



**Hidratos de CO₂ como estratégia de mitigação das alterações climáticas:
definição de zonas de estabilidade no *deep offshore* de Portugal Continental**

Luís Miguel Félix Bernardes

n.º m4790

Mestrado em Energia e Ambiente

Professor Doutor Júlio Carneiro

Professor Doutor Manuel Pinto de Abreu

Évora, 14 de Abril de 2011

CO₂ Hydrates as a climate change mitigation strategy: Definition of the Portugal's deep offshore stability zones

Abstract

Global environmental changes are believed to be directly linked to the anomalous concentration of greenhouse gases to the atmosphere. Carbon dioxide is one of those gases that are emitted to the atmosphere in large quantities and that simultaneously has a significant greenhouse effect. On this concern, goals for reducing the emission of greenhouse gases have been put in place, initially through the Kyoto protocol and now proposed by several international organizations such as the United Nations, the International Panel on Climate Change and the European Union. To achieve those goals, several techniques and methods have been suggested to reduce carbon dioxide emissions to the atmosphere. They involves different scientific areas, from energy efficiency improvement (combustion enhancement) to CO₂ storage in geological reservoirs. One of the most recently suggested techniques is the storage of CO₂ in hydrates (clathrates) in sub-seabed sediments.

The main goal of this thesis is to define areas in Portugal's Continental Shelf that are suitable for the formation, stability and storage of carbon dioxide as hydrate form in sub-seabed sediments. Those areas were defined by using appropriated GIS tools. Methodological processes comprises data compilation and its analysis through interpolation to estimate the geothermal gradient, sea-bottom temperatures, water column pressure and the gas hydrate stability zone sediment thickness. Some other data is used to determinate those areas, such as distance to harbors and to static emissaries. An equilibrium equation was adopted and it was found that hydrates are stable at depths superior to 1000 meters. To find those areas, some economic and safety criteria were used. The methodology allowed to increase the accuracy of the final results comparing to previous studies.

Following the above stated approach, areas were found relatively nearby Portugal's mainland, at ~ 40 nautical miles (75 km) seaward, from North to South. There are three main areas, one on the North, one on South and another one between the last two.

Resumo

Nos dias de hoje pensa-se que as alterações climáticas estão directamente relacionadas com a emissão de gases de efeito estufa. O dióxido de carbono é um dos gases emitido em maiores quantidades e com grandes capacidades de efeito estufa. De modo a mitigar as alterações climáticas, surgiram vários protocolos internacionais que necessitam de ser cumpridos: inicialmente o de Kyoto e mais recentemente de organizações internacionais tais como as Nações Unidas; o Painel Internacional para Alterações Climáticas; a União Europeia, entre outros. Para tal é necessária a aplicação de várias tecnologias e métodos que envolvam diferentes áreas de conhecimento, desde a combustão de hidrocarbonetos à captura e armazenamento de dióxido de carbono sob a forma de hidratos nos sedimentos do oceano. O objectivo desta tese consistiu na definição de áreas na plataforma continental de Portugal continental que apresentem condições de formação, estabilidade e armazenamento de dióxido de carbono sob a forma de hidratos com o auxílio de um sistema de informação geográfica. Para tal, foram compilados dados para que fosse possível interpolar valores do gradiente geotérmico, temperaturas de fundo da coluna de água, pressão da coluna de água, espessura de sedimentos da zona de estabilidade dos hidratos. Foram também utilizados outros tipos de dados, nomeadamente distâncias a portos marítimos e fontes emissoras estacionárias. A adopção de uma equação de equilíbrio permitiu verificar que os hidratos não são estáveis a profundidades inferiores a 1000 m. A definição das áreas também obedece a critérios de segurança e económicos. A metodologia utilizada permitiu um melhoramento no grau de confiança dos resultados relativamente a estudos anteriores que serviram de base para o presente estudo.

No seguimento do descrito anteriormente, foram definidas áreas relativamente próximas de Portugal Continental, a cerca de 40 milhas náuticas, de Norte a Sul. Foram definidas três áreas principais: área Norte, área Sul e área Centro.

À família, com carinho, que sempre me suportou, apoiou e incentivou a todos os níveis, emotivos e profissionais. Às amizades. Ao Professor Doutor Manuel Pinto de Abreu pela amizade e por todas as oportunidades que me proporcionou ao longo dos últimos anos. Ao Professor Doutor Júlio Carneiro pela sua incansável dedicação, paciência e acompanhamento em todo o processo de construção deste trabalho. Ao Filipe Brandão pela sua orientação, disponibilidade e acompanhamento na construção do SIG. Ao Professor Doutor António Correia, sem a sua ajuda não seria possível concluir este trabalho de tese. Aos lápis encarnados do Professor Doutor Frederico Dias e do Professor Doutor Nuno Lourenço pela disponibilidade imediata e vontade. À EMEPC.

Índice

Índice	5
Índice de Figuras	7
Índice de Tabelas	12
Acrónimos	13
1. Introdução	15
1.1 Objectivos	15
1.2 Organização da tese	15
2. Descrição e enquadramento do problema das alterações climáticas	17
2.1 Alterações Climáticas - Observações	20
2.2 Alterações Climáticas - Causas	21
2.3 Alterações Climáticas - Impactes Futuros	21
2.4 Alterações Climáticas - Estratégia Europeia	23
3. Métodos de Armazenamento de CO ₂	25
3.1 Armazenamento no Oceano	25
3.2 Carbonatação Mineral	27
3.3 Armazenamento Geológico	27
3.3.1 Aquíferos salinos profundos	27
3.3.2 Jazidas de hidrocarbonetos	28
3.3.3 Camadas de carvão não exploráveis	29
4. Armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos - Estado da Arte	31
4.1 Princípios básicos sobre clatratos	31
4.2 Hidratos de metano	33
4.3 Hidratos de CO ₂	36
4.3.1 Condições de estabilidade	36
4.3.2 Influência da salinidade	38
4.3.3 Porosidade nos sedimentos	38
4.3.4 Gradiente geotérmico	39
4.3.5 Espessura de sedimentos	39
5. Os hidratos de CO ₂ como forma de combate às alterações climáticas	41
5.1 Mapeamento de zonas de estabilidade	43
6. Definição de zonas de estabilidade de hidratos de CO ₂ no <i>offshore</i> de Portugal Continental	47
6.1 Enquadramento oceanográfico	47

6.2 Metodologia	50
6.3 Tratamento de dados e construção dos <i>rasters</i> base	54
6.3.1 Gradiente geotérmico	54
6.3.2 Temperaturas na base da coluna de água	59
6.3.3 Pressão na base da coluna de água	61
6.3.4 Espessura de sedimentos no fundo oceânico	63
6.3.5 Equação de equilíbrio	65
6.3.6 Definição de zonas e espessuras de estabilidade dos hidratos de CO ₂	67
6.3.7 Análise de sensibilidade	74
7. Definição de zonas preferenciais para armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos	85
8. Conclusões e considerações finais	97
9. Bibliografia	101
Anexo I - Construção do SIG	111
Anexo II - R.O.V.	129
Anexo III - Aferição de temperaturas	131

Índice de Figuras

Figura 1 - Correlação entre sistemas antropogénicos e ambientais. Fonte: IPCC, 2007.	17
Figura 2 - Alterações de parâmetros físicos e biológicos ligados à variação de temperaturas entre 1970 e 2004. LA: Latin America; EUR: Europe; AFR: Africa; AS: Asia; ANZ: Australia and New Zealand; PR: Polar Regions. Fonte: IPCC Climate Changes: Synthesis Report 2007.	19
Figura 3 - a) Emissões antropogénicas de GHG de 1970 2004; b) Emissões totais de CO ₂ -eq em 2004; c) Atribuição de emissões de GHG por sector industrial. Fonte: IPCC, 2007.	20
Figura 4 - Diferentes métodos de armazenamento de CO ₂ . Fonte: IEA, 2001	25
Figura 5 - Diferentes tipos de formações geológicas passíveis de nelas armazenar CO ₂ e respectivas quantidades necessárias para armazenar. Fonte: Elements magazine (Oelkers et al., 2008)	27
Figura 6 - Armazenamento em aquífero salino, na Plataforma Continental. Fonte: Statoil, 2001.	28
Figura 7 - Armazenamento de CO ₂ para otimizar a extracção de petróleo. Fonte: IPCC 2007.	29
Figura 8 - Esquema representativo do aprisionamento natural de CH ₄ por moléculas de H ₂ O. Fonte: GZG website, 2011.	32
Figura 9 - Formação de clatratos e suas diferentes estruturas. Fonte: Adaptado de Sloan, 2003	32
Figura 10 - Zonas de estabilidade dos hidratos em sedimentos e em zonas de permafrost. Adaptado de Jadhawar et al., 2006.	34
Figura 11a, 11b - Estabilidade dos hidratos de metano formados num ambiente de valores de salinidade típicos (A.N.). Espessura da área de estabilidade dos hidratos nas diferentes zonas da plataforma continental (adaptado de Kvenvolden&McMenamim, 1980).	35
Figura 12 - Fotografias de hidratos de CH ₄ formados a partir de uma célula de 1l. A: hidrato de CH ₄ puro; B: misturado com areia do oceano; C: formado em areia sintética. Fonte: Taylor et al., 2004	35
Figura 13 - Distribuição global de zonas de hidratos de metano. Coffin et al., 2007.	36
Figura 14 - Critérios prováveis de estabilidade dos hidratos de CO ₂ (área cinza). A curva RPQS representa o critério de decomposição dos hidratos de CO ₂ . OD é o perfil de temperatura. BA o gradiente geotérmico. Valores de T e gradiente geotérmico típicos para o Japão. Fonte: Koide et al., 1995	37
Figura 15 - Diferença de densidade entre o CO ₂ e a água do mar (1.027 kg/m ³) como função da temperatura e pressão. Fonte: House et al. 2006	38
Figura 16 - Densidade do CO ₂ no subsolo marinho sob diferentes valores de gradiente geotérmico e temperaturas de superfície dos sedimentos. Fonte: Koide et al., 1995.	39
Figura 17 - Ilustração da injeção de CO ₂ e posterior formação de hidratos de CO ₂ . Fonte Li Q et al., 2009.	41

- Figura 18 - Microfoto dos grãos de sedimento (a cinza claro) cobertos por hidratos de CO₂ (a cinza escuro). De notar os cristais de hidratos de CO₂ maiores nos poros mais largos. Formação de hidratos nos poros dos sedimentos Fonte: Rochelle et al.,2009. 42
- Figura 19 - Diagrama P/T de estabilidade para os hidratos de CO₂ em água pura e em água do mar. Comparação da diferença do equilíbrio P/T entre a formação de hidratos entre água pura e água do mar, bem como o desvio da temperatura com a profundidade. Fonte: Camps et al.,2009. 45
- Figura 20 - Espessura de zonas de estabilidade de hidratos. Depois de Kvenvolden and McMenamim 1980. 46
- Figura 21 - Espessura (m) da zona de estabilidade de CO₂ calculada para as ilhas Faroé (esquerda) e para Rockhall Tough (direita) por Camps et al., 2009. 46
- Figura 22 - Diferentes tipos de massas de água em todos os oceanos. Fonte: Ocean Circulation p. 174. 49
- Figura 23 - Diagrama T-S obtido a Este dos Açores (Estação Suroit 1070). Os números sobre a linha na vertical mais escura representam valores de pressão (*100 dbar) pelo que podem ser aproximados à centena de metro. As linhas horizontais correspondem a linhas de igual densidade σ_T (isopicnicas em kg/m³). Fonte: Ocean Circulation p. 193. 50
- Figura 24 - Representação dos furos de prospecção petrolífera, mineira e ODP. 55
- Figura 25 - Representação do método de correcção Horner. Fonte: ZetaWare, Inc. 56
- Figura 26 - Representação do método de correcção Time Since Correction. O gráfico representa a diferença entre as temperaturas de equilíbrio e as medições adjacentes de fundo de furo vs tempo de circulação. Linha contínua representa a melhor aproximação para a equação representada. Linhas a tracejado são estimativas de erro. Fonte: ZetaWare, Inc. 57
- Figura 27 - Valores de gradiente geotérmico (°C/km) aferido por meio de diagrafas existentes em furos de prospecção petrolífera e furos de exploração mineira e furos de controlo. 57
- Figura 28 - Representação do gradiente geotérmico (°C/km) gerado a partir das temperaturas aferidas nos furos petrolíferos e dos valores assumidos para o mesmo. 58
- Figura 29 - Grelha de temperaturas da água do oceano. Cada ponto representa várias medições/ aferições em profundidade desde a superfície até aos 5500 m. Fonte: NODC, 2009 59
- Figura 30 - Temperatura, em Kelvin (K), no fundo da coluna de água vs profundidade do oceano onde foi aferida, Atlântico Norte ao largo de Portugal Continental, na área de estudo. 60
- Figura 31 - Raster de temperaturas, em K, de fundo da coluna de água / início solo marinho. Cores claras representam temperaturas mais baixas. Pontos a verde representam locais de amostragem. 60
- Figura 32 - Modelo batimétrico em formato raster na Plataforma Continental Portuguesa. Fonte: EMEPC 61
- Figura 33 - Modelo raster de pressão hidrostática (Pa) na Plataforma Continental Portuguesa. 62

Figura 34 - Espessura de sedimentos (m) compilada por Louden et al., 2004. Resolução de cada célula é de 6 x 6 km ou 0.05 x 0.05 graus. Fonte: NOAA	63
Figura 35 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.05 x 0.05 graus.	64
Figura 36 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.045 x 0.045 graus.	65
Figura 37 - Valores de $1/T$ (Kelvin ⁻¹) vs profundidade (m), calculados no através do programa CSMHYD.	67
Figura 38 - Temperatura, em Kelvin, no fundo da coluna de água vs profundidade (m) no oceano onde foi aferida e curva de estabilidade dos hidratos de CO ₂ calculada de acordo com a equação (4).	68
Figura 39 - Zonas estáveis (a verde) e instáveis (a laranja) de hidratos.	69
Figura 40 - Leito do oceano enquanto referência de profundidade a partir da qual a espessura de sedimentos da zona estável é calculada.	70
Figura 41 - Raster da espessura da zona de estabilidade de hidratos de carbono.	71
Figura 42 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.045 x 0.045 graus.	72
Figura 43 - Intersecção entre rasters de espessura de sedimentos e da espessura da zona de estabilidade.	73
Figura 44a - Ilustração do incremento de 1% nos valores de pressão hidrostática e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade (m) dos hidratos de CO ₂ .	75
Figura 44b - Ilustração do incremento de 1% nos valores de temperatura no leito marinho e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO ₂ .	76
Figura 44c - Ilustração do incremento de 1% nos valores de gradiente geotérmico e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO ₂ .	77
Figura 45 - Diferença entre a espessura da zona de estabilidade dos hidratos aquando do acréscimo em 1% do valor do gradiente geotérmico e a espessura de estabilidade dos hidratos calculada com os valores obtidos.	79
Figura 46a - Espessura da zona de estabilidade calculada com o gradiente geotérmico médio em toda a área de estudo.	80
Figura 46b - Espessura da zona de estabilidade calculada com os dados disponíveis.	81
Figura 47a - Espessura da zona de estabilidade resultante dos cálculos iniciais efectuados.	83
Figura 47b - Espessura da zona de estabilidade resultante de um aumento de 1 °C.	84
Figura 48 - Raster de espessuras da zona de estabilidade de hidratos de CO ₂ .	87

Figura 49 - Variação da espessura da zona de estabilidade em percentagem (100 % corresponde a 45°).	88
Figura 50 - Pontos a branco representam clusters de fontes emissoras estacionárias. Pontos a encarnado representam os portos marítimos considerados. De Norte para Sul, Viana do Castelo, Leixões, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines.	89
Figura 51 - Distâncias geodésicas (MN) a cada porto marítimo.	90
Figura 52a, b, c, d - Da esquerda para a direita, de cima para baixo, reclassificação dos valores de altura da coluna de água, reclassificação dos valores da espessura da zona de estabilidade, reclassificação dos valores de distâncias aos portos marítimos e reclassificação da variação da espessura da zona de estabilidade.	92
Figura 53 - Definição de zonas preferenciais para o armazenamento de CO ₂ sob a forma de hidratos. Tons a azul representam as áreas preferenciais. Valores baixos correspondem a baixas aptidões.	93
Figura 54 - Áreas preferenciais para o armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos na plataforma continental de Portugal Continental. Pontos a branco correspondem a emissores estacionários de CO ₂ . Pontos a encarnado correspondem aos portos marítimos.	94
Figura I - Pontos a verde representam furos de prospecção petrolífera e mineira em que estão associados valores de Gradiente Geotérmico.	112
Figura II - Representação do gradiente geotérmico interpolado/extrapolado com o método IDW. Pontos a encarnado representam furos mineiros, prospecção petrolífera e de controlo. Cores mais quentes representam valores mais elevados de gradiente geotérmico.	113
Figura III - Raster de dados batimétricos. Fonte: EMEPC	114
Figura IV - Representação raster dos valores de pressão hidrostática em Pa. Cores quentes representam valores mais altos de pressão.	115
Figura V - Raster de espessura de sedimentos da zona de estabilidade criado a partir do resultados obtidos na rotina em Fortran.	116
Figura VI - Raster de espessuras da zona de estabilidade (m) final.	117
Figura VII - Pontos a encarnado representam os portos marítimos considerados. De Norte para Sul, Leixões, Viana do Castelo, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines. Pontos a branco representam principais fontes emissoras.	118
Figura VIII - Fontes com taxa de emissão de CO ₂ superior a 100 000 tCO ₂ /ano.	119
Figura IX - Buffer geodésico de distâncias geodésicas (MN) relativas a cada porto marítimo.	120
Figura X - Reclassificação dos valores da profundidade da coluna de água. Valores mais altos correspondem a critérios de aceitação.	122

Figura XI - Reclassificação dos valores de distâncias aos portos marítimos. Maiores distâncias correspondem a critérios de rejeição.	123
Figura XII - Reclassificação dos valores correspondentes à espessura de sedimentos da zona de estabilidade de hidratos de CO ₂ . Valores mais altos correspondem a melhores critérios de selecção.	124
Figura XIII - Reclassificação da variação da espessura de sedimentos. Valores mais altos correspondem a critérios de aceitação.	125
Figura XIV - Áreas adequadas ao armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos.	126
Figura XV - Áreas preferenciais para o armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos na plataforma continental de Portugal Continental.	127
Figura X - R.O.V. Luso, da EMEPC, em águas nacionais. Fonte: EMEPC	129

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Consequências mais prováveis das alterações climáticas. Fonte: <i>IPCC</i> 2007.	22
Tabela 2 - Intervalos de pressão aos quais pertencem diferentes valores das constantes A e B.	44
Tabela 3 - Reclassificação dos parâmetros utilizados na definição das áreas preferenciais ao armazenamento de CO ₂ sob forma de hidratos.	91

Acrónimos

AABW - Antarctic Bottom Water

AAIW - Antarctic Intermediate Water

AIE - Agência Internacional de Energia

A.N. - Atlântico Norte

CCS - Carbon Capture and Storage

CGE - Centro de Geofísica da Universidade de Évora - Portugal

DPEP - Divisão de Pesquisa e Exploração de Petróleo de Portugal

DOE - Department of Energy, U.S.A.

EASIW - Eastern Sub-Artic Intermediate Water

EMEPC - Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental

ENACW - Eastern North Atlantic Central Water

EOR - Enhanced Oil Recovery

EUSUSTEL - European Sustainable Electricity

IEA - International Energy Agency

INETI - Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P. - Portugal

IODP - Integrated Ocean Drilling Program

GHG - Green House Gas

GHSZ - Gas Hydrate Stability Zone

HCCPR - Hadley Center for Climate Prediction and Research

H.N. - Hemisfério Norte

I.V. - Infra Vermelhos

JPSP - Joides Pollution and Safety Panel

MW - Mediterranean Water

MOC - Meridional Overturning Circulation

NEADW - North East Atlantic Deep Water

NETL - National Energy Technology Laboratory, U.S.A.

NOAA - National Oceanic and Atmospheric Administration

NODC - National Oceanographic Data Center

PIB - Produto Interno Bruto

SIG - Sistema de Informação Geográfica

WNACW - Western North Atlantic Central Water

1. Introdução

A preocupação internacional relativa à alteração de factores climáticos possivelmente causados pelo aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera tem vindo a aumentar nas últimas décadas. Dentro dessa perspectiva, surgiram várias medidas reactivas cujo objectivo passa por uma tentativa de prevenção/controlo das alterações climáticas. Uma delas, é a captura e armazenamento de CO₂ (CCS - *Carbon Capture and Storage*). O CCS baseia-se na captura de CO₂ em fontes de emissão do mesmo, tais como centrais de produção eléctrica, e no armazenamento do gás capturado por forma a que não reentre na atmosfera.

No domínio do CCS, existem vários processos/métodos de armazenamento de CO₂ que podem ser aplicados. Uma das possibilidades enunciadas nos últimos anos passa pelo armazenamento de CO₂ nos sedimentos do leito do oceano sob forma de clatratos, mais vulgarmente designados por hidratos de CO₂.

Face às metas de emissões de CO₂ a atingir na União Europeia, plasmadas na Estratégia 20/20/20, e face ao processo de Extensão da Plataforma Continental de Portugal, importa avaliar a possibilidade de se proceder ao armazenamento de CO₂ sob a forma de hidratos na zona *offshore* nacional. Esta dissertação surge, portanto, com este propósito.

1. Objectivos

Tendo como intenção a criação de uma ferramenta de apoio à decisão, esta tese tem como objectivo principal a definição de áreas, na plataforma continental de Portugal Continental, que sejam propícias à formação, estabilidade e armazenamento do CO₂ sob a forma de hidratos, capturado em fontes emissoras nacionais que possuam uma taxa de emissão superior a 100 000 t CO₂/ano.

Como objectivos secundários surgem a definição da espessura da zona de estabilidade e a definição de zonas óptimas para o armazenamento em função de critérios de segurança e económicos.

2. Organização da tese

Esta tese organiza-se em 8 capítulos. No primeiro capítulo consta a Introdução, enquanto os capítulos dois e três abordam, respectivamente, uma perspectiva global sobre a problemática das alterações climáticas referindo as observações que sustentam a sua existência com as possíveis consequências e os diferentes métodos de armazenamento de CO₂ enquanto meio de redução das emissões do principal gás com efeito de estufa, o CO₂. O quarto capítulo, para além de introduzir o

conceito de clatratos e clarificar uma analogia entre hidratos de metano (CH_4) e CO_2 , indica as condições de estabilidade dos mesmos, bem como introduz o mapeamento de zonas propícias à formação e estabilidade de CO_2 sob forma de hidratos.

O capítulo quinto constitui o núcleo do trabalho desenvolvido e refere-se à definição da zona de estabilidade dos hidratos de CO_2 no *offshore* de Portugal Continental. Enquadra a zona em termos oceanográficos e apresenta algum dos tratamentos de dados requerido pelo processo de definição de áreas propícias à formação, estabilidade e armazenamento de CO_2 sob forma de hidratos. Apresenta também uma análise de sensibilidade ao resultado principal, utilizando a variação de um dos principais parâmetros, a temperatura. O capítulo sete destina-se à definição de zonas preferenciais para o armazenamento de CO_2 sob forma de hidratos. O capítulo oito está destinado às conclusões e considerações finais.

2. Descrição e enquadramento do problema das alterações climáticas

2.1. Alterações Climáticas - Observações

A hipótese colocada ao longo das últimas décadas sobre o facto das alterações climáticas serem o resultado de acções antropogénicas, em oposição à existência de um ciclo climático causado por processos naturais, tem vindo a ser cada vez mais corroborada pelas observações indicativas do aumento das temperaturas médias dos oceanos e atmosfera (IPCC, 2007). Segundo o 4º Relatório de Avaliação do *Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC* (IPCC, 2007), estas alterações têm consequências a todos os níveis: ambientais, sociais ou económicos (Figura 1).



Figura 1 - Correlação entre sistemas antropogénicos e ambientais. Fonte: IPCC, 2007.

De acordo com o IPCC (2007), entre 1995 e 2006, observou-se um aumento da temperatura média de superfície, tendo sido registadas as temperaturas globais de superfície mais elevadas desde 1850. Esta tendência linear tem vindo a aumentar. Entre 1901 e 2000, registou-se um aumento de 0.4 °C para 0.8 °C, enquanto entre 1906 e 2005 o aumento foi de 0.56 °C para 0.92 °C. No entanto, o incremento de temperatura média foi particularmente significativo entre 1956 e 2005, entre 0.10 °C a 0.16 °C por década (IPCC, 2007). As alterações de temperatura têm distribuições e implicações

geográficas, sendo mais evidente o aumento da temperatura a altas latitudes no Hemisfério Norte (H.N.) (*IPCC, 2007*) (Figura 2).

Desde 1978 tem havido um decréscimo de 2.1 % a 3.3 % por década do volume de gelo no Ártico e desde o ano 1900 a área gelada no H.N. ficou reduzida em cerca de 7% relativamente à área inicial (*IPCC, 2007*). A precipitação média aumentou significativamente nas zonas a Este do continente Americano entre os anos 1900 e 2005 opondo-se uma diminuição nas zonas Mediterrâneas, África do Sul e Ásia (*IPCC, 2007*).

Estas alterações na temperatura da atmosfera repercutem-se no oceano, tanto em termos de energia cumulativa, como em aumentos efectivos da temperatura até profundidades próximas dos 3000m (*IPCC, 2007*). Sob influência desse aumento de temperatura e devido à expansão térmica da água, observou-se, entre 1961 e 2003, um aumento do nível médio dos oceanos de 2.4 mm para 3.8 mm por ano (*IPCC, 2007*).

A ausência mais frequente de dias e noites muito frios, nevoeiros cada vez menos frequentes, ondas de calor recorrentes, maior frequência de precipitação e um aumento local do nível médio dos oceanos (*IPCC, 2007*) são outros fenómenos que têm vindo a evidenciar-se nos últimos 50 anos.

Face às observações existentes, o 4º Relatório do *IPCC* (2007) conclui, com elevado grau de confiança, uma evidente influência das alterações climáticas nos continentes e oceanos (*IPCC, 2007*) nomeadamente:

- O aumento de lagos glaciares já existentes;
- O aumento da instabilidade em regiões que possuam, ao longo de todo o ano, uma camada fina de gelo (*permafrost*), bem como derrocadas em regiões montanhosas e alterações nos ecossistemas existentes em algumas zonas do Ártico e Antártida (*IPCC, 2007*).

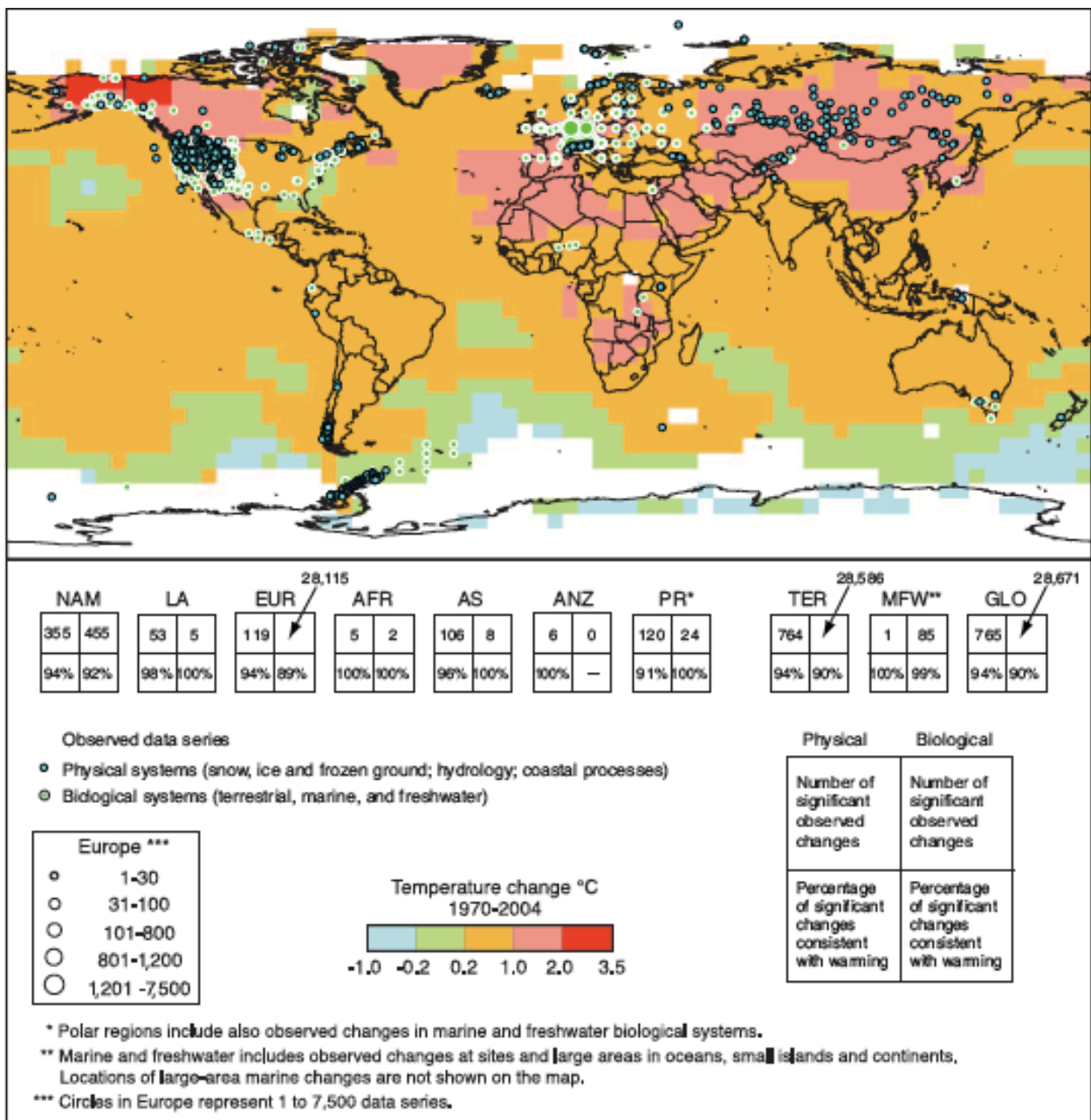


Figura 2 - Alterações de parâmetros físicos e biológicos ligados à variação de temperaturas entre 1970 e 2004. LA: Latin America; EUR: Europe; AFR: Africa; AS: Asia; ANZ: Australia and New Zealand; PR: Polar Regions. Fonte: IPCC Climate Changes: Synthesis Report 2007.

Observa-se também uma influência em espécies e em sistemas biológicos terrestres cujas actividades se tornaram mais precoces (*i.e.*, germinação de plantas e migração de aves, bem como uma deslocação de espécies em direcção aos pólos (IPCC, 2007)). Relativamente aos sistemas biológicos marinhos, as alterações observadas manifestam-se directamente em termos quantitativos, nomeadamente na abundância de algas, plâncton, zooplâncton e peixes em oceanos e lagos localizados a altas latitudes, bem como migração precoce de peixes existentes em lagos (IPCC, 2007).

Este fenómeno afecta ainda outro tipo de ambientes naturais e humanos, como por exemplo a gestão agrícola e florestal a altas latitudes do H.N.. Exemplos deste facto são a janela temporal de cultivo de vegetais, distúrbios nas florestas causados por fogo e pragas, aumento da mortalidade relacionada com aumento de temperaturas na Europa, alterações nos vectores de doenças infecciosas em algumas zonas europeias bem como um aumento na produção sazonal de pólenes passíveis de criar alergias a médias e altas latitudes (IPCC, 2007).

2.2. Alterações Climáticas - Causas

O termo “gás de efeito de estufa” (*Greenhouse Gas - GHG*) é aplicado a todos os gases existentes na Atmosfera que não permitem o escape de radiação infravermelha para o espaço.

Existem quatro principais tipos de *GHG* emitidos antropogenicamente. São eles o CO_2 , o metano (CH_4), o óxido de azoto (N_2O) e o grupo halocarbonatado (contém flúor, cloro e brómio). Segundo o 4º relatório do *IPCC* (2007), o aumento da concentração dos três primeiros compostos químicos resulta da actividade humana com especial evolução a partir do ano de 1850 (*IPCC*, 2007). De facto, as concentrações de CO_2 e CH_4 ultrapassaram em muito o ciclo natural dos mesmos nos últimos 650 000 anos (*IPCC*, 2007).

Para alguns autores, os *GHG* de origem antropogénica têm um papel preponderante nos processos que potenciam as alterações climáticas¹ uma vez que se notou um aumento de cerca de 70%, na emissão dos mesmos entre 1970 e 2004 (Figura 3) (*IPCC*, 2007).

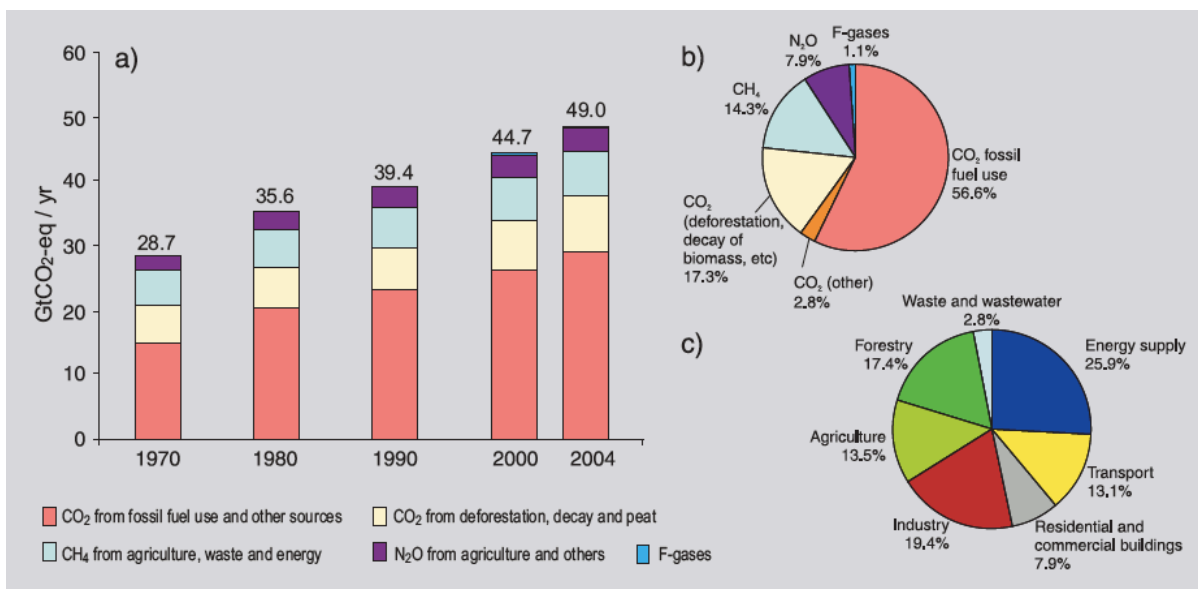


Figura 3 - a) Emissões antropogénicas de GHG de 1970 a 2004; b) Emissões totais de CO_2 -eq em 2004; c) Atribuição de emissões de GHG por sector industrial. Fonte: *IPCC*, 2007.

¹ Resultado do aumento de emissões de gases e partículas para a atmosfera por meio da queima de combustíveis fósseis (CO_2 + partículas emitidos); queima de florestas; emissões agrícolas; e da capacidade reduzida dos ecossistemas retirarem e armazenarem o CO_2 .

Este acréscimo deve-se sobretudo ao aumento da produção de energia em centrais termoeléctricas, sector responsável por cerca de 65% dos *GHG* emitidos (*IEA Statistics*, 2009), e da evolução industrial propriamente dita, incluindo a indústria de transportes (*IPCC*, 2007), uma vez que a evolução industrial assenta na combustão de hidrocarbonetos e, por conseguinte, na emissão de elevados volumes de CO₂.

Na mesma janela temporal observou-se um aumento das emissões de CO₂ em cerca de 80%, representando cerca de 77% do volume de *GHGs* emitidos antropogenicamente em 2004 (*IPCC*, 2007). Uma vez que o *GHG* emitido em maior quantidade para a atmosfera, quando comparando com os outros *GHG* é o CO₂, surge o conceito de CO₂-eq (dióxido de carbono equivalente) que se traduz na quantidade de CO₂ emitida que teria efeitos semelhantes às alterações provocadas por um determinado *GHG* ou mistura de *GHGs*.

Em termos de concentrações na atmosfera, o CO₂ aumentou de 280 ppm (período pré-industrial - 1750) para 379 ppm no ano de 2005. Na década de 1995-2005 registou-se um aumento da concentração de CO₂ a uma taxa anual média de 1.9 ppm / ano (*IPCC*, 2007). Quanto à concentração de CH₄, no mesmo espaço temporal, os valores aumentaram de 750 ppb para 1774 ppb. O mesmo se passou com a concentração de N₂O que aumentou de 270 ppb para 370 ppb (*IPCC*, 2007). O aumento da concentração de CO₂ está associado à utilização de combustíveis fósseis e o aumento dos níveis de concentração de CH₄ e N₂O está associado à sua utilização na agricultura (*IPCC*, 2007).

Face a estes dados, o 4º relatório do *IPCC* conclui a existência de uma elevada probabilidade das alterações climáticas estarem associadas ao aumento da concentração na atmosfera dos *GHG* e, por conseguinte, resultarem de acções antropogénicas.

2.3. Alterações Climáticas - Impactes Futuros

Um dos possíveis cenários apontados pelo *IPCC* é um aumento significativo das emissões de *GHG*, em especial o CO₂, de 9.7 GtCO₂-eq para 36.7 GtCO₂-eq entre os anos 2000 e 2030, já que os combustíveis fósseis serão mantidos como fonte energética dominante. Como tal, prevê-se um aumento das emissões de gases de efeito estufa entre os anos 2000 e 2030, de 70% (*IPCC*, 2007).

Segundo o *IPCC* (2007) está previsto, para as próximas décadas, um aumento de temperatura de cerca de 0.2 °C/década e, posteriormente, um aumento de 0.1 °C/década mesmo com as concentrações de *GHG* constantes e próximas dos valores do ano 2000 (*IPCC*, 2007). O aumento

das temperaturas e consequentes alterações climáticas poderão vir a ter impactos nos mais diversos sistemas e sectores (Tabela I).

Segundo a *Agência Internacional da Energia (AIE)* a utilização em massa de combustíveis fósseis contribuirá para o aumento das emissões de CO₂, podendo atingir valores na ordem das 38 Gt/ano em 2030 contra as actuais 27 Gt/ano. A migração das emissões do gás dos países desenvolvidos para os países de economias emergentes será uma realidade (*i.e.* a China, que contribuirá com cerca de 6.7 mil milhões de ton em 2013). Em termos globais, as emissões de CO₂ relacionadas com termos energéticos aumentará em cerca de 1.8% ao ano até 2030.

Tabela 1 - Consequências mais prováveis das alterações climáticas. Fonte: Adaptado de IPCC, 2007

Ecosistemas <i>IPCC, 2007</i>	Alimentos <i>IPCC, 2007</i>	Orla Costeira <i>IPCC, 2007</i>	Indústria e Sociedade <i>IPCC, 2007</i>	Saúde <i>IPCC, 2007</i>
Cheias, fogos, poluição e exploração excessiva enfraquecem estabilidade dos mesmos;	-	Aumento do nível médio do mar, alterações climáticas e actividade humana resulta em maiores ocorrências de processos erosivos;	Indústrias com <i>core business</i> relacionado com recursos dependentes do sistema climático tornam-se vulneráveis;	Aumento concentração do ozono em áreas urbanas, ocorrência de fenómenos climáticos extremos;
20 a 30% animais/vegetais em risco de extinção se T. média aumentar entre 1.5 - 2.5° C;	Produção tenderá a aumentar a médias/altas latitudes se T. aumentar entre 1 a 3° C;	Aumento do número de cheias, derrocadas e sua periodicidade;	Estabilidade económica ameaçada;	Aparecimento de novas doenças cárdio-respiratórias, alergias e novos vectores de doenças infecciosas;
Aumento superior de T. traduz-se numa alteração da função destinada a cada ser vivo, interacções ecológicas e mudanças nas espécies.	Produção tenderá a diminuir a baixas latitudes com o aumento de T. em 1 a 2° C.	População estabelecida perto dos deltas dos rios com cota inferior ao nível médio dos mares será afectada <i>i.e.</i> populações asiáticas e africanas.	Comunidades fixadas em zonas de alto risco ficam ainda mais vulneráveis.	Alteração na saúde e bem-estar geral.

Todos estes factores poderão contribuir para a alteração na circulação do Atlântico Norte (*HCCPResearch, 2005*), nomeadamente a corrente do Golfo (sendo esta o motor da distribuição de calor no Atlântico Norte). Segundo o mesmo relatório, existem fortes evidências sobre o enfraquecimento da corrente (que acarreta a formação de novos fenómenos relacionados com a

diminuição de temperaturas). Observam-se algumas alterações físicas que poderão potenciar um novo enfraquecimento da corrente do Golfo (*HCCPResearch*, 2005):

- O aquecimento das águas superficiais em zonas de convecção reduzirá a sua intensidade;
- A precipitação nessas zonas aumentará, contribuindo para diminuição da densidade das águas superficiais;
- O aumento dos valores de precipitação a altas latitudes aumenta o fluxo de água doce proveniente dos rios;
- Os fenómenos convectivos serão reduzidos. O somatório de todos estes fenómenos faz com que as águas superficiais demorem mais tempo a afundar. Hipoteticamente, se a circulação termohalina enfraquecer até um ponto crítico, repercutir-se-á na redução de temperaturas variáveis entre 3 °C a 5 °C no Reino Unido, por exemplo.

Segundo o *Stern Report Review*, mantendo as actuais políticas de desenvolvimento, os custos globais e riscos associados às alterações climáticas serão equivalentes à perda de pelo menos 5% do PIB mundial anual. Esse valor pode mesmo ascender a 20%, dependendo do tipo de riscos considerados. Os custos destas alterações estão de certa forma a fazer sentir-se à medida que determinados fenómenos naturais vão ocorrendo, nomeadamente cheias, derrocadas e ventos intensos.

Outro tipo de custos associados às alterações climáticas relaciona-se com o planeamento, sensibilização das populações, protecção das sociedades e economias referentes aos impactos adversos. É necessária uma estabilização das emissões que se traduza num abrandamento das emissões anuais em cerca de 80% (*Stern*, 2005). De acordo com o relatório Stern (2005), os custos associados à prevenção e redução das emissões de CO₂ podem atingir 1% do PIB anual global para estabilizar a concentração de CO₂ entre 500 ppm e 550 ppm o que, comparando com os 5% do PIB mundial implicados caso não haja uma intervenção, torna a acção altamente favorável.

É evidente a urgência na redução das emissões de CO₂ por parte dos países, uma vez que este gás é apontado como sendo o que mais potencia o efeito de estufa. Essa redução poderá passar pela captura dos *GHG* nas suas fontes emissoras e o seu armazenamento em formações geológicas.

2.4. Alterações Climáticas - Estratégia Europeia

Com o intuito de mitigar os efeitos das alterações climáticas, a União Europeia (UE) adoptou um conjunto de medidas visando o controlo das emissões de *GHG*. Nesse sentido a UE avançou com um enquadramento legislativo assentando essencialmente na definição de objectivos

energéticos até 2020 (Estratégia 20/20/20 em 2020) e na revitalização do mercado europeu de carbono, o *Emissions Trading System* (ETS).

Os objectivos a atingir colectivamente pelos estados membros da UE até 2020, sintetizados na Estratégia 20/20/20 em 2020 contemplam:

- A redução das emissões de CO₂ em 20% relativamente a 1990;
- O incremento das fontes renováveis de energia para 20% do consumo energético primário da UE;
- A redução em 20% do consumo energético através de medidas de eficiência energética.

Para estimular os Estados Membros a atingir estes objectivos, a UE introduziu alguns instrumentos normativos, destacando-se a revisão do *ETS* e a Directiva sobre Armazenamento de CO₂.

A União Europeia aprovou a Directiva relativa ao armazenamento de CO₂ (Directiva 2009/31/CE) que estabelece o enquadramento legal para o armazenamento geológico ambientalmente seguro a fim de contribuir para a luta contra as alterações climáticas. A Directiva aplica-se ao armazenamento geológico de CO₂ no território, ZEE (apenas para estudos) e plataforma continental dos Estados-Membros, na acepção da Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (*UNCLOS*), não sendo o armazenamento geológico aplicado a quantidades inferiores a 100 000 t. A partir de 2013 os limites de emissões de CO₂ serão reduzidos progressivamente e, em 2020, a UE pretende que a quantidade de licenças de emissão seja 21% inferior à de 2005. A partir de 2013 a indústria produtora de electricidade deverá adquirir a totalidade das suas licenças de emissão, enquanto que para as outras indústrias, como a da refinação de hidrocarbonetos, a indústria petroquímica e de produtos químicos, a da produção de cimento e a siderúrgica, o sistema de atribuição gratuita de licenças será progressivamente substituído pela obrigatoriedade da sua aquisição.

3. Métodos de Armazenamento de CO₂

As projecções da AIE e a estratégia definida pela UE assentam em larga medida na implementação industrial de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂. A descrição dos processos de captura de CO₂ está para além do âmbito desta tese, no entanto importa enumerar os diferentes métodos de armazenamento, incidindo sobre o armazenamento no oceano, a carbonatação mineral e diferentes possibilidades de armazenamento geológico (Figura 4).

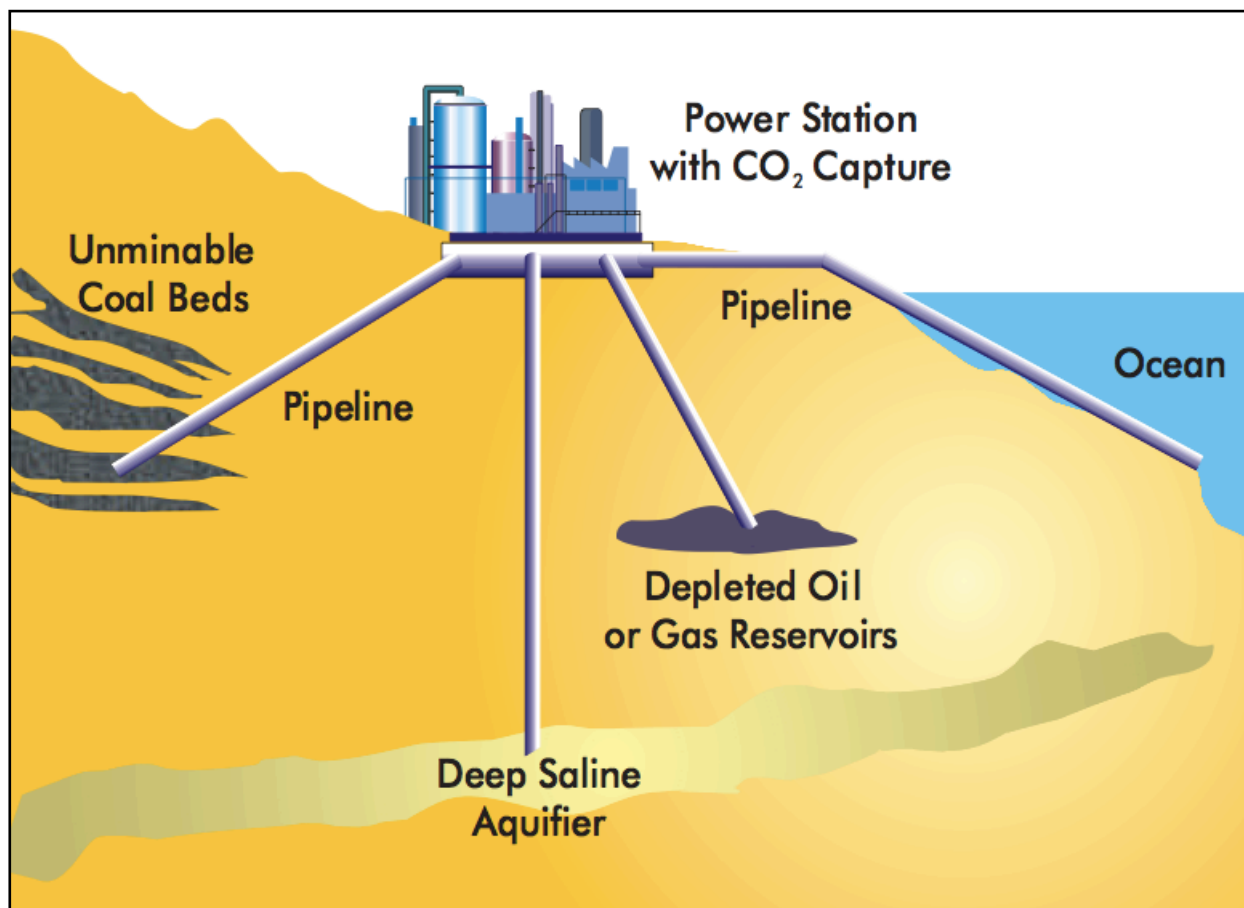


Figura 4 - Diferentes métodos de armazenamento de CO₂. Fonte: IEA, 2001

3.1 Armazenamento no Oceano

Os oceanos absorvem grandes quantidades de CO₂ proveniente da atmosfera uma vez que este é um ácido fraco aquando dissolvido em água e o oceano é um meio alcalino. De uma forma sucinta, o processo de transferência do gás da atmosfera para os oceanos é controlado pelo equilíbrio químico entre o CO₂ e o ácido carbónico dissolvido na água dos oceanos. Este equilíbrio depende da pressão parcial do mesmo na atmosfera e do fluxo de trocas oceano-atmosfera (IPCC, 2007).

