boundary, namely pressure and temperature, and the inhibitor effect of water salinity. Since the equation that describe the thermodynamic behavior of hydrates is difficult to implement in a GIS, an approximation to the phase boundary computed by the *CSMHYD* code [28] was used, considering a seawater salinity of 36 g/L. Pressure and temperature dissociation pairs were found in *CSMHYD* to which a non-linear regression fitted the following function.

$$\frac{1}{T_{sf} + L_{sz}\delta_g} = \sum_{i=1}^3 c_i [\log(L_{sz}\gamma_w g + P_{sf})]^{i-1} \quad (4)$$

where T_{sf} and P_{sf} are the seabed temperature and pressure, respectively, δ_g is the geothermal gradient, γ_w is the sub-seabed formation water salinity (assigned as 3.6% weight), g is gravity and c_i are the non-linear regression factors $c_1 = 3.8 \times 10^{-3}$, $c_2 = -4.09 \times 10^{-4}$ and $c_3 = 8.64 \times 10^{-5}$.

The phase boundary approximation (Equation (4)), is represented in Figure 2 and implemented in a Fortran code, *CO2hydrate*, coupled with the GIS model. The raster datasets of geothermal gradient (δ_g), seafloor pressure (P_{sf}) and seafloor temperature (T_{sf}) used in *COHydrate* are shown in Figure 4 and were derived by Bernardes *et al.* [5], although the geothermal gradient dataset was updated using data listed in Benazzouz [29].

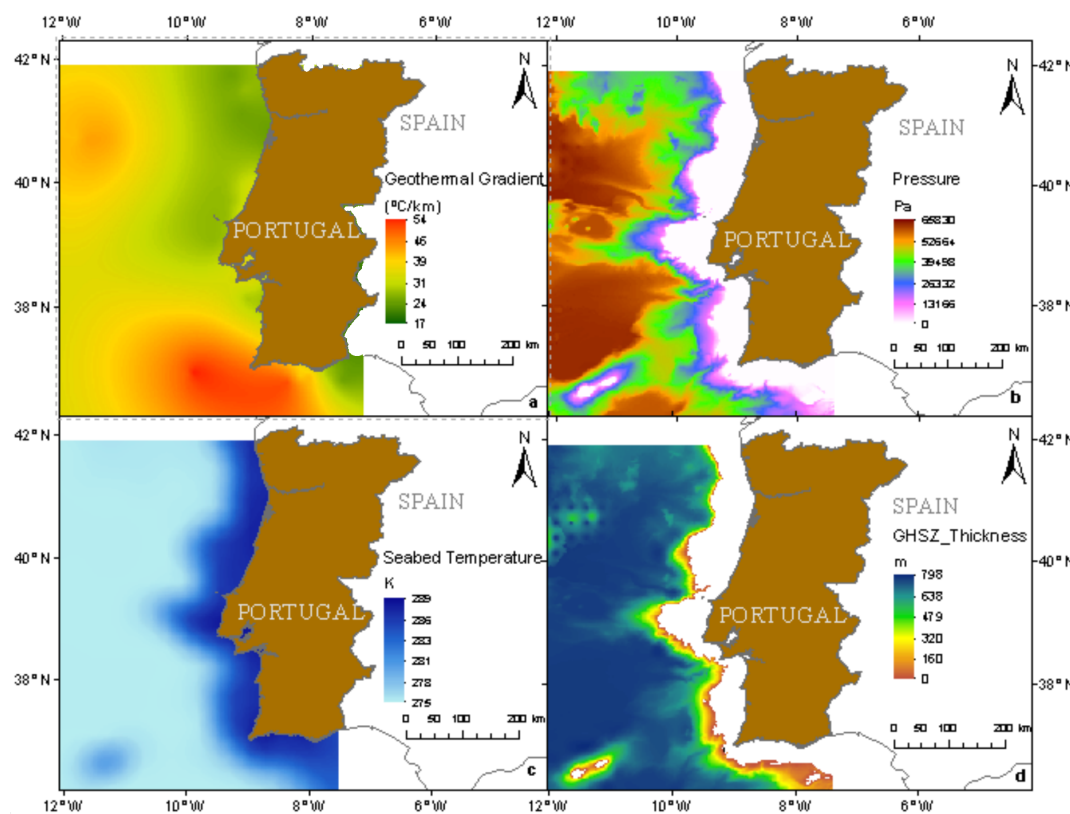


Figure 4. Raster datasets. (a) Updated geothermal gradient; (b) Hydrostatic pressure; (c) Seabed temperature; (d) GHSZ thickness (L_{sz}).

The maximum L_{sz} thickness of 798 m (Figure 4d) was found to be in agreement with the values computed by Leon *et al.* [23], and by Peter R. Miles (725 m) as quoted by [29], but contrasts with the 550 m depth estimated by Benazzouz [29].

According to the model implemented, the L_{sz} is highly influenced by the high seawater temperatures in the Portuguese offshore, and it shows that gas hydrates could be stable at depths varying from 600 m to 3000 m. The minimum depth required for GHSZ is 600 m, much shallower than the 1100 m minimum depth for the CO₂ hydrates stability zone computed by Bernardes *et al.* [5]. Thus, for the purpose of this

paper, only the GSHZ occurring deeper than 1100 m and overlapping with the CO₂ hydrates stability zones is of interest.

4.2. Sedimentation Rate (S_r)

The sedimentation rate (S_r) raster dataset was built from the interpolation of the available S_r values for the study area. Data was downloaded from the online database PANGAEA (Table 1). The dataset is not ideal, with only 62 samples and poor spatial distribution, likely the main limitation for this study (Figure 5a).

Table 1. Sedimentation rate data and source. *Pangea* website (2014).

Lat dd	Long dd	S_r cm/ky	Lat dd	Long dd	S_r cm/ky	Lat dd	Long dd	S_r cm/ky	Reference
36.69	-11.43	0.389	37.70	-9.47	11.620	37.75	-9.73	20.400	
35.35	-10.42	0.969	37.61	-9.28	5.300	37.71	-9.23	7.100	
40.96	-10.72	2.891	37.92	-10.85	7.940	37.70	-9.47	11.620	
36.69	-11.43	0.389	37.72	-10.55	12.040	37.61	-9.28	5.300	Thiede <i>et al.</i> [30]
35.35	-10.42	0.969	37.70	-9.77	19.000	37.92	-10.85	7.940	
40.96	-10.72	4.167	37.65	-9.53	7.550	37.72	-10.55	12.040	
37.65	-9.53	7.550	37.68	-10.08	16.180	37.70	-9.77	19.000	
37.75	-9.73	20.400	37.71	-9.23	7.100	34.80	-10.25	2.900	
37.77	-10.18	16.000	37.68	-10.08	16.180	-	-	-	
40.58	-9.86	35.600	37.77	-10.18	33.150	-	-	-	Thomson <i>et al.</i> [32]
34.89	-7.82	4.864	34.91	-7.58	4.896	34.86	-8.13	3.210	Sarnthein, Michael (2006) [33]
39.04	-10.66	5.917	-	-	-	-	-	-	Voelker <i>et al.</i> [34]
38.63	-9.51	0.001	38.63	-9.51	0.001	-	-	-	Alt-Epping, Ulrich [35]
41.23	-9.07	0.240	41.84	-8.99	0.070	41.21	-9.04	0.350	Recent sedimentation and sedimentary budgets on the western Iberian shelf
41.81	-9.08	0.170	41.17	-9.03	0.420	41.24	-9.03	0.410	
41.84	-9.11	0.200	41.20	-9.04	0.300	41.32	-9.00	0.170	
41.78	-9.07	0.230	41.85	-9.07	0.140	-	-	-	

4.3. Particulate Organic Carbon (P_c)

Particulate Organic Carbon (P_c) depends on the total organic carbon flux to the sea floor [19] and the re-mineralization process on the top centimeters of the sediment column [36–38].

