

Maria Alzira Pimenta Dinis

**ESTUDO DO PROCESSO DE DIFUSÃO DE GASES EM CARVÕES COM
BASE EM ISOTÉRMICAS DE LANGMUIR**

Universidade Fernando Pessoa

Porto 2010

Maria Alzira Pimenta Dinis

**ESTUDO DO PROCESSO DE DIFUSÃO DE GASES EM CARVÕES COM
BASE EM ISOTÉRMICAS DE LANGMUIR**

Universidade Fernando Pessoa

Porto 2010

© 2010

Maria Alzira Pimenta Dinis

“TODOS OS DIREITOS RESERVADOS”

Maria Alzira Pimenta Dinis

**ESTUDO DO PROCESSO DE DIFUSÃO DE GASES EM CARVÕES COM
BASE EM ISOTÉRMICAS DE LANGMUIR**

Atesto a originalidade do trabalho

Tese apresentada à Universidade Fernando
Pessoa como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Doutor em Ciências da
Terra, sob a orientação do Prof. Doutor
Manuel João Lemos de Sousa, Prof^a.
Doutora Cristina Fernanda Alves Rodrigues
e Prof. Doutor Nuno Magalhães Ribeiro.

RESUMO

MARIA ALZIRA PIMENTA DINIS: **Estudo do Processo de Difusão de Gases em Carvões com base em Isotérmicas de Langmuir**
(Sob orientação do Prof. Doutor Manuel João Lemos de Sousa, Prof^a. Doutora Cristina Fernanda Alves Rodrigues e Prof. Doutor Nuno Magalhães Ribeiro)

O abatimento dos Gases com Efeito de Estufa (GEE), designadamente o CO₂, é uma necessidade inquestionável do ponto de vista ambiental e, mesmo, económico e social.

Considera-se que o armazenamento/sequestração geológica do CO₂ é um dos mecanismos que pode contribuir significativamente para o desiderato apontado. Dentre as possibilidades actualmente existentes para promover o armazenamento/sequestração geológica de CO₂ o carvão corresponde a um reservatório não-convencional onde é possível promover um depósito seguro e duradouro de CO₂. Neste sentido, torna-se fundamental calcular, com exactidão a **capacidade de armazenamento** neste tipo de reservatórios, assumindo a este respeito importância capital **o estudo da difusão de gases no carvão, objectivo central da presente dissertação.**

A este respeito, foi possível com base em isotérmicas de Langmuir, executadas em condições de simulação de reservatório, o seguinte:

1. Optimizar o cálculo do parâmetro b da equação de difusão, permitindo determinar com elevada exactidão os coeficientes de difusão para os diferentes intervalos de pressão, parâmetro este na base do cálculo da capacidade de armazenamento de um reservatório. Para o efeito, foram calculadas as primeiras e segundas derivadas dos dados relativos aos volumes de gás e efectuou-se a determinação dos pontos de inflexão da curva volume de gás vs tempo.

2. Modelar os dados experimentais em bruto das isotérmicas (CH_4 , mistura de gases e CO_2) utilizando os modelos Weibull modificado e de regressão linear, verificando-se que os dados experimentais dos ensaios com CH_4 apresentam na adsorção melhores ajustes que os seus homólogos quer com mistura de gases, quer com CO_2 , verificando-se o contrário na desorção.
3. Concluir, ao comparar carvões de tipo Gondwana e de tipo Norte-Atlântico que as amostras estudadas revelam um aumento da capacidade de armazenamento e diminuição do coeficiente de difusão com o aumento da pressão, independentemente da sua composição petrográfica e condições genéticas. Contudo, os carvões do tipo Norte-atlânticos patenteiam maior capacidade de armazenamento, independentemente da temperatura de reservatório e do grau de incarbonização e da composição petrográfica do carvão.