Considerando estas características, o oceano apresenta-se como um receptor potencial de CO₂ antropogénico enquanto opção primária para a redução da concentração de CO₂ na atmosfera, através do armazenamento directo na coluna de água.

No entanto, a injeção do CO₂ na coluna de água foi executada apenas em testes experimentais de pequena escala (Brewer *et al.*, 2006), devido à dependência das propriedades físicas do oceano e do método utilizado para o efeito (*i.e.*, a dissolução do CO₂ aumenta a densidade da água, afectando o transporte do mesmo). Dependendo das condições de pressão e temperatura, o CO₂ pode ser armazenado nos oceanos sob quatro fases físicas (IPCC, 2007):

- I. Gás - injeção a profundidade não superior a 500m, uma vez que a partir daí as condições de pressão (P) e temperatura (T) não permitem que o composto se mantenha em fase gasosa. Como o gás é menos denso que a água envolvente, tende a ascender para a superfície, aumentando a possibilidade da sua dissolução na água envolvente. Poderão ser utilizados difusores de CO₂ que permitam uma dissolução completa do gás antes de chegar à superfície (IPCC, 2007);
- II. Líquido - entre os 500 m e 2500 m de profundidade, o CO₂ pode existir em fase líquida mas terá sempre tendência a emergir por apresentar densidade inferior à da água do mar. No entanto, como nesta janela de profundidades a temperatura é geralmente inferior a 9 °C, há possibilidades de formação de hidratos de CO₂ à medida que este ascende (Brewer *et al.*, 2002). O processo de dissolução no oceano passa pela neutralização do CO₂ para bicarbonato (HCO₃⁻) ao reagir com carbonatos, boratos e sedimentos ricos em carbonato de cálcio (CaCO₃) que existem no leito oceânico. De forma a evitar a ascensão do CO₂ devido a diferenças de densidade, o gás pode ser injectado a 3000m de profundidade, tornando-se mais compressível e mais denso que a envolvente, impossibilitando a sua ascensão na coluna de água;
- III. Sólido - nesta fase física, o CO₂ tende a afundar mais rapidamente já que é mais denso que a água (Aya *et al.*, 1995). Pequenas quantidades de CO₂ poderão dissolver-se antes de chegarem ao fundo oceânico mas outras tantas poderão lá chegar sem terem sido completamente dissolvidas para a envolvente;
- IV. Hidratos - esta forma de armazenamento pode ser efectuada na coluna de água ou nos sedimentos do fundo do oceano. Traduz-se na envolvência por parte das moléculas de água a cada molécula de CO₂ e ocorre a temperaturas e pressões específicas a profundidades superiores a cerca de 400m (Aya *et al.*, 2003). A superfície deste composto dissolve-se a uma velocidade semelhante à do processo sólido (Rehder *et al.*, 2004; Teng *et al.*, 1999).

3.2 Carbonatação Mineral

A carbonatação mineral consiste na fixação do CO₂ em minerais carbonatados tais como a calcite (CaCO₃), dolomite (Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO₃), magnesite (MgCO₃) e siderite (FeCO₃) (Metz *et al.*, 2005) através da reacção química entre o CO₂ com os catiões divalentes (Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺) existentes em compostos minerais silicatados como a anortite, olivina, wollastonite (Figura 5). Este é um método de armazenamento definitivo uma vez que converte o CO₂ numa fase sólida em função da reacção do mesmo com rochas que possuam elevada componente ferro-magnésiana (McGrail *et al.* 2003).

Existem dois principais métodos de carbonatação:

- Carbonatação mineral *ex-situ* - em que se promove a mistura, numa instalação industrial, por meio de pulverização entre o CO₂ e uma rocha rica num daqueles catiões, de modo a que haja precipitação de carbonatados;
- Carbonatação mineral *in-situ* - injeção do CO₂ em rochas máficas/ultramáficas (basaltos, peridotitos e ofiolitos) por meio de furos verticais, promovendo assim a reacção entre este GHG e a rocha (Elements Magazine, 2008).

SOLID	CHEMICAL FORMULA	Tons required to sequester 1 ton of carbon
Wollastonite	CaSiO ₃	9.68 ^a
Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	5.86 ^b
Serpentine/ chrysotile	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	7.69 ^b
Anorthite	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	23.1 ^a
Basaltic glass	Na _{0.08} K _{0.008} Fe(II) _{0.17} Mg _{0.28} Ca _{0.26} Al _{0.36} Fe(III) _{0.02} SiTi _{0.02} O _{3.45}	8.76 ^c

Figura 5 - Diferentes tipos de formações geológicas passíveis de nelas armazenar CO₂ e respectivas quantidades necessárias para armazenar. Fonte: Elements magazine (Oelkers *et al.*, 2008)

3.3 Armazenamento Geológico

3.3.1 Aquíferos salinos profundos

Uma das formações geológicas que têm vindo a ser propostas como reservatórios de armazenamento de CO₂ são as formações porosas saturadas com água de elevada salinidade existentes a grandes profundidades, vulgarmente designadas por aquíferos salinos profundos.

Este tipo de formação geológica tem uma capacidade de armazenamento bastante considerável, estimada em pelo menos 1000 GtCO₂ (IPCC, 2007). O caso de estudo mais emblemático de armazenamento de CO₂ num aquífero salino decorre no Mar do Norte levado a cabo pela empresa petrolífera norueguesa Statoil, em Sleipner (Figura 6). O projecto foi iniciado no ano de 1996, com uma injeção de cerca de 1 Mton/ano, e está previsto um armazenamento, no fim de vida, de cerca de 20 Mt CO₂.

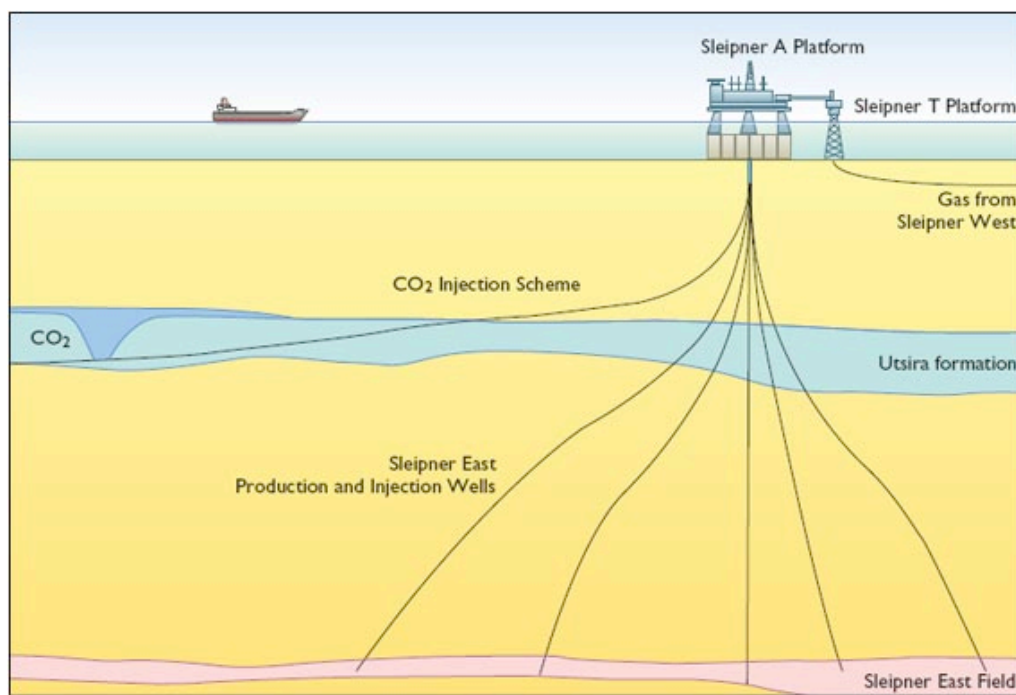


Figura 6 - Armazenamento em aquífero salino, na Plataforma Continental. Fonte: Statoil, 2001.

3.3.2 Jazidas de hidrocarbonetos

O armazenamento deste *GHG* em jazidas de gás natural e petróleo esgotados é uma opção relativamente viável por três razões (IPCC, 2007):

- Verifica-se a integridade e segurança dos locais, uma vez que não houve fugas de petróleo/gás existente nos reservatórios (em alguns casos durante milhões de anos);
- Existe um conhecimento aprofundado sobre a estrutura geológica dos reservatórios de hidrocarbonetos e dos materiais selantes;
- Os modelos computacionais na indústria petrolífera permitem prever processos de movimentação, comportamento e armazenamento de hidrocarbonetos e podem ser adaptados para prever o movimento do CO₂ injectado.

Enquanto alternativa, a injeção de CO₂ na extração de hidrocarbonetos (*Enhanced Oil Recovery* - EOR) é um método altamente viável, potenciando o ganho económico da produção de

hidrocarbonetos (Figura 7). A título exemplificativo, a utilização deste método permite uma taxa de extracção adicional variável entre 5% a 40% numa produção primária convencional (Holt *et al.*, 1995).

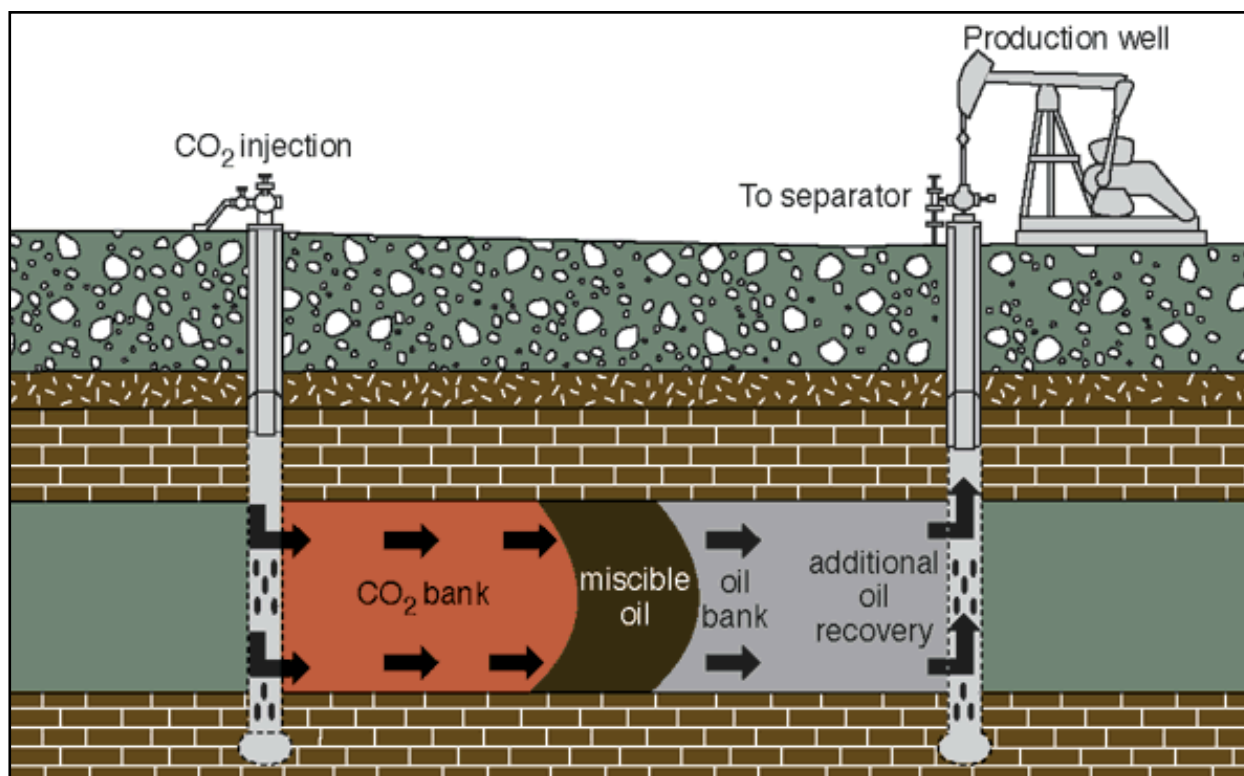


Figura 7 - Armazenamento de CO₂ para otimizar a extração de petróleo. Fonte: IPCC 2007.

3.3.3 Camadas de carvão não exploráveis

Este tipo de armazenamento torna-se possível na medida em que o carvão, para além de ter uma característica adsorvente de gases (a adsorção de CO₂ dá-se a uma taxa muito superior quando comparada com outros gases), possui um elevado número de microporos. O armazenamento dá-se por meio de dois processos: adsorção do CO₂ e preenchimento dos poros livres com CO₂. O processo de adsorção a temperaturas e pressões acima do ponto crítico ainda não está devidamente estudado pelo que, aparentemente, a adsorção é gradualmente substituída por processos de absorção permitindo uma dissolução ou difusão do CO₂ no carvão.

Para este tipo de armazenamento, a permeabilidade do carvão é um factor determinante na selecção do local de armazenamento.

4. Armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos - Estado da Arte

O armazenamento do CO₂ nos sedimentos do fundo do oceano sob forma de hidratos apresenta-se como uma metodologia que tem vindo a ser apontada para a mitigação das alterações climáticas, embora numa fase de desenvolvimento não tão avançada como outras formas de armazenamento geológico.

Face à semelhança entre hidratos CH₄ e hidratos de CO₂, este capítulo tem como objectivo descrever os aspectos físicos e químicos que potenciam a formação de hidratos de CO₂ e de CH₄ explorando a analogia entre eles e a existência de um maior conhecimento sobre os hidratos de CH₄.

4.1 Princípios básicos sobre clatratos

Os hidratos de um determinado gás caracterizam-se por estruturas cristalinas não estequiométricas formadas por moléculas de água e moléculas de gás sob determinadas condições de temperatura e pressão - clatratos. Dá-se o nome de clatratos a uma estrutura de aprisionamento (Figura 8) constituída por moléculas de acolhimento, executada a moléculas hóspedes (Makogon, 1971). Isto é, moléculas de água constroem, por meio de pontes de hidrogénio e forças de van der Waals, uma jaula que envolve as moléculas mais pequenas, *e.g.*, O₂, N₂, H₂, CO₂ e CH₄, em condições de baixa temperatura e de altas pressões constituindo diferentes tipos de estruturas (Figura 9).

Estão definidos três tipos principais de estruturas de hidratos. São elas as estruturas I (SI), II (SII) e H (SH) dependendo da forma como as moléculas cristalizam. Os hidratos de metano e todos aqueles que têm uma estrutura do tipo I são os mais comuns. Analisando os diferentes tipos de estruturas é possível notar a semelhança entre hidratos de CH₄ e de CO₂ (bem como a mistura de ambos) uma vez que a estrutura molecular dos mesmos é do tipo I (Davison, 1973; Adisasmito *et al.*, 1991).

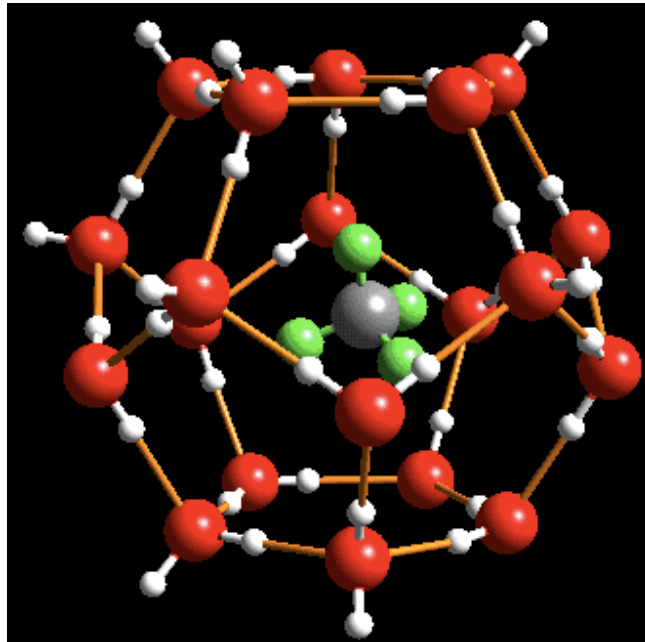


Figura 8 - Esquema representativo do aprisionamento natural de CH₄ por moléculas de H₂O. Fonte: GZG website, 2011.

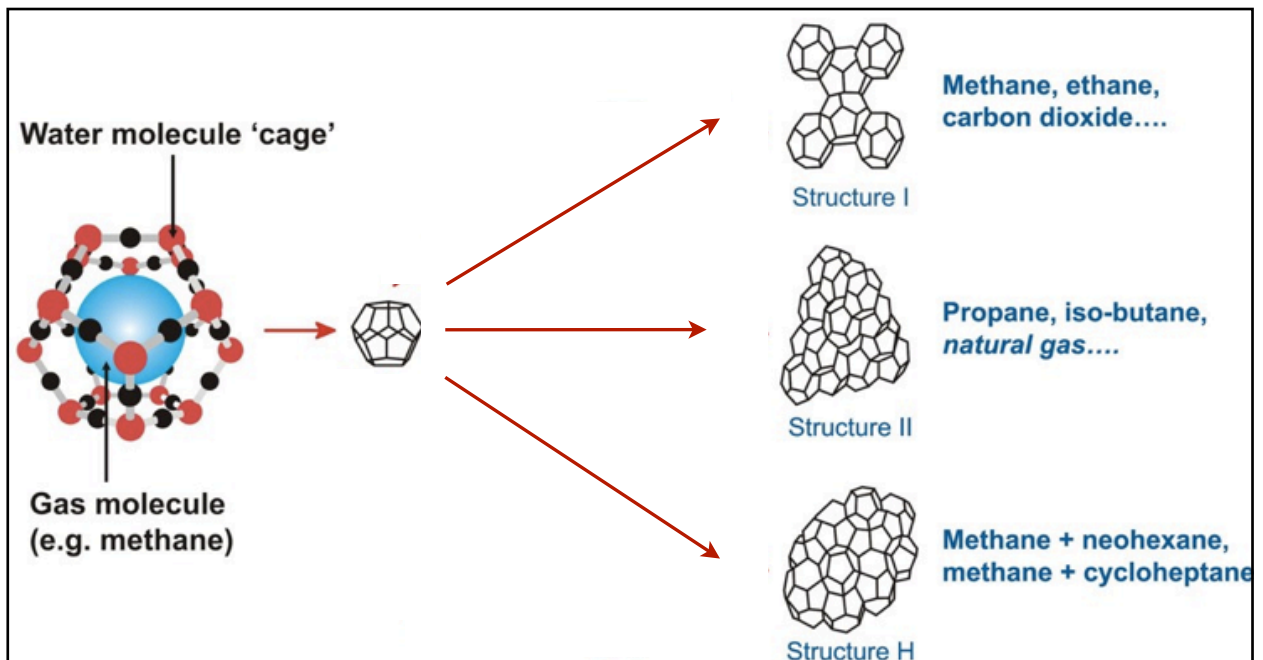


Figura 9 - Formação de clatratos e suas diferentes estruturas. Fonte: Adaptado de Sloan, 2003

Geologicamente existem depósitos de hidratos de gás natural (Makogon, 2007). Estão normalmente localizados em dois ambientes geológicos, são eles 1) as regiões de *permafrost*, onde o parâmetro dominante é a temperatura (controla o processo de formação) e 2) as formações geológicas existentes nas plataformas continentais.

4.2 Hidratos de metano

Vasil'ev *et al.*, 1970, foram os primeiros cientistas a reconhecer o facto de o metano, em sistemas naturais, poder formar depósitos de hidratos de gás sempre que as condições de temperatura e pressão o permitam. Makogon *et al.*, 1971 descobriram depósitos em regiões de *permafrost* na Rússia e Bily&Dick, 1974 no Canadá. A formação do metano nos sedimentos dos fundos oceânicos centra-se em duas fontes: a biogénica e a termogénica. A primeira resulta da actividade microbiótica existente nos hidratos (98% dos depósitos de hidratos tem origem biogénica). A segunda tem origem numa alteração térmica da matéria orgânica nos sedimentos a determinadas profundidades (Kvenvolden&Lorenson, 2001).

Em termos de formação, existem dois factores determinantes: gradientes geotérmicos e gradientes de pressão. Ambos definem a zona de estabilidade dos hidratos (GHSZ – *Gas Hydrate Stability Zone*) (Figura 10).

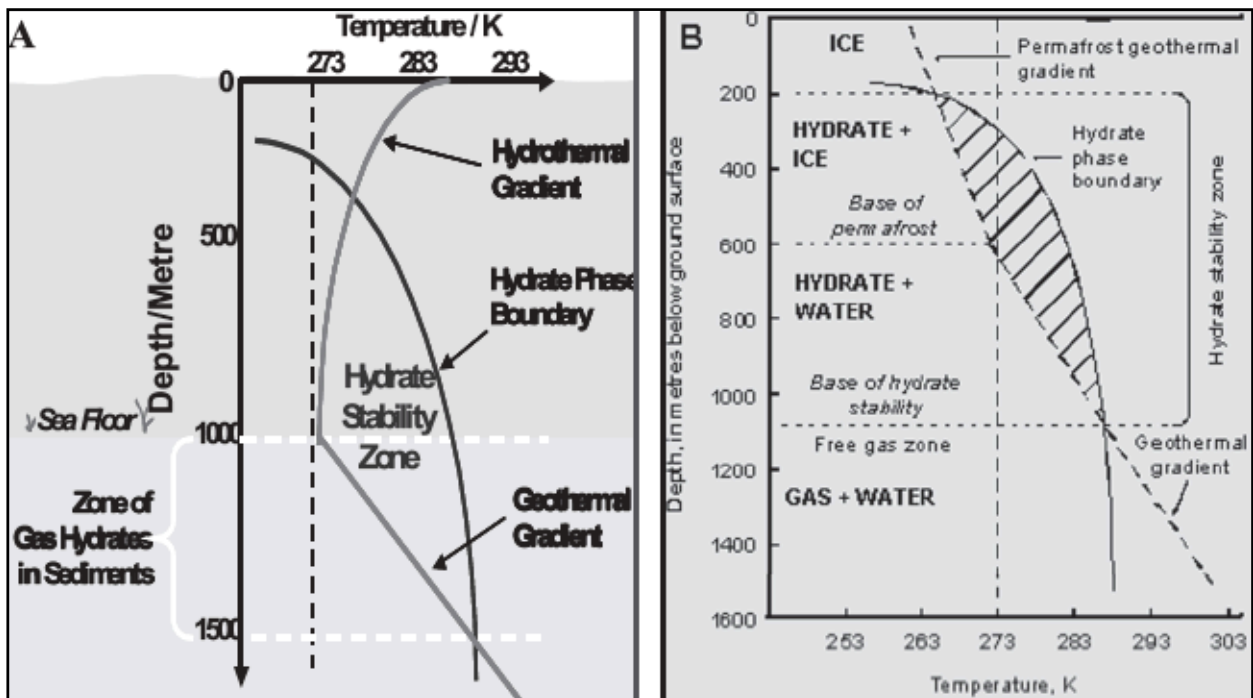


Figura 10 - Zonas de estabilidade dos hidratos em sedimentos e em zonas de permafrost. Adaptado de *Jadhawar et al.*, 2006.

Para o oceano Atlântico, a alteração no gradiente térmico é mais acentuada abaixo da termoclina (variação acentuada na temperatura da água em profundidade) (Figura 11a) definindo um limite superior para a estabilidade dos hidratos de metano situado perto dos 450 m de profundidade (ainda que estes só se formem se a sua concentração no local for elevada). Caso a temperatura das águas seja menor, o limite superior desloca-se para uma profundidade mais baixa.

A densidade dos hidratos formados na coluna de água é cerca de 0.913 g/cm^3 , não permitindo um equilíbrio vertical dos mesmos. Sendo menos densos que a envolvente, a sua formação em sedimentos é mais comum. A Figura 11a elucida a janela de estabilidade dos hidratos. Está definida pela intersecção entre a linha de temperatura da água (*Water Column Temperature*, a tracejado) - que indica o perfil de temperaturas médias para o Atlântico Norte - e a linha de transição de fase (*Phase Boundary*, contínua) que nos indica os valores de dissociação dos hidratos. A zona de estabilidade (GHSZ – *Gas Hydrates Stability Zone*) está convenientemente indicada na imagem. Na Figura 11b está esquematizada a zona de estabilidade, bem como a espessura dos hidratos de carbono nos sedimentos nos diversos patamares da plataforma continental assumindo um gradiente geotérmico médio de $28^\circ \text{ C km}^{-1}$.

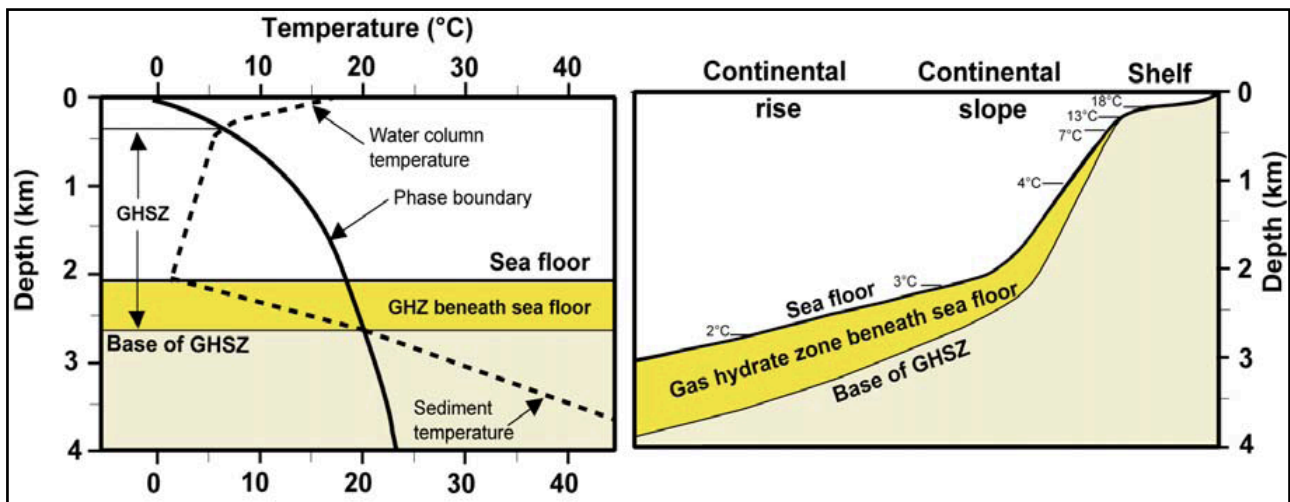


Figura 11a, 11b - Estabilidade dos hidratos de metano formados num ambiente de valores de salinidade típicos (A.N.). Espessura da área de estabilidade dos hidratos nas diferentes zonas da plataforma continental (adaptado de Kvenvolden&McMenamim, 1980).

De notar o facto de a *GHSZ* diminuir de espessura com a diminuição da profundidade da coluna de água, podendo alcançar os 800 m - 1000 m de espessura nas áreas de maior profundidade do fundo oceânico.

De modo a tentar perceber a formação dos hidratos, vários estudos laboratoriais têm sido efectuados (Figura 12). Clennell *et al.*, 1999 e Henry *et al.* (1999) concluíram que o desenvolvimento de hidratos é pouco provável em sedimentos com granulometria muito pequena. Esta investigação foi comprovada por Kleinberg *et al.*, 2003; Rochelle, 2009 e Camps, 2007 (cuja experiência será abordada mais à frente) e observada por Tréhu *et al.*, 2002 e Riedel *et al.*, 2006.

Outros estudos (Anderson *et al.*, 2003; Llamedo *et al.*, 2004) revelaram que a dissociação é mais eficazmente atingida em sedimentos que possuam poros mais pequenos.

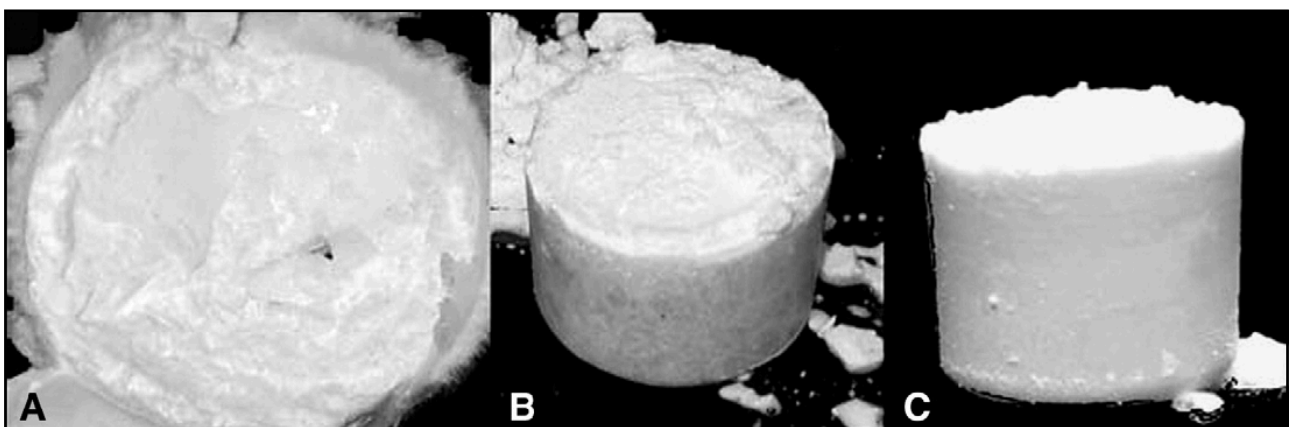


Figura 12 - Fotografias de hidratos de CH₄ formados a partir de uma célula de 1l. A: hidrato de CH₄ puro; B: misturado com areia do oceano; C: formado em areia sintética. Fonte: Taylor *et al.*, 2004

Um aspecto interessante neste tipo de fenómenos é o facto do metano, produzido naturalmente em reservatórios de hidratos de CH_4 , poder vir a ser uma fonte energética considerável (Figura 13).

O Departamento de Energia (DOE) dos Estados Unidos defende que a extracção de 1% do metano existente nos reservatórios de CH_4 já conhecidos, permitiria assegurar o consumo dos Estados Unidos da América durante 8 décadas. Porém, a exploração destes reservatórios levanta ainda reservas consideráveis, uma vez que a extracção do metano pode originar *landslides*, *tsunamis* e outro tipo de fenómenos que acabam por libertar o CH_4 para a atmosfera contribuindo ainda mais para o processo de alterações climáticas bem como catástrofes humanitárias.

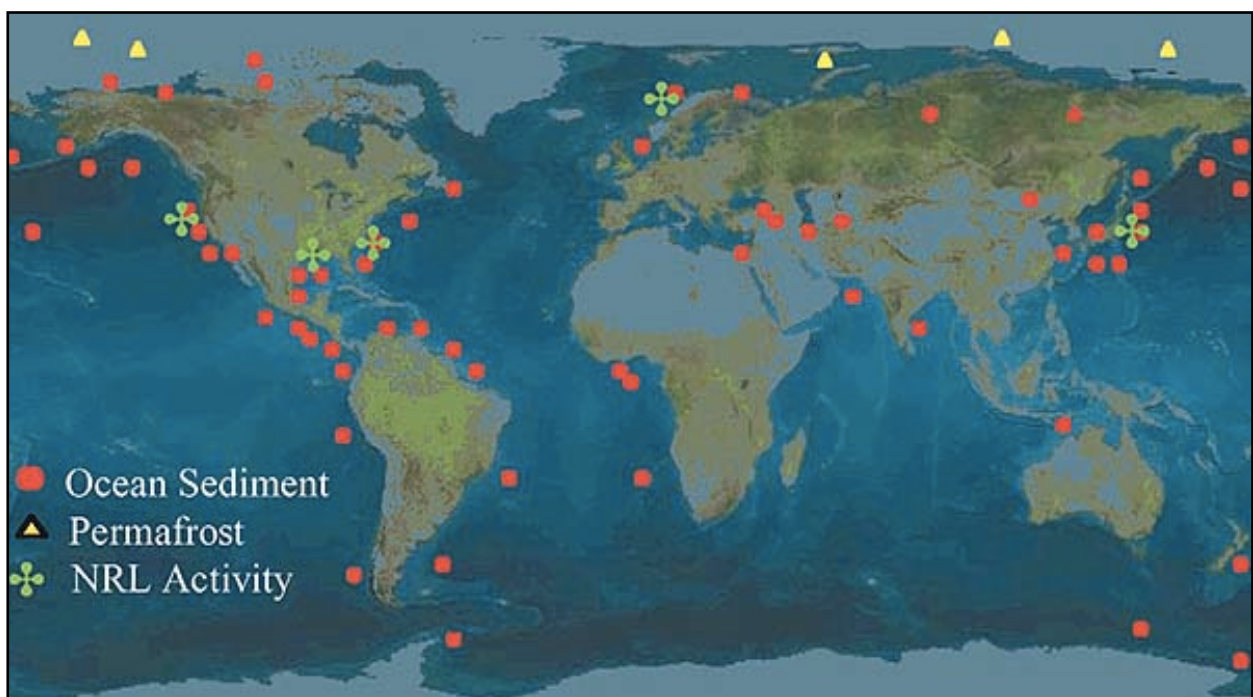


Figura 13 - Distribuição global de zonas de hidratos de metano. Coffin *et al.*, 2007.

4.3 Hidratos de CO_2

4.3.1 Condições de estabilidade

O armazenamento de CO_2 sob forma de hidratos em sedimentos no fundo do oceano foi proposto pela primeira vez por Koide *et al.* (1995). Estes autores identificaram três regimes de profundidade aos quais atribuíram os nomes de “*shallow subseabed*” (para profundidades < 300 m); “*deep subseabed*” (profundidades entre 300 m - 3700 m) e “*super deep subseabed*” (profundidades > 3700 m).

À semelhança dos hidratos de metano, os hidratos de CO_2 apresentam a sua estabilidade (Figura 14) numa gama de temperatura e pressões variável entre os $0\text{ }^\circ\text{C}$ e $7\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 - 30 MPa (Koide, 1995), respectivamente.

Para pressões elevadas, o CO_2 apresenta uma densidade superior à água envolvente (Figura 15). Este processo confere alguma estabilidade gravitacional ao *GHG* (House *et al.*, 2006), prevenindo a fuga do *GHG* (l) através dos poros sedimentares (Duxbury *et al.*, 2004) aquando da existência de perturbações geoquímicas.

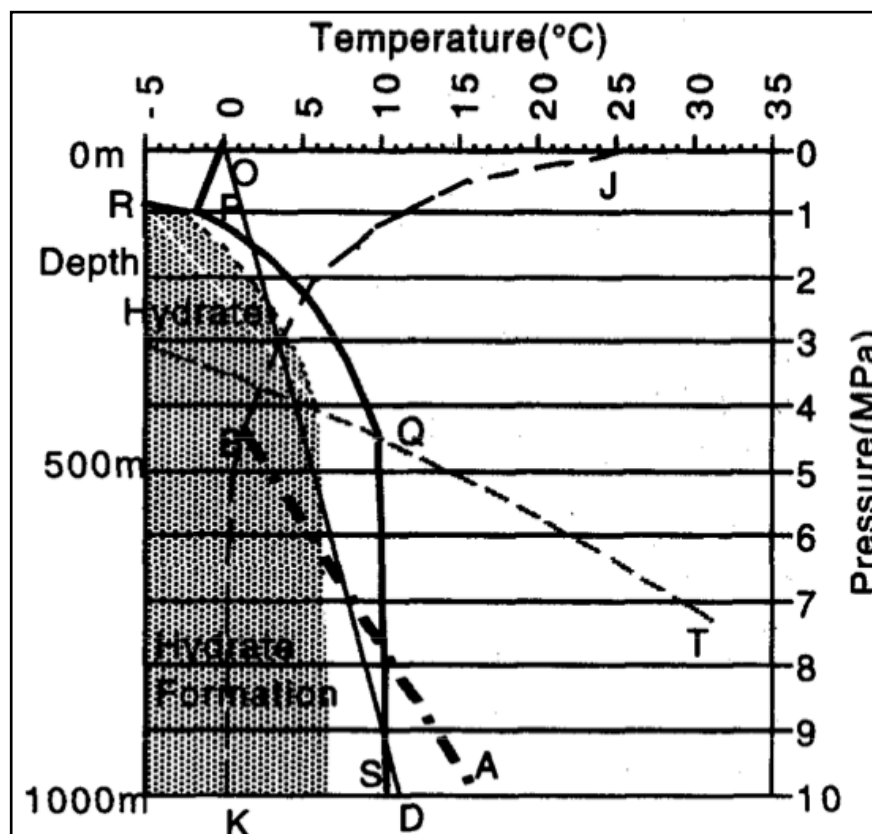


Figura 14 - Critérios prováveis de estabilidade dos hidratos de CO_2 (área cinza). A curva RPQS representa o critério de decomposição dos hidratos de CO_2 . OD é o perfil de temperatura. BA o gradiente geotérmico. Valores de T e gradiente geotérmico típicos para o Japão. Fonte: Koide *et al.*, 1995

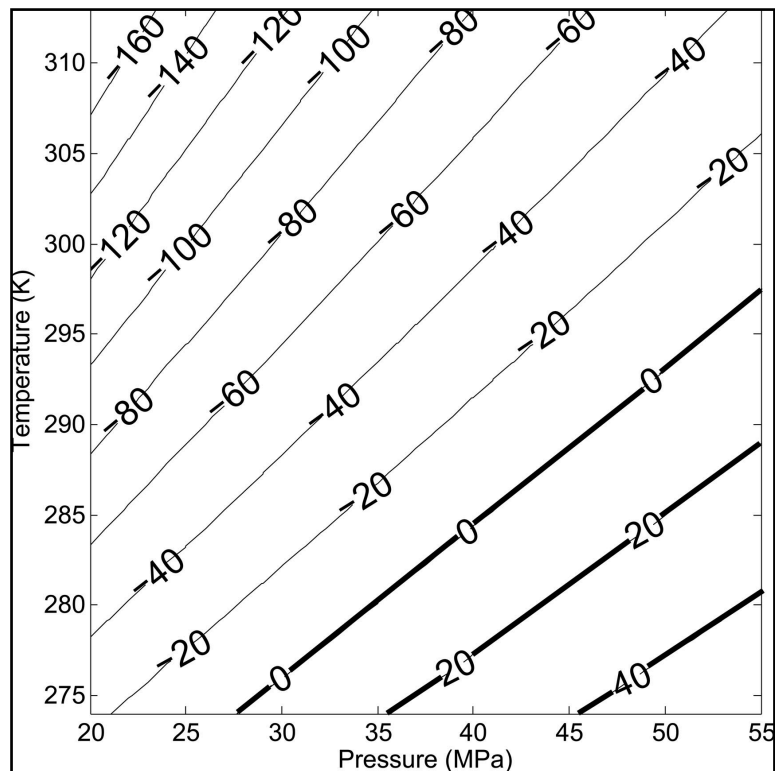


Figura 15 - Diferença de densidade entre o CO₂ e a água do mar (1.027 kg/m³) como função da temperatura e pressão. Fonte: House *et al.* 2006

Porém, para além das condições de pressão e temperatura, a formação dos hidratos de CO₂ é influenciada por outros factores, nomeadamente:

- Salinidade da água nos sedimentos;
- Porosidade dos sedimentos;
- Gradiente geotérmico;
- Espessura dos sedimentos.

4.3.2 Influência da salinidade

Uma salinidade mais elevada implica uma temperatura de formação de hidratos mais baixa. HusebØ *et al.* (2009) descrevem o sal como inibidor de hidratos, alterando as condições de estabilidade termodinâmica dos mesmos.

4.3.3 Porosidade dos sedimentos

A porosidade é uma característica de qualquer sedimento que descreve a quantidade de espaço livre existente entre os grãos de um determinado material geológico. As rochas sedimentares apresentam melhores condições para a formação de hidratos uma vez que são mais porosas e, portanto, permitem um armazenamento maior. Quanto mais poroso for o sedimento, mais quantidade permite armazenar.

4.3.4 Gradiente geotérmico

Sendo a temperatura um dos principais parâmetros que condicionam a formação e estabilidade dos hidratos, a sua variação tem implicações directas no processo. À variação de temperatura com a profundidade no subsolo dá-se o nome de gradiente geotérmico. Este traduz-se na variação da temperatura à medida que a profundidade nos sedimentos vai aumentando. Este factor torna-se importante na medida em que, implicando um aumento aproximadamente linear da temperatura com a profundidade, limita a formação de hidratos nos sedimentos, bem como a densidade do CO₂ (Figura 16), estabelecendo um limite inferior de formação de hidratos.

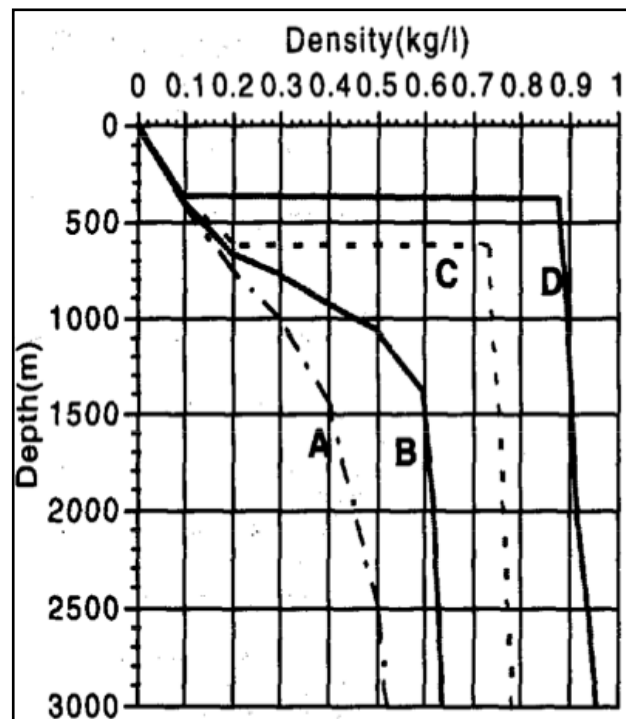


Figura 16 - Densidade do CO₂ no subsolo marinho sob diferentes valores de gradiente geotérmico e temperaturas de superfície dos sedimentos. Fonte: Koide *et al.*, 1995.

A: Variação da densidade do CO₂ com Gradiente Geotérmico = 4°C / 100m; T_{sup}= 20° C

B: Variação da densidade do CO₂ com Gradiente Geotérmico = 3°C / 100m; T_{sup}= 15° C

C: Variação da densidade do CO₂ com Gradiente Geotérmico = 2°C / 100m; T_{sup}= 10° C

D: Variação da densidade do CO₂ com Gradiente Geotérmico = 1°C / 100m; T_{sup}= 0° C

4.3.5 Espessura de sedimentos

A espessura de sedimentos permite uma definição mais realística da possibilidade de estabilidade dos hidratos formados. Define um limite máximo para a espessura da zona de estabilidade de hidratos de CO₂. Quanto maior for a espessura de sedimento, maior será a espessura da zona de estabilidade. A este parâmetro está associado um factor de segurança do armazenamento. Mais espessura de sedimentos permite uma injeção (dentro das condições naturais de formação dos hidratos) de CO₂ a uma maior profundidade, potenciando a estabilidade dos hidratos de CO₂.

5. Os hidratos de CO₂ como forma de combate às alterações climáticas

Segundo Rochelle *et al.* (2009), uma das formas de armazenar CO₂ sob forma de hidratos em sedimentos marinhos, passa pela criação de um espaço confinado. Ou seja, os hidratos de CO₂ formam uma camada superior impermeável que permite confinar o CO₂ na profundidade de estabilidade. Este método passa pela injeção do *GHG* em sedimentos existentes no fundo do mar e em regiões de *permafrost*. Sendo ligeiramente menos denso que a envolvente, até cerca de 2900 m de profundidade (House *et al.*, 2006), o CO₂ sobe e penetra nos sedimentos existentes na zona de estabilidade dos hidratos. A precipitação de grandes quantidades de hidratos deste *GHG* nos poros dos sedimentos impede a fuga do mesmo (Figura 17).

O conhecimento à escala local torna-se necessário, uma vez que, é a partir do mesmo, que será possível estabelecer critérios de estabilidade com elevados graus de confiança.

Segundo Rochelle *et al.* (2009) o estudo local dos hidratos de CO₂ passa por:

- Uma percepção da formação dos mesmos em sedimentos (*i.e.* se são formados no centro dos poros ou nas superfícies dos sedimentos);
- Perceber se os hidratos têm capacidade de cimentar as partículas do sedimento, tornando-o mais coeso e forte (Figura 18);
- Perceber até que ponto a precipitação natural dos hidratos cria uma barreira impermeável, eficaz ou não, na prevenção da ascensão do *GHG*;
- Perceber até que ponto a origem do *GHG* influencia a sua precipitação (*i.e.*, diferenças entre hidratos formados a partir do CO₂ dissolvido em sedimentos hidro-saturados adjacente a uma CO₂ *pool* - local de injeção-teste de CO₂).

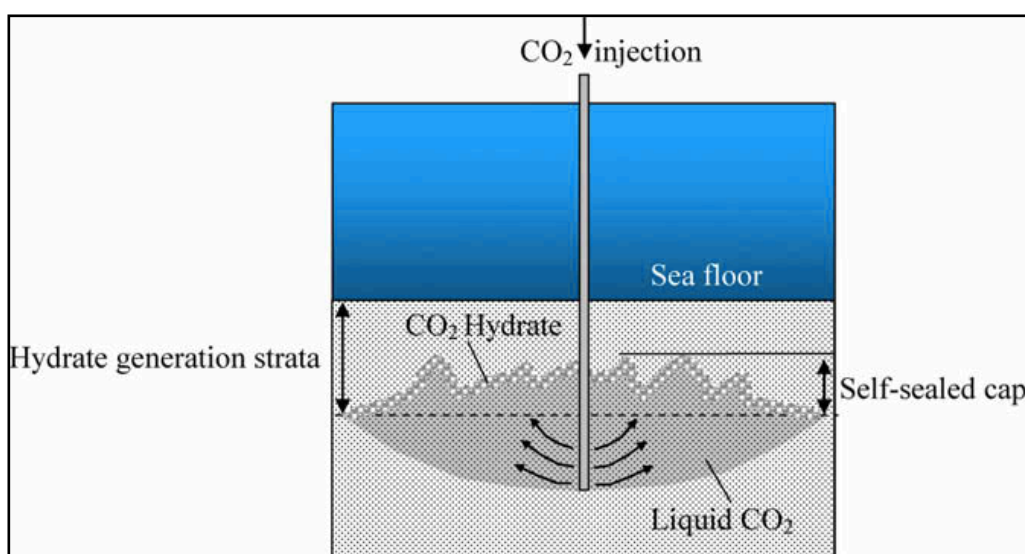


Figura 17 - Ilustração da injeção de CO₂ e posterior formação de hidratos de CO₂. Fonte Li Q *et al.*, 2009.