The particulate organic content (P_c) raster applied in this study resulted from kriging interpolation of particulate organic concentration values obtained from the PANGAEA online database [39] and core samples analysis U1385 and U1391 from the IODP Expedition 339. Figure 5b depicts the resulting raster file, with larger values of P_c of 2.94 wt. % obtained in the Nazaré's canyon area, and smaller values in the South Portugal's EEZ limit area. Again, the limited number of a data points its poor spatial distribution is an important especially in areas distant from the coast. Remineralization processes were not taken into account.

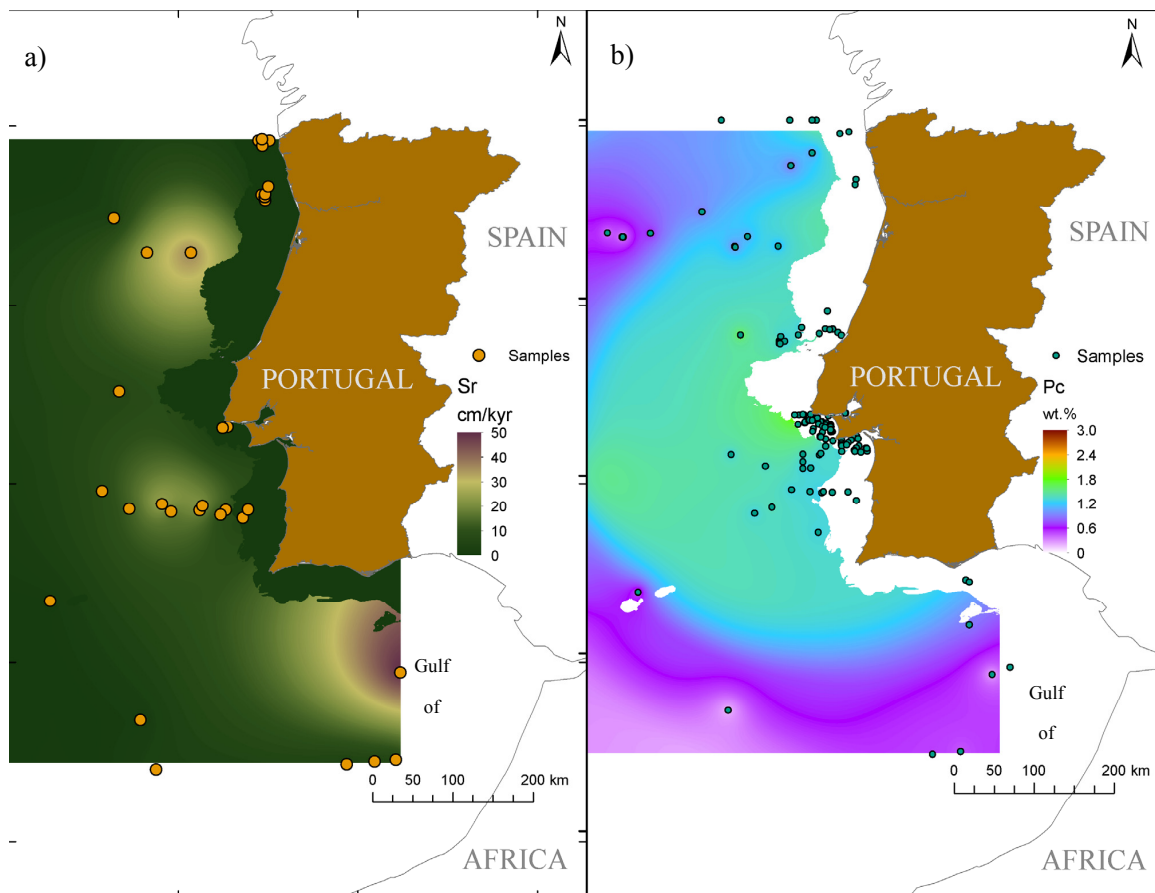


Figure 5. (a) Sedimentation rate raster dataset map; (b) Particulate Organic Carbon.

4.4. Gas Hydrates Inventory (GHI)

The gas hydrate stability zone defines the area where P and T conditions are sufficient for gas hydrates to be stable, but according to Piñero *et al.* [19] model, the gas hydrates inventory (GHI) is also a function of the organic content and sedimentation rate. GHI was computed for the Full Compaction scenario (Equations (1)) and the Fluid Flow scenarios (Equations (2) and (3)) and sensitivity analysis was conducted varying by 10% each of the variables in Equations (1) to (3).

4.4.1. Full Compaction Scenario

The full compaction scenario retrieved three areas where the formation of biogenic gas hydrates is possible, given the combination of organic matter content and sedimentation rates (Figure 6). The largest area occurs just offshore at some 70 km West-North-West from the coast. Water depths varies in this region from 700 m to 3000 m. A smaller area occurs offshore from the Sines region, in the Tagus abyssal plain, at some 100 km from the coast. Water column varies from 2100 m to 3500 m in this region. The third area occurs just south from the Algarve, at 50 km from the coast and with maximum water depth of 2600 m.

The maximum value estimated for the GHI in the full compaction scenario is 154 kg/m², and taking into account the area and concentration variation, the estimated mass is about 493 MtC.

The estimation of the GHI using the full compaction scenario without vertical fluid flow, rises 17% from the original value when S_r is increased by 10% by initial value, while a 10% increase in the P_c value induces a 25% increase in the amount of the GHI, regarding to the maximum of 154 kg/m² (Table 2). For the Full Compaction scenario, an average value of 493 MtC of hydrates increases to 840 Mton for a 10% increase in S_r and of 770 MtC for a 10% increase in P_c . In any case the change in the size of the areas where hydrates can form is small indicating that, despite the uncertainty in the S_r and P_c values, gas hydrates are not likely to be formed in areas other than those depicted in Figure 6.

Table 2. GHI estimates for the several scenarios and sensitivity analysis.

		Vertical Fluid Flow with Full Compaction Scenario (cm·yr ⁻¹)				
Average	Parameter	$q = 0.005$	$q = 0.01$	$q = 0.015$	$q = 0.02$	Parameter Variation
GHI	Variation					
(kg·m ⁻²)		22.13	72.69	147.65	282.27	
	22.11	22.13	75.7	151.11	286.55	P_c 10% wt.%
		22.13	68.08	137.5	262.19	S_r 10% (cm·kyr ⁻¹)
Average		493.04	3590.87	7293.92	13947.23	
GHI		840.49	3739.71	7465.06	14158.53	P_c 10% wt.%
(MtC)		769.62	3362.88	6792.66	12954.94	S_r 10% (cm·kyr ⁻¹)

4.4.2. Vertical Fluid Flow and Full Compaction Scenario

The geochemistry of the gas hydrates sampled in the Gulf of Cadiz mud volcanoes indicates a thermogenic origin, and it has been considered that the organic content is too low to allow the formation of gas hydrates with biogenic origin [11]. This is in agreement with the results of our simulations with the Full Compaction scenario (Figure 6a). Nevertheless, Leon *et al.* [23] do not discard the possibility that, in the deeper mud volcanoes, part of the gas hydrates may have a biogenic origin. The vertical fluid flow scenario was included in our analysis to understand if Pinero *et al.* [19] model with full compaction and vertical fluid flow could explain gas hydrates observed in the deeper mud volcanoes. Vertical fluid flow was considered only in the accretionary wedge, where the mud volcanoes are also known to occur (Figure 1).