A folha de cálculo MS *Excel* combinada com o programa *OriginPro Professional Data Analysis and Graphing* foram as ferramentas de base utilizadas na aferição da metodologia matemática desenvolvida ao longo do trabalho.

Os resultados obtidos têm incidência directa no armazenamento/sequestração geológica de CO_2 e, por outro lado, aplicação na exploração de “Metano do Carvão em Camada” (MCC), com ou sem aplicação de tecnologias de recuperação avançada (ECBM).

ABSTRACT

MARIA ALZIRA PIMENTA DINIS: **The Study of the Gas Diffusion Process in Coals using Langmuir Isotherms**
(Under the supervision of Professor Manuel João Lemos de Sousa, Professor Cristina Fernanda Alves Rodrigues and Professor Nuno Magalhães Ribeiro)

The abatement of Greenhouse gases (GHG), mainly the CO₂, represents a crucial need in terms of environment, economics and social aspects.

CO₂ geological storage/sequestration is considered to be one of the strategies which can significantly contribute to reduce GHG in the atmosphere. Among the current effective possibilities to practice CO₂ geological storage/sequestration, coal corresponds to a non-conventional reservoir in which it is possible to establish secure and durable CO₂ deposits. In this context, it is mandatory to calculate with accuracy the storage capacity of this type of reservoirs. In this way, it is also obviously crucial to study the gas diffusion process in coals which is the main goal of the present thesis.

Based in Langmuir Isotherms simulating the reservoir conditions, the author reached the following achievements:

1. To optimize the calculation of parameter b of the diffusion equation, which enables one to determine with great accuracy the diffusion coefficients in the different pressure intervals. For that purpose, the author calculated the first and second derivatives of data referred to of gas content data and determined the inflection points of the gas volume vs time curve.
2. To model isotherms raw experimental data (pure CH₄, mixture of gases, and pure CO₂) through Weibull modified model and linear regression approaches. Results enable one to state that CH₄ experimental adsorption data shows a best

fit adjustment with the model that the ones obtained with gas mixtures and CO₂. An inverse phenomenon was verified during desorption.

3. On comparing results obtained from Gondwana and North-Atlantic type coal samples, to conclude that, in all cases, when the pressure increase there exists an increase in the storage capacity and a decrease in the diffusion coefficient, independently of the petrographic composition and genetic conditions. However, North-Atlantic type coals always show greater storage capacity, independently of reservoir temperature and coal rank and petrographic composition.

All data treatment has been conducted using MS *Excel* spreadsheet combined with with *OriginPro Professional Data Analysis and Graphing* software.

In practical terms, all results have a direct application to CO₂ storage/sequestration, as well as, to Coalbed methane (CBM) production/exploitation, in this case with or without the use of enhanced production technologies (ECBM).

DEDICATÓRIA

Ao meu marido Helder, filha Margarida, e mãe Helena...

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação apenas foi possível pelo facto de, em primeiro lugar, o Prof. Doutor Manuel João Lemos de Sousa ter concluído que eu poderia ser candidata para trabalhar com ele. Assim, providenciou todas as condições necessárias para que em termos de apoio quer tecnológico, quer bibliográfico, eu pudesse vir a concretizar aquilo que era esperado de mim. Esteve sempre pronto a dar a esta Engenheira Metalúrgica e de Materiais “lições” de Geologia em geral e de carvão, em particular que me permitiam avançar a partir dos conhecimentos que eu possuía de base, seguindo em frente, entrosando-me na matéria e problemática em estudo.

Surgiu depois em campo a Prof^ª. Doutora Cristina Fernanda Alves Rodrigues, que me ajudou desde o início em tudo que foi possível, apoiando e esclarecendo o necessário, e muito especialmente, passando todo o tempo necessário junto de mim, de forma a que, em conjunto, pudéssemos trabalhar de forma construtiva e sustentada, quer em termos de inovação metodológica, quer em termos de encorajamento.