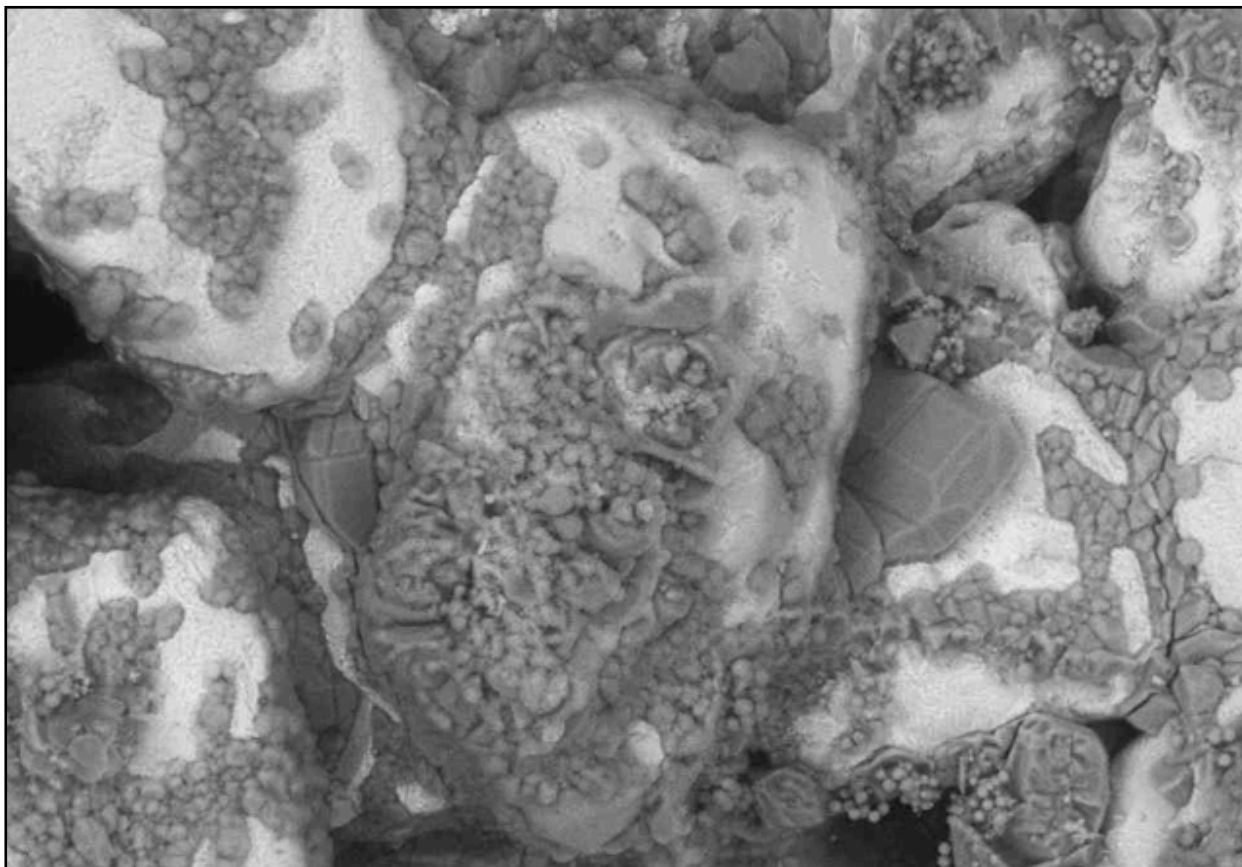


Figura 18 - Microfoto dos grãos de sedimento (a cinza claro) cobertos por hidratos de CO₂ (a cinza escuro). De notar os cristais de hidratos de CO₂ maiores nos poros mais largos. Formação de hidratos nos poros dos sedimentos Fonte: Rochelle *et al.*,2009.

De modo a responder a este tipo de questões, Rochelle *et al.* (2009) testaram laboratorialmente a formação de hidratos de CO₂ sob duas condições: sedimentos saturados com água do mar e sedimentos subsaturados em água do mar. Assumiram que toda a água existente nos poros dos sedimentos saiu à excepção de uma camada fina à superfície dos grãos. Verificaram, através da completa coesão dos sedimentos, que esse espaço foi ocupado pelo CO₂. Concluíram que o principal factor limitante no crescimento dos hidratos é a existência de água - que é convertida em hidratos (Gorman *et al.*, 2002). De modo a representarem as condições existentes na área adjacente ao armazenamento, foram utilizados sedimentos saturados com água e foi assumida difusão do GHG para a envolvente - apenas a parte superior dos sedimentos está em contacto com o GHG. Verificaram uma precipitação rápida dos hidratos de CO₂ que, por sua vez, preencheram os poros existentes entre as partículas sedimentares, potenciando a formação de uma matriz no sedimento. A formação desta “barreira” reduziu eficazmente a dispersão de CO₂ para as restantes partes do sedimento. Verificaram também uma tendência para a formação de hidratos no centro dos espaços

formados pelos poros. Ao efectuarem esta experiência, os autores concluíram que os hidratos cimentam os sedimentos e que esse fenómeno tem vantagens, nomeadamente:

- Encurrala o CO₂ em fase sólida;
- Torna o sedimento mais estável, na medida em que é esperado que os sedimentos sejam fracamente consolidados;
- Reduz e/ou impede a migração do GHG.

Outros autores (Someya *et al.*, 2006), por meio de outras experiências laboratoriais, concluíram que a camada superior de hidratos de dióxido de carbono rapidamente formada é capaz de suportar uma diferença de pressão significativa, reforçando a possibilidade do armazenamento de dióxido de carbono sob forma de hidratos ser uma alternativa viável e segura. Contudo, segundo Rochelle *et al.* (2009) e a IEA através do programa especial *Green House Gas R&D Program*, é necessário efectuar mais pesquisas sobre as características de estabilidade dos hidratos de CO₂, bem como dos hidratos de metano.

Por outro lado, de modo a injectar este GHG sob forma de hidratos, o mapeamento de GHSZs, a pequena e larga escala, será necessário.

5.1 Mapeamento de zonas de estabilidade

O eventual recurso ao armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos implica a definição de zonas em que as condições de pressão e temperatura permitam a formação dos mesmos a partir da injeção de CO₂ em sedimentos do fundo oceânico. Isto é, a implementação desta metodologia implica a definição de zonas de estabilidade de CO₂ sob forma de hidratos.

De modo a estimar essas mesmas zonas, Rochelle&Camps, 2006 efectuaram uma primeira análise às condições de estabilidade de hidratos de CO₂ no Atlântico Norte, com particular incidência na zona *offshore* da Escócia e das ilhas Faroé. Este estudo assume a equação de equilíbrio empírica disponibilizada pela JOIDES *Pollution Prevention and Safety Panel* (JPPSP, 1992) para a formação de hidratos de CH₄ para água doce:

$$\ln P = A - B / T \quad (1)$$

onde P e T são, respectivamente, a pressão (em kPa) e a temperatura (em Kelvin) de dissociação dos hidratos de CH₄ e A e B são constantes determinadas experimentalmente. Esta equação define as condições de estabilidade dos hidratos de metano. Permite a definição de temperaturas e pressão de dissociação dos hidratos.

Rochelle&Camps, 2006 adoptaram esta equação para os hidratos de CO₂, variando apenas os valores das constantes A e B. Na ausência de valores experimentais, os autores recorreram ao programa de estabilidade de hidratos CSMHYD.exe (Sloan, 1998) para determinar as constantes A e B (Tabela 2).

Tabela 2 - Intervalos de pressão aos quais pertencem diferentes valores das constantes A e B. Fonte: Rochelle *et al.*, 2009

Intervalo de Pressão (kPa)	Constante A	Constante B
1317.17 < P < 3627.23	40.495	9114.3
3627.23 < P < 41203.53	60.566	34161
41203.53 < P < 114431.23	129.31	14372

Este programa, o CSMHYD.exe, permite estimar as pressões de equilíbrio de formação de hidratos tendo como *inputs* valores de temperatura e frações molares de elementos passíveis de serem inibidores à formação dos hidratos. Com os valores de *output* torna-se possível gerar diagramas de fases que permitem uma leitura mais aprofundada sobre comportamento dos hidratos.

Determinados os valores das constantes, ajustaram linhas à relação entre a pressão e temperatura de dissociação de hidratos de CO₂ em água pura obtidas com o CSMHYD.exe. Definiram portanto 3 pares de valores de A e B aplicáveis para diferentes valores de pressão.

Rochelle&Camps, 2006 calcularam constantes A e B para a formação de CO₂ em água pura. Porém, como os hidratos de CO₂ são comprovadamente menos estáveis em águas com uma concentração de salinidade mais elevada, Rochelle&Camps, 2006 consideraram um *offset* constante de 1.1°C na temperatura de dissociação (Figura 19), sendo este *offset* o efeito da salinidade na formação dos hidratos de CO₂, determinado experimentalmente.

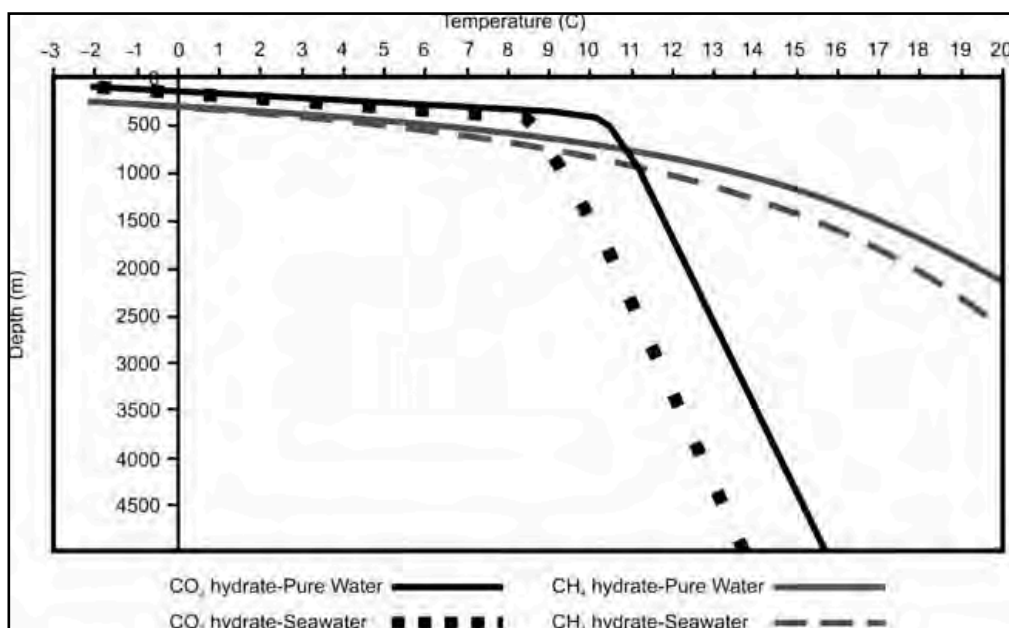


Figura 19 - Diagrama P/T de estabilidade para os hidratos de CO₂ em água pura e em água do mar. Comparação da diferença do equilíbrio P/T entre a formação de hidratos entre água pura e água do mar, bem como o desvio da temperatura com a profundidade. Fonte: Camps *et al.*,2009.

Utilizando a equação (1) e as constantes da tabela 3, Rochelle&Camps, 2006 desenvolveram um algoritmo que calcula a espessura das zonas de estabilidade dos hidratos de CO₂. O algoritmo toma como entradas a profundidade da coluna de água, temperatura de fundo (da coluna de água) e o gradiente geotérmico médio (30° C/km). Com esses dados calcula a profundidade nos sedimentos do oceano para o qual a pressão hidrostática e a temperatura da água são inferiores à pressão e temperatura de dissociação calculadas com base na equação (1). Essa profundidade corresponde à espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂, com exemplificado na Figura 20. Camps *et al.* alertam para o facto dos valores de gradiente geotérmico por eles utilizados não traduzirem a realidade local, como tal o mapeamento para determinadas áreas poderá não ser o mais correcto.

Como *output* obteve-se um mapa de espessuras da zona de estabilidade de hidratos no Atlântico NE, com espessuras máximas até 450 m abaixo do leito marinho (Figura 21).

Segundo os mesmos autores, (obedecendo aos critérios utilizados como *input* do programa e não existindo uma definição concreta sobre a existência ou não de sedimentos propícios ao efeito), uma das áreas definidas como alto potencial de armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos é a Plataforma Continental de Portugal.

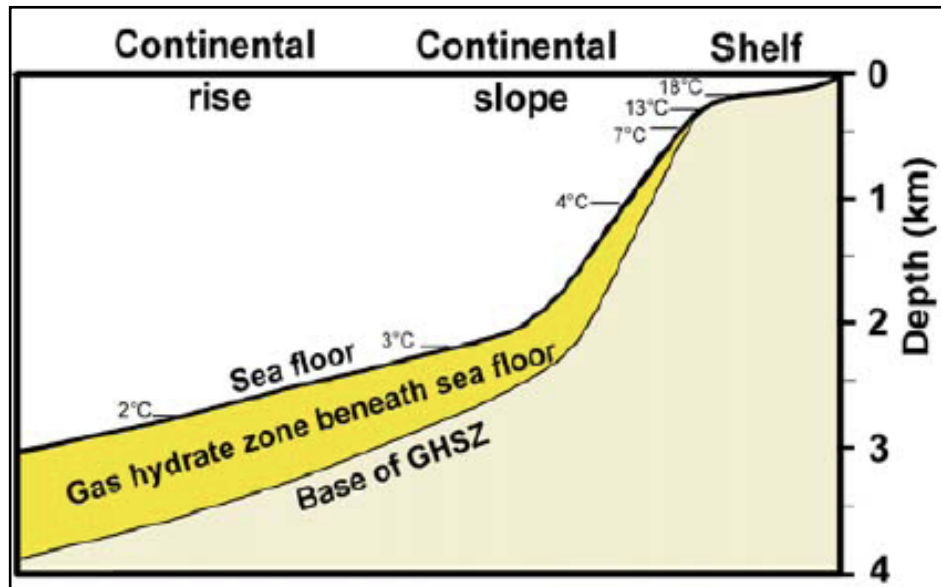


Figura 20 - Espessura de zonas de estabilidade de hidratos. Depois de Kvenvolden and McMenamim 1980.

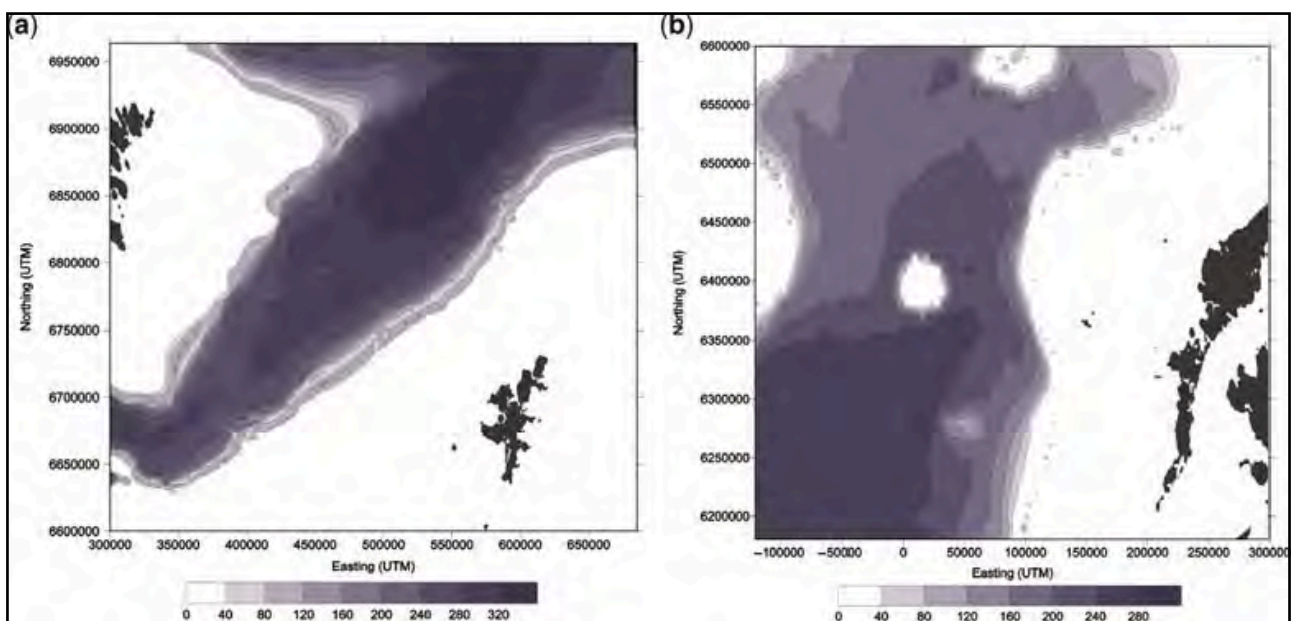


Figura 21 - Espessura (m) da zona de estabilidade de CO₂ calculada para as ilhas Faroé (esquerda) e para Rockhall Tough (direita) por Camps *et al.*, 2009.

Os resultados apresentados pelos autores (Plataforma Continental de Portugal como potencial de armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos), constituíram uma motivação para o desenvolvimento desta dissertação bem como uma tentativa de definição do potencial de armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos na zona *offshore* de Portugal Continental.

6. Definição de zonas de estabilidade de hidratos de CO₂ no *offshore* de Portugal Continental

Embora os resultados de Rochelle&Camps, 2006 sejam interessantes, torna-se necessária a definição de zonas de estabilidade a uma escala menor baseada numa maior quantidade de dados.

De facto, as espessuras de estabilidade dos hidratos são dependentes do valor do gradiente geotérmico e, uma vez que o gradiente geotérmico utilizado por Rochelle&Camps, 2006 não traduz a realidade local, o mapeamento das zonas de estabilidade poderá não ser o mais correcto para determinadas áreas (Camps *et al.*, 2009).

O algoritmo é, também, altamente sensível à variação dos valores de temperatura nos sedimentos já que o aumento de 1° C traduz-se numa redução da espessura da zona de estabilidade em cerca de 35-40 m (Rochelle *et al.*, 2009), pelo que importa recorrer a valores de temperatura de coluna de água no fundo do oceano.

Por outro lado, e numa análise a uma escala restrita à zona *offshore* de Portugal Continental, importa considerar outros factores para além da pressão e temperatura. Torna-se necessário verificar a existência de sedimentos nos quais seja possível injectar CO₂, bem como considerar a influência da salinidade da água do mar para a redução da estabilidade dos hidratos de CO₂, embora a influência directa deste último parâmetro não seja analisada nesta dissertação.

6.1 Enquadramento oceanográfico

Ao largo de Portugal existem diferentes tipos de massas de água que podem influenciar as condições de estabilidade dos hidratos devido a variações de temperatura e salinidade.

À semelhança da circulação atmosférica, a circulação oceânica distribui a energia recebida do Sol a baixas latitudes por todo o planeta. As águas quentes das baixas latitudes deslocam-se em direcção às altas latitudes onde, em determinadas regiões polares, arrefecem, afundam e deslocam-se em direcção ao equador. Tal como a circulação atmosférica, a circulação oceânica dá-se por movimentos circulares - giros.

Por outro lado, o estudo da circulação oceânica a três dimensões foi possível graças ao estudo de parcelas de água identificadas devido a uma combinação particular de características físico-químicas. Para a caracterização das massas de água (Figura 22), as propriedades mais utilizadas são a temperatura e a salinidade.

Um exemplo na caracterização de massas de água passa pela identificação da massa de água do Mediterrâneo (MW). Forma-se durante o Inverno, na zona NW do mar Mediterrâneo, por meio de uma intensa evaporação e de um repentino arrefecimento à superfície causado pelo vento

Mistral. Este fenómeno aumenta a densidade da água superficial, potenciando fenómenos de mistura vertical ou convecção, a mais de 2000 m de profundidade, uma vez que, sendo um meio contínuo, águas mais densas tendem a afundar e o seu espaço a ser preenchido por águas menos densas. A água formada tem valores de salinidade superiores a 38.4² e cerca de 12.8 °C de temperatura. Ao sair em profundidade, pelo Estreito de Gibraltar, a água do Mediterrâneo mistura-se com as águas do oceano atlântico. Esta mistura traduz-se numa diminuição dos valores de salinidade e temperatura da MW: salinidade com valores de 36.5 e temperaturas com valores a rondar os 11 °C. A MW tem uma assinatura distinta na medida em que é possível identificá-la em gráficos T-S (Temperatura-Salinidade) entre os 800 m e 1100 m de profundidade, pontos 8 - 11 na Figura 23.

Para além da presença da MW, existem outros tipos de massas de água ao largo de Portugal, nomeadamente massas de água de superfície (0 m - 550 m):

- Água central do Nordeste Atlântico (ENACW) cuja temperatura varia entre os 7 °C e os 20 °C e salinidade entre os 35.0 e 36.7;
- Água central do Noroeste Atlântico (WNACW) cujas temperaturas são variáveis entre 8 °C e 18 °C e a salinidade variável entre 35.2 e 36.7.

Massas de água intermédias (550 m - 1500 m):

- Água do mediterrâneo (MW) cuja temperatura varia entre os 2 °C e 11 °C e salinidade está compreendida entre 35.0 e 36.2;
- Água intermédia subártica do Nordeste Atlântico (EASIW) onde a temperatura se situa entre 3 °C e 9 °C e a salinidade entre 34.4 e 35.3;
- Água intermédia da Antárctica (AAIW) com uma temperatura compreendida entre os 2 °C e os 6 °C e uma salinidade variável de 33.8 a 34.8,
- Água intermédia subártica do Nordeste Atlântico (EASIW) onde a temperatura se situa entre 3 °C e 9 °C e a salinidade entre 34.4 e 35.3;
- Água intermédia da Antárctica (AAIW) com uma temperatura compreendida entre os 2 °C e os 6 °C e uma salinidade variável de 33.8 a 34.8.

Massas de água profundas:

- Água profunda do Nordeste Atlântico (NEADW) com uma temperatura de 2.5 °C e uma salinidade de 35.03;

² Resulta de um rácio entre duas conductividades medidas, a conductividade da água amostrada e a conductividade de uma solução *standard* de KCl. O rácio de conductividade é, posteriormente, aplicado a equação existente para o efeito.

- Água do Fundo Antártica (AABW) com variação de temperatura entre $-0.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $1.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e salinidade variável entre 34.64 e 34.72.

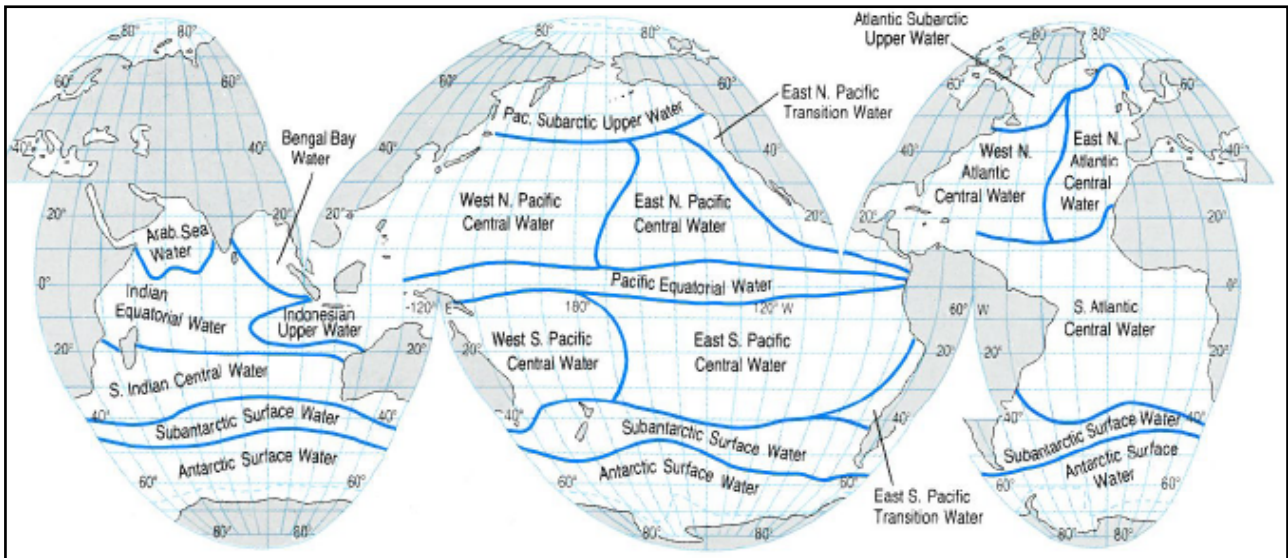


Figura 22 - Diferentes tipos de massas de água em todos os oceanos. Fonte: Ocean Circulation p.174.

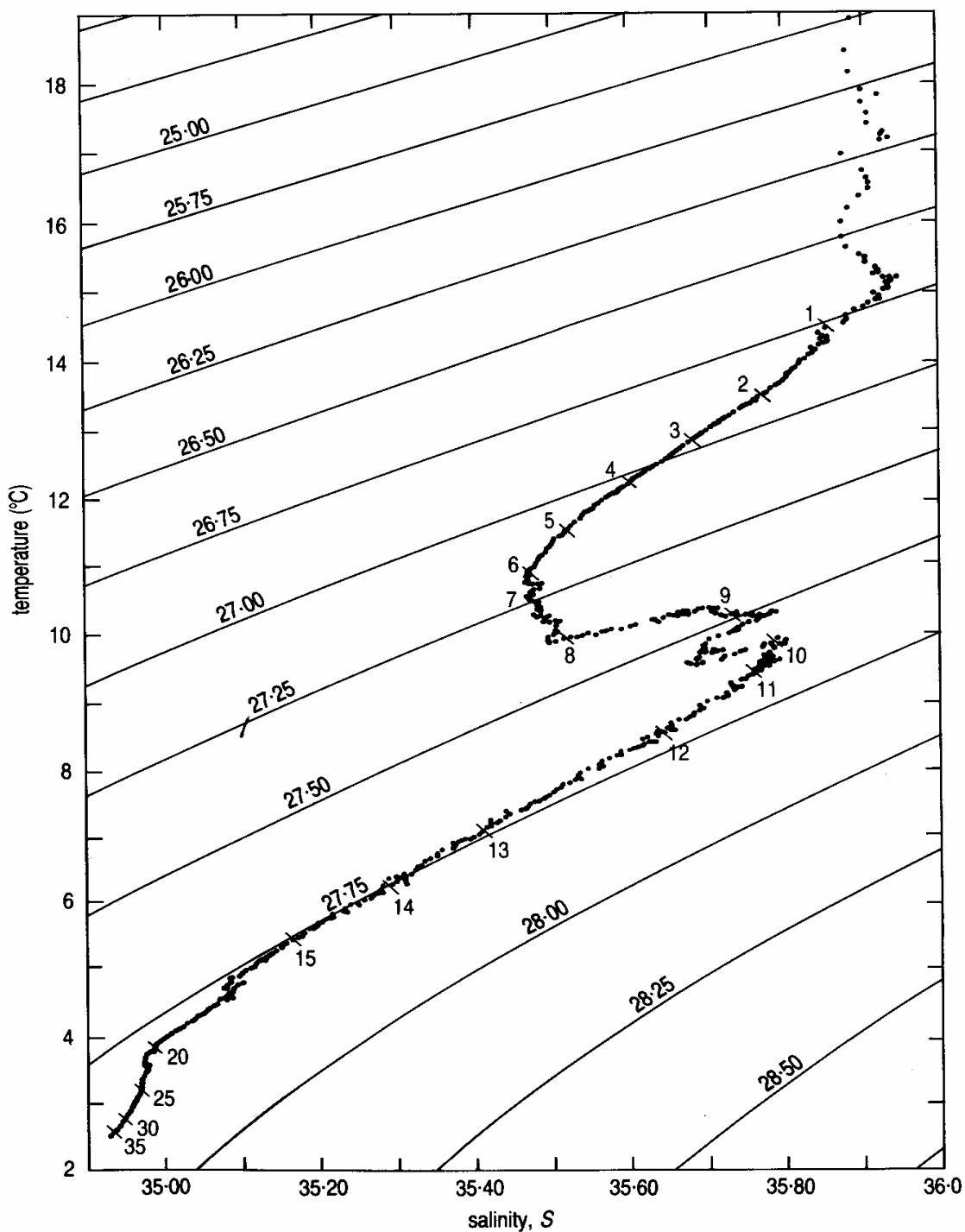


Figura 23 - Diagrama T-S obtido a Este dos Açores (Estação Suroit 1070). Os números sobre a linha na vertical mais escura representam valores de pressão (*100 dbar) pelo que podem ser aproximados à centena de metro. As linhas horizontais correspondem a linhas de igual densidade σ_T (isopicnicas em kg/m^3). Fonte: *Ocean Circulation* p. 193.

6.2 Metodologia

A metodologia adoptada para definição das zonas de estabilidade passou pela construção de um sistema de informação geográfica (SIG), em *ArcGis - ArcInfo*, que contem os dados base relativamente a todos os factores que condicionam a formação de hidratos de CO_2 , e que seja uma

ferramenta de apoio à decisão. Todos os dados foram processados num SIG criado para o efeito trabalhando em *Datum* Europeu de 1950 (ED_50). Os cálculos apresentados ao longo deste capítulo foram de um modo geral efectuados por meio de modelação geográfica (álgebra de mapas), recorrendo pontualmente a algoritmos em *Fortran90* para operações matemáticas mais complexas, de difícil resolução directa em *ArcGis*. Os mapas não estão em coordenadas projectadas uma vez que o âmbito da tese não envolve o valor das áreas propriamente dito mas sim a localização das mesmas. Como tal, a escala, definida em quilómetros, na realidade resulta de uma transformação executada pelo *software* utilizado, de graus decimais para quilómetros, para a noção de escala seja compreensível.

Para permitir a definição das áreas através de álgebra de mapas, torna-se necessário converter os dados existentes (discretos) em modelos digitais (dados contínuos discretizados) constituídos por células (quadrados) - (pixeis) onde cada pixel, neste caso de dimensão (X,Y) igual a 0.0045, possui um valor atribuído. Várias células formam um *raster* (mapa pixelizado). Este formato é obtido por métodos de interpolação (*e.g. IDW* ou *Kriging*). Todos os mapas criados são mapas interpoladores criados a partir de pontos discretos.

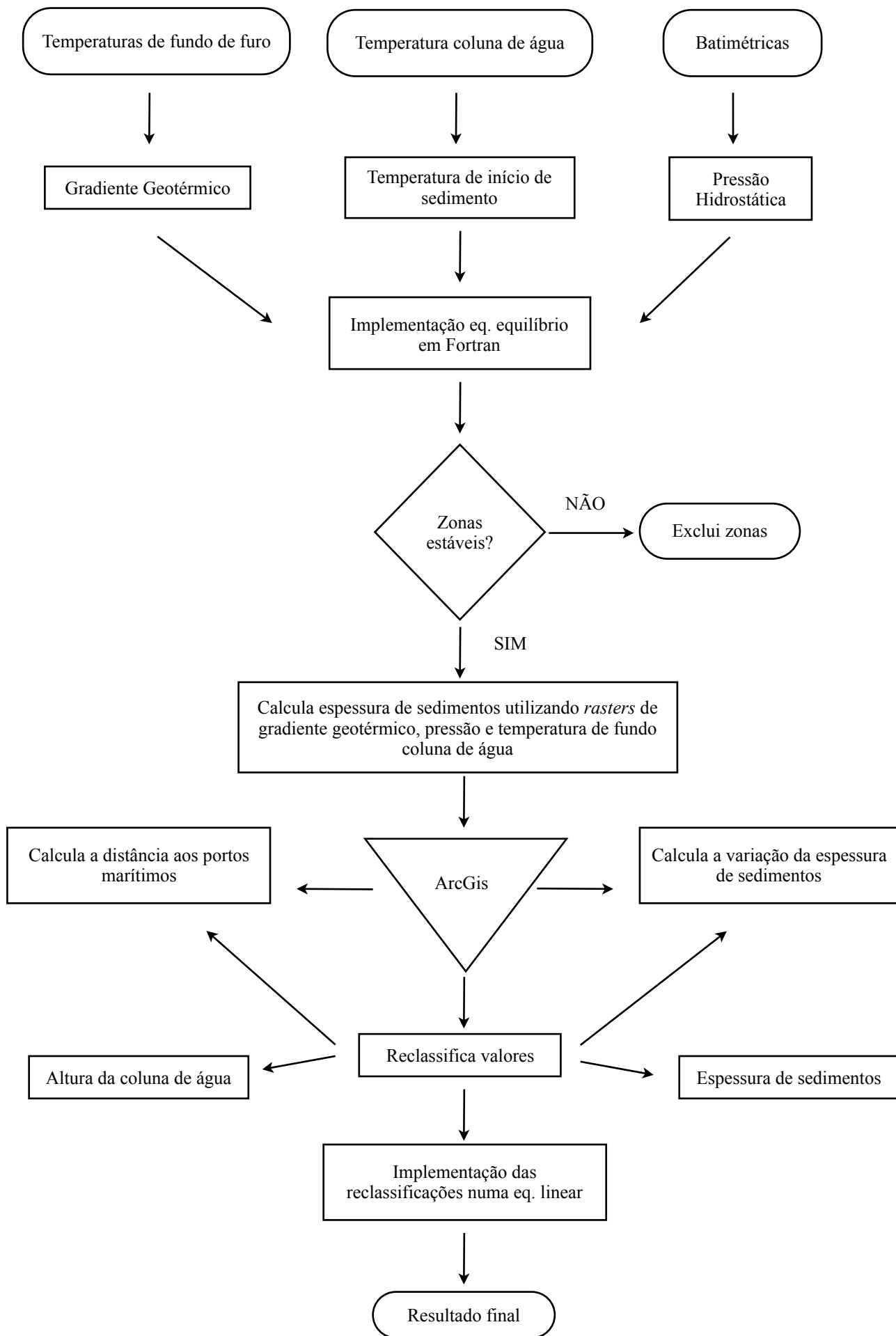
O SIG contempla as seguintes *layers*:

- Dados batimétricos;
- Pressão hidrostática, calculada a partir da *layer* de dados batimétricos;
- Temperatura na base da coluna de água;
- Localização das sondagens profundas no *offshore* de Portugal Continental;
- Gradiente geotérmico;
- Espessura de sedimentos;
- Localização dos principais emissores estacionários em Portugal Continental;
- Localização das principais zonas portuárias nacionais;
- Distância de cada pixel ao porto marítimo mais próximo;

Os dados batimétricos foram cedidos pela EMEPC; os dados das sondagens profundas foram fornecidos pelo DPEP e obtidos na base de dados *online* do IODP (*Integrated Ocean Drilling Program* - <http://iodp.ldeo.columbia.edu/DATA/index.html>) e ODP (*Ocean Drilling Program* - <http://www-odp.tamu.edu/>). As temperaturas no oceano foram descarregadas do *site* do NODC (*National Oceanographic Data Center* - <http://nodc.noaa.gov>).

Tendo como base os dados descritos anteriormente, a definição da espessura da zona de estabilidade é efectuada segundo o procedimento seguinte:

- I. Tratamento de dados de base e interpolação em SIG para definição de *rasters* de pressão hidrostática, temperatura na base da coluna de água, de gradiente geotérmico e espessura de sedimentos na zona de estudo;
 - II. Estabelecimento de uma equação de equilíbrio de hidratos de CO₂ através de uma aproximação à equação de estado implementada no programa CSMHYD. Essa equação permite definir os pares de pressões e temperaturas de dissociação dos hidratos;
 - III. Implementação da equação de equilíbrio definida em II. em código *Fortran90*;
 - IV. Utilização dos *rasters* de pressão e temperatura na base da coluna de água, definidos em I., para verificar se, em cada pixel, os hidratos de CO₂ são estáveis (condição pressão hidrostática superior à pressão de dissociação e temperatura menor que temperatura de dissociação). Este processo define a zona de estabilidade dos hidratos, ou seja a área *offshore* em que se poderão formar hidratos de CO₂;
 - V. Se em IV. os hidratos forem estáveis, o *raster* do gradiente geotérmico é utilizado conjuntamente com os de pressão hidrostática e de temperatura no fundo oceânico para encontrar a profundidade à qual a temperatura e a pressão hidrostática igualam a temperatura e pressão de dissociação. Essa profundidade define o limite inferior da zona de estabilidade dos hidratos e, por conseguinte, a espessura da Zona de Estabilidade, que se estende desde o fundo oceânico até ao limite inferior da zona de estabilidade.
 - VI. Os cálculos efectuados em IV. e V. para cada pixel da zona estudada são importados para o SIG e são construídos *rasters* de zonas de estabilidade e de espessura da zona de estabilidade;
 - VII. É efectuada a intersecção entre os *rasters* de espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ e da espessura dos sedimentos existentes, de modo a verificar se em cada ponto a espessura dos sedimentos é menor que a espessura estimada para a zona de estabilidade dos hidratos, caso em que a mesma é reduzida para um valor igual à espessura dos sedimentos existentes;
- O fluxograma que se segue representa o processo de cálculo do resultado final:



6.3 Tratamento de dados e construção dos *rasters* base

6.3.1 Gradiente geotérmico

Antes da implementação em SIG, procedeu-se à recolha de informação relativa à temperatura em furos profundos na zona *off* e *onshore* de Portugal Continental. Para tal, foram utilizadas três fontes de informação:

- Sondagens de prospecção petrolífera cedidas pelo DPEP, que possibilitou o acesso às diagrfias efectuadas em cada um dos furos, onde foram registadas temperaturas de fundo de furo (BHT – *Bottom-Hole Temperatures*) em cada uma das perfurações. Estes dados referem-se sobretudo ao *onshore* e *shallow offshore* (*i.e* valores batimétricos inferiores a 200 m) nacional;
- Dados de fluxo de calor e gradiente geotérmico obtidos em sondagens efectuadas no âmbito do *ODP* e do *IODP*. Os dados foram retirados da base de dados existente no *site* (<http://www-odp.tamu.edu/>) e referem-se a sondagens em *deep offshore*;
- Sondagens de prospecção mineira e dados de gradiente geotérmico recolhidos em fontes publicadas de instituições nacionais tais como o INETI e o CGE (Universidade de Évora) (Figura 24).

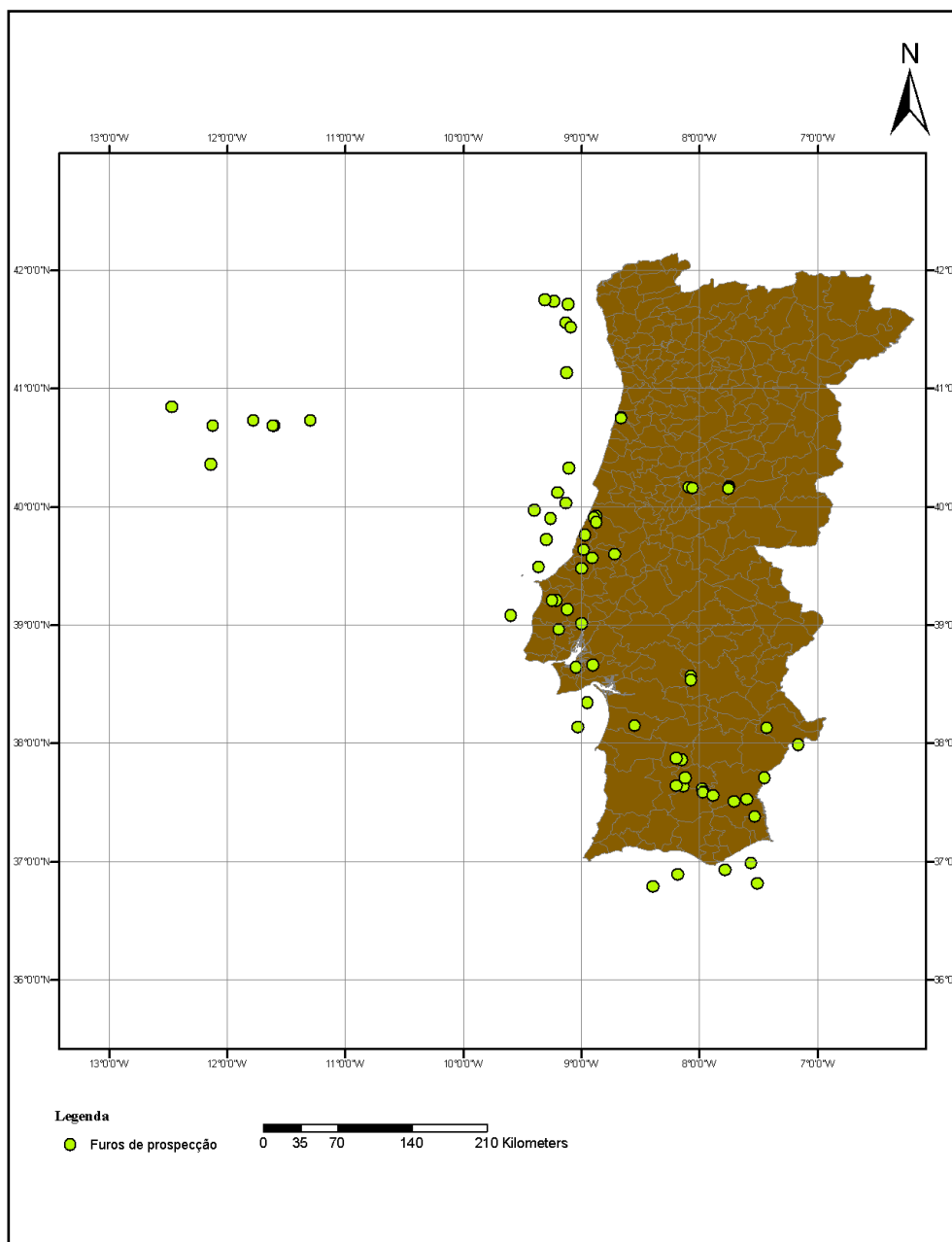


Figura 24 - Representação dos furos de prospeção petrolífera, mineira e ODP.

As temperaturas medidas durante a perfuração não correspondem à realidade devido à utilização do próprio equipamento de perfuração. Como tal, procedeu-se a uma correcção das mesmas. Dowdle *and* Cobb (1975) assumiram uma relação entre a temperatura de fundo de furo real e temperatura medida pelo equipamento dada por:

$$T_{bh} = T_m + c \log \frac{t + \Delta t}{\Delta t} \quad (2)$$

onde T_m é a temperatura medida pelo equipamento no fundo do furo durante Δt horas depois de parar a circulação do fluido que decorreu t horas, T_{bh} é a temperatura real de fundo de furo (*bottom-hole temperature*), representando assim o valor da temperatura a x metros de profundidade. Com a

correção das *BHT* dos furos petrolíferos é possível aferir o valor do gradiente geotérmico local, assumindo uma relação linear com a temperatura no fundo da coluna de água (nas sondagens *offshore*) ou com a temperatura atmosférica (nas sondagens *onshore*).

No que diz respeito ao cálculo dos valores de temperatura real no fundo de furo, foi utilizada uma aplicação disponível na internet, no sítio de uma empresa de prestação de serviços relacionados com a prospecção, estudo, análise de risco de petróleo para exploração, a *ZetaWare*, Inc. (<http://zetaware.com>) que utiliza a equação (2), entre outras, para obter o valor da temperatura de fundo de furo. Os valores de temperatura obtidos dependem do tipo de correção que foi efectuada. Estão disponíveis três principais tipos de métodos a utilizar, nomeadamente:

- *Horner Correction*: recomendada quando existam pelo menos três medições consistentes para a mesma profundidade (Figura 25);
- *Time Since Circulation Correction*: utilizada caso haja informação sobre o tempo de circulação das lamas e inadequação dos dados para o cálculo das temperaturas (Figura 26);
- *Last Resort Correction*: utilizada quando os valores de temperatura de fundo de furo estão disponíveis mas o tempo de circulação não. Consiste em adicionar 18° C à temperatura medida.

Os métodos resultam de um estudo efectuado por Jeff Corrigan, da *ZetaWare*, Inc, onde foram analisados 983 temperaturas de fundo de furo e pares de temperaturas de equilíbrio.

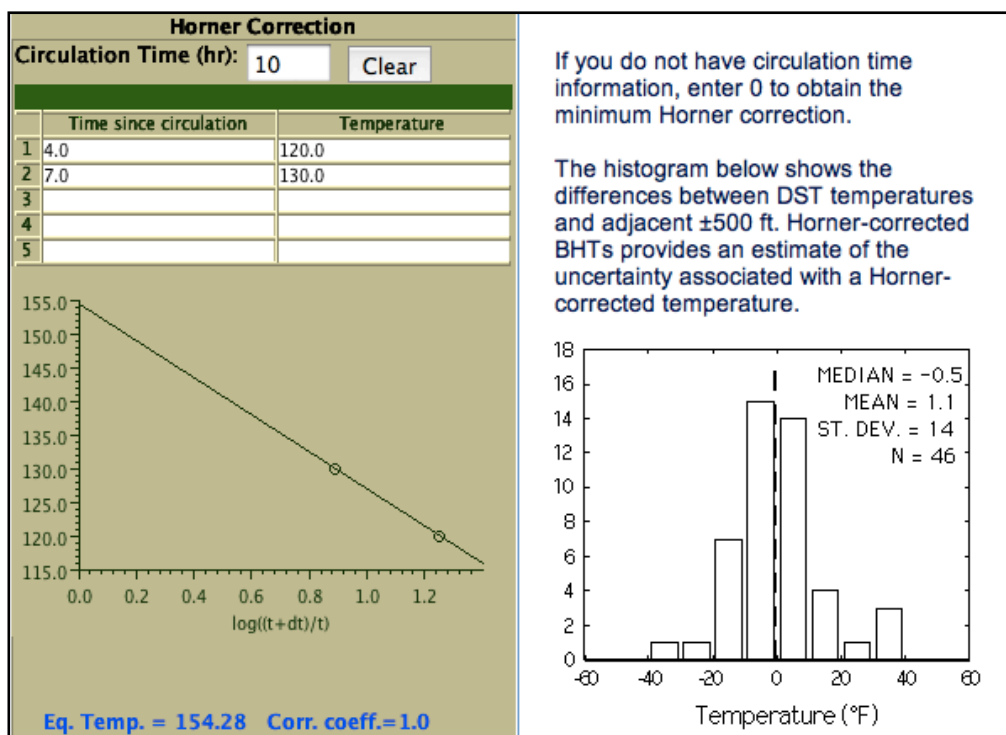


Figura 25 - Representação do método de correção Horner. Fonte: *ZetaWare*, Inc.