Given the absence of information about the flow rate in the area, values of $q = 0.005$ cm/yr; $q = 0.01$ cm/yr; $q = 0.015$ cm/a and $q = 0.02$ cm/yr were considered. Notice that these values of q were considered over the entire area of the accretionary wedge. This is a simplifying assumption, not only because fluid flow is dependent on the petrophysical properties of sediments, but mainly because it is well known that in the Gulf of Cadiz, vertical fluid flow is associated to tectonic features and mud volcanoes. However, these linear features are nor amenable to be analyzed with a large-scale GIS as applied in this study, and thus fluid flow was distributed uniformly in all the accretionary wedge.

Figure 6b shows the results for the $q = 0.01$ cm/yr scenario. According to the vertical fluid flow model, biogenic gas hydrates can form in the accretionary wedge zone. Even for the lowest flow rate ($q = 0.005$ cm/yr), gas hydrates can form in the accretionary wedge zone. Simulations with other values of q indicate that GHI estimation rises with the fluid flow value (Table 2). Thus, Piñero *et al.* [19]

model with vertical fluid flow is consistent with Leon *et al.* [23] possibility that some of the hydrates observed in the mud volcanoes may be from biogenic origin, since the organic carbon and sedimentation rate appears to be sufficient as long as vertical fluid flow is considered.

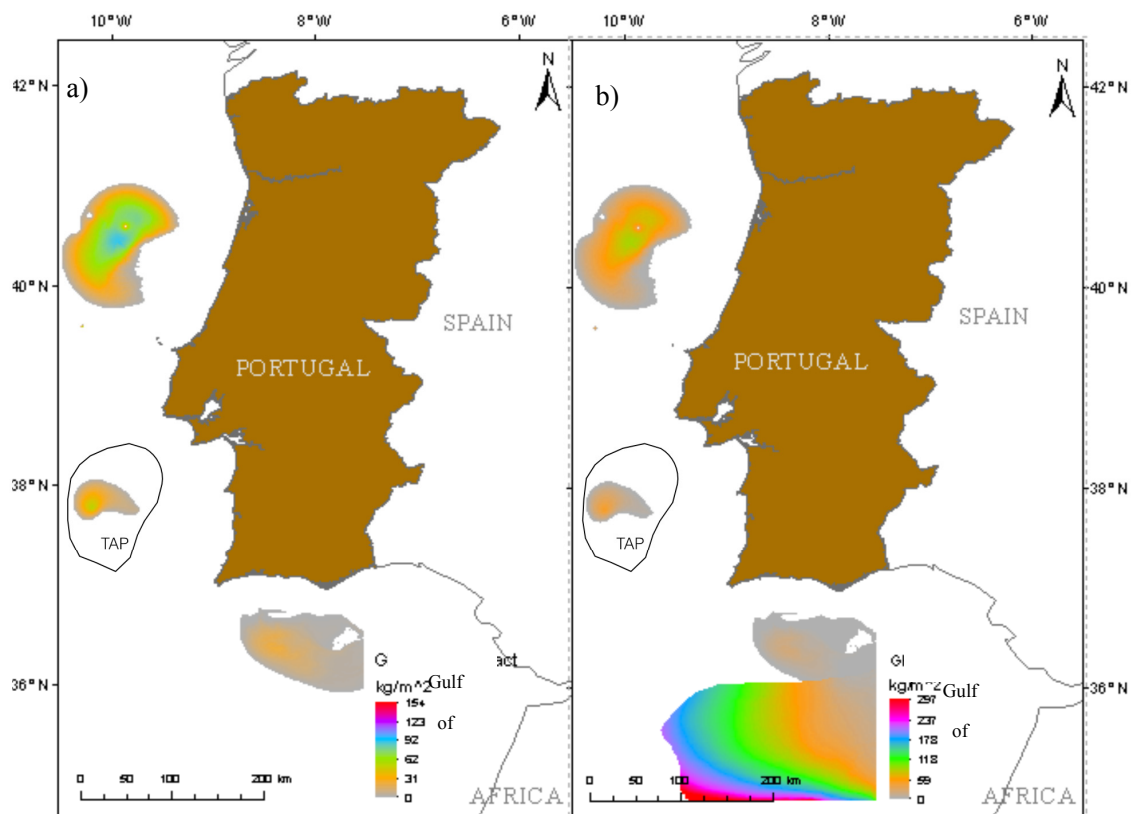


Figure 6. (a) GHI in the Full Compaction scenario; (b) GHI in the Full Compaction with fluid flow in the accretionary wedge ($q = 0.01$ cm/ky).

5. Discussion

Bernardes *et al.* [5] delimited the CO₂ hydrates stability zone in the Portuguese continental margin and applied four criteria to delineate the areas most suitable for CO₂ storage as hydrates, namely: (i) Distance from the main ports; (ii) Water column depth; (iii) thickness of the CO₂ hydrates stability zone; and (iv) Spatial variation of the hydrates stability zone thickness. Three preferential areas were defined as more suitable for CO₂ injection, possibly coupled with recovery of methane, if gas hydrates exist in those same areas.

CO₂ hydrates are stable only at more than 1100 m water depths, while gas hydrates are stable at around 600 m depths. Thus, it is the CO₂ stability that constrains the depths, and consequently the distance from the mainland, at which CO₂ storage coupled with methane recovery could be conducted.

Figure 7 overlaps the areas defined by Bernardes *et al.* [5], with the areas defined in the GHI conducted in this study. Two of the areas partly coincide. In a perspective of potential recovery of methane from gas hydrates and CO₂ storage, future research should focus in those overlapping two areas (Figure 7).