O Prof. Doutor Nuno Magalhães Ribeiro esteve sempre pronto a auxiliar-me em termos de tecnologia de computadores.

A muitos dos meus Colegas de diferentes áreas, cujo nome dispensar-me-ei de referir expressamente, desejo exprimir a minha gratidão pelo encorajamento. Alguns são docentes nesta ou noutras Universidades, outros fazem parte do pessoal administrativo da Universidade Fernando Pessoa, e, no último caso, é especialmente importante trabalhar num local onde, mesmo se de forma solitária, uma vez que o trabalho envolveu em grande parte a utilização de computadores, eu podia pegar no telefone, ou usar meios mais interactivos, e falar. Guardo no meu coração todos estes pequenos momentos que para mim são repletos de significado profundo. Não os esqueço.

Um agradecimento especial à Colega Prof. Doutora Conceição Manso, pelo apoio.

Aos meus amigos, com quem raramente estive nestes anos que têm decorrido, por razões óbvias, dedico também a minha gratidão. Em especial à Dora e à Alice.

O meu marido Hélder trabalhou muito na sombra para minimizar junto da minha filha a falta da presença da mãe em casa. A minha filha, agora com quase nove anos, foi compreendendo com o passar dos anos a necessidade de me ter dedicado ao trabalho.

A minha família, em especial a minha querida mãe, já habituada à não comparência a reuniões familiares, esperaram com paciência a conclusão deste trabalho.

A D. Maria Manuela Tavares foi muito importante ao tornar o meu mundo mais enriquecido, não só através de encorajamento contínuo, que assumiu diversas formas, mas também pelo inestimável auxílio prestado na pesquisa e organização bibliográfica, tema em que é profunda conhecedora.

Quero agradecer a todos os que já mencionei acima. Por razões e de formas muito diferentes, todos me auxiliaram e me permitiram chegar até aqui.

Por fim - os últimos são os primeiros - quero dedicar um agradecimento muito especial ao Prof. Doutor Salvato Trigo, figura maior da Instituição onde já trabalho há alguns anos. De facto, ouviu-me sempre que com ele tive necessidade de contactar e não posso também esquecer a compreensão que manifestou, em ocasiões distintas, e que acabou por se traduzir no apoio em condições de trabalho. Demais, ao apoiar e patrocinar pessoalmente um Programa de Ensino Avançado e Investigação Científica para a Formação, próprio da Universidade Fernando Pessoa, na Área da Energia, designadamente da vertente de Gases com efeito de estufa e sua Sequestração Geológica, incluindo o doutoramento em Ciências da Terra na mesma especialidade, foi, afinal, quem lançou os alicerces que tornaram possível a elaboração desta primeira tese no tema. E não se julgue que tais alicerces se limitaram a investimento intelectual, já que para o efeito foi também necessário realizar um importante investimento em

termos de laboratórios e meios informáticos – o que nos permite ombrear com qualquer laboratório estrangeiro no domínio - sem os quais a presente dissertação nunca poderia ter sido levada a cabo.

ÍNDICE GERAL

Resumo	VII
Abstract	IX
Dedicatória	XI
Agradecimentos	XIII
Índice de Figuras	XXI
Lista de abreviaturas e símbolos	XXIII
1. INTRODUÇÃO GERAL: ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS, GASES COM EFEITO DE ESTUFA E SEU ABATIMENTO	1
2. O CARVÃO COMO RESERVATÓRIO NÃO-CONVENCIONAL: CONTRIBUIÇÃO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GEE; PROBLEMÁTICA DA DISSERTAÇÃO: OBJECTO E OBJECTIVO	35
3. DIFUSÃO DE GASES EM MEIOS MICROPOROSOS: ESTADO-DA-ARTE E NOVAS CONTRIBUIÇÕES NO ÂMBITO DA PRESENTE DISSERTAÇÃO	
3.1. Introdução.....	41
3.2. Determinação da Exactidão das Isotérmicas de Adsorção/Desorção.....	63
3.3. O Processo de Difusão	
3.3.1. Determinação da Difusão.....	67
3.3.2. Parâmetros que Influenciam a Difusão.....	73
3.4. Armazenamento versus Difusão.....	77
4. CONCLUSÕES	81