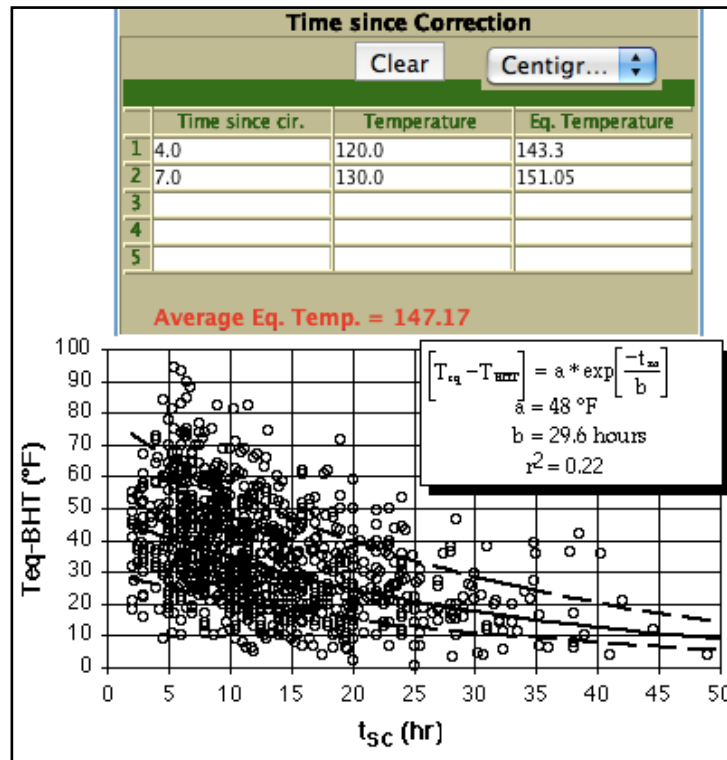


Figura 26 - Representação do método de correcção *Time Since Correction*. O gráfico representa a diferença entre as temperaturas de equilíbrio e as medições adjacentes de fundo de furo vs tempo de circulação. Linha contínua representa a melhor aproximação para a equação representada. Linhas a tracejado são estimativas de erro. Fonte: ZetaWare, Inc.

Utilizando estes tipos de correcção foi possível aferir as temperaturas de fundo de furo bem como calcular os valores do gradiente geotérmico (Figura 27) uma vez que se trata do declive entre a recta que une diferentes valores de temperatura em profundidade.

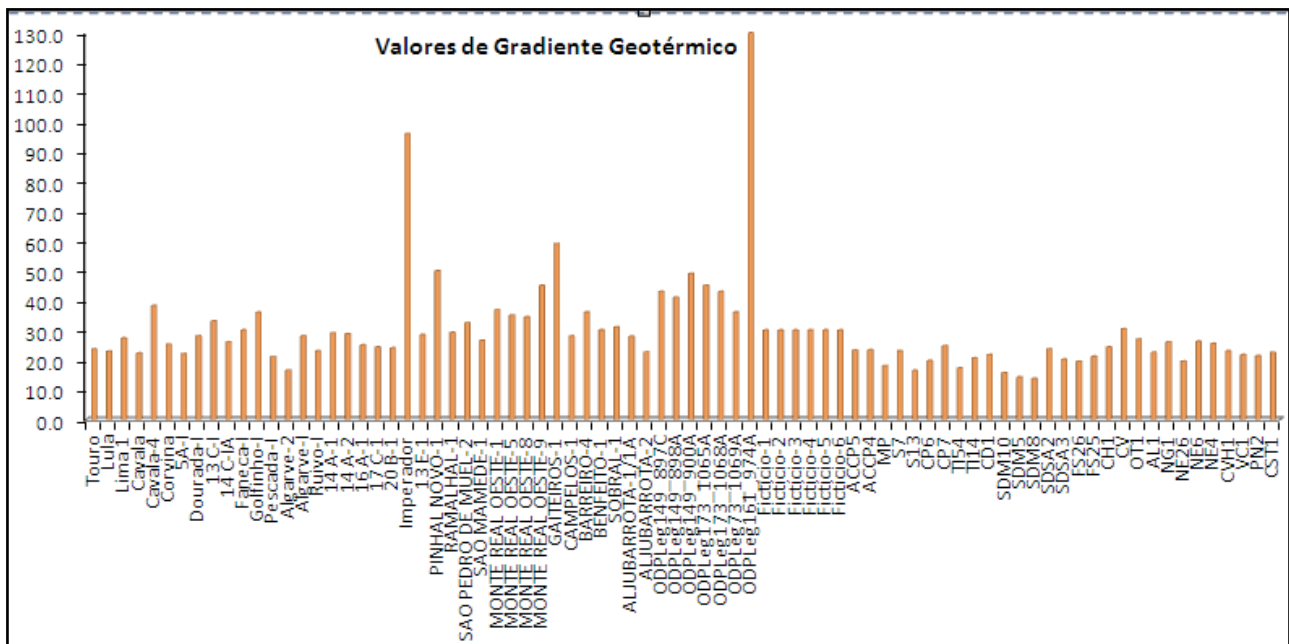


Figura 27 - Valores de gradiente geotérmico (°C/km) aferido por meio de diagragias existentes em furos de prospecção petrolífera e furos de exploração mineira e furos de controlo.

Utilizando os valores de gradiente geotérmico aferidos a partir de cada furo localizado na área de estudo, bem como a partir dos furos de controlo, foi criado um *raster* de gradiente geotérmico (Figura 28). Este *raster* apresenta erros de aferição devido a dois factores: ao método utilizado para o seu cálculo, embora seja o que melhor se adapta a esta situação e à escassez de informação. Todos os *rasters*, à excepção do *raster* de batimétricas, foram gerados pelo método de interpolação IDW (*Inverse Distance Weighted*), salientando o facto de ser um processo extrapolador, mais do que um processo interpolador.

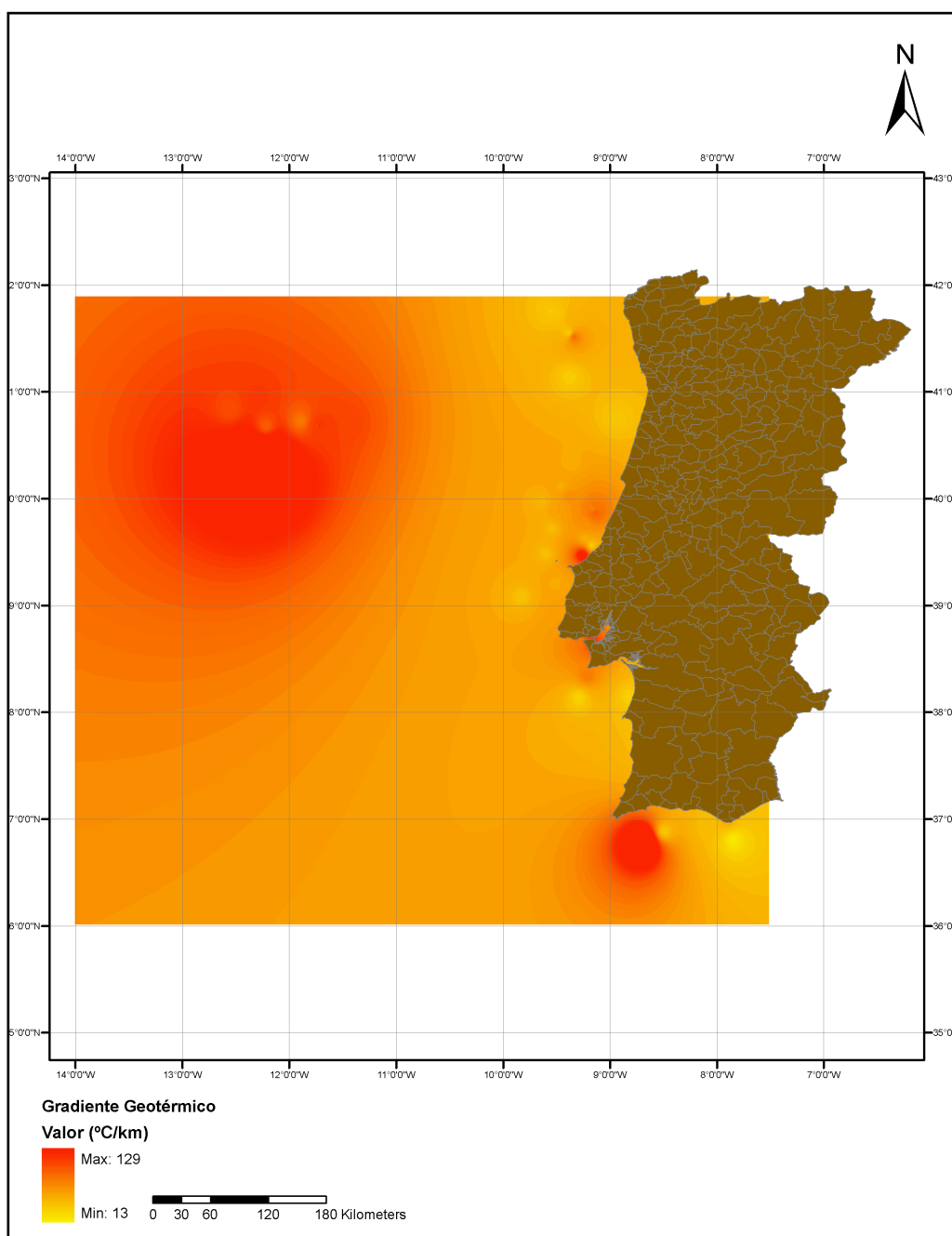


Figura 28 - Representação do gradiente geotérmico (°C/km) gerado a partir das temperaturas aferidas nos furos petrolíferos e dos valores assumidos para o mesmo.

6.3.2 Temperaturas na base da coluna de água

As temperaturas na base da coluna de água foram aferidas a partir da modelação espacial entre as batimétricas e valores de temperaturas do oceano descarregadas através do sítio na internet NODC (<http://www.nodc.noaa.gov/>) em 21/12/2009. Os valores de temperatura da coluna de água foram aferidos desde a superfície até aos 5500 m de profundidade, onde a respectiva medição e validade estatística dos mesmos não se enquadra no âmbito desta dissertação. As medições estão dispostas numa grelha rectangular, espaçada em 1/4 de grau, cuja última coluna (a Oeste) dista da linha de costa em cerca de 500 km (Figura 29). O processo de aferição das temperaturas na base da coluna de água passou pelo cruzamento entre a última medição da temperatura, em profundidade, e os dados batimétricos a essa mesma profundidade (Figura 30). Foi criado um modelo *raster* de temperaturas (Anexo I) (Figura 31).

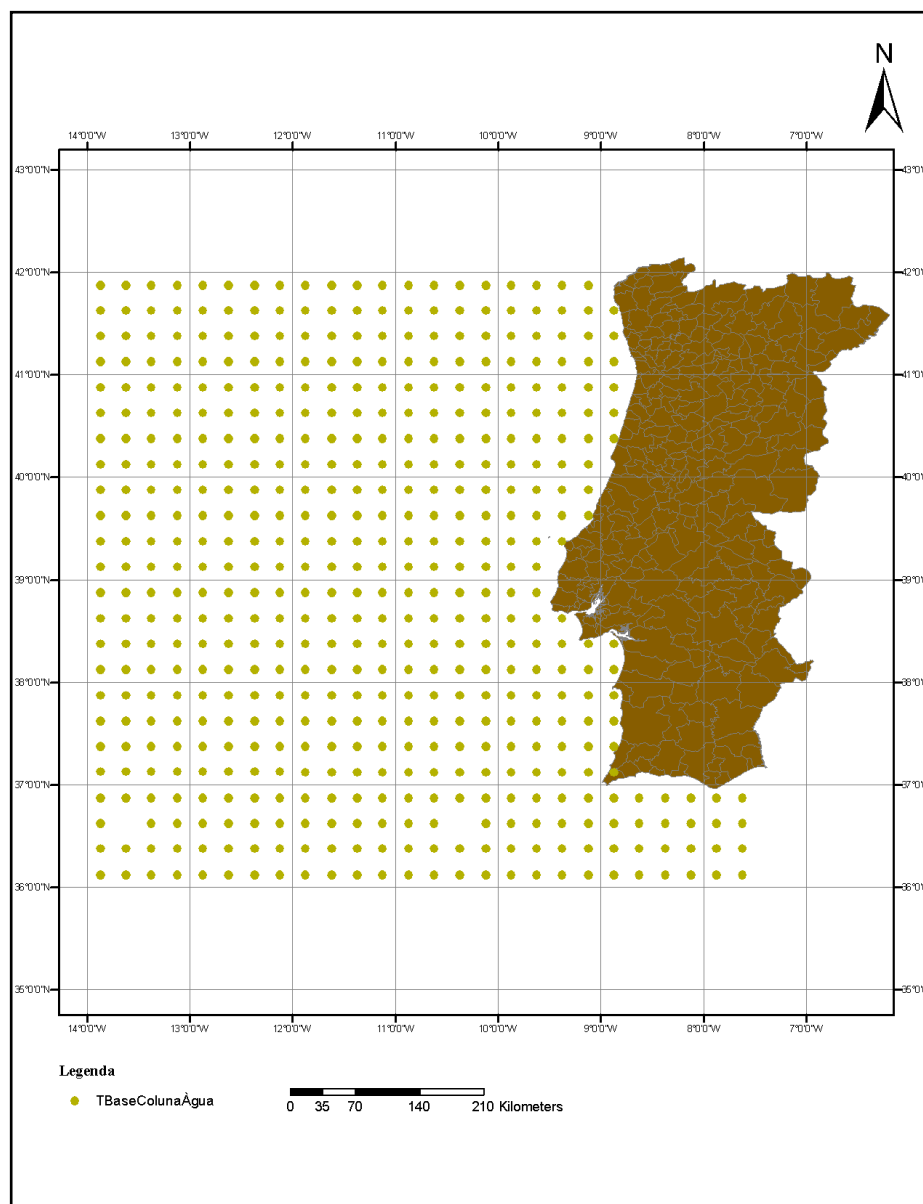


Figura 29 - Grelha de temperaturas da água do oceano. Cada ponto representa várias medições/aferições em profundidade desde a superfície até aos 5500 m. Fonte: NODC, 2009

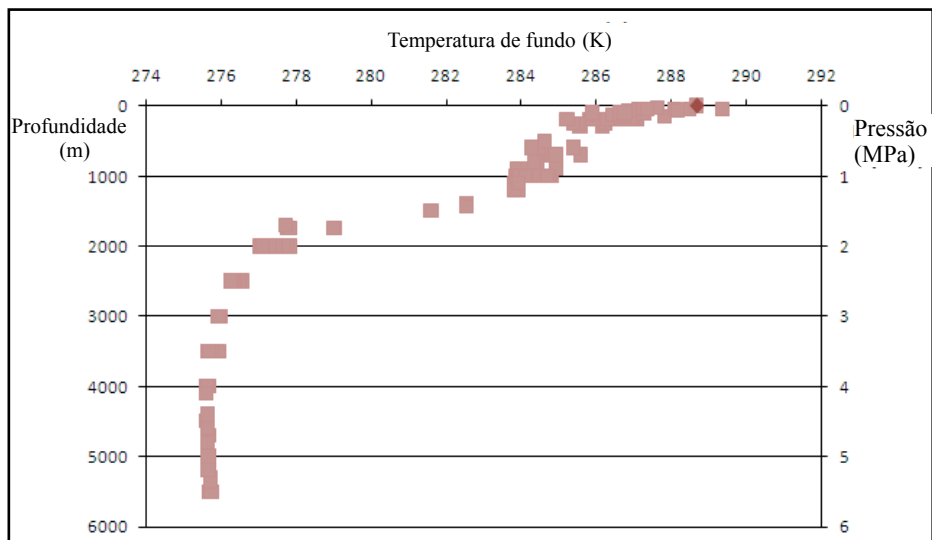


Figura 30 - Temperatura, em Kelvin (K), no fundo da coluna de água vs profundidade do oceano onde foi aferida, Atlântico Norte ao largo de Portugal Continental, na área de estudo.

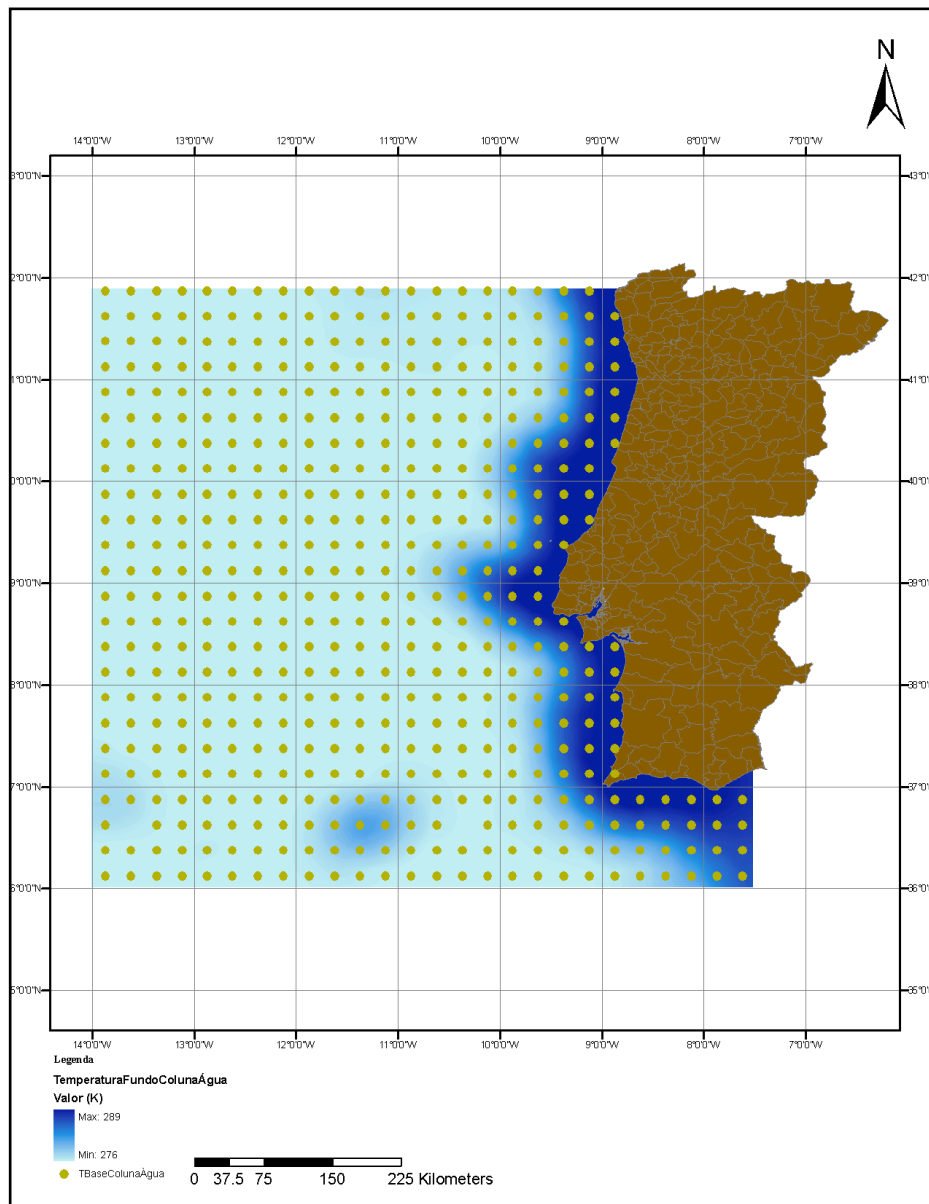


Figura 31 - Raster de temperaturas, em K, de fundo da coluna de água / início solo marinho. Cores claras representam temperaturas mais baixas. Pontos a verde representam locais de amostragem.

6.3.3 Pressão na base da coluna de água

Tendo como ponto de partida os dados batimétricos cedidos pela EMEPC, obtidos por sondadores multifeixe e previamente tratados pela entidade proprietária, os valores de pressão hidrostática foram calculados.

Através dos dados batimétricos, foi construído um *raster* de profundidade da coluna de água em cada ponto da área de estudo (Anexo I) (Figura 32).

A pressão exercida pela coluna de água correspondente aos valores batimétricos em cada ponto foi calculada através da utilização da equação matemática da pressão hidrostática:

$$P = P_0 + \rho gh \quad (3)$$

em que P é a pressão à profundidade h considerada (neste caso no fundo do oceano), P_0 é a pressão de referência (nível médio do mar), ρ a densidade do fluido, g a aceleração da gravidade. Os valores de P_0 , ρ e g utilizados são 1325 kPa, 1036 kg/m³ e 9.8 m/s², respectivamente.

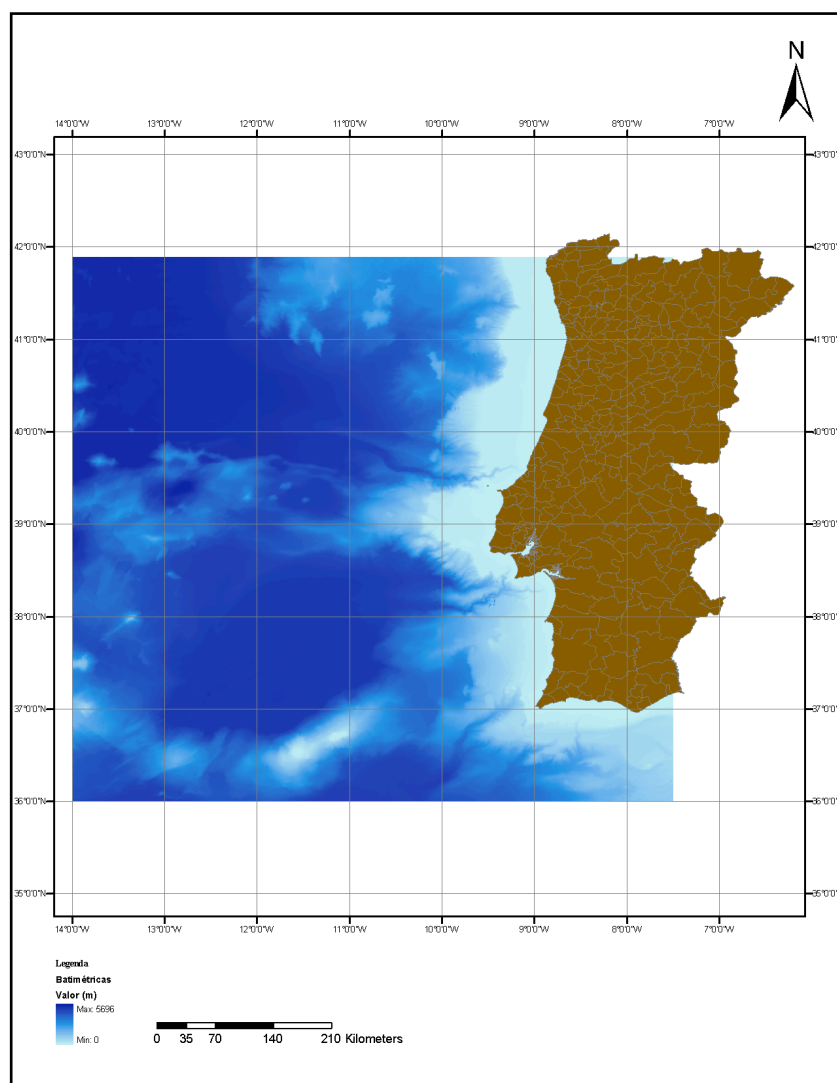


Figura 32 - Modelo batimétrico em formato *raster* na Plataforma Continental Portuguesa. Fonte: EMEPC

Para obter um *raster* de pressões hidrostáticas, a equação (3) foi implementada no SIG (Anexo I) (Figura 33).

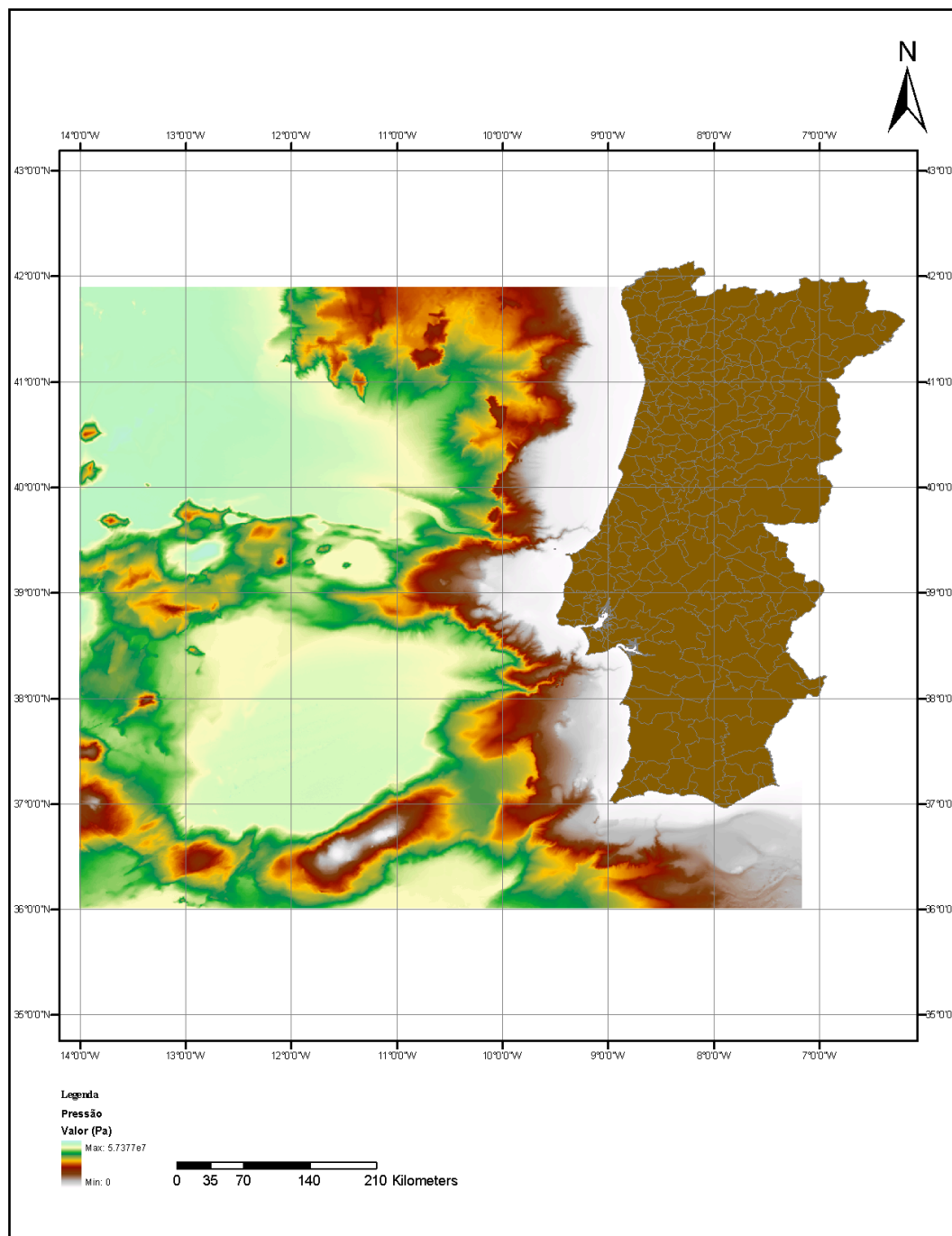


Figura 33 - Modelo *raster* de pressão hidrostática (Pa) na Plataforma Continental Portuguesa.

De notar o facto de ter sido utilizado um valor de densidade constante, de 1036 kg/m^3 , apesar desta variar em profundidade. Exemplo disso é a MW descrita anteriormente. A variação da densidade em profundidade não foi tida em conta devido à escassez de informação e de estudos nesse campo.

6.3.4 Espessura de sedimentos no fundo oceânico

Tendo como objectivo a definição das áreas, foi implementado um raster de espessura de sedimentos de acesso público, na internet, através do *site* pertencente à NOAA (<http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/sedthick/sedthick.html>), em 21/10/2010, (Figura 34). Este *raster* foi produzido a partir de uma compilação de dados referentes a 21 publicações de mapas de profundidades e espessura de sedimentos (Louden 2004) com uma grelha de 6 x 6 km. Os dados que originaram estes mapas foram obtidos através da utilização de sísmica e furos profundos. Foi utilizado um algoritmo de curvatura mínima como método interpolador (Louden 2004). A sua introdução no SIG será justificada mais à frente.

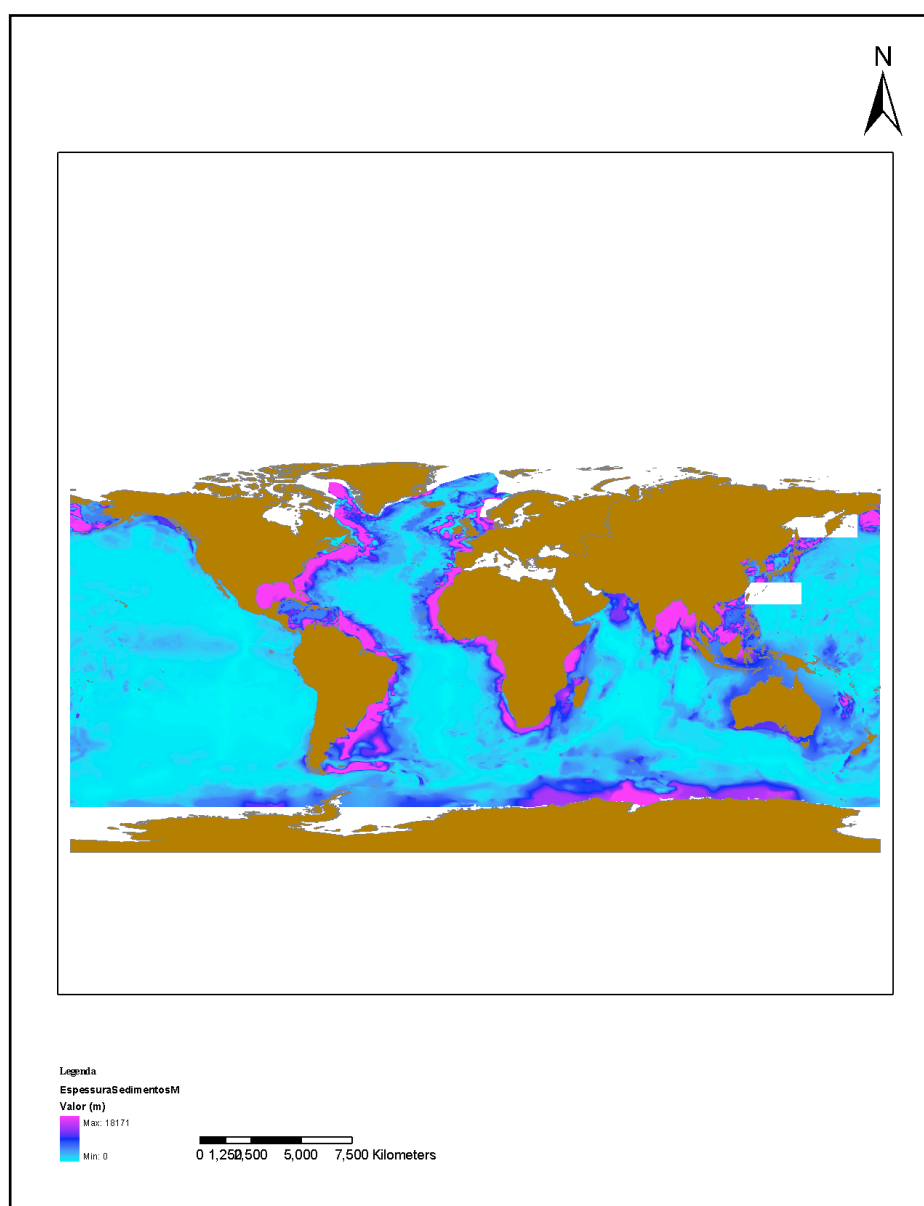


Figura 34 - Espessura de sedimentos (m) compilada por Louden *et al.*, 2004. Resolução de cada célula é de 6 x 6 km ou 0.05 x 0.05 graus. Fonte: NOAA

Para que fosse possível efectuar cálculos por meio de álgebra de mapas (os modelos digitais têm de possuir as mesmas dimensões), foi necessário limitar o *raster* da Figura 34 à área de estudo (Figura 35) e aumentar a resolução da malha (Anexo I) para que a resolução de todos os mapas seja a mesma. A este processo está inerente um grau de incerteza uma vez que, a partir de um *raster* com baixa resolução, foi obtido, através de métodos interpoladores (*IDW*), um outro de maior resolução (Figura 36). O erro associado a este processo não foi calculado uma vez que está fora do âmbito desta tese.

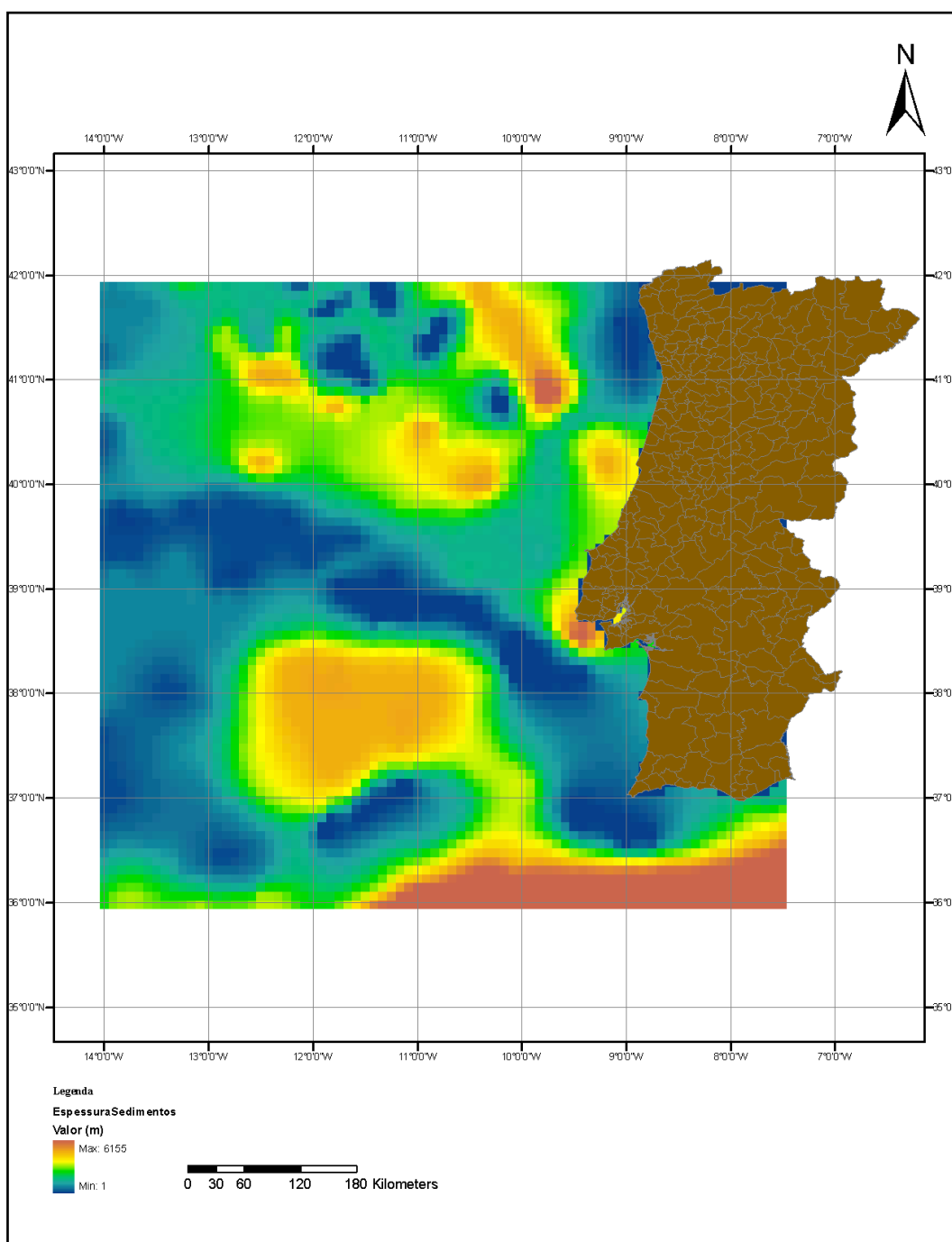


Figura 35 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.05 x 0.05 graus.

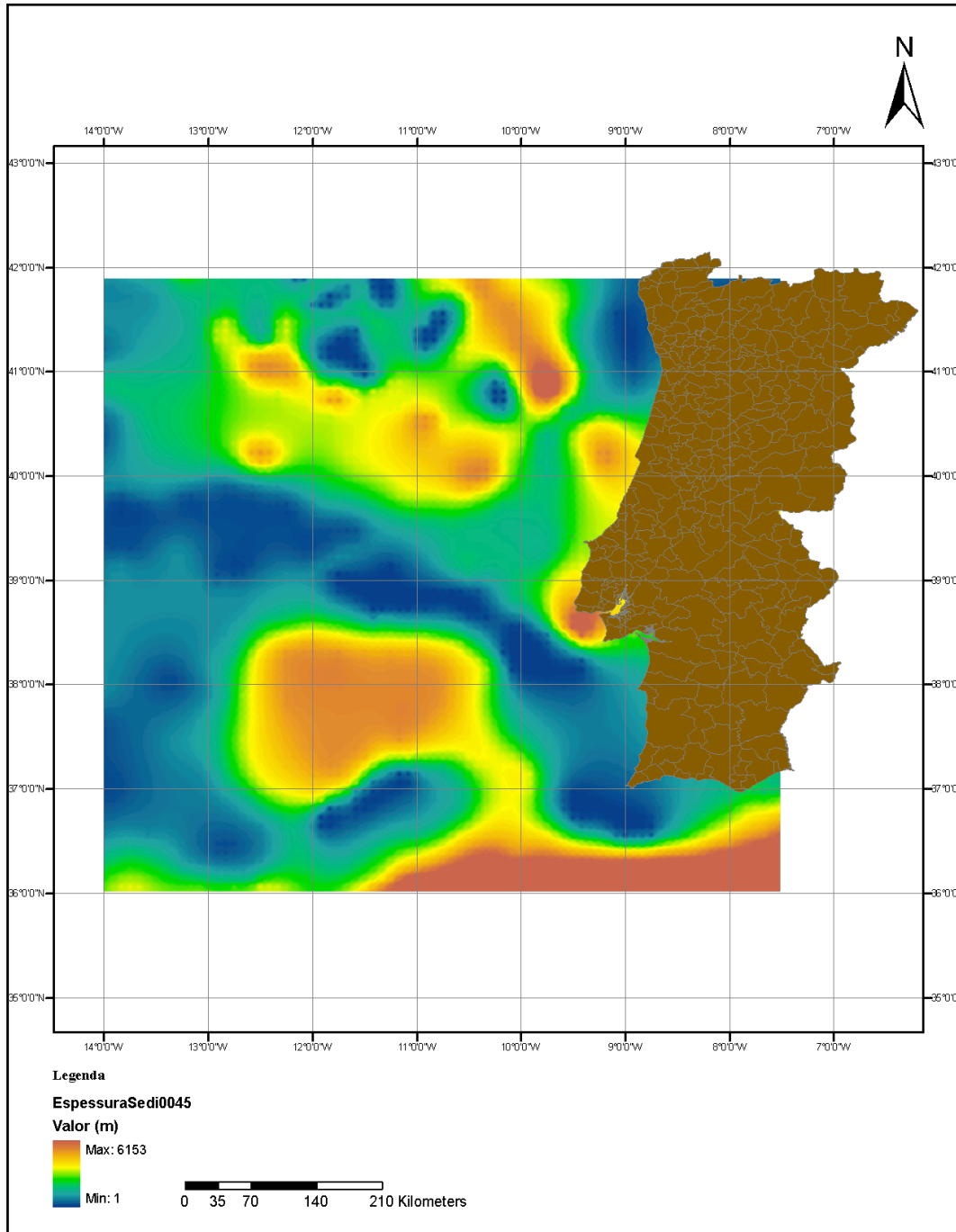


Figura 36 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.045 x 0.045 graus.

6.3.5 Equação de equilíbrio

Para que as condições de estabilidade dos hidratos de CO_2 sejam adequadamente descritas é necessário implementar equações de estado. Estas equações definem condições de pressão e temperatura que permitem a formação de hidratos e podem incluir o efeito da existência de outros compostos químicos susceptíveis de competir com o CO_2 na formação de clatratos, bem como o efeito inibidor da salinidade da água do meio envolvente.

A análise das equações de estado está para além do âmbito desta tese. Contudo, a definição de zonas de estabilidade assenta na localização de áreas onde se verificam condições de P e T necessárias para a formação de hidratos. Uma vez que as equações de estado são demasiado complexas para serem utilizadas de um modo analítico, importa definir aproximações fiáveis que possam ser implementadas de um modo mais expedito.

A definição de aproximações a equações de estado para diversos tipos de hidratos de gás é uma área activa de investigação (Belandria *et al.*, 2010, Duan, 2006, Carroll, 2003). Para definirem as zonas de estabilidade no *offshore* da Escócia, Rochelle&Camps (2009) adoptaram uma dessas aproximações. Porém, a equação adoptada por aqueles autores descreve a formação de hidratos de CO₂ em água pura. O efeito da salinidade é incorporado através de um *offset* constante de 1.1 °C na temperatura de dissociação calculada através da equação.

Esta metodologia não é considerada satisfatória uma vez que a influência da salinidade na formação de hidratos não é apenas função da salinidade, mas também dos valores de pressão e temperatura em cada ponto. Como tal, a adopção de um *offset* constante é um procedimento inadequado, como aliás salientado por Rochelle&Camps (2009).

Assim sendo, com o propósito de assegurar uma maior fiabilidade nos resultados, procurou obter-se uma equação de equilíbrio que considere o efeito da salinidade. Para tal, foi utilizado o programa CSMHYD.exe (Sloan, 1998) que utiliza a equação de estado da formação de hidratos de gás com uma composição definida pelo utilizador, considerando a existência de inibidores como a salinidade.

Aos hidratos, foi atribuída uma composição de 100% de CO₂ e uma salinidade de 36 g/l de onde foram obtidos, através do CSMHYD, os pares de pressão e temperatura de dissociação dos hidratos para pressões até 150 MPa. A esses pares de pressão e temperatura ajustou-se, através de uma regressão não linear, a seguinte função:

$$\frac{1}{T_d} = \sum_{i=1}^4 b_i (\ln P_d)^{i-1} \quad (4)$$

Em que T_d e P_d são a temperatura e a pressão de dissociação dos hidratos e b_i são as constantes:

$$b_1 = 0.00958934; b_2 = -0.00184743; b_3 = 0.000189766; b_4 = -6.5755469E^{-6}$$

em que as temperaturas se encontram em Kelvin e as pressões em kPa. Esta equação representa a estabilidade dos hidratos de CO₂.

Embora a regressão seja não linear (Figura 37), a qualidade do ajuste pode ser avaliada pelo cálculo de um parâmetro equivalente a R^2 superior a 0.99.

De notar que a equação (4) é semelhante à apresentada em Carroll (2003) para os hidratos de gás etano (naturalmente com constantes b_i diferentes) e respeita a forma mais comum para equações de equilíbrio de hidratos de gás, demonstrando uma relação semilogarítmica entre a P e o inverso da temperatura.

A definição das zonas de estabilidade e a análise efectuada no remanescente desta tese baseia-se na implementação da equação (4) para as condições do *offshore* de Portugal Continental.

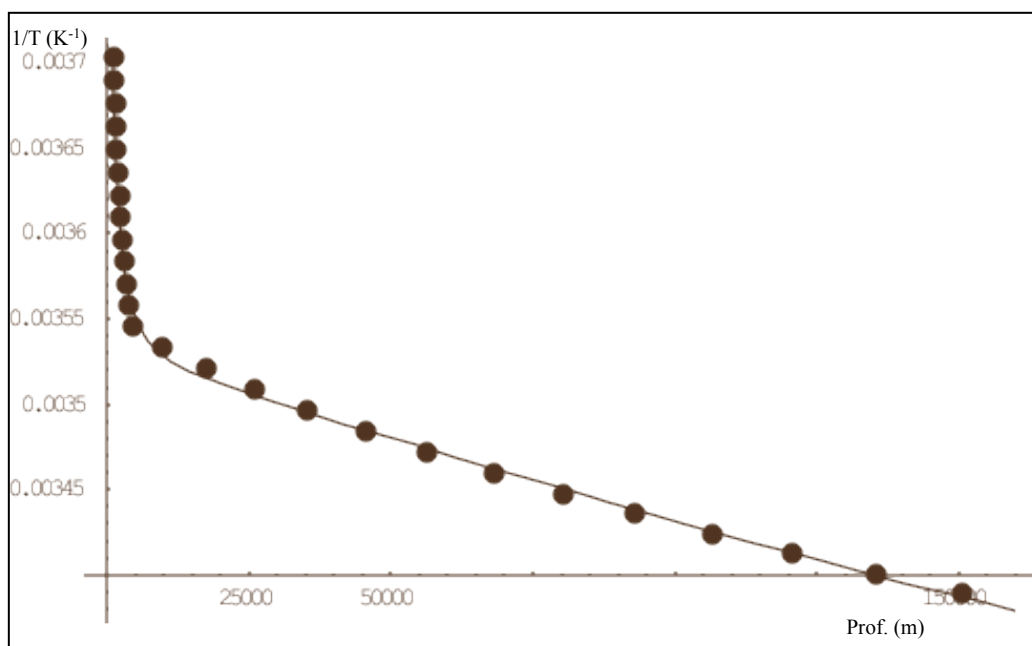


Figura 37 - Valores de $1/T$ (Kelvin⁻¹) vs profundidade (m), calculados no através do programa CSMHYD.

6.3.6 Definição de zonas e espessuras de estabilidade dos hidratos de CO₂

A equação (4) define a temperatura e a pressão de dissociação dos hidratos de CO₂ para a salinidade média das águas do Atlântico na zona de estudo. Assim sendo, e uma vez que foram compilados dados de temperatura e pressão no leito do oceano, a utilização da equação para verificar a possibilidade de existência de condições de formação de hidratos de CO₂ nos sedimentos imediatamente abaixo do leito do oceano, torna-se possível. A Figura 38 representa os dados batimétricos (por meio de pressões), a temperatura no leito do oceano e a equação de estabilidade dos hidratos. Para a direita da curva de estabilidade (isto é para T mais elevadas) os hidratos são instáveis. Para a esquerda (menores valores de T) os hidratos são estáveis. Em função das temperaturas medidas na zona de estudo verifica-se que os hidratos só são estáveis para

profundidades de colunas de água superiores a 1000 m, uma vez que a profundidades inferiores as temperaturas estão compreendidas entre 284.15 K e 285.15 K.

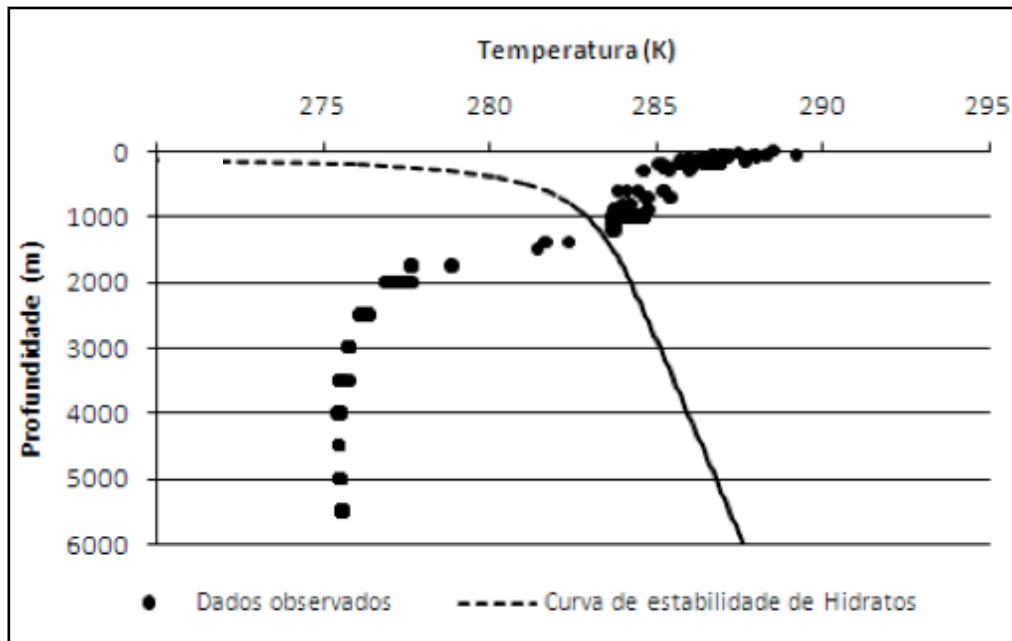


Figura 38 - Temperatura, em Kelvin, no fundo da coluna de água vs profundidade (m) no oceano onde foi aferida e curva de estabilidade dos hidratos de CO₂ calculada de acordo com a equação (4).