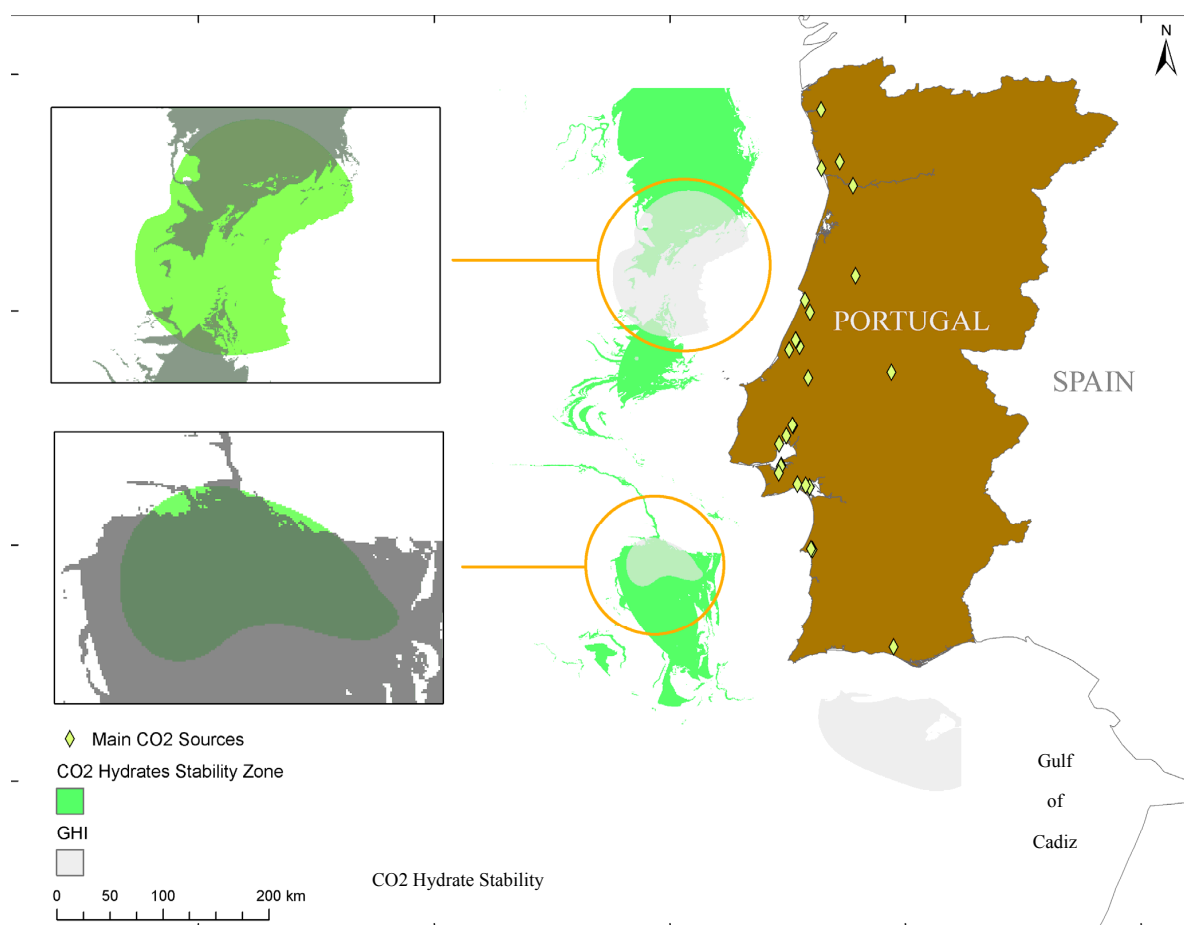


Figure 7. Overlap of preferential areas for CO₂ storage in hydrate form with GHI areas.

6. Conclusions

Countries with a deep continental margin not distant from the shoreline may envisage the reduction of greenhouse gas emissions from the storage of CO₂ as hydrates in sub-seabed sediments. Portugal is one of those countries, where the shallow offshore (bathymetry < 200 m) is, in some areas, less than 10 km wide. However, economic feasibility of that option can only come from added value of recovering CH₄ from existing gas hydrates. Storing CO₂ hydrates with simultaneous recovery of CH₄ from gas hydrates can contribute to mitigate climate change, while addressing the increasing energy demand. The goal of this article was to define areas, in the Portuguese geological continental margin, simultaneously with conditions favorable to the stability of the CO₂ hydrates and gas hydrates.

A GIS was implemented with data on bathymetry, pressure, seabed temperature, sediment thickness, organic carbon content, sedimentation rates and an updated geothermal gradient.

A non-linear approximation to the CSMHYD gas hydrate phase boundary was adjusted and implemented on a Fortran code, *CO₂hydrate*, able to perform analytical calculations in the GIS data grid. The code delineates areas where hydrates are stable and computes the thickness of the gas hydrate stability zone (GHSZ).

Gas hydrates are stable at water depths over 600 m, contrasting to the 1100 m water depth required for the CO₂ hydrates stability (Bernardes *et al.*, [5]. The average thickness of the GHSZ is averaged in 528m, with a maximum value of 798 m.

An estimation of the Gas Hydrate Inventory (GHI), resorting to Piñero *et al.* [19] transfer functions, was conducted for a Full Compaction scenario and for the vertical fluid flow scenario in the accretionary wedge, South from Algarve, due to the known occurrence of gas hydrates in connection to mud volcanoes.

The Full Compaction scenario indicates that gas hydrates can form in the Portuguese continental margin in three main areas. Two of those areas coincide with the areas defined by Bernardes *et al.* [5] as suitable for storage of CO₂ in hydrate form. Future research focusing on those areas, should assess existing seismic sections in order to verify the existence of a BSR, and collect accurate data on the particulate organic carbon and the sedimentation rate. Furthermore, and in order to test the possibility of CO₂ injection, petrophysic and hydraulic characterization of the sub-seabed sediments should be conducted.

The simulations including vertical fluid flow indicate that it is possible for biogenic gas hydrates to form in the area of the accretionary wedge, even though the particulate organic carbon is not high. This corroborates Leon *et al.* [23] assertion that, in some of the mud volcanoes, the biogenic origin of part of the gas hydrates should not be discarded.

Acknowledgments

Special acknowledgement to Frederico Dias for the first major paper revision. Authors acknowledge the funding provided by the Task Group for the Extension of Continental Shelf (EMEPC) and the Institute of Earth Sciences (ICT) and the International Ocean Drilling Program (IODP) providing sub-seabed samples sent for us to analyze.

Author Contributions

Luís Bernardes had the idea of the work, managed the data, its GIS implementation and paper writing. Júlio Carneiro designed the *CO₂Hydrate* computer model. Pedro Madureira was the contacts manager for data access and geological adviser. Filipe Brandão was the GIS adviser. Cristina Roque was the marine geology adviser.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