5. REFERÊNCIAS

5.1. Livros, Capítulos de livros, Cursos, Artigos de revista, Comunicações a congressos e Posters.....	89
5.2. Legislação.....	111

6. ANEXOS.....115

Anexo 1 - <i>Increasing Sorption Isotherms Accuracy Using Weibull Modelling and Linear Regression.....</i>	117
Anexo 2 - <i>Gas Content Derivative Data versus Diffusion Coefficient.....</i>	169
Anexo 3 - <i>Gas Diffusion Coefficient in Coal: Calculation of Tangent Slope Accuracy Through the Inflection Point Determination.....</i>	193
Anexo 4 - <i>Gas Storage versus Gas Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types.....</i>	219
Anexo 5 - <i>Coal Gas Adsorption/Desorption Isotherms versus Diffusion Process.....</i>	239
Anexo 6 - <i>The European Union 2020 targets in terms of Energy and Environment: How the CO₂ Geological Storage can contribute?....</i>	277
Anexo 7 - <i>Gas Content Derivative Data vs Diffusion Coefficient.....</i>	237
Anexo 8 - <i>Combustíveis para Geração Térmica no Século XXI.....</i>	295
Anexo 9 - <i>Potential Use of Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂ in Portugal.....</i>	305
Anexo 10 - <i>Gas Storage versus Gas Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types.....</i>	313
Anexo 11 - <i>Gas Storage versus Gas FLOW/Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types.....</i>	321
Anexo 12 - <i>Overview on CO₂ Geological Sequestration.....</i>	325
Anexo 13 - <i>Coal Gas Sorption Derivative Data versus Diffusion Coefficient... </i>	335
Anexo 14 - <i>Conventional and Non-conventional Reservoirs: Storage vs Circulation.....</i>	339

Anexo 15 - <i>Gas Diffusion Coefficient: Calculation of Tangent Slope Accuracy Through the Inflection Point Determination.....</i>	343
Anexo 16 - <i>How is Carbon Capture and Sequestration Perceived by Public? The Case Study of University Fernando Pessoa (Portugal) Community (Preliminary Results).....</i>	347
Anexo 17 - <i>CO₂ Geological Sequestration (EU Exploration and Storage Concepts), Legal Management System: A Proposal.....</i>	353

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Passos a seguir nas CAC (Minchener e McMullan, 2007).....	20
Figura 2 - Tendência de evolução para a captação e armazenamento de carbono (Minchener e McMullan, 2007).....	23
Figura 3 - Redução do Dióxido de Carbono (Lemos de Sousa et al., 2008 ^a ; Oliveira et al., 2009).....	24
Figura 4 – Combustíveis fósseis: Tecnologias limpas e Produção Acrescida de hidrocarbonetos vs Redução de CO (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009).....	25
Figura 5 - Difusão molecular do gás na matriz do carvão (Saulsberry et al., 1996).....	43
Figura 6 – Matriz do carvão e rede de fraturação (Harpalani e Schraufnagel, 1990)...	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å – angströms

α – parâmetro de escala

β – parâmetro de forma

A

Ar – Árgon

ASCCSEPT – Projecto europeu, financiado pela UE, intitulado: *Acceptance of CO₂ Capture, Storage, Economics, Policy and Technology*

B

b – Tangente da curva volume de gás/tempo

C

C₂H₆ – Etano

CAC – Captação e Armazenamento/Sequestração de Carbono, o mesmo que **CCS**

CACD – Captação e Armazenamento/Sequestração de Carbono Dinâmico, o mesmo que **DCCS**