Diversas referências bibliográficas, Koide *et al.* (1995), Camps (2007) indicam que os hidratos de CO₂ podem ser estáveis a partir dos 400 m de profundidade, no entanto, observando a Figura 38 verifica-se claramente que as temperaturas das águas nacionais são mais elevadas que as apresentadas por Rochelle *et al.*, (2009), implicando a existência de hidratos de CO₂ a maiores profundidades.

Os *rasters* de pressão e temperatura apresentados nas secções 6.3.2 e 6.3.3 permitem efectuar uma análise espacial das zonas em que os hidratos são estáveis. A implementação da equação (4) em ambiente *ArcGis* é complexa como tal a mesma foi implementada num código em *Fortran*, designado *CO2Hydrate*. O código funciona em ambiente DOS e calcula, para condições fornecidas de pressão e temperatura (e para as condições de salinidade e saturação em CO₂ adoptadas para a equação (4)), se a formação de hidratos de CO₂ é ou não possível. Utiliza o valor de P como pressão de dissociação P_d e recorre à equação (4) para calcular a temperatura de dissociação T_d. Se T < T_d os hidratos são estáveis; se T ≥ T_d, são instáveis.

O *CO2Hydrate* permite inserir pares de valores de P e T individualmente, e a leitura de ficheiros *ASCII* dos *rasters* de P e T exportados do *ArcGis*. Os *rasters* de pressão hidrostática e de temperatura no leito do oceano foram utilizados como *input* para o *CO2Hydrate*. Cada uma das células foi classificada em termos de estabilidade ou instabilidade dos hidratos (Figura 39).

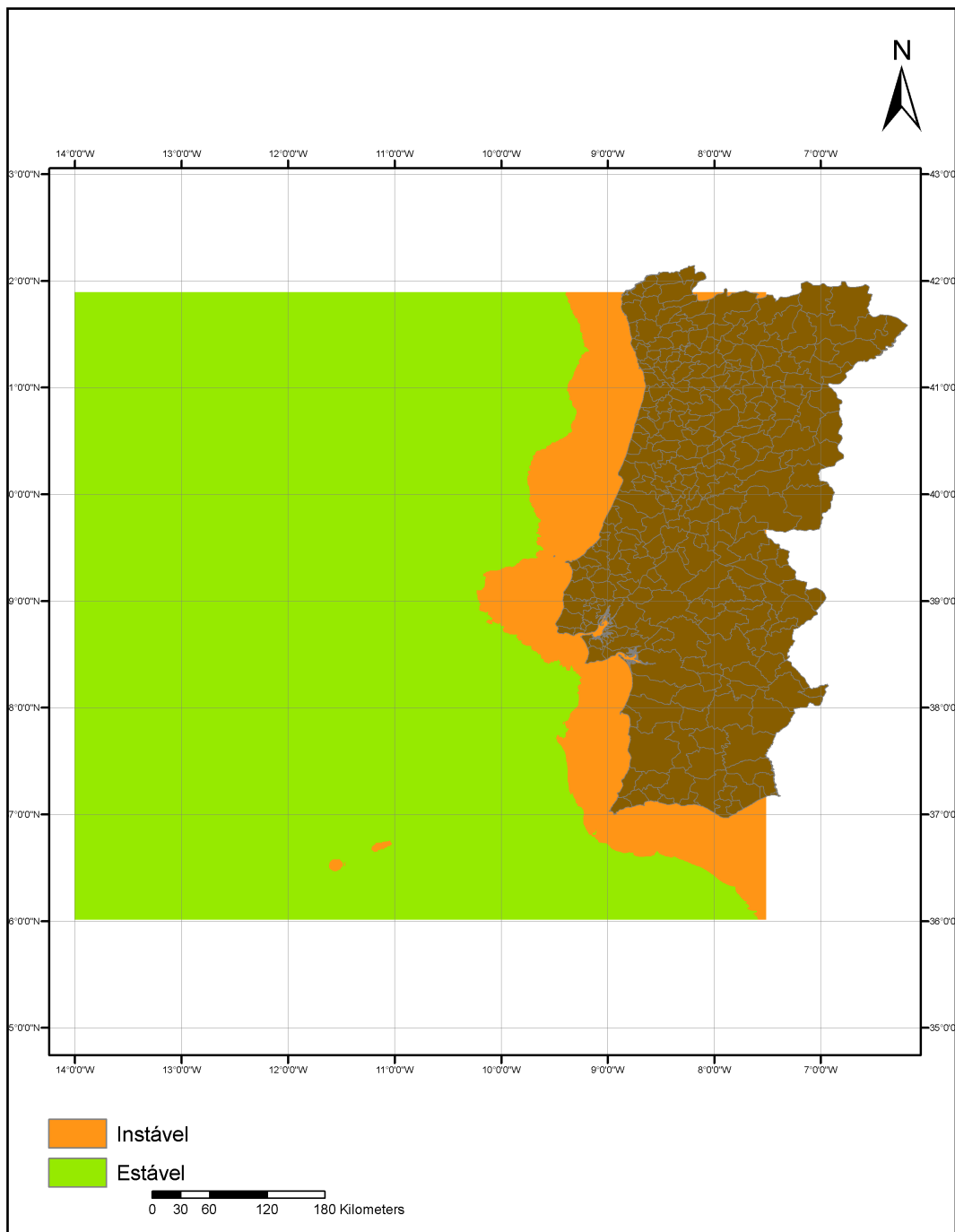


Figura 39 - Zonas estáveis (a verde) e instáveis (a laranja) de hidratos.

A definição das zonas estáveis permite uma percepção acrescida das localizações mais prováveis à formação, estabilidade e armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos. De notar o facto da zona estável estar localizada a partir de cerca de 35 MN (~ 64 km) da linha de costa de Portugal Continental. Obviamente, estas zonas de estabilidade não contemplam outros parâmetros necessários a uma correcta definição das áreas pretendidas nesta tese, pelo que, apenas indicam a zona onde é mais provável dar-se início a um processo de formação de hidratos de CO₂ e onde se localizarão as áreas efectivas.

O programa em *Fortran90*, o *CO2Hydrate*, apresenta uma segunda funcionalidade: em cada célula representativa da estabilidade positiva dos hidratos, o código calcula a profundidade para a qual os hidratos deixam de ser estáveis (isto é, se dissociam) - obtendo-se a espessura da zona de estabilidade - devido ao aumento de P e de T com a profundidade (Figura 40). Essa profundidade é definida pela intersecção da recta correspondente ao gradiente geotérmico (equação (5)) e a linha de dissociação dada pela equação (4).

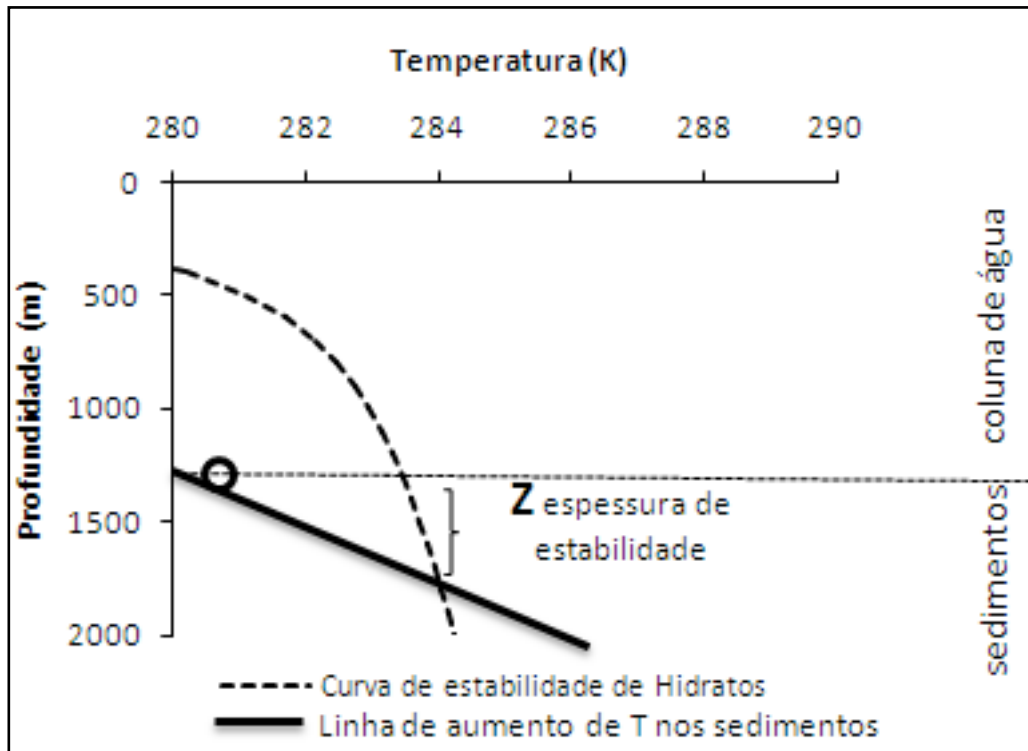


Figura 40 - Leito do oceano enquanto referência de profundidade a partir da qual a espessura de sedimentos da zona estável é calculada.

$$T = T_0 + GradG \times Z \quad (5)$$

Para a equação (5), T é a temperatura à profundidade Z, T₀ a temperatura de profundidade de referência (neste caso no leito do oceano) e GradG o gradiente geotérmico.

O valor de Z é obtido por inversão numérica da igualdade entre a equação (4) e a equação de incremento de temperatura com o gradiente geotérmico pois não é possível encontrar uma solução analítica para esta igualdade. Corresponde à profundidade à qual os hidratos deixam de ser estáveis, e no caso vertente, porque a profundidade de referência é sempre o leito do oceano, define a espessura de estabilidade dos hidratos de CO₂. O resultado está patente na Figura 41.

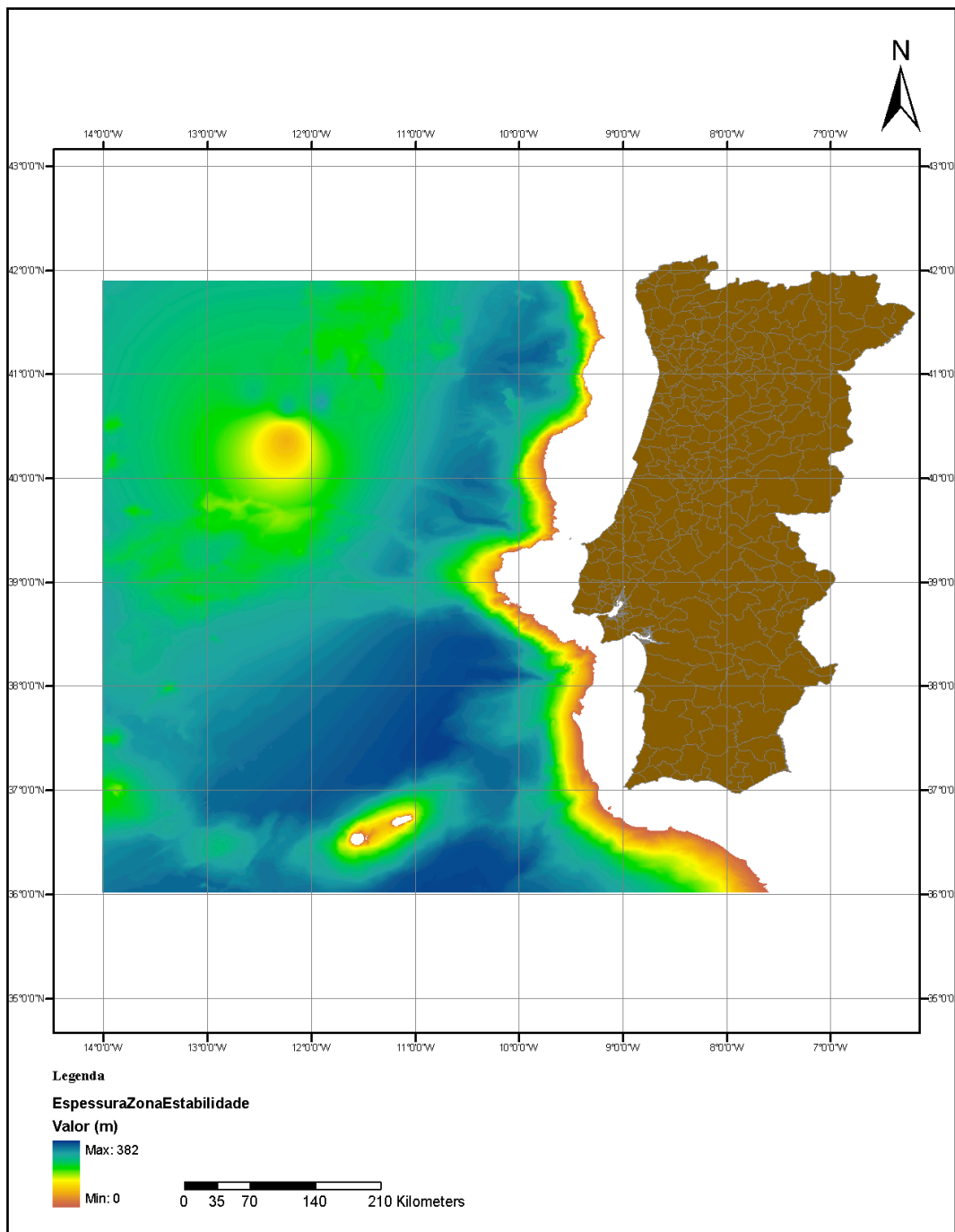


Figura 41 - *Raster* da espessura da zona de estabilidade de hidratos de carbono.

Através da Figura 41 é possível verificar a existência de zonas onde não há estabilidade dos hidratos de CO₂. Exemplo disso está patente em zonas a Sudoeste do cabo de São Vicente, onde se localiza o banco de Goringe.

De notar o facto de existirem zonas para a formação, estabilidade e armazenamento de hidratos de CO₂ relativamente próximas do continente, logo após o fim da plataforma continental geológica.

De acordo com o discutido no capítulo 4., para o armazenamento geológico de CO₂ sob forma de hidratos é necessário que existam sedimentos com permeabilidade e porosidade adequadas.

A inclusão de um *raster* de espessuras de sedimentos (Figura 42) existentes (previamente descrito na secção 6.3.4) permite refinar o mapa das espessuras da zona de estabilidade dos hidratos para a área em estudo onde, evidentemente, em termos práticos, esta espessura não pode ultrapassar a espessura dos sedimentos existentes, uma vez que a formação dos hidratos só pode ocorrer na presença de formações sedimentares com as características adequadas.

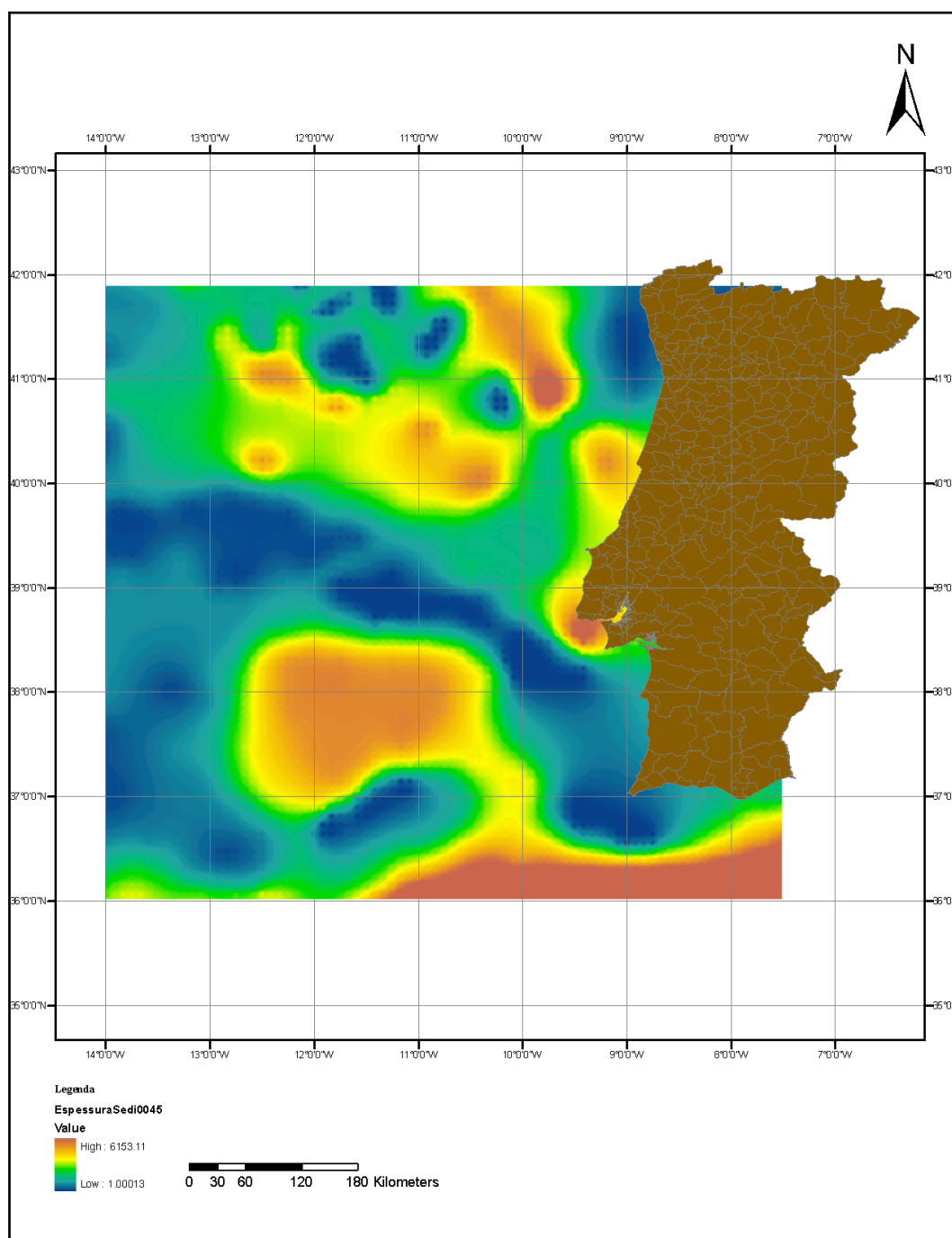


Figura 42 - Espessura de sedimentos para a área em estudo com uma resolução de 0.045 x 0.045 graus.

Assim, em ambiente ArcGis, procedeu-se a uma intersecção algébrica entre o mapa da Figura 41 e o raster de espessuras de sedimentos da Figura 42 (Anexo I). O resultado da intersecção está ilustrado na Figura 43 e corresponde ao resultado da operação de intersecção entre os dois *rasters* que se traduz na espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ na zona *offshore* de Portugal Continental.

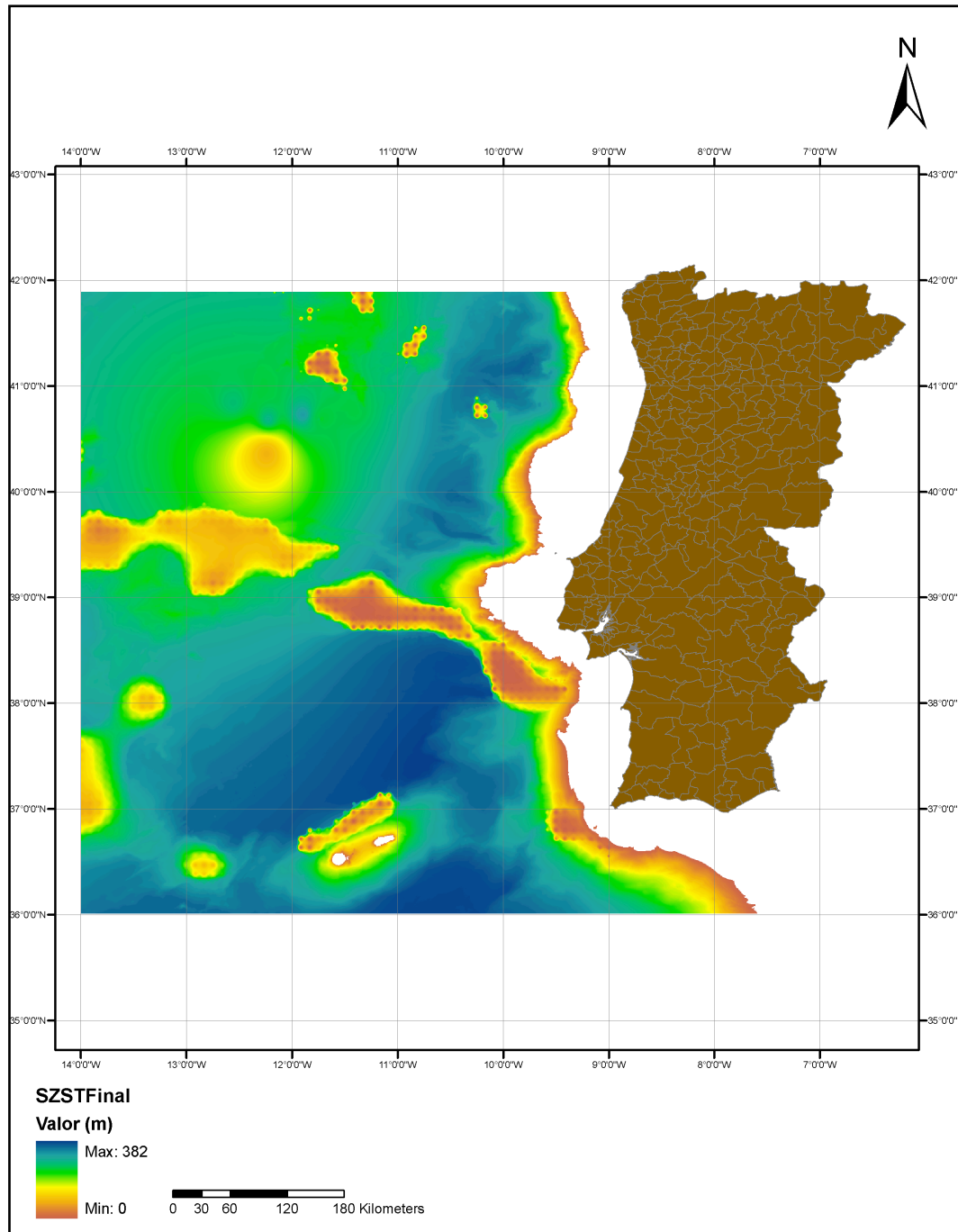


Figura 43 - Intersecção entre *rasters* de espessura de sedimentos e da espessura da zona de estabilidade.

Na Figura 43 sobressaem algumas diferenças relativamente à Figura 42. As diferenças passam pelo refinamento da espessura de sedimentos, o que levou ao aparecimento de mais áreas

cuja espessura não pode ser considerada, nomeadamente perto do Banco de Gorringe, áreas no final da plataforma continental geológica na direcção da península de Setúbal e Lisboa, entre outras. No entanto, importa reforçar o facto deste *raster* possuir algum grau de incerteza não quantificado devido ao processo de refinamento da malha original referente à espessura de sedimentos existentes.

6.3.7 Análise de sensibilidade

Existem factores de incerteza importantes nos dados de base utilizados para definir o mapa de espessuras da zona de estabilidade dos hidratos do CO₂. Importa estudar a influência que essa incerteza tem nos resultados finais, pelo que se entendeu pertinente conduzir uma análise de sensibilidade. Concretamente:

- A fiabilidade do mapa de espessuras da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂ depende da fiabilidade dos dados utilizados pelo programa numérico *CO₂Hydrate* para criar os *rasters* que definem a espessura de estabilidade;
- Os dados de temperatura no fundo do oceano foram interpolados a partir de uma malha muito mais espaçada, ao passo que o *raster* de pressões no fundo do oceano é fiável, já que resulta da interpolação de uma malha de dados batimétricos de alta resolução;
- O *raster* do gradiente geotérmico foi obtido a partir de uma quantidade de dados reduzida (essencialmente as sondagens de pesquisa petrolífera/mineira e sondagens do *ODP* e *IODP*) e com uma distribuição espacial deficiente na zona de estudo;
- O gradiente geotérmico nos furos descritos anteriormente não resulta de uma medição directa, mas sim da correcção de medições obtidas no fundo de furo (*BottomHole Temperatures*) e da sua correlação linear com a temperatura no fundo oceano.

Embora o erro, não contabilizado, associado à aquisição e processamento de dados de temperatura e do gradiente geotérmico seja provavelmente superior a 1%, a metodologia utilizada na análise de sensibilidade passa pela construção do que vulgarmente se designa por “*1% Sensitivity Maps*” (Hill, 1998). Esta análise ilustra o efeito no resultado final de um acréscimo de 1% nos valores dos parâmetros considerados para a definição das áreas em questão.

Como tal, repetiu-se o processo descrito na secção 6.3.6 para definição das espessuras da zona de estabilidade, diferenciando-se no aumento, sucessivo em 1%, da pressão hidrostática, temperatura e gradiente geotérmico.

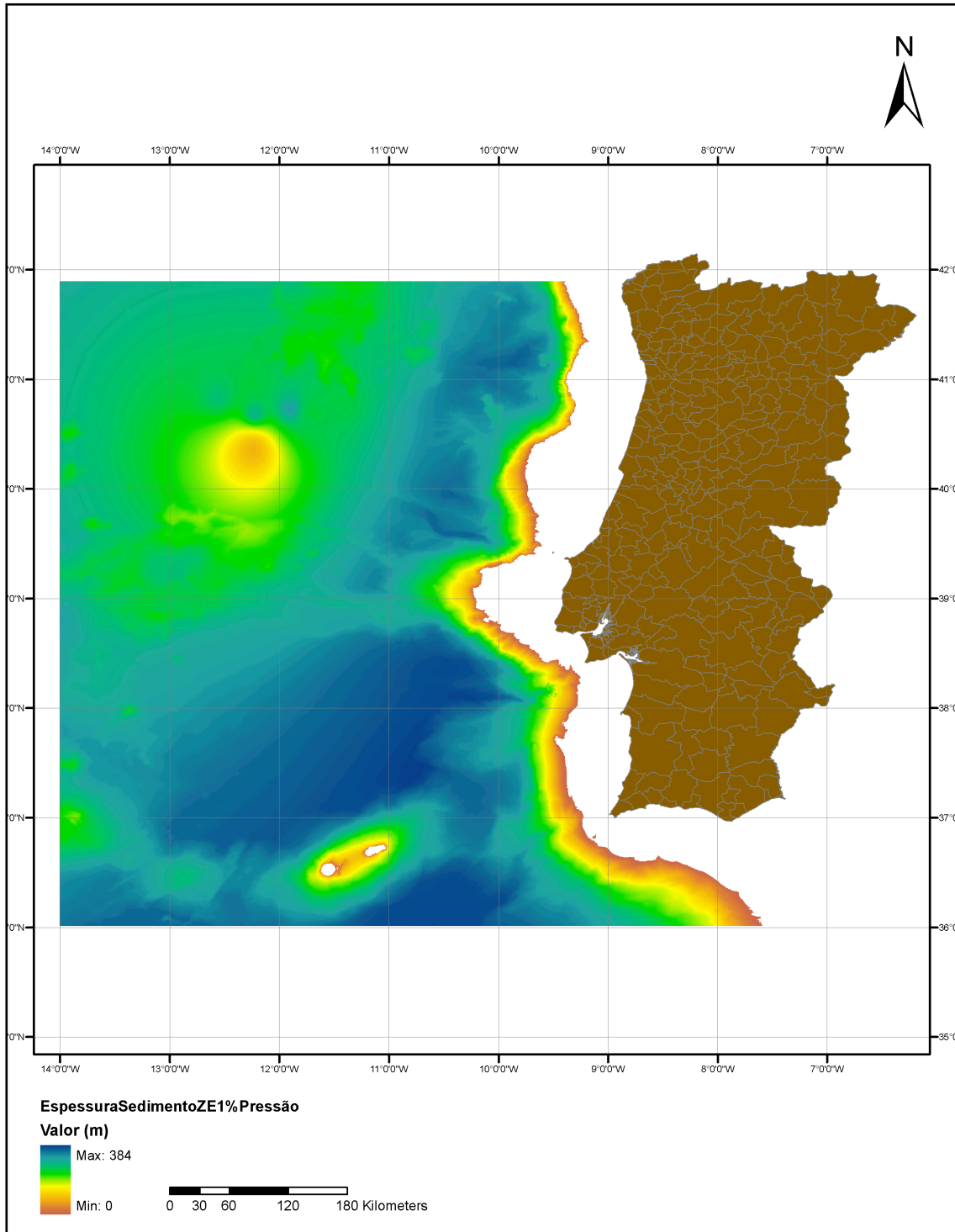


Figura 44a - Ilustração do incremento de 1% nos valores de pressão hidrostática e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade (m) dos hidratos de CO₂.

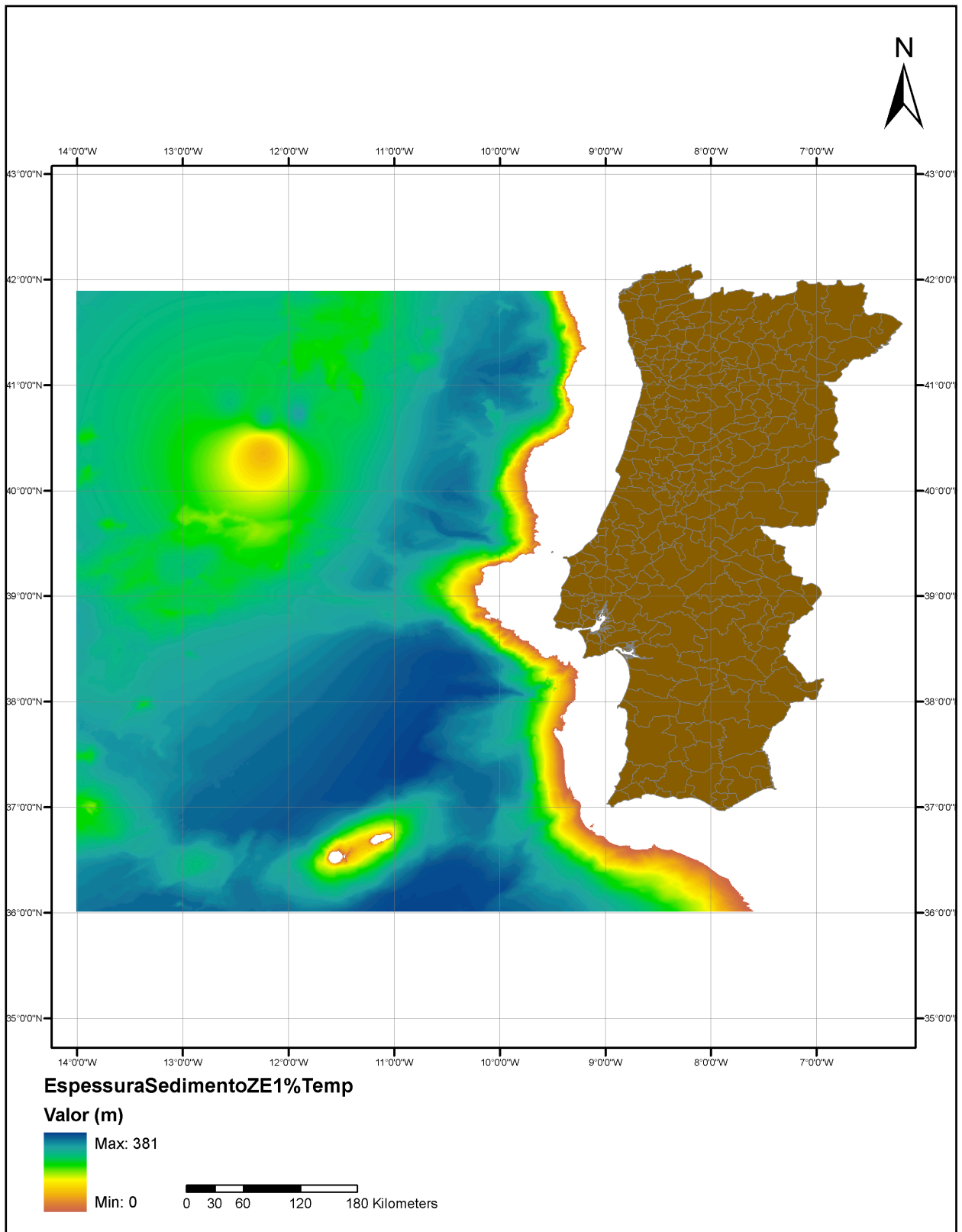


Figura 44b - Ilustração do incremento de 1% nos valores de temperatura no leito marinho e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂.

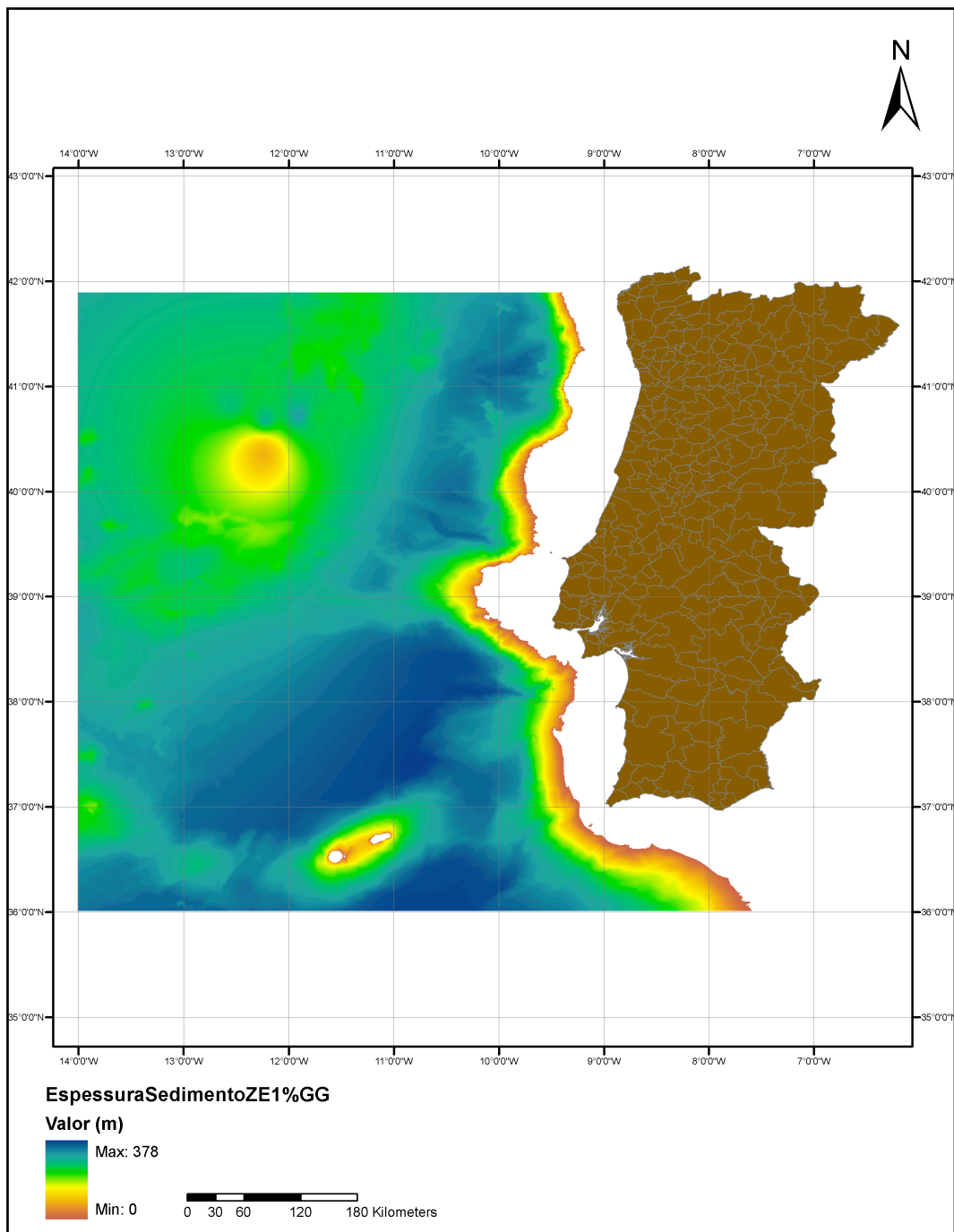


Figura 44c - Ilustração do incremento de 1% nos valores de gradiente geotérmico e sua repercussão na espessura da zona de estabilidade dos hidratos de CO₂.

Efectuando uma primeira análise sobre mapas resultantes verifica-se, com o aumento dos valores de pressão hidrostática, um aumento muito pouco significativo (cerca de 2 m) na espessura de estabilidade. De facto, analisando a Figura 14, este facto pode ser comprovado uma vez que o aumento da pressão implica uma expansão na linha de dissociação dos hidratos e, conseqüentemente, nos valores de espessura de sedimentos da zona de estabilidade, aumentando-os.

Aumentar os valores da temperatura do leito do oceano (temperatura de referência) aumenta a temperatura à profundidade desejada o que se reflecte numa diminuição na espessura da zona de

estabilidade uma vez que os hidratos atingem mais rapidamente a temperatura de dissociação, diminuindo assim a espessura da zona de estabilidade. Esta diminuição ocorre uma vez que, exemplificando em termos gráficos, a recta que define o comportamento do gradiente geotérmico tem a sua origem em valores mais altos de temperatura (desloca-se para a direita), diminuindo a distância da intersecção entre o fundo marinho e linha de dissociação de hidratos (Figura 45) uma vez que a temperatura de dissociação é atingida mais rapidamente.

Relativamente ao gradiente geotérmico, o aumento em 1% nos seus valores reflecte-se numa diminuição (cerca de 4m) na espessura da zona de estabilidade (ao contrário do que se poderia subentender ao analisar a recta BA da Figura 14, uma vez que o gradiente geotérmico representa o declive dessa mesma recta), quando comparada com os outros parâmetros. Este facto poderá dever-se a duas possibilidades: à estreita dependência da estabilidade dos hidratos em sedimentos relativamente ao gradiente geotérmico e à inexistência de dados de gradiente geotérmico espacialmente bem distribuídos. A Figura 45 que se segue representa a diferença entre o mapa de espessura da zona de estabilidade aquando do incremento em 1% no gradiente geotérmico e o mapa original de espessuras de sedimentos da zona de estabilidade (Figura 43) que representa o valor efectivo da diminuição da espessura da zona de estabilidade aquando do aumento em 1% nos valores do gradiente geotérmico.

Entendeu-se portanto que a Figura 45 será a única representação da subtracção entre os mapas da espessura das zonas de estabilidade com um acréscimo em 1% dos parâmetros e a espessura das zonas de estabilidade calculada.

No entanto, devido à distribuição deficiente e escassez de dados relativos ao gradiente geotérmico, entendeu-se adequado efectuar uma análise onde a espessura da zona de estabilidade é calculada considerando o gradiente uniforme em toda a área de estudo. O valor atribuído é equivalente ao gradiente geotérmico médio de 30 °C/km. As Figuras 46a e 46b ilustram as espessuras da zona de estabilidade utilizando o gradiente geotérmico médio e a espessura da zona de estabilidade calculada com os dados disponíveis, respectivamente.

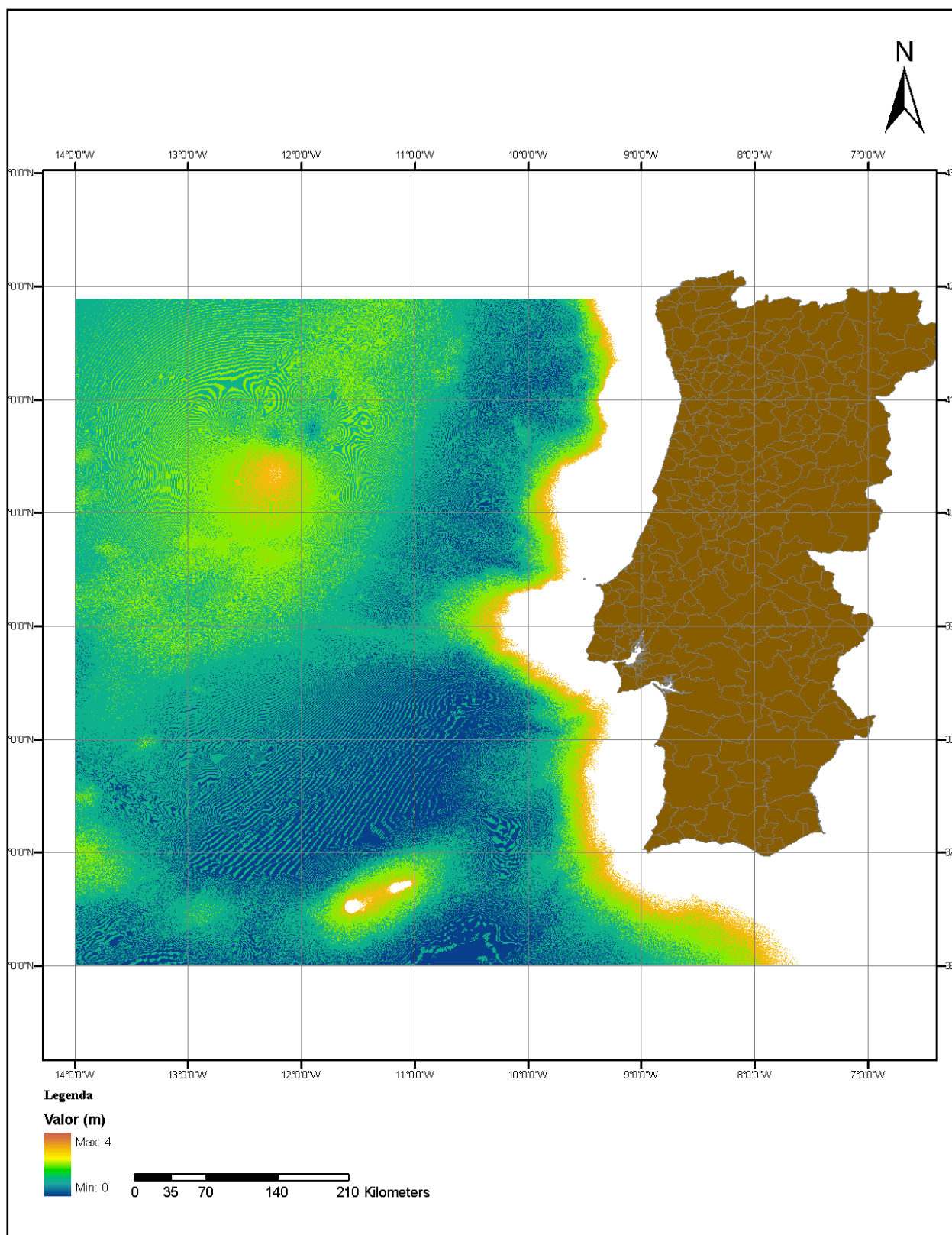


Figura 45 - Diferença entre a espessura da zona de estabilidade dos hidratos aquando do acréscimo em 1% do valor do gradiente geotérmico e a espessura de estabilidade dos hidratos calculada com os valores obtidos.

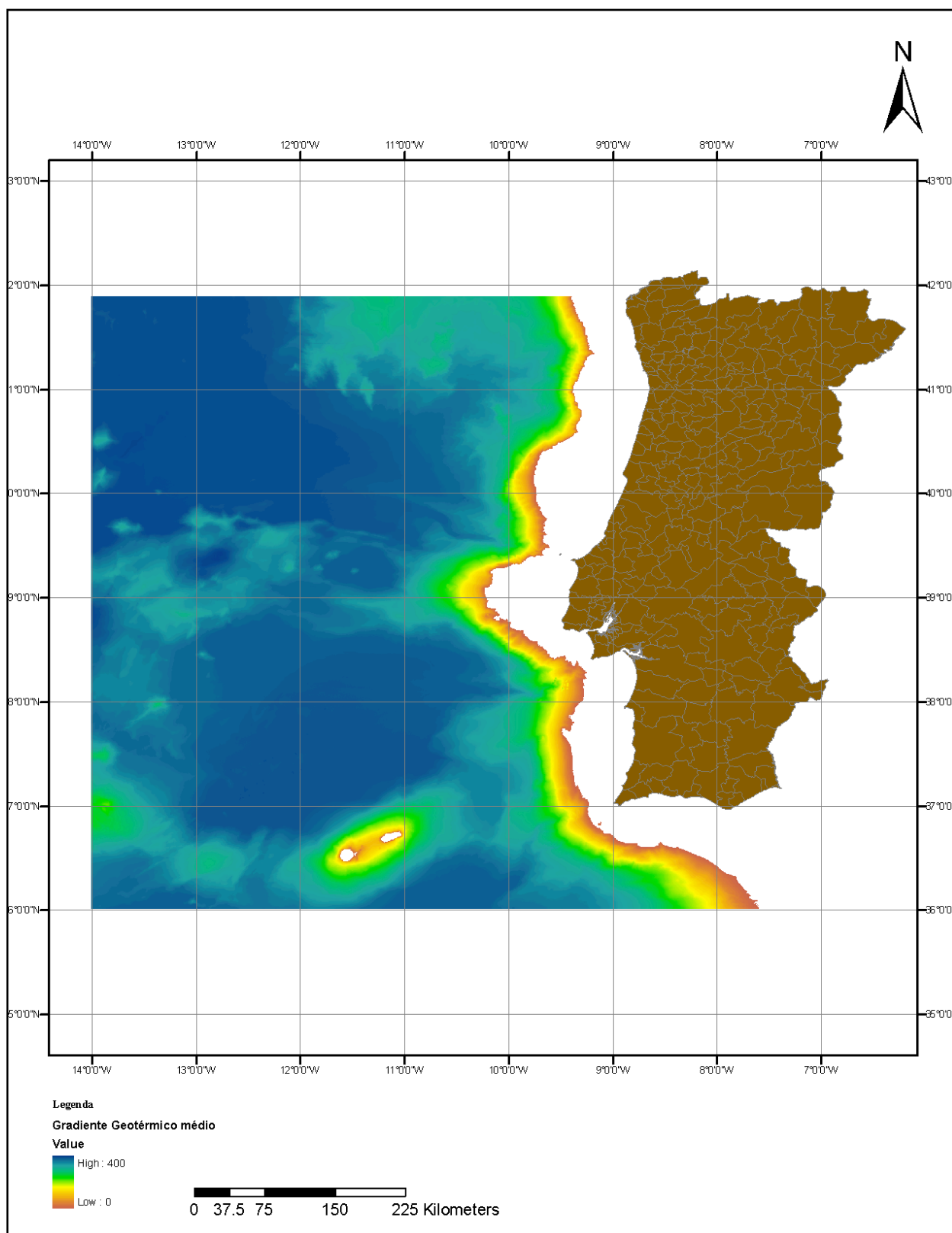


Figura 46a - Espessura da zona de estabilidade calculada com o gradiente geotérmico médio em toda a área de estudo.