References

1. IPCC. Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. In *Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007; p. 976.
2. IEA. *Key World Energy Statistics 2009*; IEA: Paris, France; 2009; p. 82.
3. Koide, H.; Takahashi, M.; Tsukamoto, H.; Shindo, Y. Self-Trapping Mechanisms of Carbon-Dioxide in the Aquifer Disposal. *Energy Convers. Manag.* **1995**, *36*, 505–508.

4. Li, X.; Ohsumi, T.; Koide, H.; Akimoto, K.; Kotsubo, H. Near-future perspective of CO₂ aquifer storage in Japan: Site selection and capacity. *Energy* **2005**, *30*, 2360–2369.
5. Bernardes, L.F.; Carneiro, J.; de Abreu, M.P. CO₂ hydrates as a climate change mitigation strategy: Definition of stability zones in the Portuguese deep offshore. *Int. J. Glob. Warm.* **2013**, *5*, 135–151.
6. Schoder, D.H.F.; Hester, K.; Howard, J.; Ratermant, S.; Lloyd Martin, K.; Smith B.; Klein, P. *ConocoPhillips (2013) Gas Hydrate Production Test Final Technical Report*; NETL: Houston, TX, USA, 2013.
7. Lorenson, T.D.; Kvenvolden, K.A. A Global Inventory of Natural Gas Hydrate Occurrence (Map). U.S. Geological Survey 2007. Available online: <http://walrus.wr.usgs.gov/globalhydrate/> (accessed on 19 April 2015).
8. Milkov, A.V.; Sassen, R. Economic geology offshore gas hydrate accumulations and provinces. *Mar. Pet. Geol.* **2002**, *19*, 1–11.
9. Mazurenko, L.L.; Soloviev, V.A.; Gardner, J.M. Hydrochemical features of gas hydrate-bearing mud volcanoes, offshore Morocco. In Proceedings of the International Conference Geological Processes on European Continental Margins, IOC/UNESCO Workshop Report 168, Granada, Spain, 31 January–3 February 2000; pp. 18–19.
10. Hensen, C.; Nuzzo, M.; Hornibrook, E.; Pinheiro, L.M.; Bock, B.; Magalhães, V.H.; Brückmann, W. Sources of mud volcano fluids in the Gulf of Cadiz—Indications for hydrothermal imprint. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 1232–1248.
11. Niemann, H.; Duarte, J.; Hensen, C.; Omoregie, E.; Magalhães, V.H.; Elvert, M.; Pinheiro, L.M.; Kopf, A.; Boetius, A. Microbial methane turnover at mud volcanoes of the Gulf of Cadiz. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, *70*, 5336–5355.
12. Thakur, N.K.; Sanjeev, R. *Exploration of Gas Hydrates*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 42–85.
13. Sloan, E.D. Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature* **2003**, *426*, 353–359.
14. Kvenvolden, K.A.; Claypool, G.E. *Gas Hydrates in Oceanic Sediment*; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA, 1998; pp. 88–216.
15. Collet, T.S. *Gas Hydrates of the United States, in 1995 National Assessment of United States Oil and Gas Resources, USGS Digital Data Series, 30, on CD-ROM*; Gautier, D.L., Dolton, G.L., Takahashi, K.I., Varnes, K.L., Eds.; USGS: Reston, VA, USA, 1995; p. 85.
16. Klauda, J.B.A.; Sander, S.I. Global distribution of methane hydrate in Ocean Sediment. *Energy Fuel* **2005**, *19*, 459–470.
17. Burwickz, E.; Rupke, L.H.; Wallmann, K. A new global gas hydrate budget based on global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. *Biogeosciences* **2011**, *10*, 959–975.
18. Wallmann, K.; Pinero, E.; Burwicz, E.; Haeckel, M.; Hensen, C.; Dale, A.; Riepke, L. The Global Inventory of Methane Hydrate in Marine Sediments: A Theoretical Approach. *Energies* **2012**, *5*, 2449–2498.
19. Piñero, E.; Marquardt, M.; Hensen, C.; Haeckel, M.; Wallmann, K. Estimation of the global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. *Biogeosciences* **2013**, *10*, 959–975.