CBM – *Coalbed Methane*

CCE – Comissão das Comunidades Europeias

CCS – *Carbon Dioxide Capture and Storage*

CCT – *Clean Coal Technologies/ Cleaner Coal Technologies*

CDM – *Clean Development Mechanism*

CE – Comissão Europeia, o mesmo que **EC**

CELE – Comércio Europeu de Licenças de Emissão, o mesmo que **ETS**

CH₄ – Metano

CIAGEB – Centro de Investigação em Alterações Globais, Energia, Ambiente e Bioengenharia

CO₂ – Dióxido de Carbono

COSEQ – Projecto de Engenharia relativo à Sequestração Geológica de CO₂ nos Carvões (Metantracites) da Bacia Carbonífera do Douro

CQNUAC – Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas, o mesmo que **UNFCCC**

CSLF – *Carbon Sequestration Leadership Forum*

CTL – *Coal to Liquids*

D

D – Coeficiente de difusão (cm²/s)

DCCS – *Dynamic Carbon Dioxide Capture and Storage*

DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia

DS – Desenvolvimento Sustentável, o mesmo que **SD**

E

EC – *European Commission*

ECBM – *Enhanced Coalbed Methane*

ECGP – *European Commission Green Paper*

EEA – *European Environmental Agency*

EGR – *Enhanced Gas Recovery*

EOR – *Enhanced Oil Recovery*

ETS – *Greenhouse Gas Emissions Allowance Trading Scheme*

EU – *European Union*

G

GEE – Gás (ou gases) com Efeito de Estufa, o mesmo que **GHG**

GESP – *Global Energy Technology Strategy Program*

GHG – *Greenhouse Gases*

GtC – Gigatoneladas de carbono

H

H₂ – Hidrogénio

H₂S – Sulfureto de Hidrogénio

He – Hélio

HFCs – Hidrofluorcarbonetos

I

IA – Instituto do Ambiente

IC – Implementação Conjunta, o mesmo que **JI**

IDID&U – Investigação, Desenvolvimento, Inovação, Demonstração e Utilização, o mesmo que **RDID&D**.

IEA – *International Energy Agency*

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

J

JI – *Joint Implementation*

M

m – metro

MCC – Metano do Carvão em Camada, o mesmo que **CBM**

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, o mesmo que **CDM**

MS – Microsoft

N

N₂ – Azoto

NO₂ – Óxido Nítrico

O

O₂ – Oxigénio

O₃ – Ozono

OCDE – Organização para a Cooperação Económica e o Desenvolvimento

OMS – Organização Mundial de Saúde, o mesmo que **WHO**

ONG – **O**rganização **N**ão **G**overnamental

ONU – **O**rganização das **N**ações **U**nidas

P

PFCs – Perfluorcarbonetos

PNALE – **P**lano **N**acional de **A**tribuição de **L**icenças de **E**missão de **CO**₂

psi – **L**ibra **F**orça por **P**olegada **Q**uadrada

R

R² – Quadrado do Coeficiente de Correlação

RDID&D – ***R**esearch, **D**evelopment, **I**nnovation, **D**emonstration and **D**eployment*

r_s – Raio da partícula esférica (cm)

S

SBSTA – ***S**ubsidiary **B**ody for **S**cientific and **T**echnological **A**dvice*

scf/ton – Pé Cúbico Padrão por Tonelada

SD – ***S**ustainable **D**evelopment*

SF₆ – Hexafluoreto de Enxofre

T

tCeq – Tonelada de **CO**₂ **E**quivalente

TEGEE – **T**ítulo de **E**missão de **G**ases com **E**feito **E**stufa

tep – Tonelada de **P**etróleo **E**quivalente

U

UE – União Europeia, o mesmo que **EU**

UFP – Universidade **F**ernando **P**essoa

UNFCCC – ***U**nited **N**ations **F**ramework **C**onvention on **C**limate **C**hange*

V

V_{*i*} – Volume de gás no final do intervalo de pressão **I** (scf/ton)