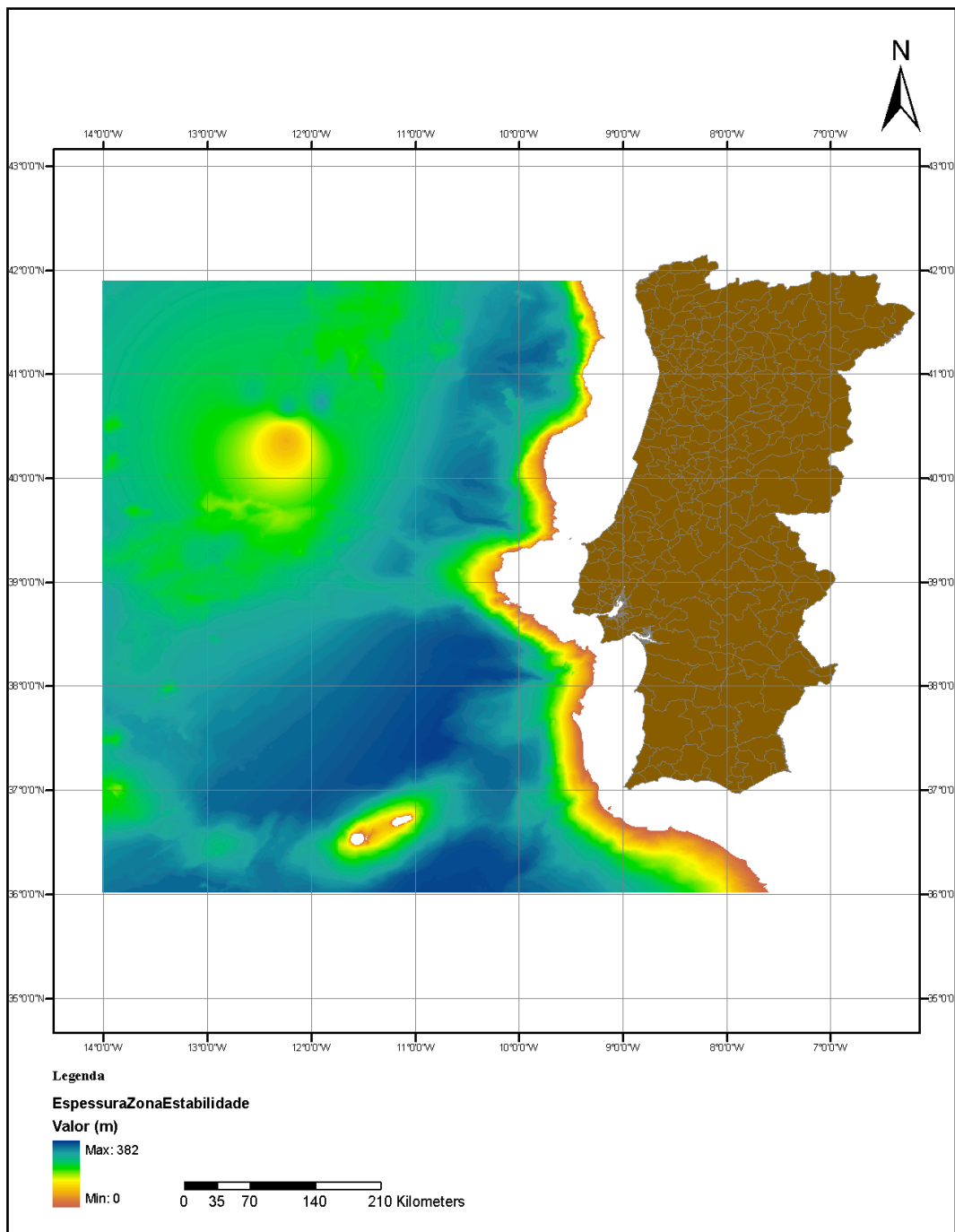


Figura 46b - Espessura da zona de estabilidade calculada com os dados disponíveis.

De notar uma diminuição na espessura da zona de estabilidade no quadrante NW da Figura 46b, quando comparada com a Figura 46a. Esta diminuição deve-se, particularmente, aos valores de gradiente geotérmico muito elevados (cerca de $130\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$) cuja medição pode ter sido efectuada não nos sedimentos existentes no local, mas sim na rocha mãe que lá se encontra - explicando assim a diferença acentuada entre os valores de gradiente geotérmico. A espessura máxima calculada utilizando um gradiente geotérmico médio é de 400 m e a calculada pelo gradiente geotérmico real

é de 382 m. Embora haja ~5% de diferença, o que na prática não terá grande significado, poderá representar uma diminuição da quantidade de CO₂ armazenado sob forma de hidratos.

As projecções sobre os efeitos das alterações climáticas antecipam o facto de, até ao final do século XXI, e num cenário em que não haja uma intervenção significativa nas causas subjacentes às alterações climáticas, poder vir a ocorrer um aumento da temperatura média do ar entre 1.7 °C a 4.4 °C. Esse aumento de temperatura poderá reflectir-se no aumento de temperaturas nos oceanos, em toda a coluna de água. O modo como esses aumentos de temperatura se propagam em profundidade ultrapassa o âmbito desta tese, mas uma vez que se pretende que o armazenamento de CO₂ seja efectivo durante milhares de anos, não será prudente ignorar o efeito que um aumento de temperaturas no fundo do oceano poderá ter na zona de estabilidade dos hidratos do CO₂. Nesse sentido e dado que se pretende efectuar apenas uma abordagem simplista, recalculou-se a espessura da zona de estabilidade considerando um incremento arbitrário de 1 °C nas temperaturas do fundo do oceano. As Figuras 47a e 47b ilustram as espessuras assim estimadas e as do mapa original, respectivamente.

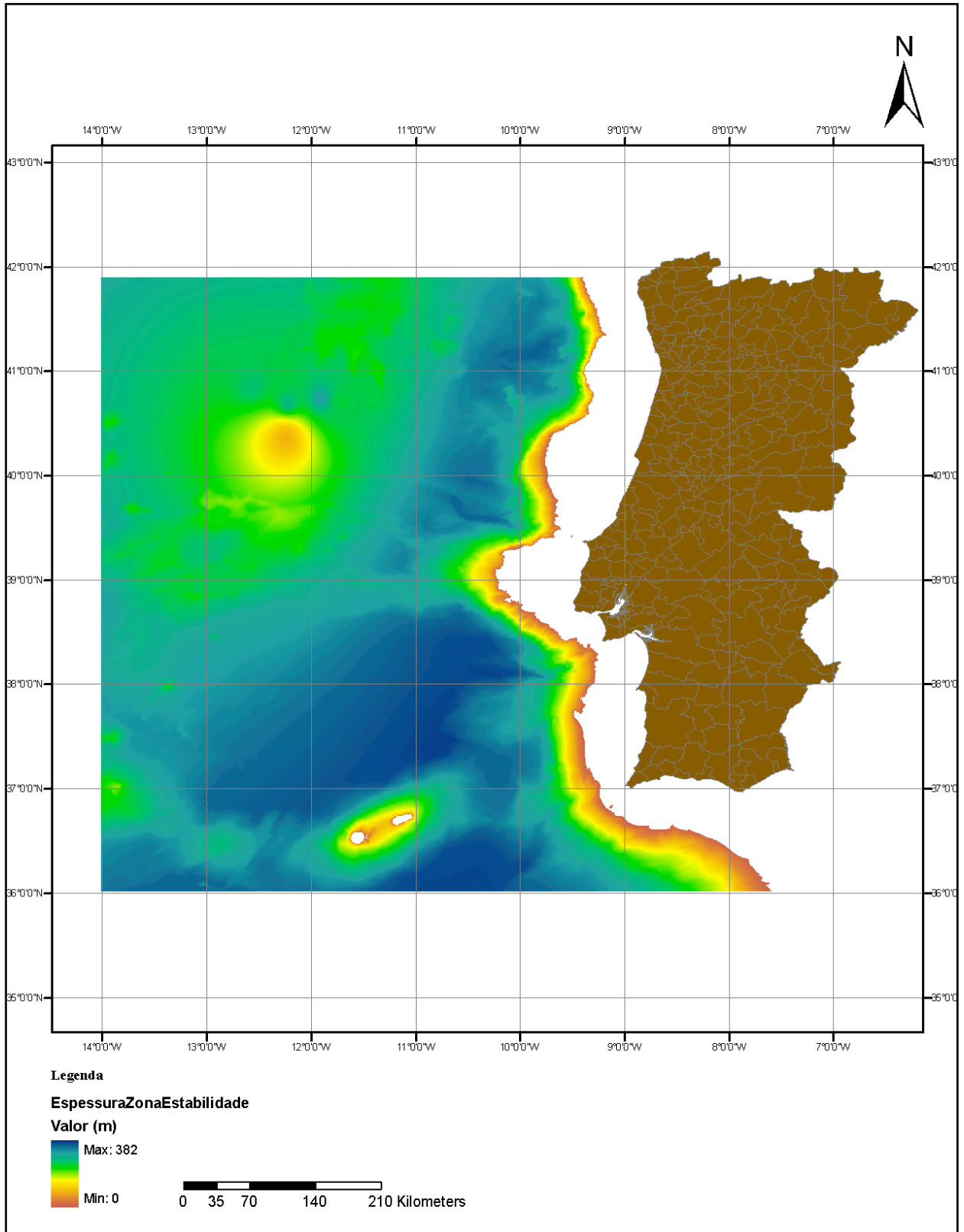


Figura 47a - Espessura da zona de estabilidade resultante dos cálculos iniciais efectuados.

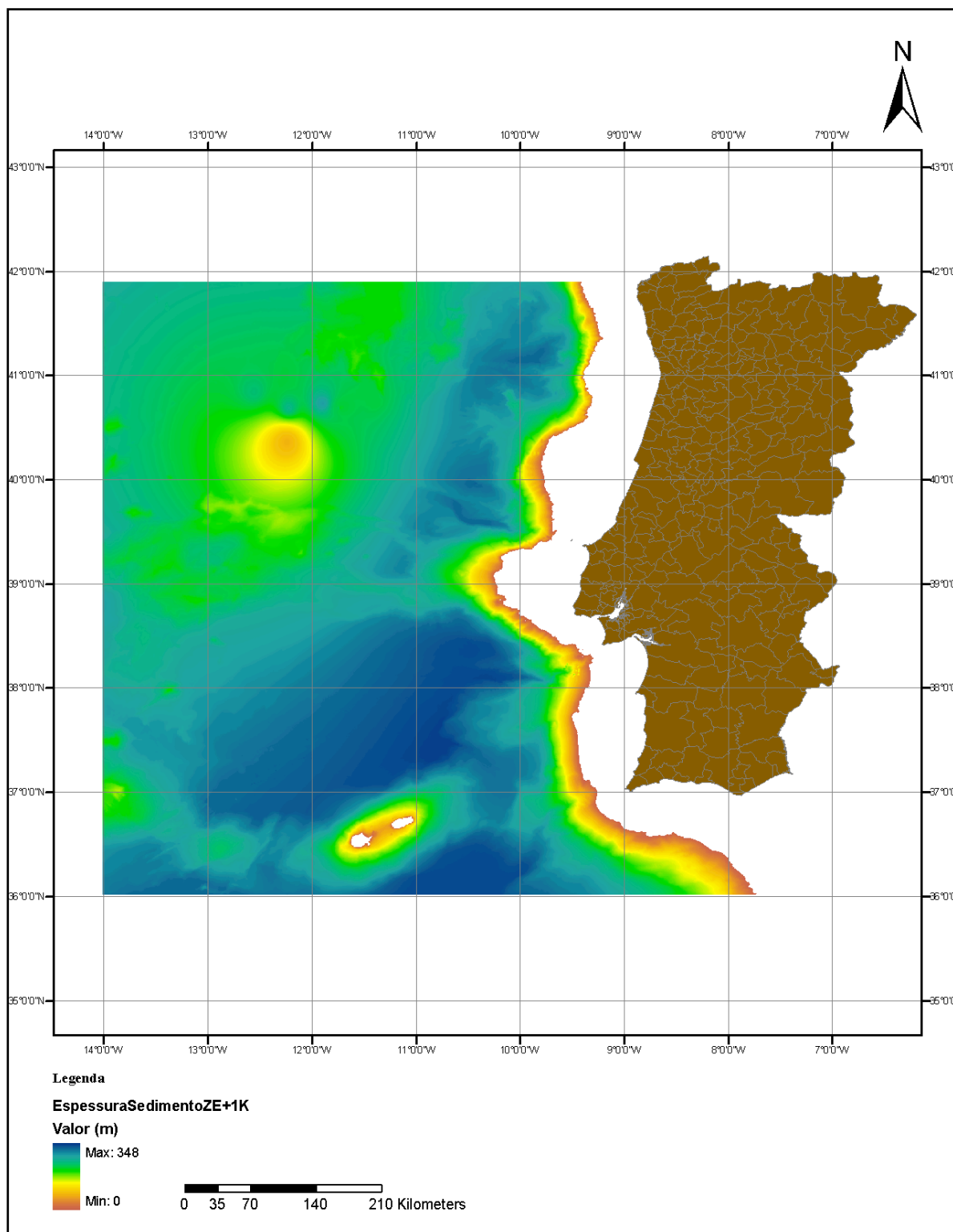


Figura 47b - Espessura da zona de estabilidade resultante de um aumento de 1 °C.

Relativamente ao aumento da temperatura em 1 °C de fundo da coluna de água, pode dizer-se que reflecte, como esperado, uma diminuição dos valores da espessura de sedimentos. No entanto, a variação desses valores acaba por não ser significativa no universo temporal em questão. Como tal, a injeção do CO₂ a uma profundidade superior à profundidade de estabilidade dos hidratos, confere algum grau de segurança no armazenamento ao longo de milhares de anos.

7. Definição de zonas preferenciais para armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos

A elaboração de mapas da zona de estabilidade do CO₂ (Figura 48) permite definir as áreas potenciais para armazenar o CO₂ sob a forma de hidratos nos sedimentos do fundo do oceano. Porém, a área em questão é muito ampla e a decisão sobre as zonas preferenciais terá que ter em conta outros factores para além das condições que permitem a formação de hidratos. Neste capítulo procura-se definir as zonas preferenciais tendo em conta critérios de duas bases distintas: segurança no armazenamento e factores económicos. Não se procura efectuar uma análise exaustiva desses critérios, tão só uma primeira abordagem a ser complementada por estudos posteriores.

Para definir as áreas preferenciais, consideraram-se quatro factores a ter em conta. Dois relacionados com a segurança (factores ambientais implícitos) e dois com os custos económicos. São eles:

- A espessura de estabilidade dos hidratos - uma maior espessura reflecte-se numa maior confiança no que respeita à permanência do CO₂ sob forma de hidratos nos sedimentos o que o torna um factor relevante a considerar;
- Altura da coluna de água - maior altura de coluna de água reflecte uma dificuldade acrescida na utilização de equipamentos indispensáveis ao armazenamento, o que se repercute nos custos do processo;
- Variação da espessura de sedimentos da zona de estabilidade - maior variação da espessura de sedimentos corresponde a menores condições de armazenamento (Figura 49);
- Distância a cinco portos marítimos (Viana do Castelo, Leixões, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines), tendo sido seleccionados tendo em conta a existência de *clusters* de fontes emissoras com uma taxa de emissão igual ou superior a 100 000 tCO₂/ano. De realçar o porto marítimo de Peniche como sendo um porto de pesca e não de mercadorias. Devido à existência de *clusters* de emissores estacionários bem definidos (Figura 50) a escolha dos portos a utilizar satisfaz esse critério. O *raster* de distâncias relativas a cada porto está presente na Figura 51.

A aptidão para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos é efectuada através da ponderação linear dos quatro parâmetros mencionados, recorrendo à equação:

$$A = \sum p_i X_i \quad (6)$$

Em que A é a aptidão, X representa cada um dos factores e *p* é o peso atribuído a cada um desses parâmetros. Os pesos atribuídos aos factores procuraram dar igual importância aos dois factores

base para que haja um equilíbrio no apoio à decisão. Como tal, à espessura de estabilidade dos hidratos atribuiu-se um peso de 0.35, para a profundidade da coluna de água foi atribuído um peso de 0.25, para a variação da espessura de sedimentos foi atribuído um peso de 0.15 e para a distância aos portos marítimos foi atribuído um peso de 0.25 (Anexo I). A soma dos pesos corresponde a 1 e A está definido entre 1 e 10.

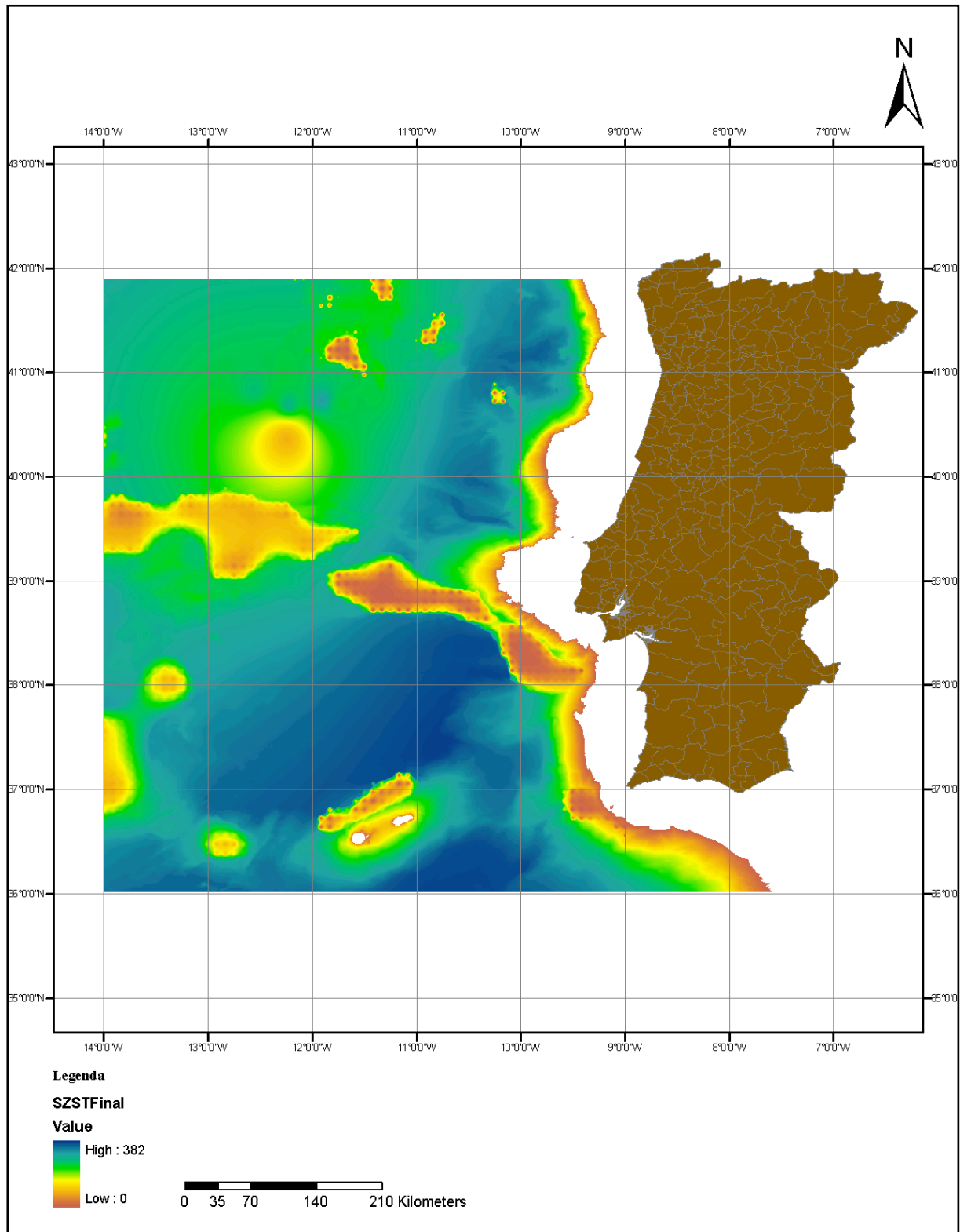


Figura 48 - *Raster* de espessuras da zona de estabilidade de hidratos de CO₂.

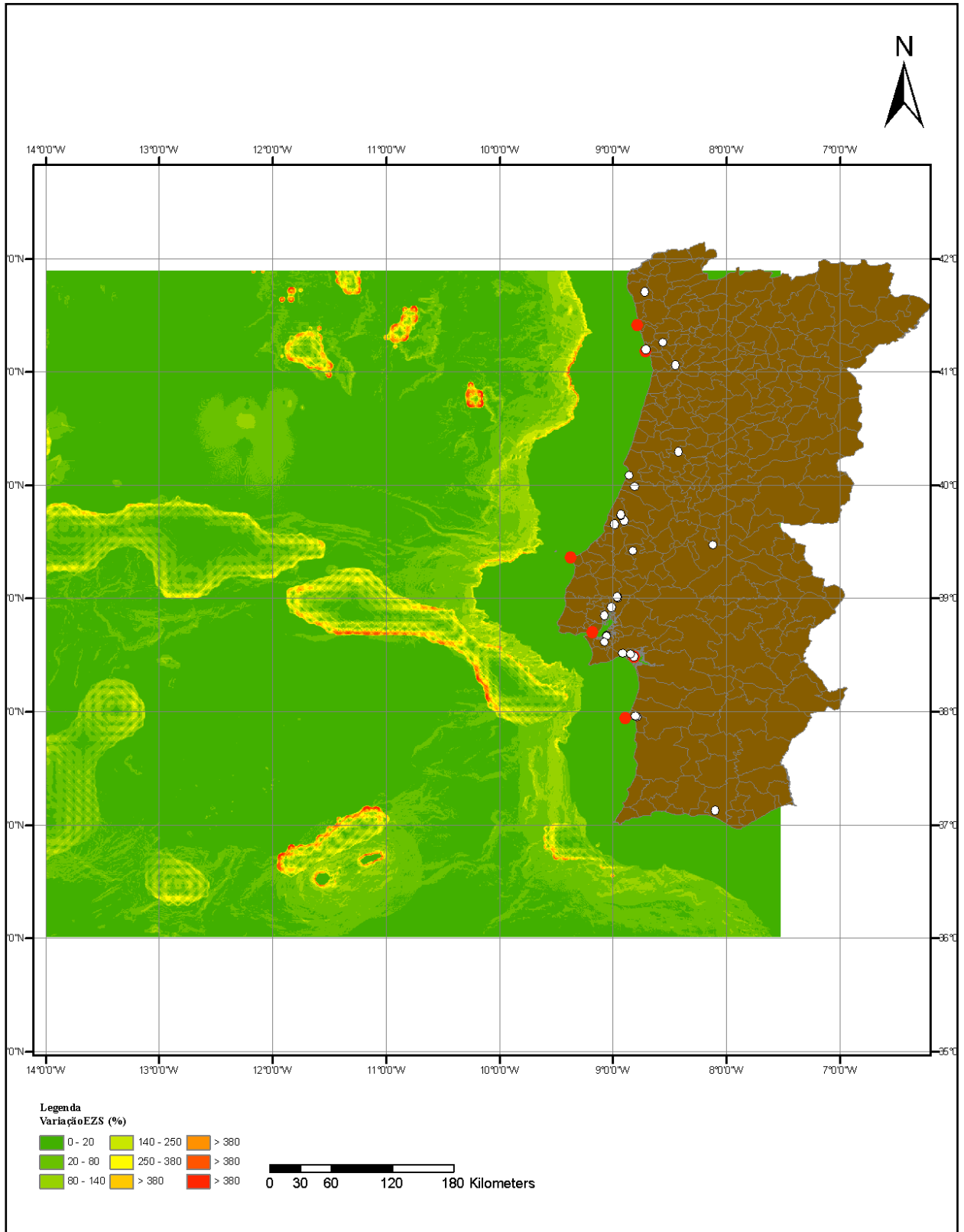


Figura 49 - Variação da espessura da zona de estabilidade em porcentagem (100 % corresponde a 45°).

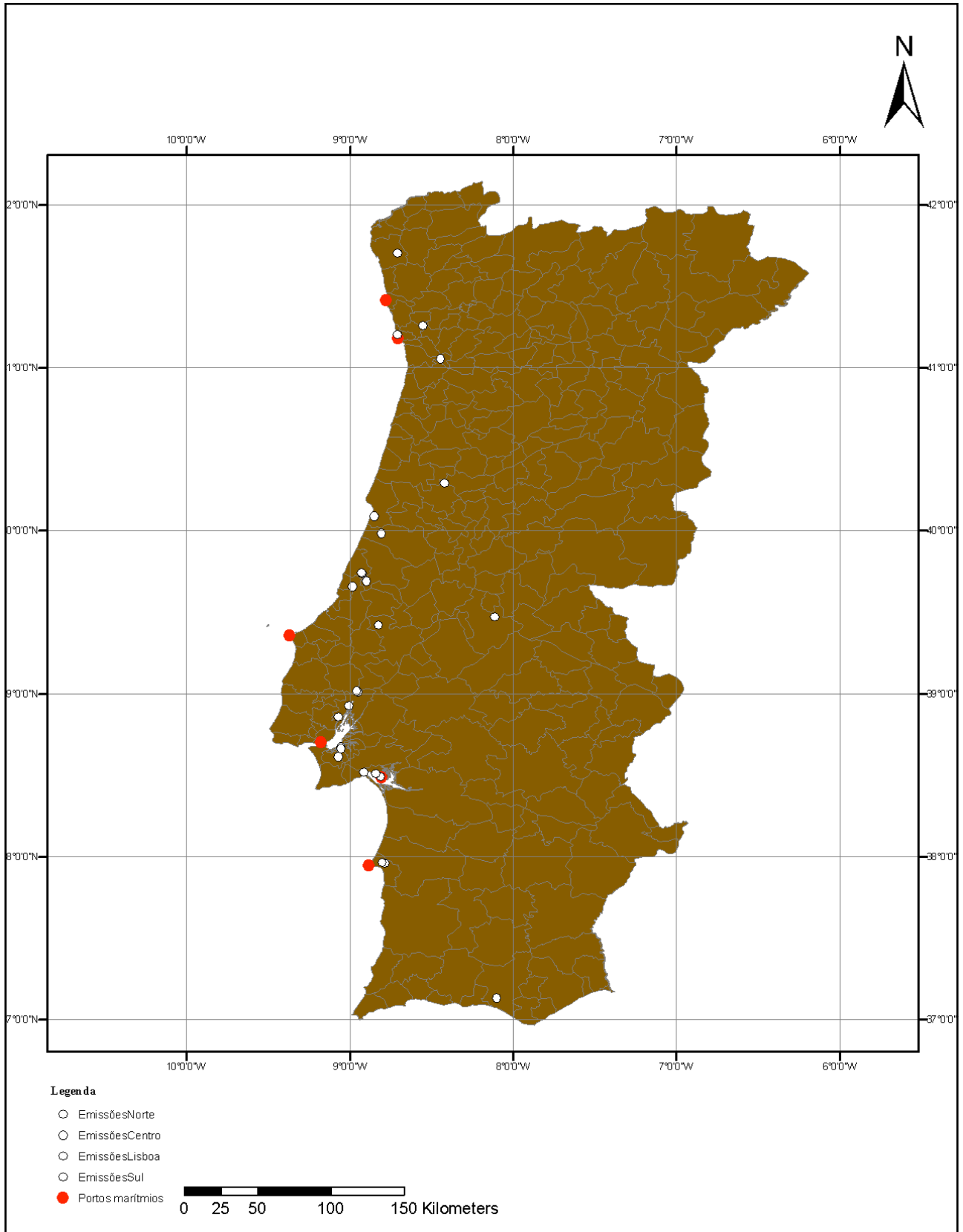


Figura 50 - Pontos a branco representam *clusters* de fontes emissoras estacionárias. Pontos a encarnado representam os portos marítimos considerados. De Norte para Sul, Viana do Castelo, Leixões, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines.

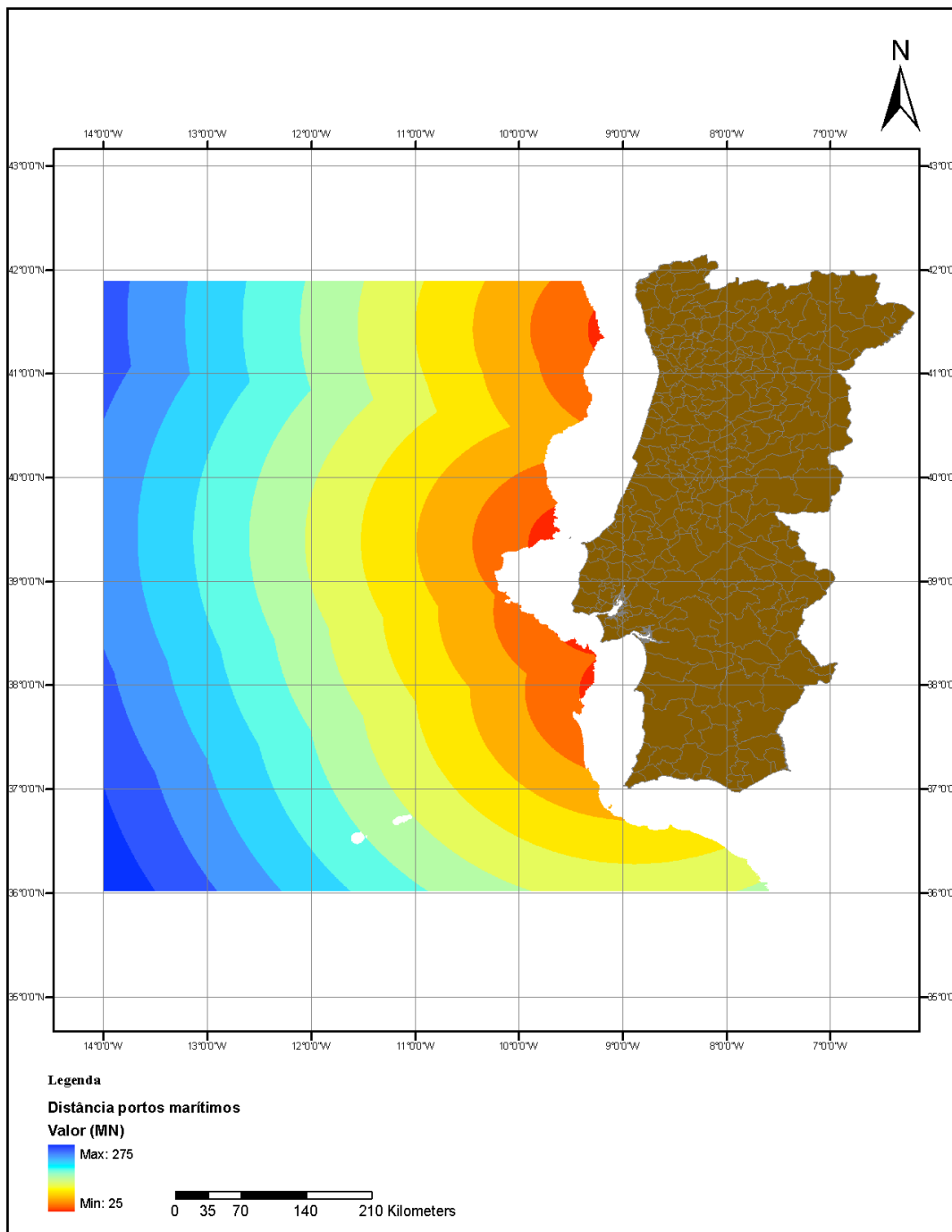


Figura 51 - Distâncias geodésicas (MN) a cada porto marítimo.

Aos valores dos quatro mapas correspondentes aos factores descritos acima foram atribuídos novos valores (reclassificação) em dez classes de intervalos iguais (correspondendo o 1 à situação mais desfavorável e o 10 à mais favorável). A reclassificação de um determinado valor permite uma melhor hierarquização das características óptimas de modo a que:

- Valores altos da coluna de água (*i.e.* 5 000 m) são reclassificados com valores baixos (*i.e.* 1);
- Valores altos de espessura de zona de estabilidade (*i.e.* 300 m) são reclassificados com valores altos (*i.e.* 10);

- Valores altos de variação de espessura da zona de estabilidade (*i.e.* 100) são reclassificados com valores menores (*i.e.* 1) e;
- Valores altos de distância aos portos marítimos (*i.e.* 300 MN) são reclassificados com valores menores (*i.e.* 1).

A reclassificação foi efectuada em 10 classes de intervalos.

A tabela que se segue clarifica o processo de reclassificação dos valores dos diferentes factores tidos em conta.

Tabela 3 - Reclassificação dos parâmetros utilizados na definição das áreas preferenciais ao armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos.

Reclassificação dos valores	Espessura da zona de estabilidade (m)	Altura da coluna de água (m)	Variação da espessura da zona de estabilidade (%)	Distância aos portos marítimos (MN)
1	0 - 30	5696 - 5007	> 380	275 - 225
2	30 - 88	5007 - 4570		225 - 200
3	88 - 143	4570 - 4050		200 - 175
4	143 - 191	4050 - 3520		175 - 150
5	191 - 230	3520 - 2960		150 - 125
6	230 - 261	2960 - 2360	380 - 250	125 - 100
7	261 - 289	2360 - 1690	250 - 140	100 - 75
8	289 - 318	1690 - 1020	140 - 80	75 - 50
9	318 - 347	1020 - 360	80 - 20	50 - 25
10	347 - 382	360 - 0	20 - 0	25
Ponderação	0.35	0.25	0.25	0.15

A apresentação das reclassificações efectuadas está presente na Figura 52 e o resultado final está ilustrado na Figura 53.

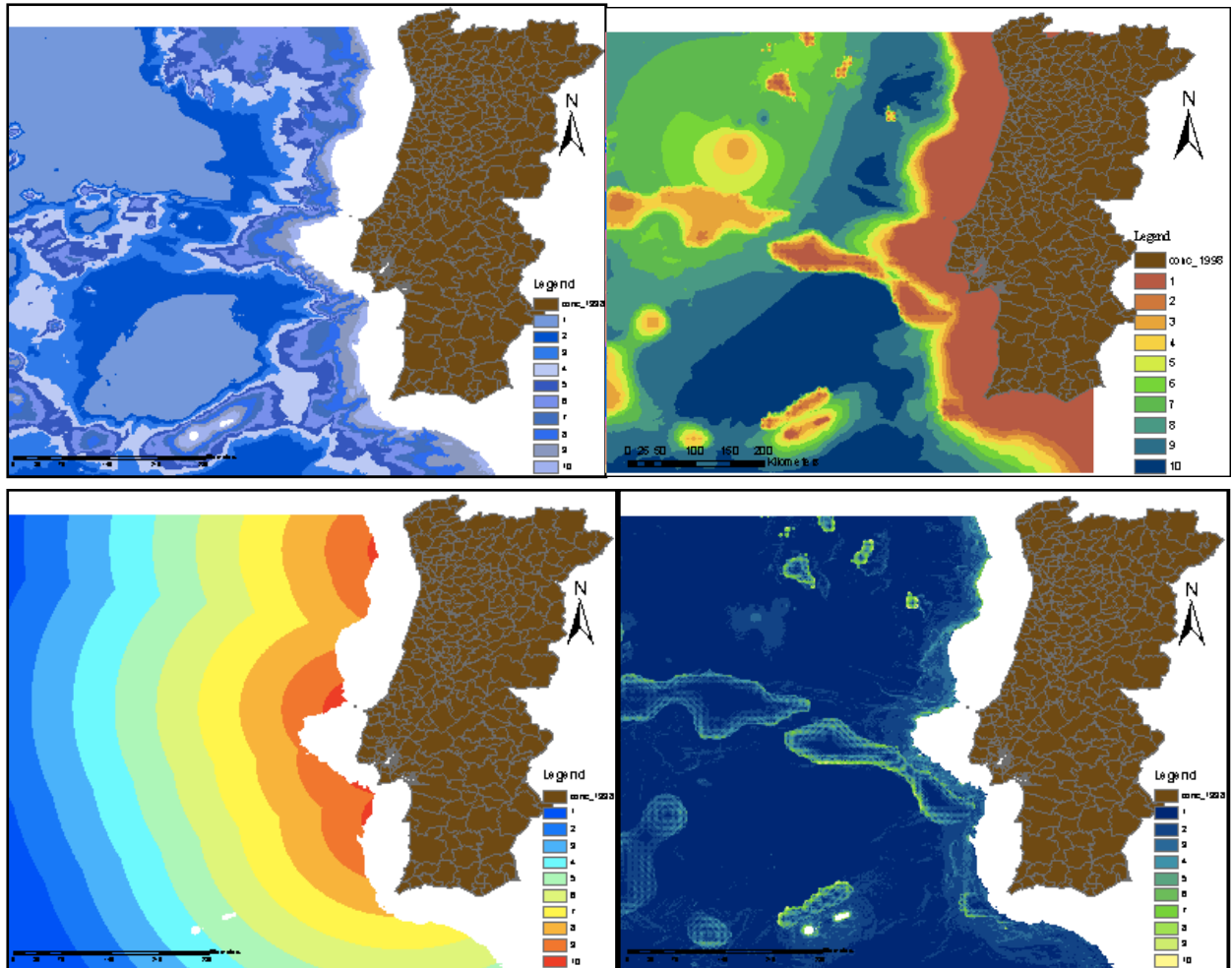


Figura 52a, b, c, d - Da esquerda para a direita, de cima para baixo, reclassificação dos valores de altura da coluna de água, reclassificação dos valores da espessura da zona de estabilidade, reclassificação dos valores de distâncias aos portos marítimos e reclassificação da variação da espessura da zona de estabilidade.

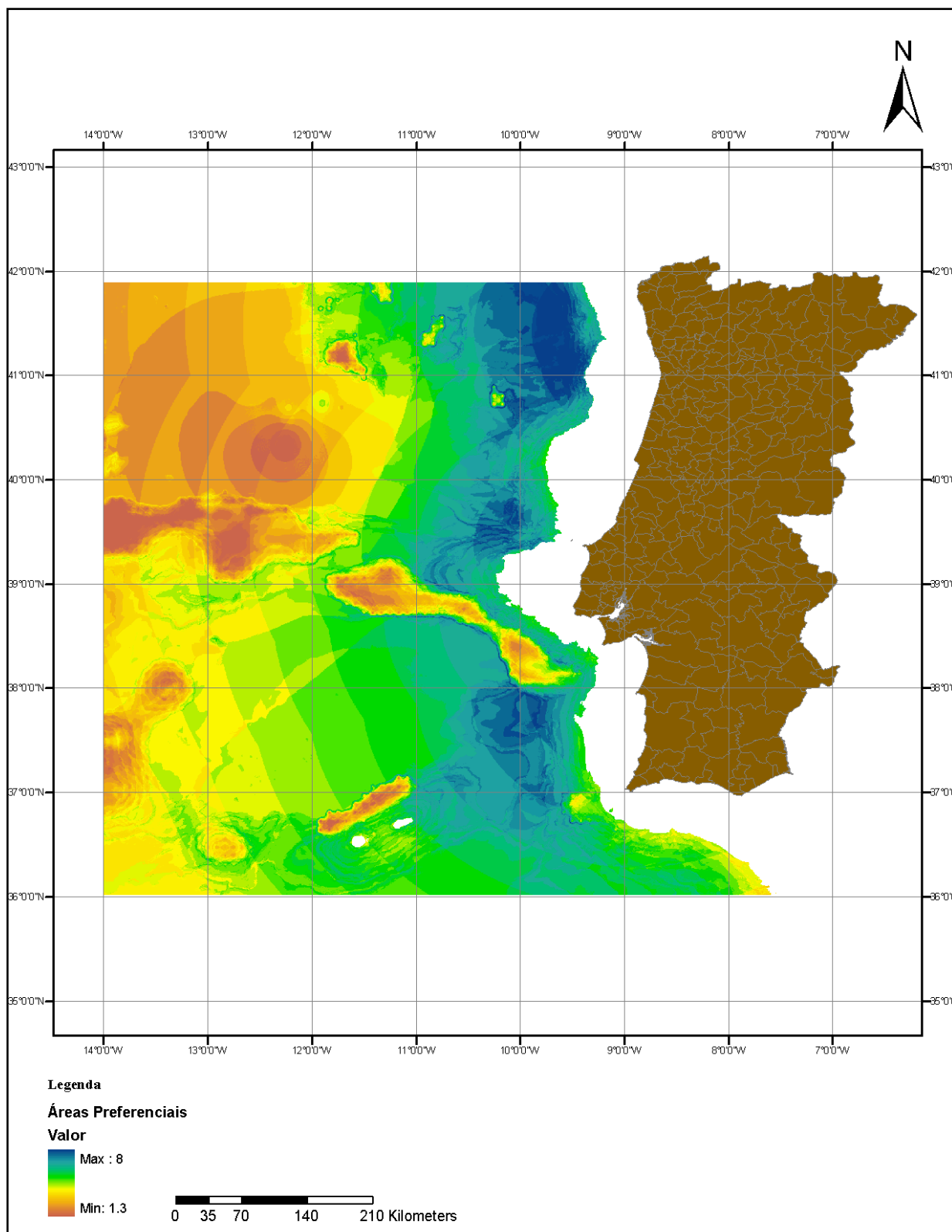


Figura 53 - Definição de zonas preferenciais para o armazenamento de CO₂ sob a forma de hidratos. Tons a azul representam as áreas preferenciais. Valores baixos correspondem a baixas aptidões.

A Figura 54 representa as áreas com maior aptidão, fixadas em $A > 6.5$. Os valores inferiores a 6.5 não são satisfatórios.

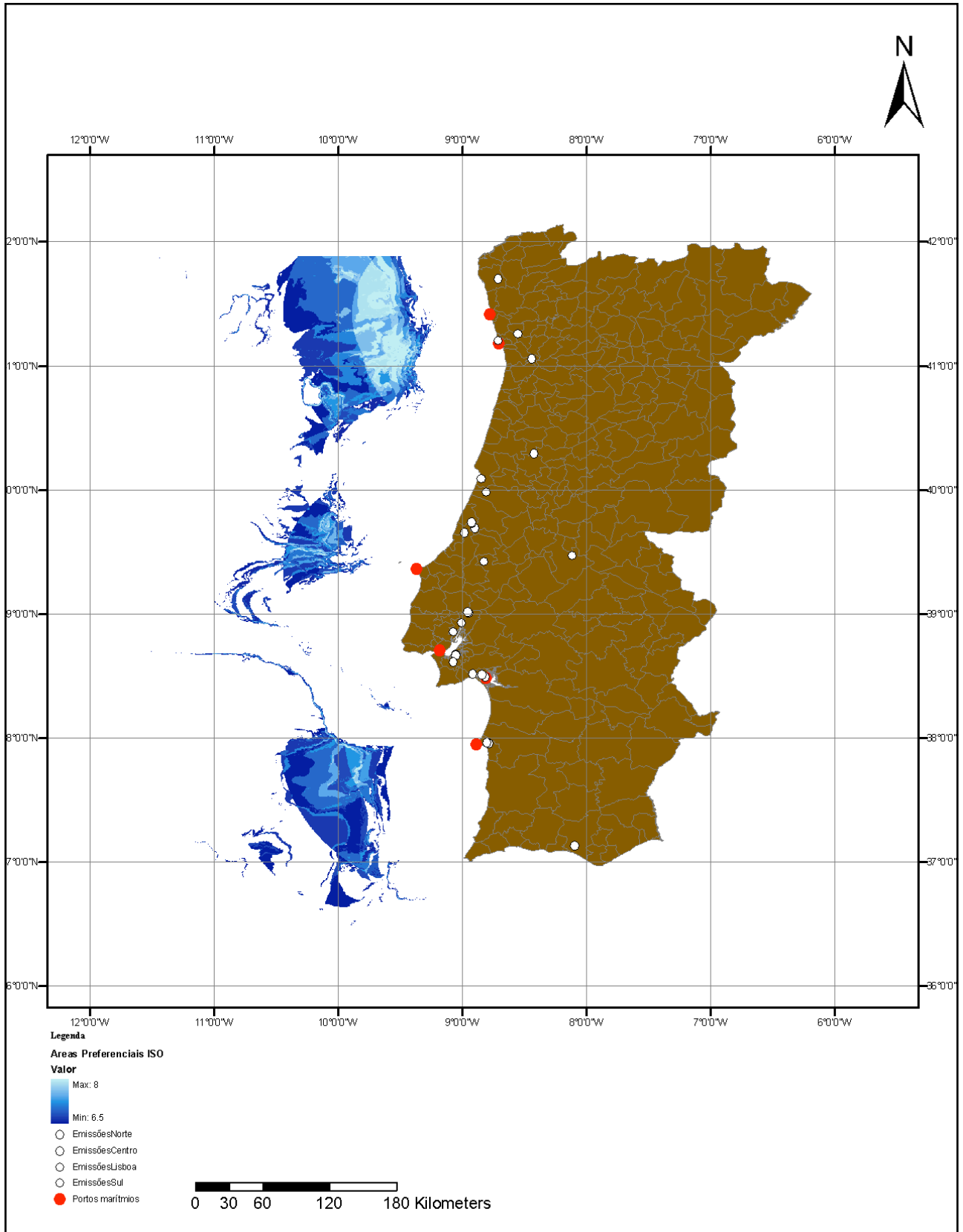


Figura 54 - Áreas preferenciais para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos na plataforma continental de Portugal Continental. Pontos a branco correspondem a emissores estacionários de CO₂. Pontos a encarnado correspondem aos portos marítimos.

Numa primeira análise das Figuras 53 e 54, é possível verificar a existência de áreas preferenciais relativamente próximas da linha de costa de Portugal Continental, a cerca de 40 MN.

De notar, também, o facto das áreas preferenciais estarem localizadas em zonas que estão na direcção dos *clusters* de emissores estacionários de CO₂, bem como o facto de não existir uma zona onde a conjugação de todos estes parâmetros seja perfeita (10).

Relativamente aos *rasters* finais propriamente ditos, os mesmos apresentam algumas incoerências na sua construção. Estas incoerências são uma realidade não só por não existirem métodos de interpolação/extrapolação totalmente fíáveis mas também devido a uma utilização dos mesmos mais, ou menos, adequada ao objectivo do trabalho. No entanto a discussão da utilização dos métodos de extrapolação/interpolação utilizados está fora do âmbito desta tese.

8. Conclusões e considerações finais

O relatório executado pelo *IPCC* relativamente às alterações climáticas aponta um aumento das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, através da via antropogénica. Para mitigar as mesmas, torna-se imperativo uma acção rápida e eficaz. Para o efeito, para além de outros métodos, uma das soluções passa pelo armazenamento de CO₂, sob forma de hidratos, em sedimentos na Plataforma Continental. Um estudo das áreas adequadas à formação, estabilidade e armazenamento de dióxido de carbono sob forma de hidratos foi levado a cabo para Portugal Continental.

Uma vez que o estudo foi pensado e executado como sendo uma base de apoio à decisão, daí a utilização de um SIG para sua resolução, e o ponto de partida para futuros estudos, pode concluir-se que os objectivos principais foram alcançados.

As áreas mais adequadas à formação, estabilidade e armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos foram delimitadas com êxito embora com incertezas associadas aos processos de interpolação/extrapolação utilizados, indispensáveis à concretização dos objectivos. A análise desses erros está fora do âmbito desta tese. Foi efectuada uma análise de sensibilidade que, de acordo com as referências bibliográficas, foi a que se adaptou a todo o processo de desenvolvimento deste trabalho, embora o incremento em 1% no valor dos factores não é significativo face às incertezas quer dos equipamentos de medição, quer do processamento dos dados. De notar o facto de, quanto mais dados disponibilizados, melhor o resultado dos processos de interpolação e, conseqüentemente, o resultado final. A escassez de dados, como em todos os processos, limita, portanto, a definição das áreas pretendidas.