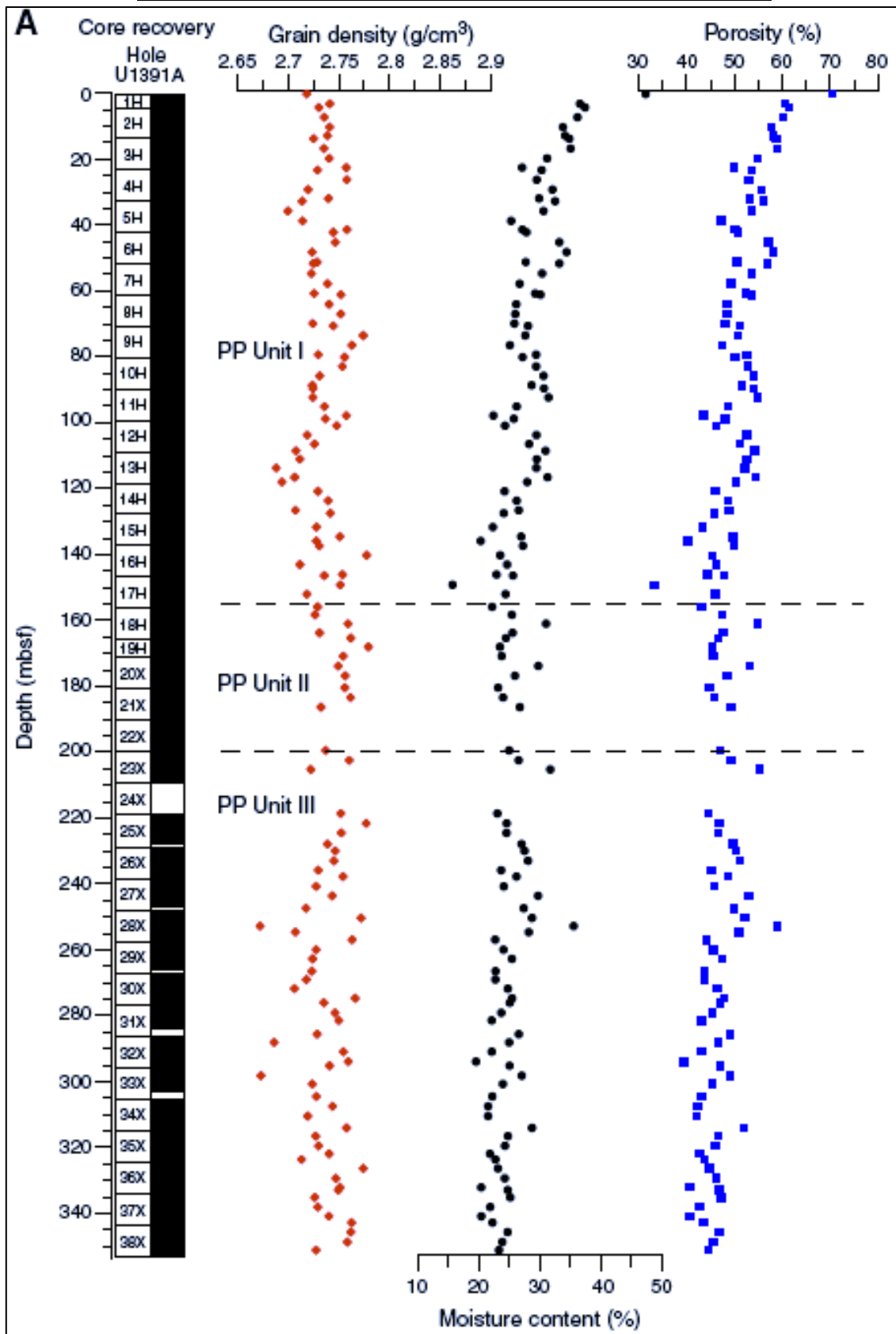
20. Pollack, H.N.; Hurter, S.J.; Johnson, J.R. Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set. *Rev. Geophys.* **1993**, *31*, 267–280.
21. Hamza, V.M.; Cardoso, R.R.; Ponte Neto, C.F. Spherical harmonic analysis of the earth's conductive heat flow. *Int. J. Earth Sci.* **2008**, *97*, 205–226.
22. Marquardt, M.; Hensen, C.; Piñero, E.; Haeckel, M.; Wallmann, K. A transfer function for the prediction of gas hydrate inventories in marine sediments. *Biogeosciences* **2010**, *7*, doi:10.5194/bg-7-2925-2010.
23. Leon, R.; Somoza, L.; Gimenez-Moreno, C.J.; Dabrio, C.J.; Ercilla, G.; Praeg, D.; Diaz-del-Rio, V.; Gomez-Delgado, M. A predictive numerical model for potential mapping of the gas hydrate stability zone in the Gulf of Cadiz. *Mar. Petrol Geol.* **2009**, *26*, 1564–1579.
24. Zitellini, N.; Gràcia, E.; Matias, L.; Terrinha, P.; Abreu, M.A.; DeAlteriis, G.; Henriët, J.P.; Dañobeitia J.J.; Masson, D.G.; Mulder, T.; *et al.* The quest for the Africa—Eurasia plate boundary west of the Strait of Gibraltar. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**, *280*, 13–50.
25. Medialdea, T. *Estructura y Evolución Tectónica del Golfo de Cádiz Pub*; Serie Tesis Doctorales; Instituto Geológico y Minero de España: Madrid, Spain, 2007; Volume 8, p. 382. (In Spanish)
26. Gardner, J.M.; Vogt, P.R.; Somoza, L. The possible effect of the Mediterranean Outflow Water (MOW) on gas hydrate dissociation in the Gulf of Cadiz. *EOS Trans. AGU* **2001**, *82*, Abstracts OS12B-0418.
27. Somoza, L.; Díaz del Río, V.; Hernandez-Molina, F.J.; Leo, R.; Lobato, A.; Alveirinho, J.M.; Rodero, J.; TASYO Team. New discovery of a mud-volcano field related to gas venting in the Gulf of Cadiz: Imagery of multibeam data and ultra-high resolution data. In Proceedings of the Final Proceedings 3rd International Symposium Iberian Atlantic continental margin, Faro, Portugal, 25–27 September 2000; pp. 397–398.
28. Sloan, E.D.; Koh, C.A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2008; p. 720.
29. Benazzouz, O. Gas hydrates stability domains in the Portuguese Margin. The Gulf of Cadiz and the West Alboran SEA. Master's Thesis, Faculty of Science and Technology, Geosciences Department, University of Abdelmalek Essadi, Tangier, Marroco, October 2011.
30. Thiede, J.; Ehrmann, W.U. Late Mesozoic and Cenozoic sediment flux to the central North Atlantic Ocean. *Geol. Soc. Spec. Publ.* **1986**, *21*, 3–15.
31. Broecker, W.S.; Klas, M.; Clark, E.; Bonani, G.; Ivy, S.; Wolfli, W. The influence of CaCO₃ dissolution on core top radiocarbon ages for deep-sea sediments. *Paleoceanography* **1991**, *6*, 593–608.
32. Thomson, J.; Nixon, S.; Summerhayes, C.P.; Schönfeld, J.; Zahn, R.; Grootes, P.M. Implications for sedimentation changes on the Iberian margin over the last two glacial/interglacial transitions from (230Th-excess)₀ systematics. *Earth Planet. Sc. Lett.* **1999**, *165*, 255–270.
33. Sarinthein, M.; Winn, K.; Jung, S.J.A.; Duplessy, J.; Labeyrie, L.D.; Erlenkeuser, H.; Ganssen, G.M. Changes in east Atlantic deepwater circulation over the last 30,000 years: Eight time slice reconstructions. *Paleoceanography* **1994**, *9*, 209–267.
34. Voelker, A.H.L.; Lebreiro, S.M.; Schönfeld, J.; Cacho, I.; Erlenkeuser, H.; Abrantes, F.F. Mediterranean outflow strengthening during northern hemisphere coolings: A salt source for the glacial Atlantic? *Earth Planet. Sc. Lett.* **2006**, *245*, 39–55.