V_{*i-1*} – Volume de gás no final do intervalo de pressão **I-1** (scf/ton)

W

W/m² – **W**att por **m**etro quadrado

WCED – *World Commission for Environment and Development*

WCI – *World Coal Institute*

WHO – *World Health Organization*

Z

ZET – *Zero Emissions Technologies*

1. INTRODUÇÃO GERAL: ALTERAÇÕES CLIMÁTICAS, GASES COM EFEITO DE ESTUFA E SEU ABATIMENTO

Estima-se que o planeta Terra tenha cerca de 5×10^9 anos. A atmosfera primitiva era composta de 97% de dióxido de carbono (CO_2), enquanto que a atmosfera actual tem em média 78% de azoto (N_2), 21% de oxigénio (O_2), 0,9% de árgon (Ar), 0,02% de CO_2 e vapor de água (Suguio, 2008). A sua evolução resulta de factores tanto astrofísicos, *i.e.*, externos, como da evolução do próprio planeta, ou seja internos. As alterações climáticas globais são alterações que ocorrem no clima geral do planeta. São verificadas através de registos científicos nos valores médios ou desvios da média, comprovados durante o decorrer dos anos. São produzidas em diferentes escalas de tempo reflectindo-se num ou em vários factores meteorológicos como sejam: temperaturas máximas e mínimas, índices pluviométricos, temperatura dos oceanos, nebulosidade, humidade relativa do ar, etc. (Lemos de Sousa et al., 2008a). Podem ser provocadas por meios naturais ou por acção do Homem. De facto, a posição relativa e o relevo dos continentes afectou a circulação atmosférica e oceânica, bem como a redistribuição do calor, o grau de meteorização das rochas expostas e a reacção com o CO_2 atmosférico associada. Todos estes factores contribuíram para o desenvolvimento das condições de efeitos de estufa e de arrefecimento e, mesmo, das glaciações (Arnauld e Martini, 2009). Há cerca de 200 anos atrás, a partir do século XVIII, com o advento da Revolução Industrial, a poluição do ar, por efeito da acção humana, aumentou significativamente, acompanhando a crescente industrialização (NSF, 2009; Suguio, 2008). Actualmente, com os avanços tecnológicos alcançados durante o século XX, os cientistas recolhem dados meteorológicos e químicos quer na atmosfera, quer na superfície da Terra. As temperaturas são medidas com maior precisão do que há um século atrás, com sondas de maior alcance e recurso a satélites.

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU) (1992), as alterações climáticas traduzem-se por modificações no clima (atribuíveis directa ou indirectamente à acção

humana) que alteram a composição da atmosfera global e que, em conjunto com as variações climáticas naturais, são observadas durante longos períodos de tempo. Há que distinguir clima de tempo, sendo que os cientistas costumam dizer que o “primeiro é aquilo que se espera” e o segundo “é aquilo que se tem” (NSF, 2009). Como causas prováveis destas modificações indicam-se (Lemos de Sousa et al., 2008a):

- a actividade do Sol, (a radiação solar, o vento solar e o campo magnético do Sol);
- as radiações cósmicas;
- as variações nos parâmetros orbitais da Terra e da sua velocidade angular de rotação;
- a variação da composição da atmosfera, nomeadamente em aerossóis e em gases com efeito de estufa (GEE) (CO_2 , O_3 , CH_4 , NO_2 , SF_6 , HFCs, PFCs);
- a tectónica, designadamente em termos de movimento de placas;
- a alteração das correntes oceânicas.