Salienta-se o facto de, num SIG, o resultado final poder estar dependente dos critérios do utilizador. Cabe aos decisores, baseados nos resultados apresentados, avaliar e apresentar decisões consoante o pretendido, tendo em conta o ambiente em que o objectivo principal está envolvido. No entanto, confirma-se a existência de um grande potencial na plataforma continental nacional para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos.

Relativamente ao processo de execução propriamente dito, a análise dos dados de temperatura permitiu verificar a inexistência, ao largo de Portugal Continental e a profundidades inferiores a 1000 m, de áreas que permitam a formação de hidratos de CO₂. As temperaturas médias a essas profundidades estão compreendidas entre 284.15 K e 285.15 K. Essas áreas não foram consideradas na avaliação.

O resultado final está patente ao longo de uma faixa vertical situada relativamente perto da linha de costa de Portugal Continental. Esta área define os locais propícios à formação, estabilidade e armazenamento de dióxido de carbono sob forma de hidratos.

A utilização de uma metodologia de cálculo de temperaturas de dissociação diferente da utilizada por Camps *et al.*, 2009 torna este estudo original na medida em que, até então, não há publicações envolvendo os mesmos objectivos / processos de execução. Esta metodologia também permitiu um aumento no grau de confiança dos resultados finais, uma vez que não considera (ao invés de Camps *et al.*, 2009) a diminuição constante da temperatura de dissociação em 1.1 °C que, segundo os mesmos, será a influência da salinidade no processo de formação, mas considera sim o cálculo de novos valores de temperatura e pressão de dissociação que posteriormente são implementados. Aos dados resultantes, foi atribuída uma função de melhor ajuste e, conseqüentemente, os dados que daí advêm foram utilizados para o cálculo do resultado final.

Para que este trabalho fosse uma realidade e pudesse ter sido concretizado, a pesquisa e cedência de dados foram essenciais. No entanto, existem sempre limitações no acesso aos mesmos, sejam elas por inexistência de medições de campo ou por acesso limitado e reservado. Neste caso concreto, a maior dificuldade prendeu-se com a escassez de dados de temperaturas de furos (sejam *ODPs* ou prospecção petrolífera/mineira) nas áreas definidas.

Relativamente aos cálculos de parâmetros necessários ao estudo, nomeadamente gradiente geotérmico, temperaturas da coluna de água e temperaturas de fundo da coluna de água, os mesmos apresentam certamente um erro cujo calculo está fora do âmbito desta tese. Este erro poderá dever-se a quatro principais causas, nomeadamente 1) A erros de leitura, no que diz respeito ao tratamento de dados relativos ao gradiente geotérmico, uma vez que as diagrfias dos furos de prospecção são consideravelmente antigas e preenchidas manualmente - o que dificulta a sua leitura, 2) a erros associados à aferição do próprio valor do gradiente geotérmico em cada furo (utilização de métodos diferentes para o efeito, dependendo do tipo de informação disponível); 3) A erros associados ao método de interpolação dos valores para as áreas pretendidas e 4) À introdução dos valores de tempo de circulação no programa disponível na internet para cálculo das temperaturas de fundo de furo (*BHT*) utilizadas no cálculo do gradiente geotérmico, na medida em que o próprio não explica o formato horário ideal para a introdução dos valores temporais pelo que, está dependente do critério de introdução de cada utilizador.

Quanto ao trabalho futuro, realçam-se vários pontos a desenvolver e aperfeiçoar, são eles:

- O cruzamento e utilização de perfis sísmicos do fundo oceânico para definição do tipo de sedimentos existente na Plataforma Continental de modo a verificar a possibilidade, ou não, de armazenar CO₂ sob forma de hidratos nos sedimentos;
- A pesquisa de outro tipo de dados que possam existir para a área de estudo;
- A definição de pontos de recolha do gás em Portugal Continental;

- A compreensão mais pormenorizada do processo de formação de hidratos de CO₂;
- Efectuar um estudo de custos de transporte e armazenamento, desde a fonte até ao local a armazenar;
- Proceder ao armazenamento experimental de pequenas quantidades de dióxido de carbono - experiências piloto;
- Relativamente à injeção propriamente dita, existem alguns aspectos que ainda não estão claramente definidos e ultrapassados, nomeadamente nos métodos de injeção do gás bem como na utilização de veículos de operação remota (R.O.V.). Nesta matéria ainda há muito por estudar e descobrir. Para que o CO₂ possa ser injectado a grandes profundidades, a utilização de um R.O.V. será necessária. Portugal, por meio da EMEPC, adquiriu um R.O.V., o Luso, com uma capacidade de mergulho de 6000 m e dotado de variadíssimos equipamentos oceanográficos, biológicos e não só (Anexo II).

9. Bibliografía

- Adams, E. E. C., Ken (2008). Ocean Storage of CO₂. *Elements*. **4**, number 5: 319-324.
- Adiasmito, S, Frank, RJ, and Sloan, ED Jr, 1991, Hydrates of Carbon-Dioxide and Methane Mixtures. *Journal of Chemical Engineering Data* **36**(1): 68-71.
- Aizawa, Y. S., Toshihiko "Permeability and Porosity Structures in Sedimentary Rocks ".
- Anderson, R., Llamedo, C. Tohidi, B. & Burgass, R. W. 2003. Experimental measurement of methane and carbon dioxide clathrate hydrate equilibria in mesoporo silica. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 3507-3514.
- Auqué, F. L. A., P.; Gimeno, J.M.; Gómez, B. J. & Asta M.P. (2009). "Hydrogeochemical modeling of a thermal system and lessons learned for CO₂ geologic storage." *Chemical Geology* **268** (Modeling CO₂): 324-336.
- 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., R. Kojima, K. Yamane, P.G. Brewer, and E.T. Pelter, III, 2003: *In situ* experiments of cold CO₂ release in mid-depth. Proceedings of the International Conference on Green House Gas Control Technologies, 30th September-4th October, Kyoto, Japan.
- Belandria, V., A. H. Mohammadi, and D. Richon (2010), Phase equilibria of clathrate hydrates of methane + carbon dioxide: New experimental data and predictions, *Fluid Phase Equilibria*, **296**(1), 60-65.
- Benson, S. C., Peter (2005). IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture&Storage: 196-276.
- 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, T. J. Z., Q. (2009). "Basin-scale hydrogeologic impacts of CO₂ storage: Capacity and regulatory implications." *Greenhouse Gas Control*.
- Bohrmann, G. T., E. Marta (2006). Gas Hydrates in Marine Sediments. *Marine Geochemistry*, Springer Berlin Heidelberg: 481-512.
- Brewer, G. P. O., M. F.; Jr., Friederich G.; Kvenvolden A. K. & Orange L. D. (1998). "Gas hydrate formation in the deep sea: In situ experiments with controlled released of methane, natural gas and carbon dioxide." *Energy & Fuels* **12**(CO₂+ROV): 183-188.
- Brewer, G. P. C., B.; Warzinki, R.; Baggeroer, A.; Peltzer, T. E., Dunk M. R. & Walz, P. (2006). "Three-dimensional acoustic monitoring and modeling of deep-sea CO₂ droplet cloud." *Geophysical research letters* **33**(Modelation CO₂).
- Brewer, G. P. F., G.; Peltzer, T. E.; Jr. Orr M. F. Direct Experiments on the Ocean Disposal of fossil fuel CO₂.

- Brewer, G. P. P. T. E. W., P.; Aya, I.; Yamane, K. Kojima R.; Nakajima, Y.; Nakayama N.; Haugan P. & Johnnessen (2005). "Deep ocean experiments with fossil fuel carbon dioxide: creation and sensing of a controlled plume at 4 km depth." *Marine Research* **63** (CO₂+ROV): 9-33.
- Brewer, G. P. P., T. E.; Fiederich G. & Rehder, G. (2002). "Experimental determination of the Fate of rising CO₂ droplets in seawater." *Environmental Science Technology* **36**: 5441-5446.
- Brewer, P. G., C. Friederich, *et al.* (1999). "Direct experiments on the ocean disposal of fossil fuel CO₂." *Science* **284**(5416): 943-945.
- Brewer, P. G., F. M. Orr, *et al.* (1998). "Gas hydrate formation in the deep sea: In situ experiments with controlled release of methane, natural gas, and carbon dioxide." *Energy & Fuels* **12**(1): 183-188.
- Broecker, S. W. (2008). CO₂ Capture&Storage: Possibilities and Perspectives. *Elements*. **4**, **Number 5**: 295-296.
- Brown, J. C., A.; Park, D.; Philips, J; Rothery, D.; Wright, J. (1989). *Ocean Circulation*, Butterworth Heinmann. Oxford.
- Bruusgaard, H., J. G. Beltrán, *et al.* "Solubility measurements for the CH₄ + CO₂ + H₂O system under hydrate-liquid-vapor equilibrium." *Fluid Phase Equilibria* (2008), doi:10.1016/j.fluid.2010.02.042
- Caldeira, K. A., Makoto (2005). IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture&Storage: 278-318.
- Camps, A. P. 2007. Unpublished PhD thesis, Leicester University.
- Camps, A. P., D. Long, *et al.* (2009). "Mapping hydrate stability zones offshore Scotland." *Geological Society, London, Special Publications* **319**(1): 81-91.
- Canadell, G. J. C., Le Q.; Raupach, R. M.; Christopher, B. F.; Buitenhuis, T. E.; Ciais, P.; Conway, J. T.; Gillett, P.N.; Houghton, A. R. & Marland, G. (2007). Contributions to accelerating atmospheric CO₂ growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. **104**(47).
- Cantucci, B. M., G.; Vaselli, O.; Tassi, F.; Quattrocchi, F. & Perkins, H. E. (2008). "Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: The weyburn project (Canada) case study." *Chemical Geology*: 181-197.
- Carroll, J., 2003 Natural gas hydrates - a guide for engineers: Burlington, Ma, Elsevier Science, 270 p.
- Champvillard, G. L., Lescure & Ngô, C. WP3: CO₂ Capture and Sequestration (CCS), EUSUSTEL.
- Clennell, M.B., Hovland, M., Booth, J.S., Henry, P., and Winters, W.J., 1999. Formation of natural gas hydrates in marine sediments, 1, Conceptual model of gas hydrate growth conditioned by host sediment properties: *Journal of Geophysical Research*, **104** No.47:22985-23003

- Coffin, R., Pohlman, J. Gardner, J., Downer, R., Wood, W., Hamdam, L., Walker, S., Plummer, R., Geltrust, J., Diaz, J., 2007. Methane hydrate exploration on the mid Chilean coast: A geochemical and geophysical survey. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **56**, 32-41.
- Davison, DW, 1973, Clathrate Hydrates, in: *Water: A comprehensive Treatise*, F. Franks, ed., Plenum Press, New York, pp115-163.
- Decarre, S. B., Julien; Butin, Nicolas; Guillaume-Combecave, Jean-Louis (2009). "CO₂ maritime transportation." *International Journal of Greenhouse Gas Control*.
- Demirbas, A. (2010). "Methane hydrates as potential energy resource: Part 2 - Methane production processes from gas hydrates." *Energy Conversion and Management* **51**(7): 1562-1571.
- Duan, Z., and S. Mao, A thermodynamic model for calculating methane solubility, density and gas phase compositions of methane solubility, density and gas phase composition of methane-bearing aqueous fluids from 273 to 523 K and from 1 to 2000 bar, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3369-3386, 2006.
- Duan, Z. (2006), A model to predict phase equilibrium of CH₄ and CO₂ clathrate hydrate in aqueous electrolyte solutions, *Am Mineral*, **91**(8-9), 1346-1354.
- Duxbury, N.S., Abyzov, S.S. Romanovsky, V.E. & 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.
- Eric H. Oelkers, S. R. G. a. J. M. (2008). Mineral Carbonation of CO₂. *Elements Magazine*. **4**: 333-337.
- Ersland, G. H., J.; Graue, A. & Kvanne B. (2009). "Transport and storage of CO₂ in natural gas hydrate." *Energy Procedia*.
- Ersland, G., J. Husebø, et al. "Measuring gas hydrate formation and exchange with CO₂ in Bentheim sandstone using MRI tomography." *Chemical Engineering Journal* **In Press, Corrected Proof**.
- Ersland, G., J. Husebø, et al. (2009). "Transport and storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs." *Energy Procedia* **1**(1): 3477-3484.
- Goel, N. (2006). "In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: Current knowledge and issues." *Journal of Petroleum Science and Engineering* **51**(3-4): 169-184.
- Gorman, AR., Holbrook, W.S., Hornbach, M.J., Hackwith, K.L., Lizarralde, D.& Pecher, I. 2002. Migration of Methane gas through the hydrate stability zone in a low-flux hydrate province. *Geology*, **30**(4),327-330.
- Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen (GZG) - Crystallography website: http://kristall.uni-mki.gwdg.de/Docs/Kuhs/clathrate_hydrates.html#top. Access date: 30/03/2011.
- Hadley Center for Climate Prediction and Research (2005) (HCCPResearch). Climate Change and the Greenhouse effect: 2-69

- Hamid, S. (1999). Large-scale CO₂ Transportation and deep ocean sequestration. Ohio.
- Henry, P., Thomas, M. & Clennell, M.B. 1999. Formation of natural gas hydrates in marine sediments. Part 2: Thermodynamic calculations of stability conditions of stability conditions in porous sediments. *Journal of Geophysical Research B*, **104**, 23005-23002.
- Herzog, H. C., K. & Adams E. "Carbon Sequestration via direct injection."
- Herzog, H. S., Koen (2005). IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture & Storage: 340-362. Hester, K. C., E. T. Peltzer, et al. (2009). "A natural hydrate dissolution experiment on complex multi-component hydrates on the sea floor." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(22): 6747-6756.
- Hester, K. C., E. T. Peltzer, et al. (2009). "A natural hydrate dissolution experiment on complex multi-component hydrates on the sea floor." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**(22): 6747-6756.
- H. F. A. M. R. M. D. H. J. "Ocean Carbon Sequestration: A case study in public and institutional perception."
- Hill, M.C. 1998, Methods and guidelines for effective model calibration: U.S. Geological Survey (USGS) Water-Resources Investigations Report 98-4005, 90 p.
- Holt, T., J.L. Jensen and E. Lindeberg, (1995): Underground storage of CO₂ in aquifers and oil reservoirs. *Energy Conversion and Management*, **36**(6-9), 535-538.
- House, Z. K. S., P. D.; Harvey F. C. & Lackner, S.K. (2006). "Permanent carbon dioxide in deep-sea sediments." *Proceedings of the National Academy of Science, USA*, **103**, 12291-12295.
- Husebø, J. E., G.; Graue, A. & Kvamme Bjørn, K. (2009). "Effects of salinity on hydrate stability and implications for storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs." *Energy Procedia (Gas hydrates)*: 3731-3738.
- IEA (2007). CO₂ Capture Ready Plants, International Energy Agency.
- IEA (2008). "CO₂ Capture and Storage - a key carbon abatement option."
- IEA (2009). "Key World Energy Statistics 2009."
- IEA CO₂ Monitoring & Storage Project, International Energy Agency.
- IPCC (2007). Climate Change 2007: Synthesis Report.
- IPCC (2007). Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007), *Climate change 2007: Mitigation of Climate Change: Contribution of working III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, et al. (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, United States.

- Jadhawar, P., A. H. Mohammadi, et al. (2006). Subsurface carbon dioxide storage through clathrate hydrate formation. *Advances in the geological storage of carbon dioxide*. Springer: 111-126.
- JOIDES Pollution Prevention and Safety Panel Report. 1992. Ocean Drilling Program Guidelines for Pollution Prevention and Safety. *Joides Journal* **18** (Special Issue No. 7)
- Kang, Q. T., N.I.; Zhang, D.&Lichtner, C. Peter (2005). "Numerical modeling of pore-scale phenomena during CO₂ sequestration in oceanic sediments." *Fuel Processing Technology*: 1647-1665.
- Kang, S.-P., J.-W. Lee, et al. (2008). "Phase behavior of methane and carbon dioxide hydrates in meso- and macro-sized porous media." *Fluid Phase Equilibria* **274**(1-2): 68-72.
- Kleinberg, R.L., Flaum, C, *et al.*, 2003. Methane hydrate growth habit in porous media and its relationship to hydraulic permeability, deposit accumulation, and submarine slope stability. *Journal Geophysical Research*, **108**, 2508.
- 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. S., Y.; Tazaki, Y.; Iijima, M.; Ito, K.; Kimura, N. & Omata, K. (1997). "Deep sub-seabed disposal of CO₂ - The most protective storage." *Energy Conversion and Management*. **38**: 253-258.
- Koide, H., M. Takahashi, et al. (1997). "Hydrate formation in sediments in the sub-seabed disposal of CO₂." *Energy* **22**(2-3): 279-283.
- Koonin, E. S. (2008). The Challenge of CO₂ Stabilization. *Elements* **4**, number **5**: 293-294
- Kvamme, B., A. Graue, *et al.* (2007). "Storage of CO₂ in natural gas hydrate reservoirs and the effect of hydrate as an extra sealing in cold aquifers." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **1**(2): 236-246.
- 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 12, *American Geophysical Union*, Washington: pp.3-18.
- Kvenvolden, KA, and McMenamin, M.A., 1980. Hydrates of natural gas: A review of their geological occurrence. *US Geological Survey Circular*, 825, 0-11.
- Lee, M. K. L., H.; Lee, J. & Kang, M. Joo (2002). CO₂ hydrate behavior in the deep ocean sediments; phase equilibrium, formation kinetics and solubility. *Geophysical Research Letters*. **29**, number **21**.
- Levine, S. J. M., M. J.; Goldberg, D. & Lackner, S. K. (2009). "Gravitational trapping of carbon dioxide in deep ocean sediments: hydraulic fracturing and mechanical stability." *Energy Procedia* **1**: 3647-3654.
- Li, Q *et al.* Prediction of CO₂ leakage during sequestration into marine sedimentary strata, *Energy Conversion and Management* (2009) **50**(3): 503-509.

- Linga, P., R. Kumar, et al. "A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: Application to capture of carbon dioxide." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **In Press, Corrected Proof**.
- Long, D., M. A. Lovell, *et al.* (2009). "Sediment-hosted gas hydrates: new insights on natural and synthetic systems." *Geological Society, London, Special Publications* **319** (1): 1-9.
- Louden, E. K. T., E. Brian; Oakey, N. Gordon (2004). "Regional Anomalies of sediment thickness, basement depth and isostatic crustal thickness in the North Atlantic Ocean." *Earth and Planetary Science Letters*.
- Luquot, L. G., P. (2009). "Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks." *Chemical Geology*: 148-159.
- Mahajan, D., C. E. Taylor, et al. (2007). "An introduction to natural gas hydrate/clathrate: The major organic carbon reserve of the Earth." *Journal of Petroleum Science and Engineering* **56** (1-3): 1-8.
- 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 p. 59-66. Akademii Nauk SSSR.
- Makogon, Y.F., Holditch, S.A. & 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, Y. A. D. A. Y. O., G. A.; Kurnosov, V. A.; Aladko, Ya. E.; Larionov, G. E.; Zhurko, V. F.; Voronin I. V.; Berger, F. I; Goryainov, V. S.; Lihacheva, Yu. A. & Ancharov I. A. (2009). "Phase diagram and high pressure boundary of hydrate formation in the carbon dioxide-water system." *Phys. Chem.* **113**: 7257-7262.
- McGrail BP, Schaef HT, Ho AM, Chien YJ, Dooley JJ, Davidson CL (2006) "Potential for carbon dioxide sequestration in flood basalts". *Journal of Geophysical Research* 111:B12201
- Max, M. D. (2000). *Natural gas hydrate : in oceanic and permafrost environments*. Dordrecht ; London, Kluwer Academic.
- Met Office of Hadley Center *Climate Change and the Greenhouse Effect* 2005, p. 59 baseado em: Wood, R.A., M. Vellinga and R.Thorpe. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. (A), 361, 1961 - 1975, 2003.
- OECD/IEA (2002). Solutions for the 21st Century: Zero emissions technologies for fossil fuels, IEA.
- Oelkers, H. E. G., R. Sigurdur & Matter, Juerg (2008). Mineral Carbonation of CO₂. *Elements*. 4, number 5: 333-337.
- P. Brohan, J. J. K., I. Harris, S.F.B.Tett & P.D. Jones (2005). "Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new dataset from 1850." (Temperature changes).
- Park, Y. K., Do-Youn; Lee, Jong-Won; Huh, Dae-Gee; Park, Keun-Pil; Lee, Jaehyong; Lee, Huen (2006). "Sequestering Carbon Dioxide into complex structures of naturall occurring gas hydrates." *PNAS* **103** (CO₂).

- Peng, X., Y. Hu, et al. (2010). "Decomposition Kinetics for Formation of CO₂ Hydrates in Natural Silica Sands." *Chinese Journal of Chemical Engineering* **18** (1): 61-65.
- Phirani, J. and K. K. Mohanty (2009). "Warm water flooding of confined gas hydrate reservoirs." *Chemical Engineering Science* **64**(10): 2361-2369.
- Pickard, L. G. E., J. W.; (1990). *Descriptive Physical Oceanography - An introduction*.
- Rehder, G., S.H. Kirby, W.B. Durham, L.A., Stern, E.T. Peltzer, J. Pinkston, and P.G. Brewer (2004). "Dissolution rates of pure methane hydrate and carbon-dioxide hydrates in undersaturated seawater at 1000 m depth" *Geochimica et Cosmochimica* **68**(CO₂+ROV): 285-292.
- Rice, W. (2006). "Hydrogen production from methane hydrate with sequestering of carbon dioxide." *International Journal of Hydrogen Energy* **31**(14): 1955-1963.
- Riedel, M., Collet, T.S., Malone, M.J. & The Expedition 311 Scientists. 2006. *Proceedings of IODP 311*. Integrated Ocean Drilling Program Management International, Inc., Washington, DC.
- Rienstenberg, E. D. T., C.; Brewer G. P.; Pelzter T. E.; Walz P.; Chow, C.A. & Adams, E.E. (2005). "Field Studies on the formation of sinking CO₂ particles for ocean carbon sequestration: effects of injector geometry on particle density and dissolution rate and model simulation of plume behavior." *Environmental Science Technology* **39**(CO₂+ROV): 7287-7293.
- Rochelle, A. C., Camps, A.P.; Long, D.; Milodowski, A.; Bateman, K.; Gunn, D.; Jackson, P.; Lovell A. M. & 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. o. London. London: 171-183.
- Rochelle, C. & Camps, A. 2006. underground storage of CO₂ as liquid and solid hydrate. *Greenhouse Issues*, **82**, 8-9.
- Rubin, S. E. (2008). CO₂ Capture & Transport. *Elements*. **4**, number **5**: 311-317.
- Research, S. c. o. o. (2007). A watching brief of the intergovernmental oceanographic commission of UNESCO and Scientific committee on Oceanic Research, UNESCO.
- Sabil, K. M., A. R. C. Duarte, et al. "Kinetic of formation for single carbon dioxide and mixed carbon dioxide and tetrahydrofuran hydrates in water and sodium chloride aqueous solution." *International Journal of Greenhouse Gas Control* **In Press, Corrected Proof**.
- Sakai, H., Gamo, T. et al. 1990. Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in mid-Okinawa trough backarc basin. *Science*, **248**, 1093-1096
- Sheps, K. M., M. D. Max, et al. (2009). "A case for deep-ocean CO₂ sequestration." *Energy Procedia* **1**(1): 4961-4968.
- Sloan, ED Jr, 1998. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. Marcel Dekker Inc., New York.
- Sloan, ED Jr, 2003, Fundamental Principles and Applications of Natural Gas Hydrates. *Nature* **426**:353-359.

- Someya, S., Saito, K., Nishio, M. & Tsutsui, k. 2006. CO₂ sequestration under sealed layer with clathrate hydrate in sediments. *Proceedings of Sediment-Hosted Gas Hydrates: New insights on Natural and Synthetic Systems*, 25-26 January 2006, London. Geological Society, London, 34.
- Steed, W. J. T., R. D.; Wallace, J. K. "Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry".
- Stern Review: The Economics of the Climate Change 2005 - Summary of Conclusions pp. vi-ix
- Taylor, C.E., Lekse, J., English, N., 2004. NETL'S Methane Hydrate Research. Proceedings Of AAPG Hedberg Conference Gas Hydrates: Energy Resource Potencial and Associated Geologic Hazards. September 12-16, 2004. Vancouver, BC, Canada.
- Teng, H., A. Yamasaki, and Y. Shindo, 1999: The fate of CO₂ hydrate released in the ocean. *International Energy*, **21**,(9), 765-774.
- Tohidi, B., J. H. Yang, *et al.* (2010). "CO₂ Hydrates Could Provide Secondary Safety Factor in Subsurface Sequestration of CO₂." *Environmental Science & Technology* **44**(4): 1509-1514.
- Tokushige, K. A., K. & Tomonda T. (2006). "Public acceptance and risk-benefit perception of CO₂ geological storage for global warming in Japan."
- Tréhu, A. M., Borhmann, G., Torres, M. E. & Cowell, F.S. (eds). 2002. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, **204**.
- Uchida, T. and J. Kawabata (1997). "Measurements of mechanical properties of the liquid CO₂-water-CO₂-hydrate system." *Energy* **22**(2-3): 357-361.
- 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*, pp.15-17.
- Voronov, V. P., E. E. Gorodetskii, *et al.* (2009). "Experimental Studies of Methane Replacement by Carbon Dioxide in Hydrates." *Doklady Earth Sciences* **429**(1): 1411-1413.
- Weitzman, L. M. (2007). The Stern Review of the Economics of Climate Change.
- White, M. D., S. K. Wurstner, *et al.* "Numerical studies of methane production from Class 1 gas hydrate accumulations enhanced with carbon dioxide injection." *Marine and Petroleum Geology* **In Press, Corrected Proof**.
- White, M. and P. McGrail (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** (1): 3099-3106.
- Wiese, L. A Fossil Fuel Roadmap - CO₂ Capture Ready Certification as a starting point, E. On Energie.

- Wolfram, S. (1999), *The mathematica book*, 4th ed., xxvi, 1470 pp., Wolfram Media. Cambridge University Press, Champaign, IL. New York.
- Zahedi, G., Z. Karami, et al. (2009). "Prediction of hydrate formation temperature by both statistical models and artificial neural network approaches." *Energy Conversion and Management* **50** (8): 2052-2059.
- Zahedi, G., Z. Karami, et al. (2009). "Prediction of hydrate formation temperature by both statistical models and artificial neural network approaches." *Energy Conversion and Management* **50** (8): 2052-2059.
- Zatsepina, O. Y. and B. A. Buffett (2001). "Experimental study of the stability of CO₂-hydrate in a porous medium." *Fluid Phase Equilibria* **192**(1-2): 85-102.
- Zhao, Z. F., D.; Hui, M. P. & Johnson F. N. (2009). "Self-organized global control of carbon emissions."
- Zhou, K. F. S. L., D. & Du, J. (2008). "Determination of appropriate condition on replacing methane with carbon dioxide." *Energy Conversion and Management* **49**(methane): 2124-2129.
- Zhou, X., S. Fan, et al. (2008). "Determination of appropriate condition on replacing methane from hydrate with carbon dioxide." *Energy Conversion and Management* **49**(8): 2124-2129.
- Zumberge, A. M. E., O. (2003). A sea floor gravity of the Sleipner Field to monitor CO₂ migration, Statoil Research Centre; University of California.

Anexo I - Construção do SIG

Como descrito anteriormente, a construção do SIG que permitiu o cálculo das áreas adequadas à formação, estabilidade e armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos foi efectuada em várias etapas.

Todos os dados foram manipulados numa máquina virtual com o Windows XP, anexada a um computador Apple MacBook com um processador 2.4 GHz Intel Core 2 Duo a 4 GB de memória.

Em termos de software de análise de dados, foi utilizado o ArcGIS com as extensões *Geostatistical Analyst*, *Spatial Analyst* e *3D Analyst*, produtos da empresa ESRI.

No que diz respeito a dados relativos a Portugal Continental, os mesmos foram obtidos através do sítio da internet do Instituto do Ambiente português na secção “Cartografia” e “Atlas do Ambiente”. Foram retirados dados de “Concelhos” e “Linha de Costa”.

Relativamente à implementação dos dados de temperatura para interpolar/extrapolar os valores de gradiente geotérmico, os mesmos foram inseridos no SIG (Figura I). Devido à escassez de dados, tal como apontado anteriormente, os dados para determinadas zonas foram interpolados por um método existente também em ambiente ArcGis, o *IDW*, da ferramenta *Spatial Analyst - Interpolate to Raster*. Este método utiliza uma combinação linear e ponderada de dados discretos onde a ponderação é função inversa da distância a que cada ponto discreto se encontra relativamente a um outro. Os parâmetros de construção deste *IDW* incluem 3 pontos vizinhos, com uma potência de grau 2. A robustez do método está directamente relacionada com o peso a dar a cada um dos pontos conhecidos baseado na distância a que cada um se encontra. De salientar a necessidade de inserir 2 pontos de controlo de modo a limitar a área de cálculo, de modo a definir um limite máximo para que o *software* efectue os cálculos dentro dos limites da área pretendida. O resultado está presente na Figura II.

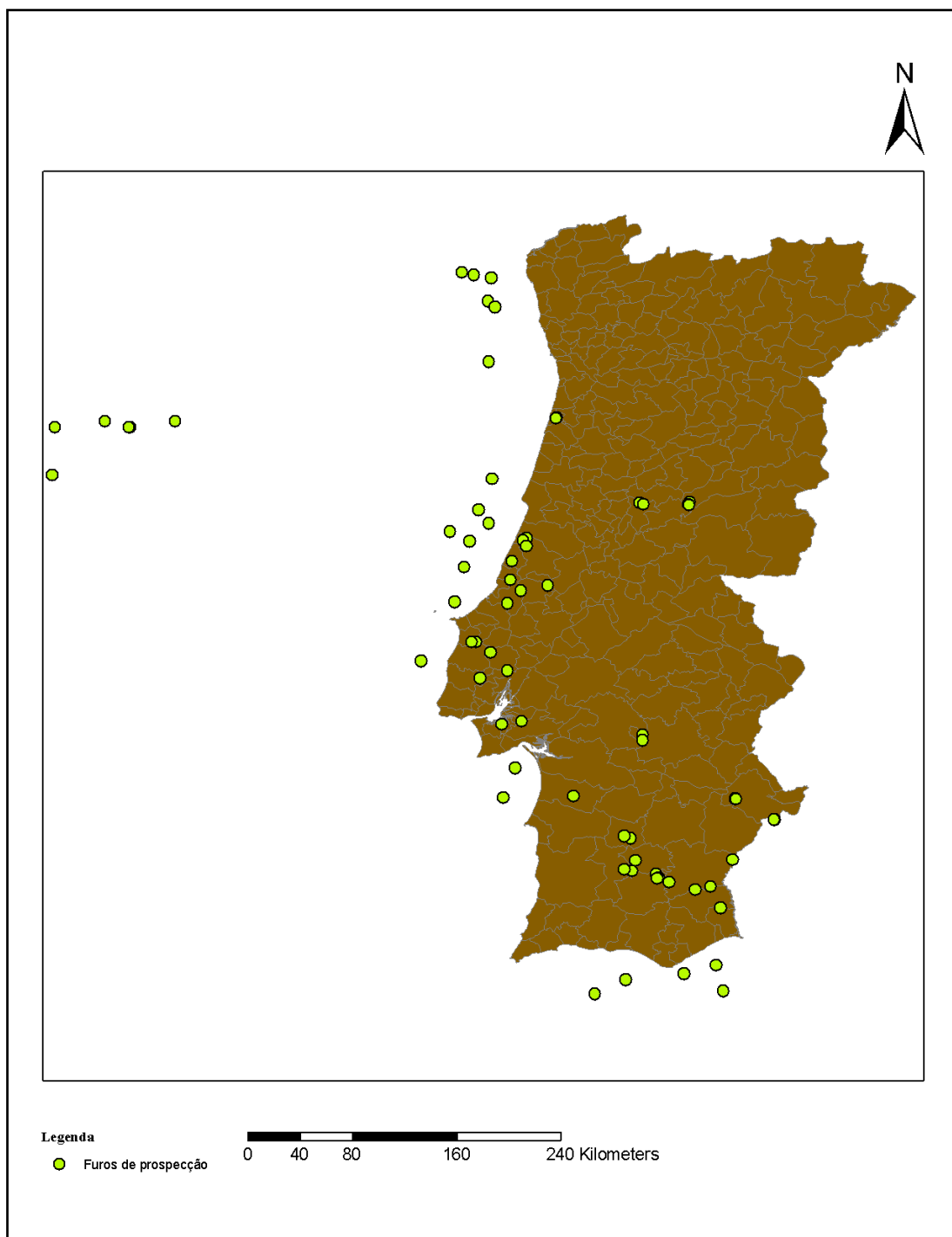


Figura I - Pontos a verde representam furos de prospecção petrolífera e mineira em que estão associados valores de Gradiente Geotérmico.

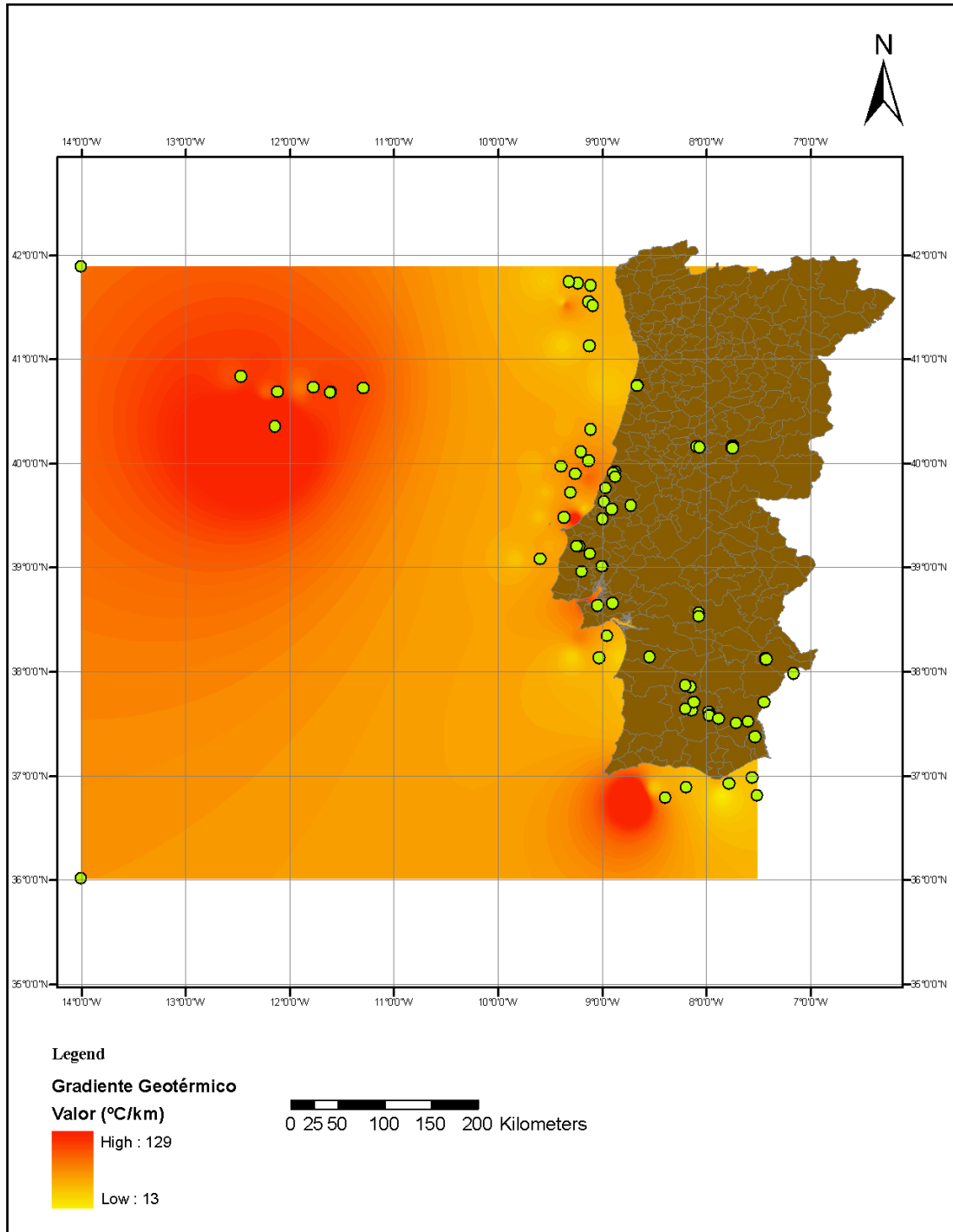


Figura II - Representação do gradiente geotérmico interpolado/extrapolado com o método *IDW*. Pontos a encarnado representam furos mineiros, prospecção petrolífera e de controlo. Cores mais quentes representam valores mais elevados de gradiente geotérmico.

Os dados batimétricos foram cedidos em formato *polyline* (isolinhas), pelo que a sua implementação consistiu apenas na transformação das mesmas em *raster* (Figura III).

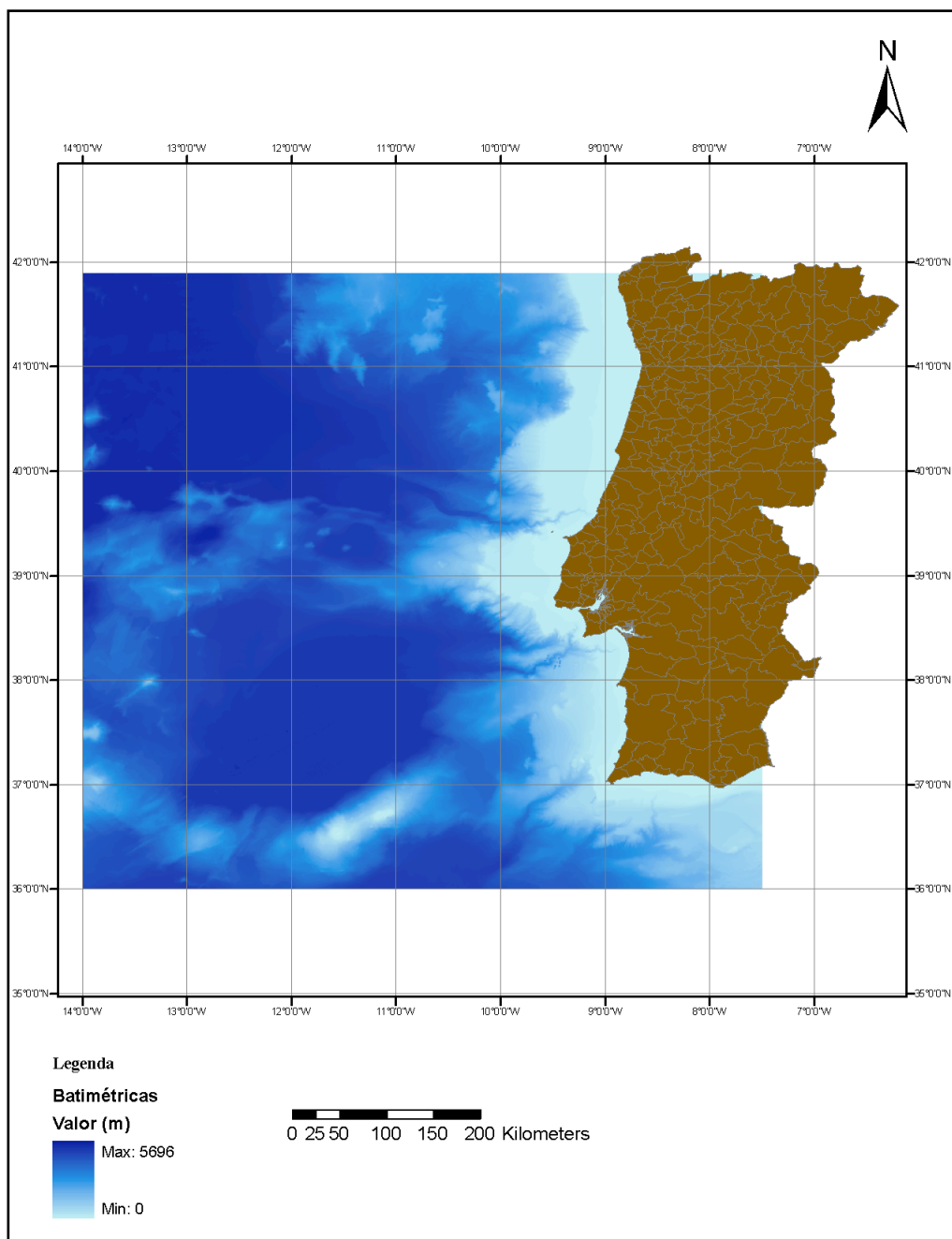


Figura III - *Raster* de dados batimétricos. Fonte: EMEPC

Tendo como base os dados (*polylines*) de batimétricas, foi criado um campo numérico na tabela de atributos correspondente através da ferramenta de edição *Field Calculator* onde a introdução de equações é possível. Esta ferramenta permite o armazenamento, numa nova coluna, dos valores de pressão hidrostática calculados. Estes valores estão representados na Figura IV.

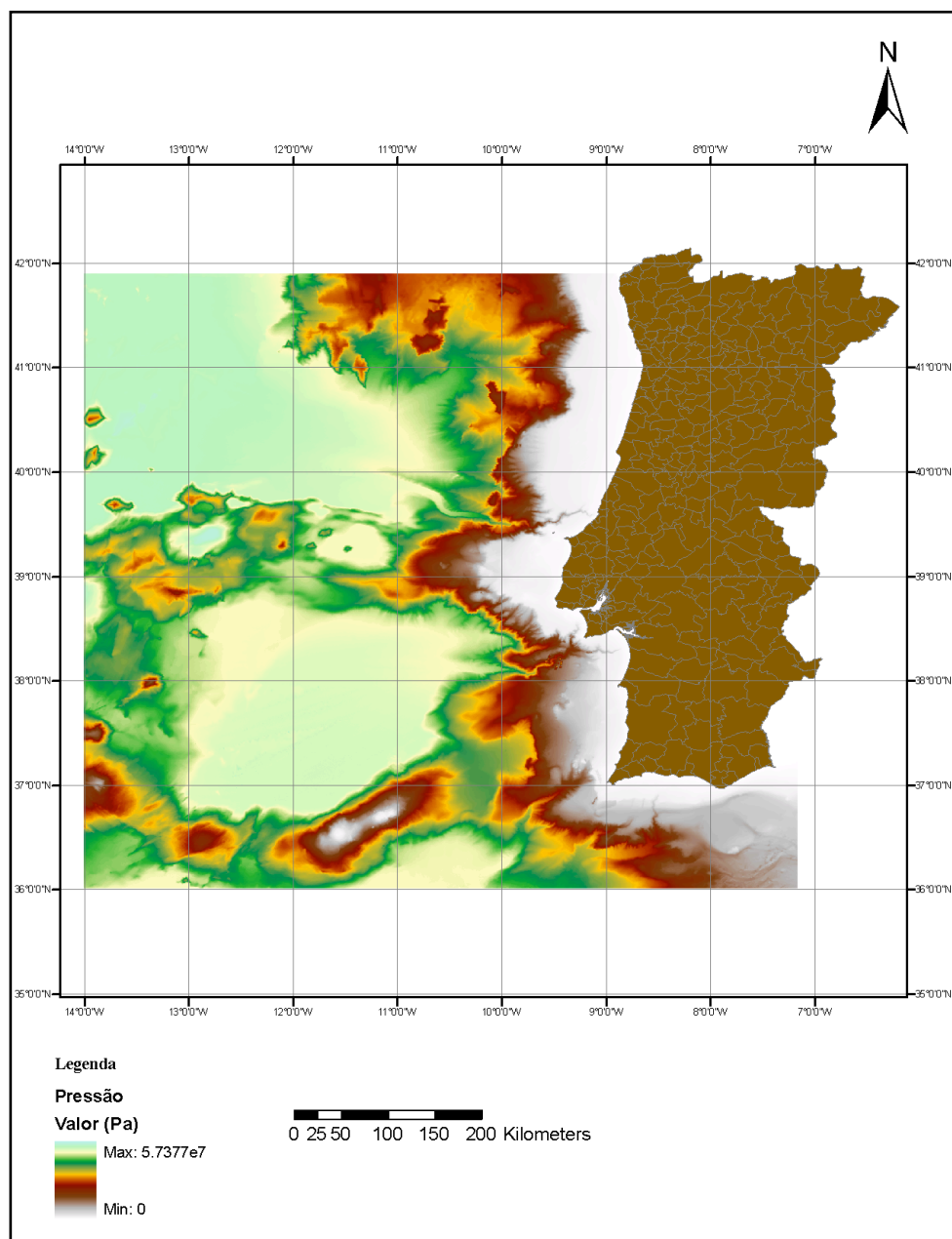


Figura IV - Representação raster dos valores de pressão hidrostática em Pa. Cores quentes representam valores mais altos de pressão.

Tendo em conta que o processo de cálculo utilizado por Camps *et al.* 2009 não satisfaz os critérios necessários a um resultado final, recorreu-se à resolução das equações em *fortran*, tal como descrito na metodologia deste trabalho. Uma vez que o processo iterativo calcula, de facto, a espessura de sedimentos das zonas de estabilidade, correspondente à junção entre a curva limite de estabilidade dos hidratos e recta correspondente ao Gradiente Geotérmico, procedeu-se à importação dos resultados para ambiente ArcGis, por meio da ferramenta *Ascii to Raster* presente na *ArcTool box*. O resultado está patente na Figura V.

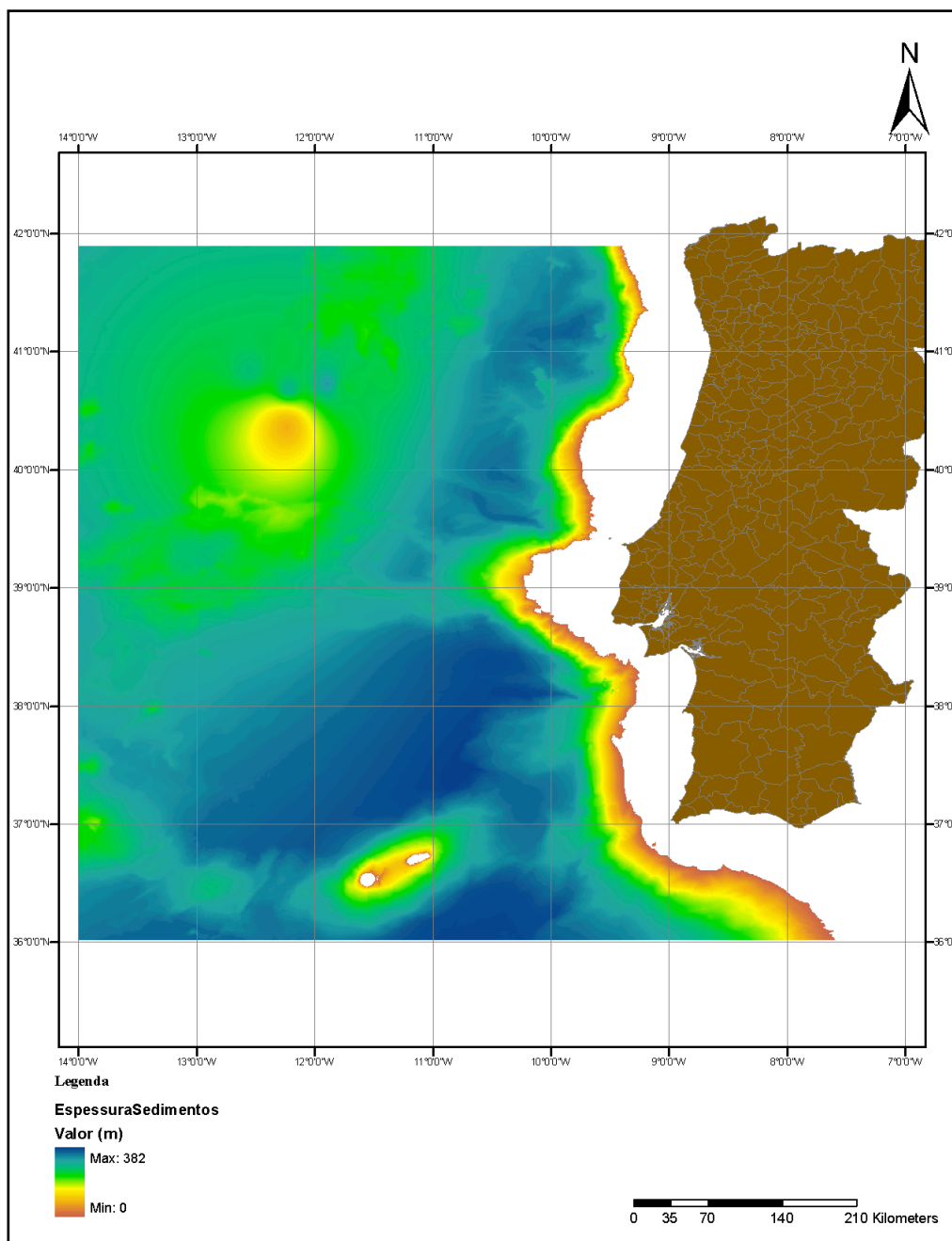


Figura V - Raster de espessura de sedimentos da zona de estabilidade criado a partir do resultados obtidos na rotina em Fortran.