35. Alt-Epping, U. Late Quaternary sedimentation processes and sediment accumulation changes off Portugal. Ph.D. Thesis, Elektronische Dissertationen an der Staats- und Universitätsbibliothek Bremen, Germany, 2008, pp. 1–169.
36. Suess, E. Particulate organic carbon flux in the oceans—Surface productivity and oxygen utilization. *Nature* **1980**, *288*, 260–263.
37. Martens, C.S.; Haddad, R.I.; Chanton, J.P. *Organic Matter Accumulation, Remineralization, and Burial in an Anoxic Coastal Sediment in Organic Matter: Productivity, Accumulation and Preservation in Recent and Ancient Sediments*; Whelan, J.K., Farrington, J.W., Eds.; Columbia University Press: New York, NY, USA, 1992; pp. 82–98.
38. Seiter, K.; Hensen, C.; Zabel, M. Benthic carbon mineralization on a global scale. *Glob. Biogeochem.* **2005**, *19*, doi:10.1029/2004GB002225.
39. Pangea Data Publisher & Environmental Science. Available online: <http://www.pangea.de> (accessed on 23 April 2014).

© 2015 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

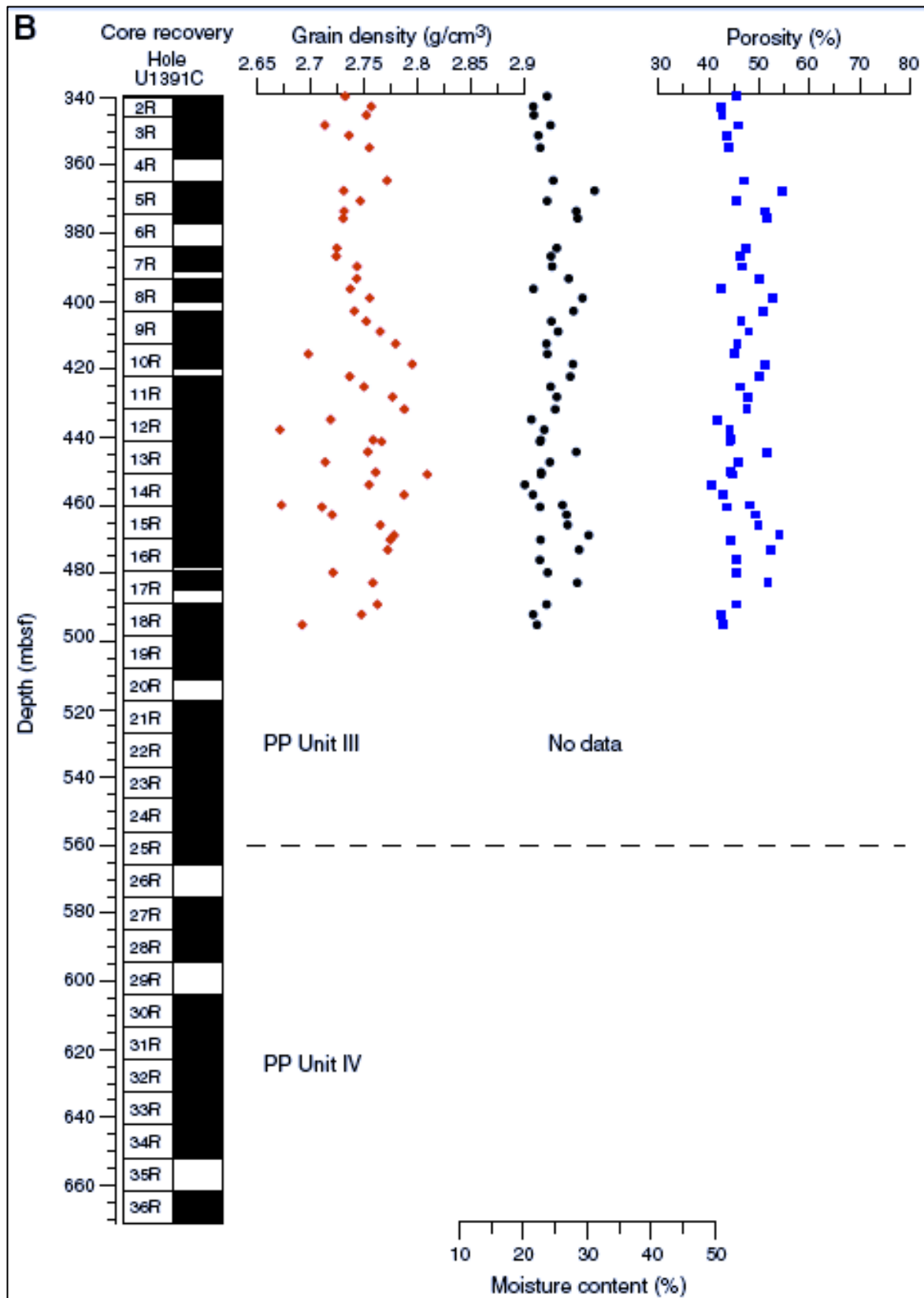
ANEXO II

Porosidade e densidade dos sedimentos do Furo U1391



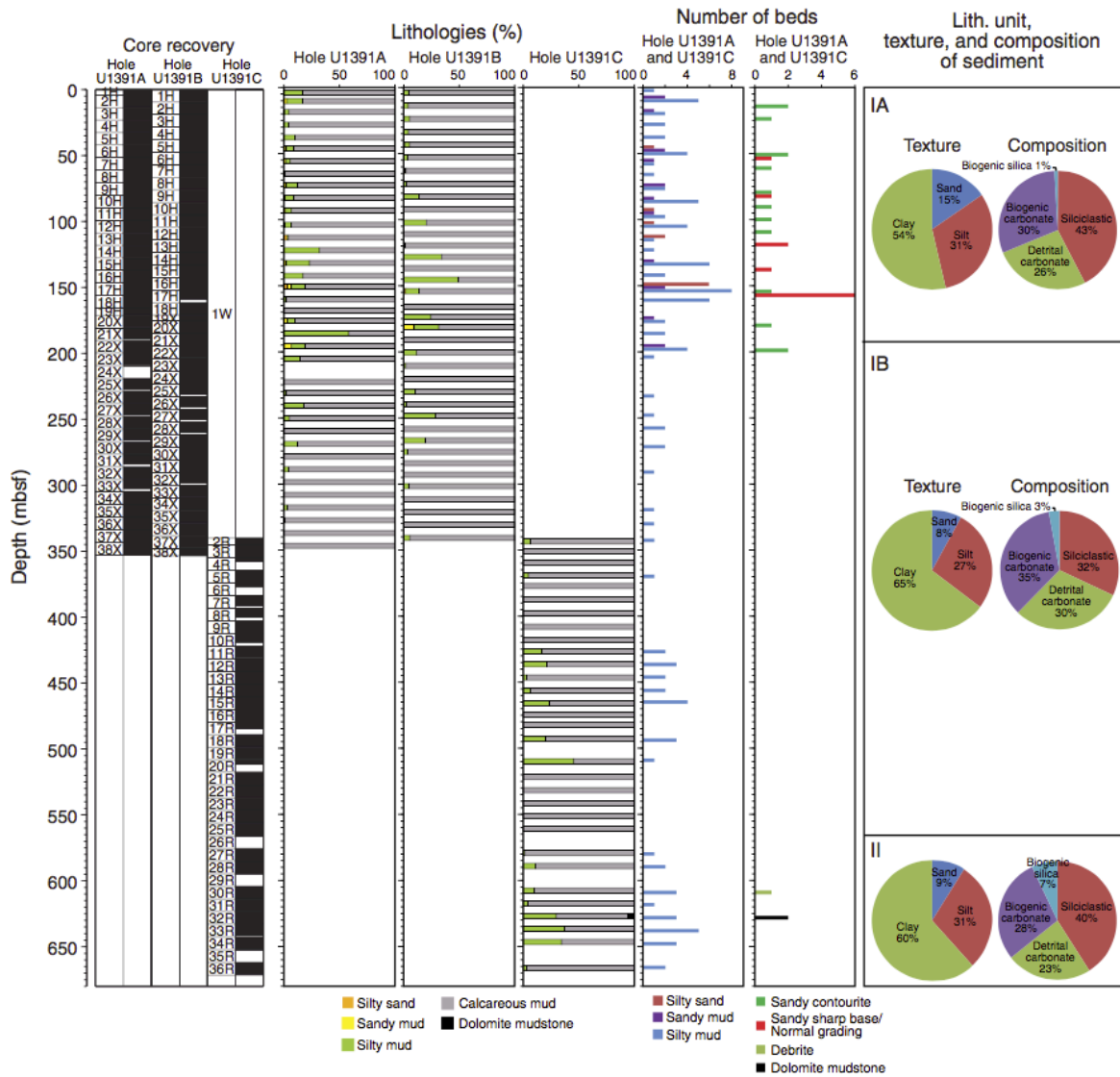
ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança

Luís M. F. Bernardes

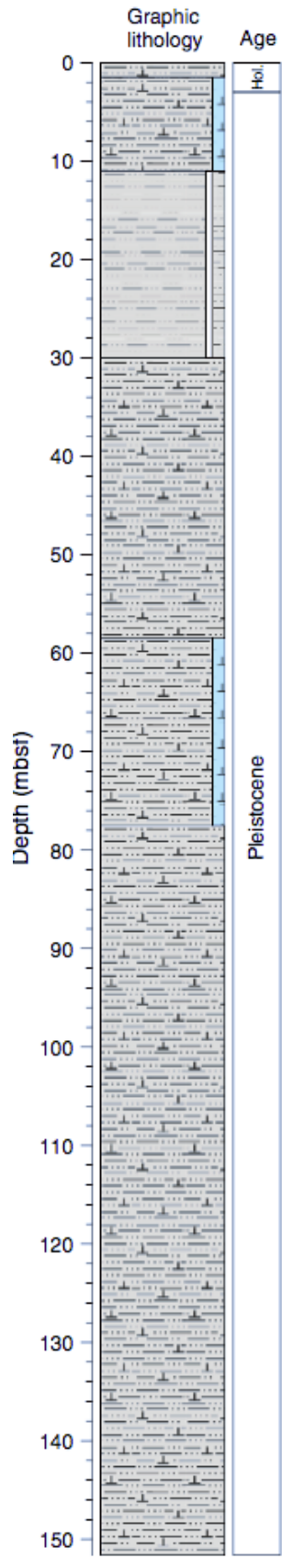


ALTERNATIVAS DE ARMAZENAMENTO DE CO₂ NO DEEP OFFSHORE DA BACIA DO ALENTEJO – A formação de hidratos como factor de segurança
 Luís M. F. Bernardes