As alterações climáticas aparecem regularmente nas notícias. Os relatos relacionam-se frequentemente com alterações ambientais globais a uma escala nunca vista e falam de uma crise emergente, alarmista, para além da compreensão e controlo humanos. As questões têm a ver essencialmente com o seguinte:

As concentrações dos GEE na atmosfera estão a aumentar (estes gases retêm, mais próximo da superfície, energia infravermelha emitida pela Terra; isto gera elevação da temperatura). A Terra está a aquecer rapidamente (NSF, 2009) e o seu clima está a mudar. Nos anos vindouros, poderão existir cheias e secas mais intensas, tempestades mais poderosas, as calotes polares poderão derreter e recuar, as estações do ano poderão alterar-se no mundo, as tempestades tropicais poderão difundir-se, e o nível do mar poderá subir significativamente.

Se reflectirmos, tudo isto soa um pouco a um extracto de uma história de um moderno filme de ficção científica. De facto, as tendências seguidas pela ficção científica reflectem frequentemente as ansiedades em desenvolvimento reveladas pela sociedade

em geral e o assunto das alterações climáticas reflecte-se em filmes como *The Day after Tomorrow* (2004) e *The Age of Stupid* (2009), por exemplo.

O assunto é rapidamente adoptado como causa por pessoas que se interessam por ele e é utilizado para legitimar muitas das preocupações e receios quanto aos danos que são infligidos ao planeta como resultado das aspirações e padrões de desenvolvimento dos humanos (Peake e Smith, 2009). Embora devendo as alterações climáticas ser encaradas como naturais, numa escala de tempo comparável com a da história geológica da Terra, é impossível actualmente a sua dissociação dos factores que se indicaram atrás. Admite-se hoje, do ponto de vista científico, que a intervenção humana, devido à industrialização em larga escala, conduziu a alterações nas variações naturais do planeta (Barry e Chorley, 2003). A utilização intensiva de recursos naturais, devido às necessidades energéticas, a intervenção no solo pela agricultura, construção ou desflorestação são factores potencialmente prejudiciais e de alteração da biodiversidade. Interessa, assim, tomar em consideração que todos estes factores integram as chamadas alterações globais de que as alterações climáticas fazem parte. Poderemos dizer que as alterações climáticas incluem áreas da ciência e da engenharia como a ecologia, glaciologia, ciência atmosférica, ciência comportamental, economia, e muitas outras. Todas elas contribuem para o seu entendimento (NSF, 2009). São todas estas questões que interessa hoje em dia analisar, justificando-se desta forma o interesse que suscitam na sociedade em geral, bem como que se considerem as incidências sociológicas das mesmas, até porque estas se integram com muitas outras áreas do conhecimento, nomeadamente o Ambiente, Biotecnologia, Economia, Higiene e Saúde Pública, entre muitas outras (Lemos de Sousa et al., 2008a).

O documento intitulado “O Nosso Futuro Comum” (*Our Common Future*) - publicado em 1987 pelas Nações Unidas, através da Comissão Mundial sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, conhecida como “Comissão Brundtland” e identificada pela sigla WCED – mais correntemente denominado de “Relatório Brundtland”, representa um marco na consciencialização sobre os efeitos da acção humana perniciosa sobre os ecossistemas e o chamado desenvolvimento sustentável (DS), propondo uma série de medidas a adoptar que, ao integrarem a questão ambiental no desenvolvimento económico, representavam uma nova forma de progresso. Agora, quase duas décadas

depois desta publicação, a paisagem ambiental e política alterou-se de forma significativa. Podemos, de qualquer forma, argumentar que o princípio institucional do DS, como objectivo de política concreta, e com uma grande ênfase em termos de luta política, permanece actual ao confrontarmo-nos com os múltiplos desafios desta nova ordem global (Sneddon et al., 2006).