Calculado o *raster* de espessuras de sedimentos, o passo seguinte engloba o mapeamento de dois *rasters* de espessura (Figura VI). A junção algébrica foi possível graças à utilização de uma função existente na caixa de ferramentas *ArcTool Box*, o *Mosaic to a New Raster*. Esta ferramenta permite a intersecção de dois ou mais *rasters*, onde os critérios de intersecção (aquando da sobreposição de células entre os dois mapas) são definidos pelo utilizador nomeadamente qual o valor a utilizar no raster final, paleta de cores, entre outros. Para que os cálculos pudessem ser efectuados, foi necessário alterar a resolução do raster de espessura de sedimentos obtido na NOAA. Para tal, foi utilizada a ferramenta presente no *ArcTool Box*, *Raster to Points*, onde cada

ponto corresponde ao valor de cada pixel do modelo digital de terreno. A partir dessa transformação foi efectuado um novo processo de interpolação *IDW*, com a inclusão de 3 vizinhos e utilização de um polinómio de 2º grau, no qual a dimensão das células é igual à dimensão dos restantes rasters (0.0045 x 0.0045). Salienta-se o facto de estar inerente a atribuição de um grau de incerteza acrescida a todo este processo, uma vez que, de facto, procedeu-se a um refinamento de uma malha com uma fraca resolução.

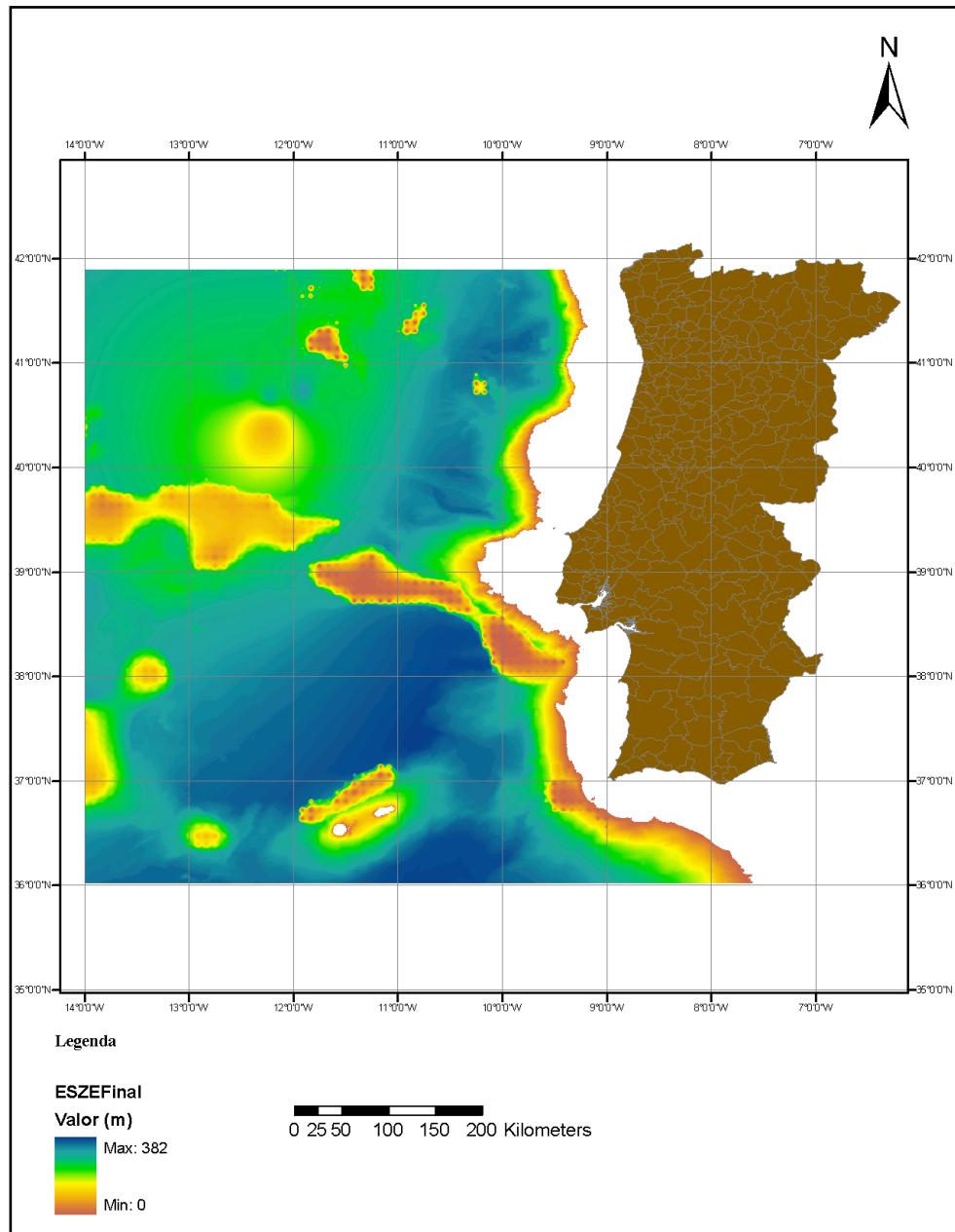


Figura VI - Raster de espessuras da zona de estabilidade (m) final.

Foi criado um *raster* de distâncias relativas aos portos marítimos, entre os quais Viana do Castelo, Leixões, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines (Figura VII). A escolha dos portos marítimos foi efectuada tendo em conta a existência de *clusters* (Figura VIII) de fontes emissoras perfeitamente definidos nas áreas de acção destes mesmos portos marítimos.

O *raster* de distâncias foi criado a partir de uma ferramenta existente na *ArcTool Box* do software ArcGis, a *Multiple Ring Buffer*. Esta ferramenta permite a criação de uma área geodésica com determinados raios de acção (Figura VIII) cuja origem (neste caso) são os portos marítimos, ao mesmo tempo permitindo uma intersecção (como opção) aquando da sobreposição de raios de acção. Os mesmos estão definidos entre 25 MN e 300 MN, espaçados em 25 MN. Com o intuito de fazer corresponder o *buffer* gerado à área de interesse, procedeu-se a uma delimitação do mesmo à dimensão do *raster* de altura da coluna de água, por exemplo. Para tal, foi utilizada a ferramenta presente no *ArcTool Box - Data Management Tools, Clip*. Esta ferramenta permite retirar todos os dados existentes num *raster* utilizando, como um molde, um outro *raster*.

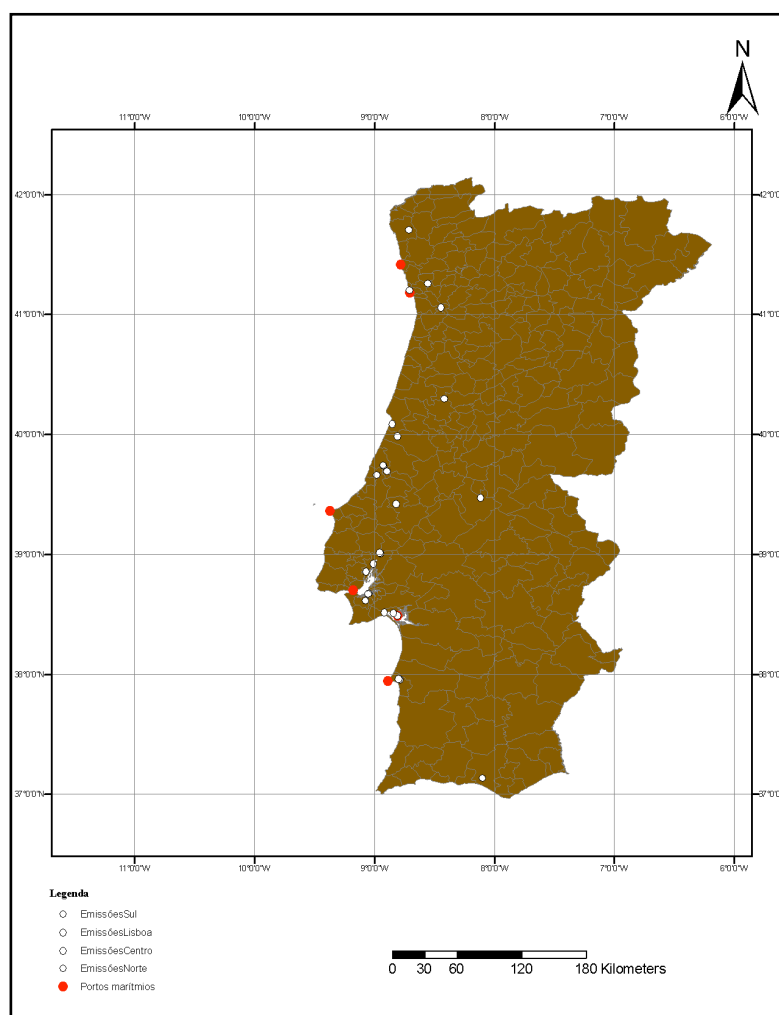


Figura VII - Pontos a encarnado representam os portos marítimos considerados. De Norte para Sul, Leixões, Viana do Castelo, Peniche, Lisboa, Setúbal e Sines. Pontos a branco representam principais fontes emissoras.

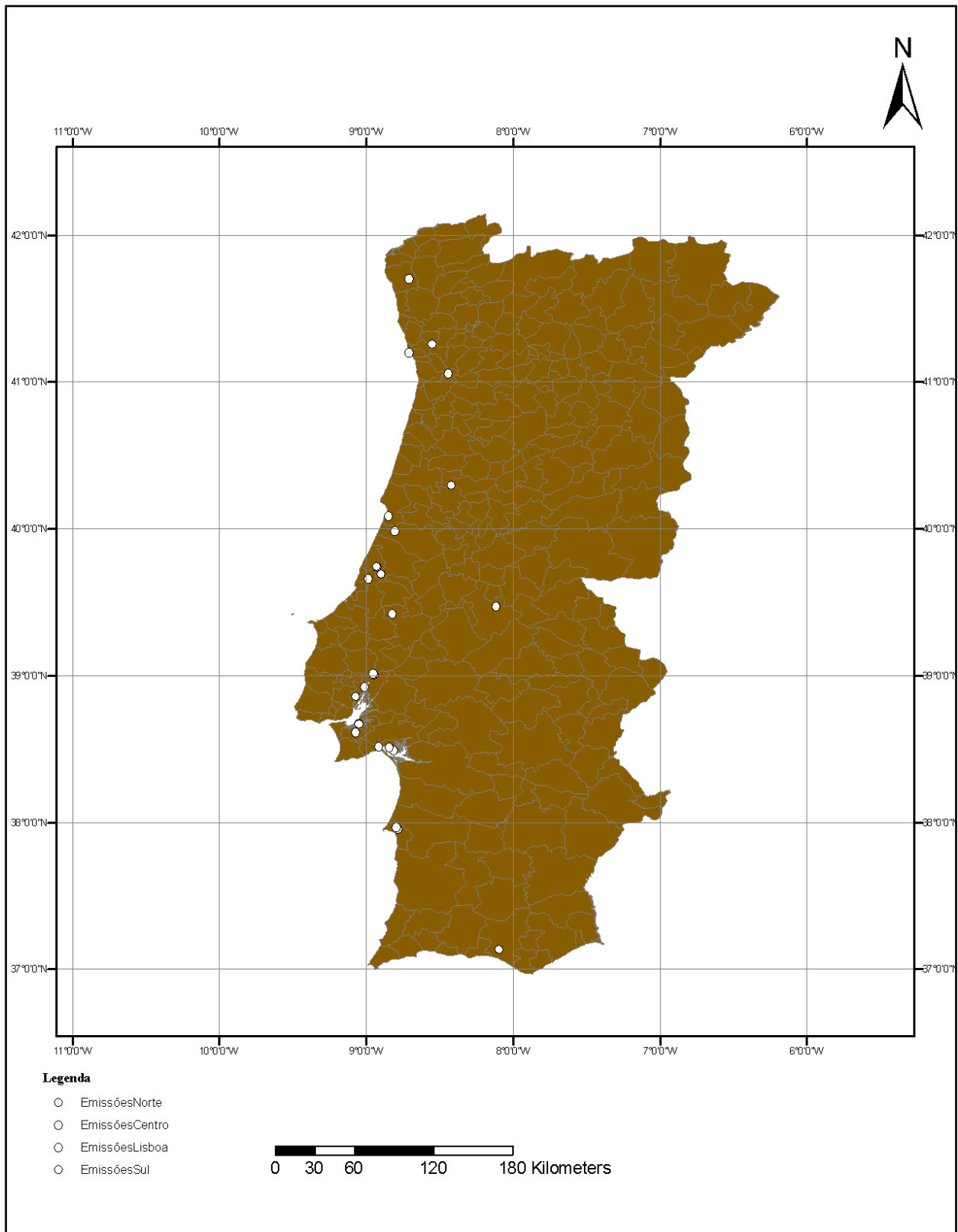


Figura VIII - Fontes com taxa de emissão de CO₂ superior a 100 000 tCO₂/ano.

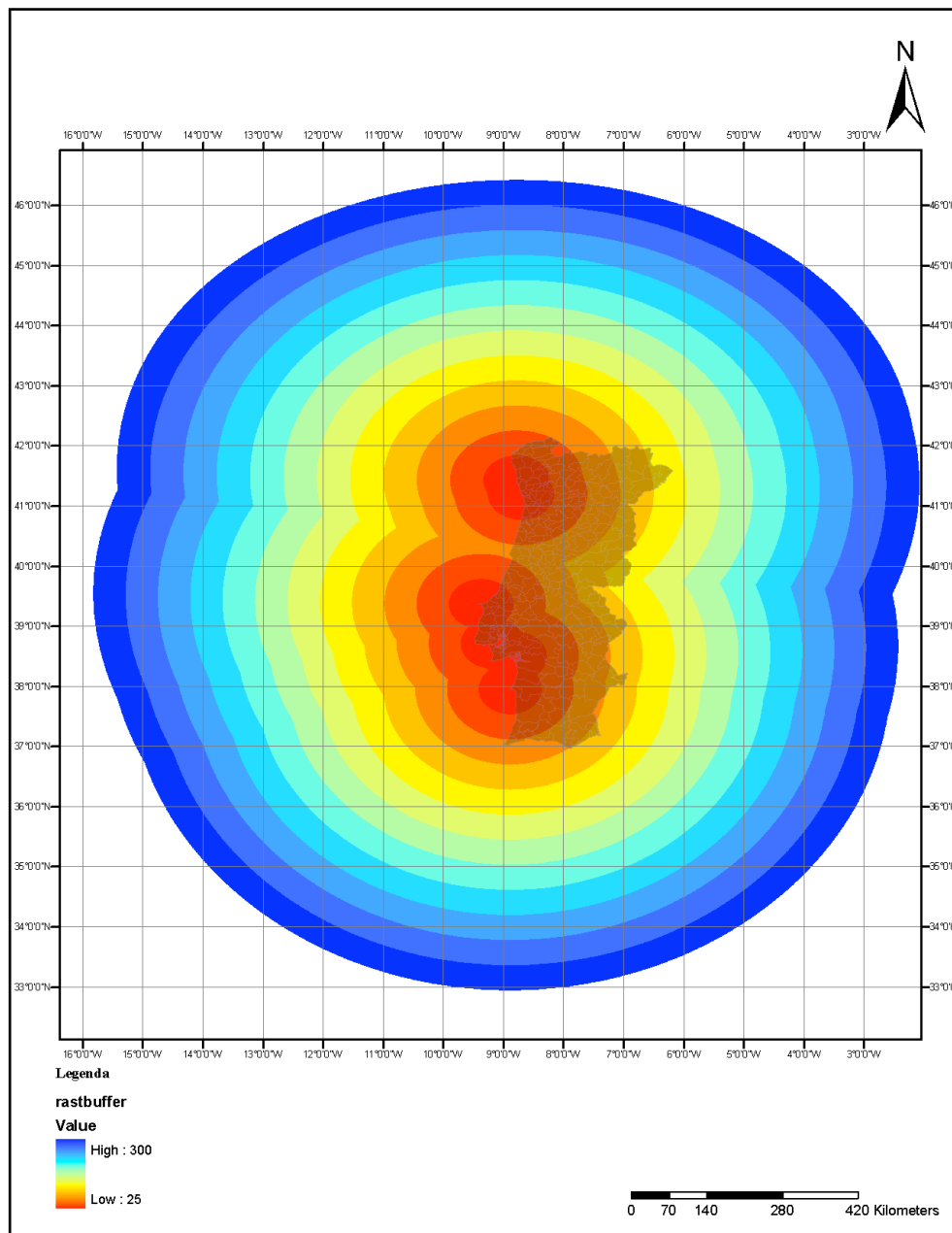


Figura IX - *Buffer* geodésico de distâncias geodésicas (MN) relativas a cada porto marítimo.

Já com todos os parâmetros definidos, procedeu-se a um processo de reclassificação dos valores dos mesmos. Esta reclassificação foi efectuada a 10 classes de valores com intervalos iguais onde valores com uma classe de 10 correspondem ao melhor critério de aceitação. Este processo foi efectuado utilizando a ferramenta *Reclassify* pertencente à caixa de ferramentas *Spatial Analyst*. A reclassificação de um determinado parâmetro permite uma simplificação no processo de cálculo na medida em que a ponderação de parâmetros é facilitada. Como tal, foram efectuadas reclassificações de valores da profundidade da coluna de água (Figura IX), de distâncias aos portos marítimos (Figura X), de espessura das zonas de estabilidade (Figura XI) e variação das zonas de espessura de sedimentos (Figura XII).

Relativamente ao processo de reclassificação dos valores correspondentes à profundidade da coluna de água, valores mais altos deste parâmetro correspondem a critérios de rejeição (valor mais alto de altura da coluna de água corresponde a uma classificação de 10). A reclassificação de valores correspondentes às distâncias aos portos marítimos foi efectuada de forma a que áreas mais distantes sejam classificadas com valores mais baixos (maior distância aos portos marítimos corresponde a uma classificação de 10). Quanto à reclassificação da espessura de sedimentos da zona de estabilidade, valores mais altos correspondem a critérios de aceitação (valor mais alto da espessura de sedimentos corresponde a uma classificação de 10). No que diz respeito à classificação de valores de variação das zonas de espessura de sedimentos, valores mais elevados correspondem a critérios de aceitação.

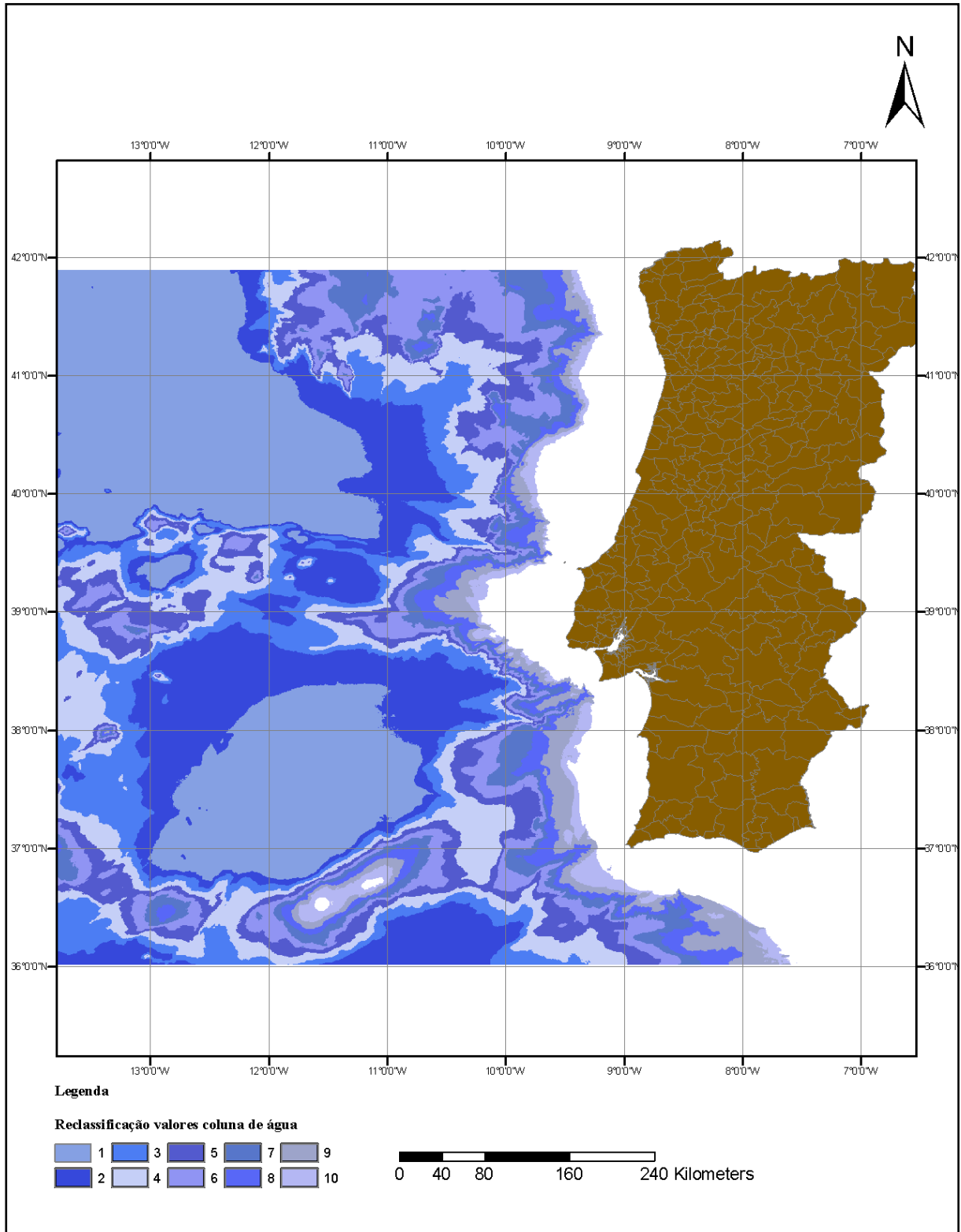


Figura X - Reclassificação dos valores da profundidade da coluna de água. Valores mais altos correspondem a critérios de aceitação.

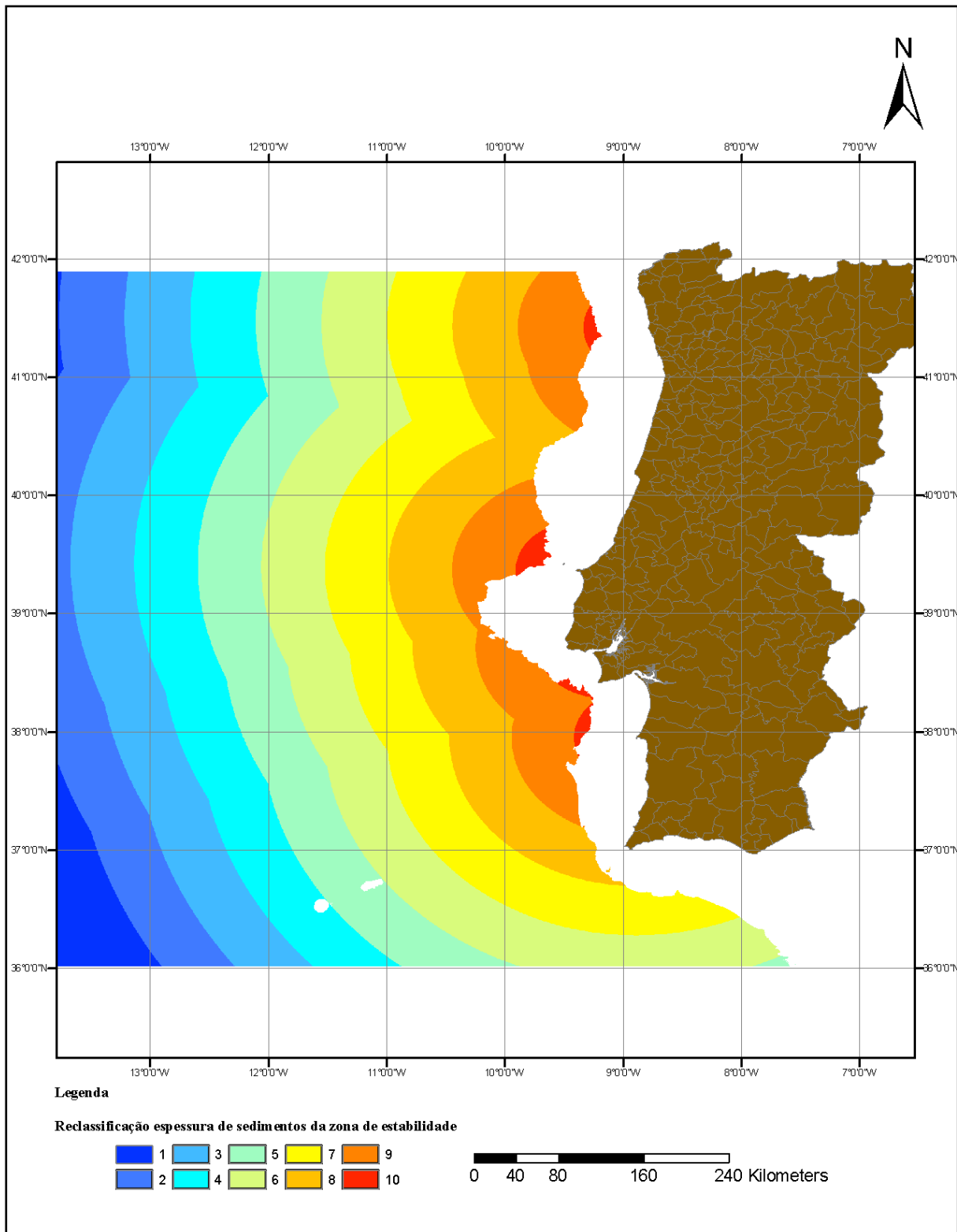


Figura XI - Reclassificação dos valores de distâncias aos portos marítimos. Maiores distâncias correspondem a critérios de rejeição.

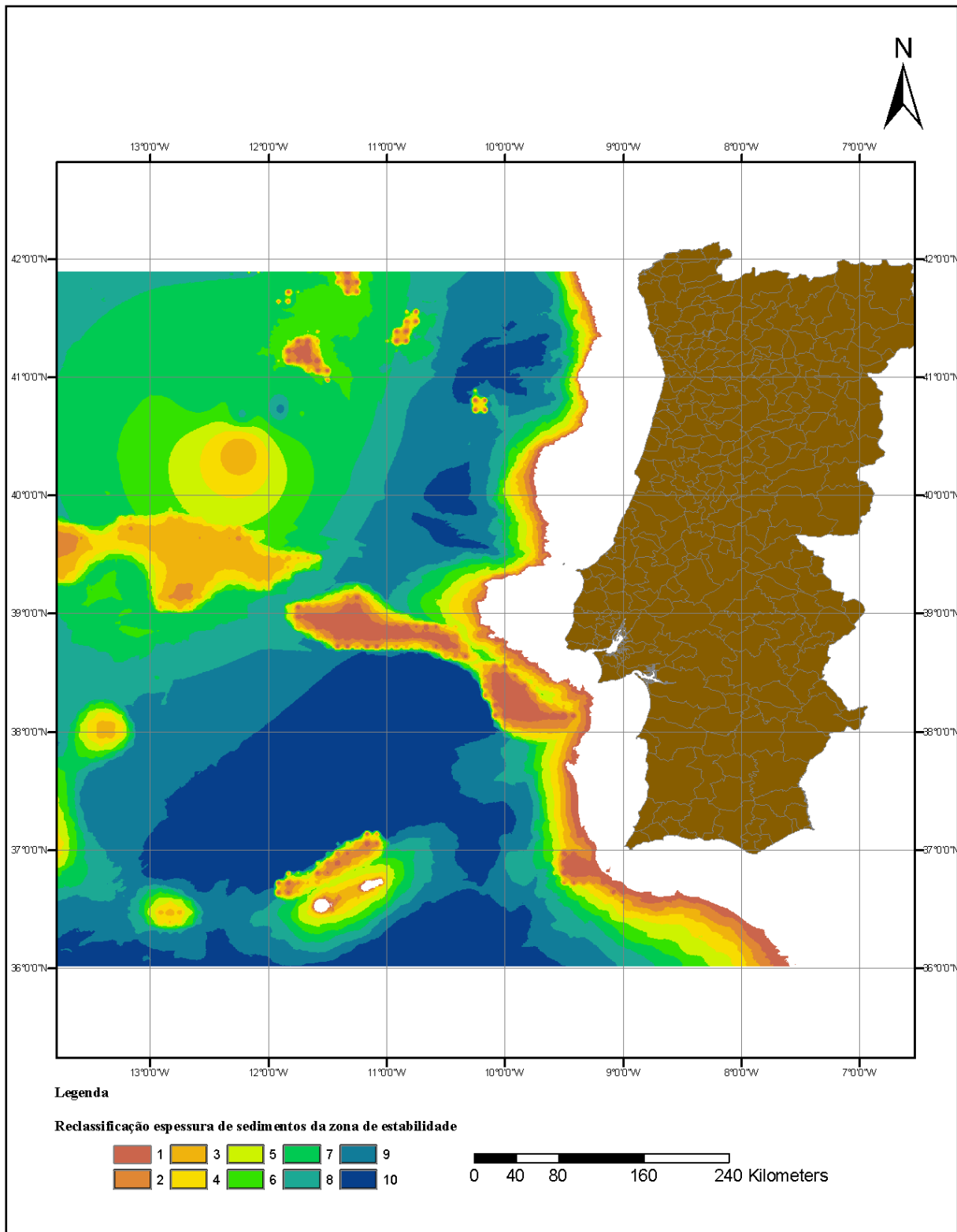


Figura XII - Reclassificação dos valores correspondentes à espessura de sedimentos da zona de estabilidade de hidratos de CO₂. Valores mais altos correspondem a melhores critérios de selecção.

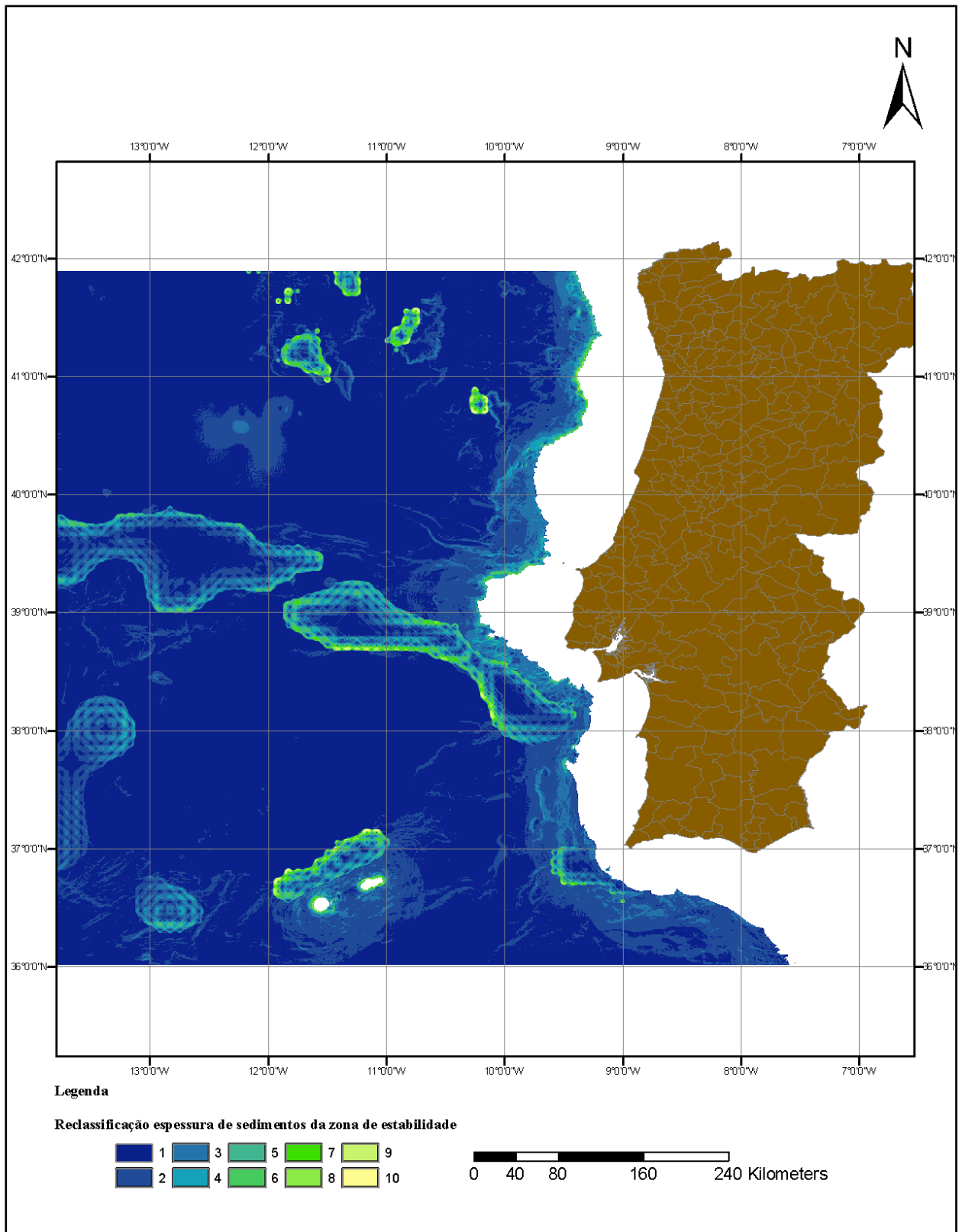


Figura XIII - Reclassificação da variação da espessura de sedimentos. Valores mais altos correspondem a critérios de aceitação.

Com a reclassificação de todos os parâmetros, procedeu-se à ponderação dos mesmos e a sua inclusão numa equação simples e linear. Todo este processo foi executado a partir de uma ferramenta existente no ArcGis, o *Raster Calculator*, que permite a introdução de equações utilizando modelos digitais de terreno.

É com a resolução da equação linear que surgem as áreas de maior preferência para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos:

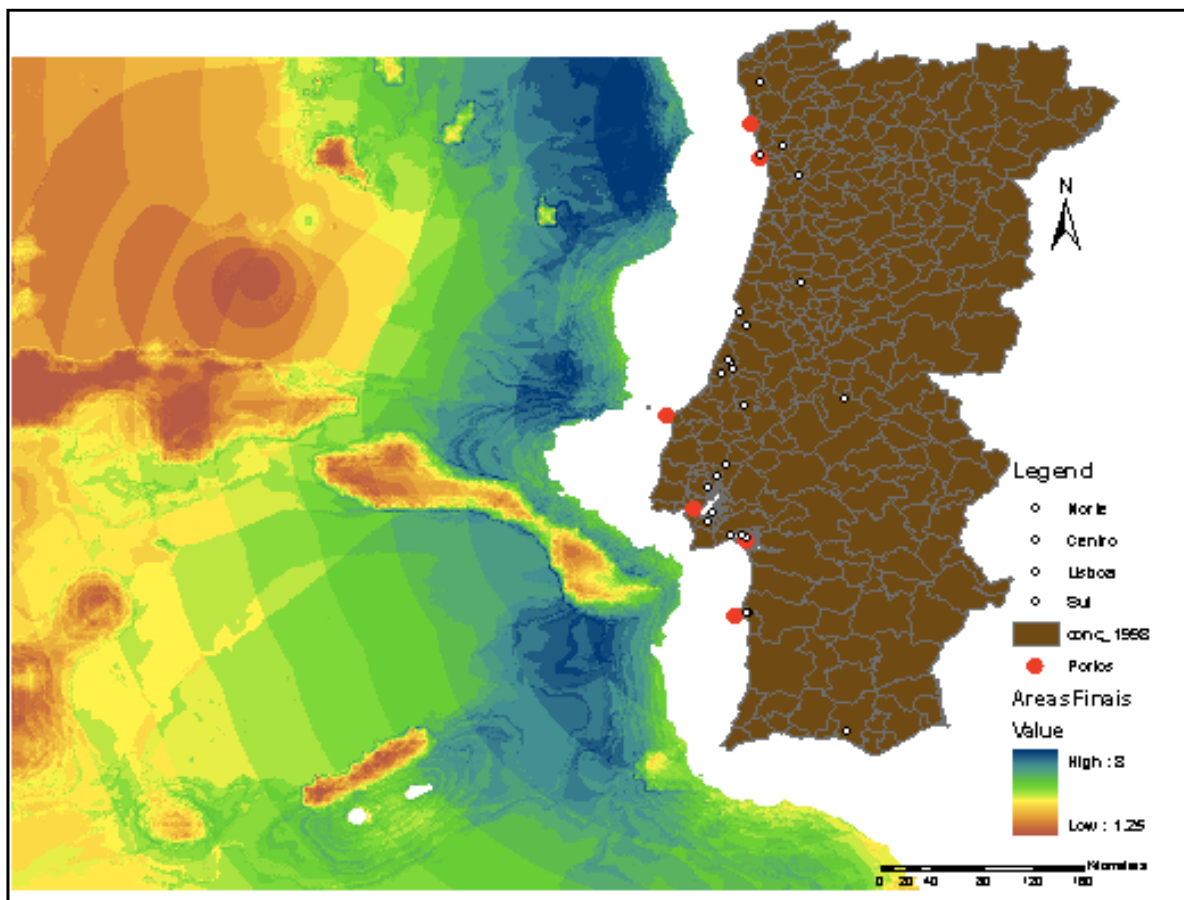


Figura XIV - Áreas adequadas ao armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos.

De modo a isolar as áreas preferenciais, procedeu-se à utilização da ferramenta *Raster Calculator* existente na *toolbox "Spatial Analyst"* e foram extraídos todos os valores inferiores a 6.5 (Figura XIV).

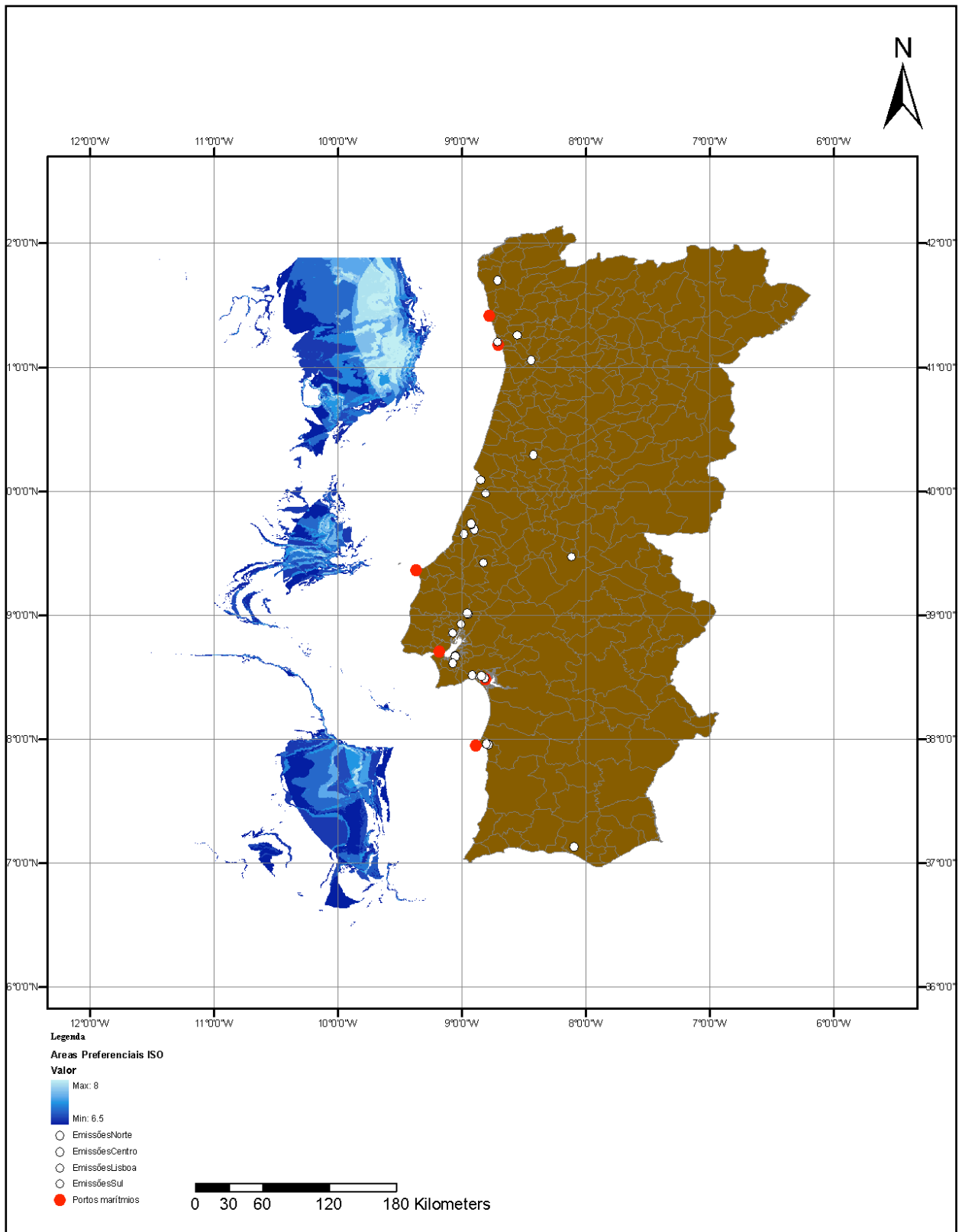


Figura XV - Áreas preferenciais para o armazenamento de CO₂ sob forma de hidratos na plataforma continental de Portugal Continental.

Anexo II - R.O.V.

Com o intuito de colmatar com sucesso o objectivo da Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental, Portugal adquiriu através da EMEPC, em Fevereiro de 2008 um submarino operado remotamente (R.O.V. - *Remotely Operated Vehicle*).

Este R.O.V. (Figura I), o Luso, foi adquirido à empresa Norueguesa Argus. Tem uma capacidade de mergulho que atinge os 6000 m de profundidade e está equipado com variadíssimos equipamentos, nomeadamente um aspirador biológico com 5 câmaras de amostragem; 2 manipuladores Schilling de 5 e 7 funções; perfilador acústico de correntes; *corers* e respectivos suportes; girobússola; sonar frontal; mini caroteador; 4 luzes HID; 4 luzes de halogénio; CTD com sensores de clorofila, fluorescência, O₂, CO₂ e CH₄ acoplados; sensores de CH₄ e CO₂; *lasers* de escala; altímetro e profundímetro; 4 câmaras + 2 câmaras de *Full-HD*; 4 garrafas de *Niskin* e uma caixa de amostras seccionável.

Para além da recolha de dados geológicos, biológicos e oceanográficos, o ROV Luso também poderá contribuir no combate à poluição marinha e em sistemas de engenharia pesada, nomeadamente instalação de cabos submarinos, inspecções de cabos pipelines, limpeza e manutenção de infra-estruturas submarinas, bem como a injeção de CO₂ a grandes profundidades.



Figura X - R.O.V. Luso, da EMEPC, em águas nacionais. Fonte: EMEPC

Anexo III - Aferição de temperaturas

Tabela I - Furos petrolíferos e respectivo Gradiente Geotérmico aferido.

Sondagem	Depth Logger (m)	BHT corrigidas (°C)	Gradiente Geotérmico (°C/km)
Touro	130	13.5	23.6
	1581.4	59.27	
	2857	77.225	
Lula - 1	200	13.5	22.9
	609		
	1728	46.57	
	3083	78.46	
	3818		
	4011	101.8	
	4025	99.6	
Lima - 1	100	13.6	27.3
	1083.6	58.83	
	1480.4	61.41	
	2900	93.146	
Imperador	370	12.56	96
	935	49.61	
	1343.5	108	
	2507		
Cavala - 4	90	13.8	38.2
	2557	108	
Cavala - 1	90	13.8	22.3
	956.5	46.53	
	1879	68.805	
	2557		
	3038	79.29	
	3048	88	
Cavala - 2	0	13.8	27.7
	3696	116	
Algarve - 2	100	12.1	16.5
	5186	123.9	
	7342	133.89	
	7350	127.16	
20 B-1	80	13.7	24
	419.2	51.31	
	1018.2	49.29	
	2531.4	84	
17 C-1	100	13.5	24.3
	314.7	43.69	
	611.6	54.03	
	1435.5	62.62	
	2328.7	83.29	

	2390.2	83.29	
16 A-1	120	13.2	25
	430.7	43.06	
	1090.6	56.77	
	2233.4	78.77	
	2246.5	75	
	2576.9	82.35	
	2589	90.77	
	2605.5		
14A- 2	0	14.2	28.7
	416	49.29	
	1105	64.92	
	1869	75.3	
	2141.7	81.17	
	2279	95.3	
14A-1	0	14.2	29
	988.4	55.02	
	1692.7	76.35	
	2414	84.62	
	2860.4	101.68	
13 E-1	100	13.7	28.4
	493	57.92	
	509	57.92	
	1110	66.1	
	1386	78.3	
	2044	80	
Corvina - 1	140	13.2	25.2
	956	53.84	
	1879	68.8	
	3038	90.65	
Sobral - 1	0	16	34.5
	2200	94.42	
	2871	112.23	
	2720	115.59	
	2671	110.22	
	1349	68.22	
Barreiro - 4	0	17	31.1
	1556	81.13	
	2537	93.4	
Benfeito - 1	0	16	31.7
	1850	44.5	
	1900	89.62	
	2400	-	
	3302	121.22	
Gaiteiros	0	16	59
	2235	148.07	
Aljusbarrota - 1	0	15	27.9
	2050	80.65	
	2687	86.23	
	0	15	

Aljusbarrota - 2	406	39.05	22.6
	2468	71.3	
	3616	105.46	
Montijo - 1	1105.5	-	-
	2283		-
São Pedro de Moel - 2	0	16	32.4
	714.5	53	
	1192.5	56	
	1507.5	67	
São Mamede	0	16	26.5
	3391.23	106	
Ramalhal - 1	0	16	29.2
	2638	93	
Pinhal Novo	0	17	49.9
	1283	81	
Monte Real - 1	0	16	36.8
	1360	66	
Monte Real - 5	0	16	35
	1130	60.5	
	1365.5	61	
Monte Real - 9	0	16	45
	624	57	
	1054.8	62	
Monte real - 8	0	16	34.4
	853	62	
	1500	66	