Litologia do Furo U1391

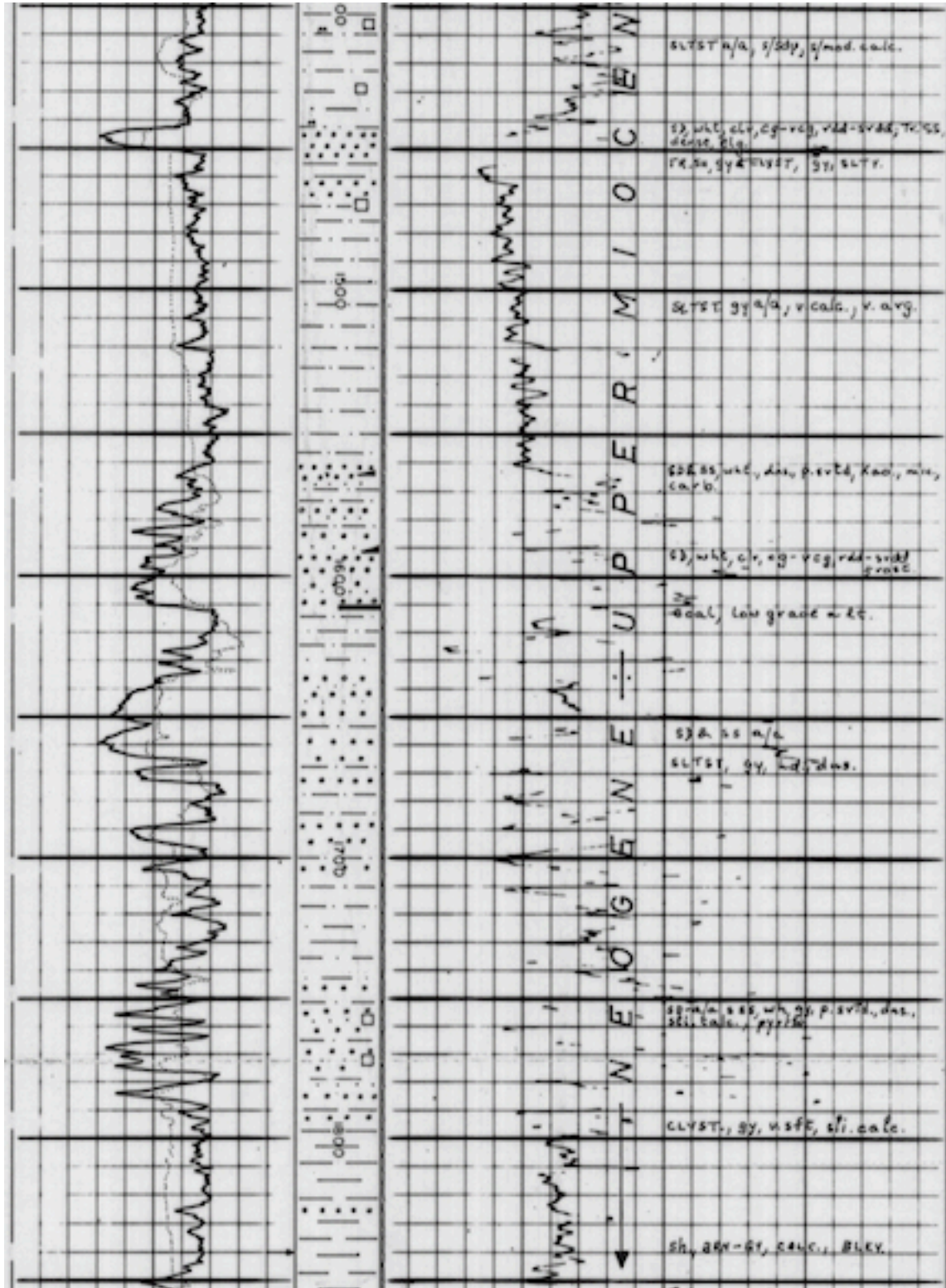


Litologia gráfica do Furo U1385



9. ANEXO III

Log do furo Pe-1. Note-se as areias entre ~1600 m e ~1750 m de profundidade, correspondentes ao reservatório do Miocénico Superior.



FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS DE CO₂ NOS SEDIMENTOS DE AMBIENTES MARINHOS PROFUNDOS

Luís M. F. Bernardes

10. ANEXO IV

Cálculo das profundidades dos horizontes geológicos, em metros, no *LandMark*.

Para introduzir os cores de amostras IODP U1391, importa salientar o facto do software de interpretação sísmica utilizar como unidades de profundidade o TWT (Two Way Time) – tempo de ida e de retorno de um determinado impulso a viajar até à camada que o reflecte. Ou seja, idealizando que um determinado impulso leva um tempo de X segundos a percorrer a coluna de água e a penetrar o solo, sabemos que esse mesmo tempo terá que percorrer a distância de volta, pelo que o tempo será 2X segundos. A velocidade de propagação das ondas sísmicas e, conseqüentemente, o tempo correspondente à propagação das mesmas, depende da estrutura geológica ou do tipo de sedimento que as ondas atravessam.

Uma vez que as unidades de profundidade estão em TWT, só é possível ter a profundidade exacta do fundo do mar, já que é o primeiro grande obstáculo na propagação do som. Nesse sentido, o processamento dos dados de sísmica terá que ter em conta os dados de velocidades usadas no processamento dos mesmos para que seja possível transformar TWT em profundidades.

Neste caso, para que a aferição das profundidades fosse o mais precisa possível, a utilização de um método de aferição foi crucial para que o modelo de 3D fosse desenvolvido com algum grau de certeza. Ou seja, de forma a aferir com maior certeza possível as profundidades a que os horizontes se encontram, é necessário também, ter pelo menos uma perfuração de amostragem. Segue portanto as etapas que foram seguidas para todos os horizontes definidos no *software* de interpretação:

- Antes de iniciar os cálculos é necessário definir pelo menos dois horizontes., Sejam eles o fundo do mar e um outro horizonte mais profundo;
- Escolher o perfil por onde passa a perfuração de amostragem;
- É necessário ter duas informações antes de passar aos passos seguintes, são eles o tempo TWT onde exactamente o horizonte passa pelo furo de amostragem e a profundidade desse mesmo cruzamento com o dito furo de amostragem;
- Calcular a velocidade de propagação na água e no sedimento, onde:

$$V_{\text{água}} = \frac{\text{Horizonte}_{\text{Fundo do Mar}} (m)}{(TWT_{\text{Fundo do Mar}} / 2 / 1000)}$$

FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS DE CO₂ NOS SEDIMENTOS DE AMBIENTES MARINHOS PROFUNDOS

Luís M. F. Bernardes

$$V_{Sedimento} = \frac{Z_2 - Z_1}{t_2 - t_1}, t = \frac{t}{1000}$$

Onde Z é a profundidade onde se encontra o horizonte e t o tempo em TWT desse mesmo horizonte onde cruza o poço de amostragem, sendo que Z₂ é a profundidade do horizonte e Z₁ a profundidade do Fundo do mar. O mesmo se aplica ao TWT.

De notar que o facto da divisão do TWT por 2 e depois por mil, estar relacionado com a passagem do tempo duplo para tempo simples e de milissegundos para segundos.

Segue portanto a introdução dos cálculos no *LandMark*:

- Passo 1 (Converter o horizonte do Fundo do Mar de TWT para metros (m))
 - o Para o horizonte do Fundo do Mar, dividir o TWT por 2 para obtermos tempo simples;
 - o Dividir por 1000 para obtermos o tempo em segundos (s);
 - o Multiplicar pela velocidade da água calculada com a primeira equação.

- No LandMark,
 - o Abrir o SeisWorks, seismic view;
 - o Horizon -> Computations -> Standard
 - o Clicar em *Horizon (oper) Constant* e escolher o horizonte do Fundo do Mar e gravar o ficheiro resultante.

- Passo 2 (Calcular a espessura dos sedimentos em TWT)
 - o Subtrair ao horizonte do Fundo do Mar o horizonte requerido, em TWT

- No LandMark,
 - o Abrir o Seisworks, Seismic View;
 - o Horizon -> Computations -> Standart;
 - o Clicar em *Horizon (oper) Horizon* e escolher o horizonte requerido em TWT;
 - o Clicar em *Substract* o nome do horizonte do Fundo do Mar e guardar o ficheiro resultante.

- Passo 3 (Converter a espessura dos sedimentos entre horizontes de TWT para m)
 - o Dividir o TWT por 2 para obter o tempo simples (só de ida);
 - o Dividir por 1000 para passar de milissegundos para segundos;

FORMAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DE HIDRATOS DE CO₂ NOS SEDIMENTOS DE AMBIENTES MARINHOS PROFUNDOS

Luís M. F. Bernardes

- Multiplicar pela velocidade no sedimento calculada acima.

- No LandMark,
 - Abrir o Seisworks, Seismic View;
 - Horizon -> Computations -> Standart;
 - Clicar em *Horizon (oper) Constant*, escolher o resultado do **Passo 2** e multiplicar pela constante referente ao sedimento (tempo de ida);
 - Gravar o resultado.

- Passo 4 (Adicionar espessura de sedimentos ao Fundo do Mar (m) para obter a profundidade total (m))
 - Adicionar ao horizonte escolhido o Fundo do Mar para obter a profundidade total em metros.

- No LandMark,
 - Abrir o Seisworks, Seismic View;
 - Clicar em *Horizon (oper) Horizon*, escolher o resultado do **Passo 3** e adicionar o resultado do **Passo 1**.

Com a conclusão destes passos, os horizontes assinalados e interpretados em TWT (tempo duplo) passam a conter valores em metros, permitindo uma análise mais enquadrada em termos de profundidade por forma a que seja possível balizar as profundidades de armazenamento de CO₂.