Reconhecendo já em 1992 que as alterações climáticas constituem uma preocupação legítima quanto ao futuro comum da humanidade e que o carácter global destas alterações necessita de uma resposta eficaz em termos internacionais, a ONU estabeleceu, em Maio de 1992, a convenção designada por “Convenção Quadro das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas”, conhecida pela sigla CQNUAC (ONU, 1992). A Convenção Quadro foi ratificada pela Comunidade Europeia através da Decisão nº 94/69/CE do Conselho, de 15 de Dezembro de 1993, que entrou em vigor em 21 de Março de 1994. O objectivo principal da Convenção consiste em conseguir atingir a estabilização das concentrações dos GEE na atmosfera a um nível que evite uma interferência antropogénica perigosa com o sistema climático. Têm assumido uma importância fundamental no desenvolvimento de políticas ambientais, de programas e medidas de mitigação das alterações climáticas, os compromissos constantes da Convenção. Surgiu assim o Protocolo de Quioto (ONU, 1998), assinado em 1997 pelos países e organizações que também foram signatárias da Convenção, sendo que Portugal é parte signatária da Convenção Quadro e do Protocolo de Quioto, traduzidos para a legislação nacional pelo Decreto-Lei n.º 20/93, de 21 de Junho e Decreto-Lei n.º 7/2002, de 25 de Março, respectivamente. Com este Protocolo, considerado o mais importante instrumento na luta contra as alterações climáticas, pretendeu-se, por Decisão nº 2002/358/CE do Conselho, de 25 de Abril de 2002, fornecer operacionalidade e eficácia jurídica a nível europeu aos objectivos da Convenção Quadro. Integra o compromisso assumido pela maioria dos países industrializados de reduzirem em 5% (face aos níveis observados em 1990), durante o período de 2008 a 2012, em média, as suas emissões de determinados gases com efeito de estufa responsáveis pelo aquecimento planetário. São eles:

- CO₂.
- Metano (CH₄).

- Óxido nítrico (NO₂);
- Hidrofluorcarbonetos (HFC);
- Perfluorcarbonetos (PFC).
- Hexafluoreto de enxofre (SF₆).

Neste sentido, o Protocolo contempla uma série de mecanismos de flexibilidade de articulação das diferentes políticas seguidas pelos países signatários e estimula a adopção de medidas efectivas para cumprimento da limitação/redução efectiva das emissões de GEE, como sejam:

- Comércio de Licenças de Emissão de Gases com efeito de estufa (CELE),
- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL),
- Implementação Conjunta (IC).

Na prática, os mecanismos de Quioto traduzem-se de forma sucinta em:

- Estimular o DS através de uma transferência de tecnologia e de investimento,
- Ajudar os países a satisfazer os seus compromissos e objectivos no que toca à redução de emissões ou remoção do carbono da atmosfera noutros países de forma rentável,
- Encorajar o sector privado e países em vias de desenvolvimento a contribuírem para os esforços de redução das emissões.

A IC e o MDL são dois mecanismos que alimentam o mercado do carbono. A IC permite que os países industrializados levem a cabo projectos de implementação conjunta com outros países desenvolvidos, enquanto que o MDL, originalmente proposto pelo Brasil (Bolin, 2007), envolve projectos de DS que reduzem as emissões nos países em vias de desenvolvimento. A proposta do MDL consiste em que cada tonelada de CO₂ equivalente (tCeq) deixada de ser emitida ou retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento poderá ser negociada no mercado mundial, funcionando como atractivo para a redução das emissões de CO₂ (Rocha, 2006). No site <http://cdm.unfccc.int/index.html> e no site: <http://ji.unfccc.int/index.html> podem

consultar-se os recentes desenvolvimentos no âmbito do CQNUAC para os dois casos. Um exemplo simples talvez ajude a ilustrar com precisão para que serve efectivamente o MDL. Suponhamos que um país desenvolvido como a Alemanha necessita, em 2011, de encontrar forma de reduzir 10 milhões tCeq para poder satisfazer o Protocolo de Quioto. Uma das soluções poderá passar por gastar algum dinheiro de forma a ajudar a melhorar as centrais energéticas de um país em desenvolvimento como a China. Uma vez que a China está em rápido desenvolvimento, depende fortemente do carvão para as suas necessidades de electricidade. Ao adicionar novas tecnologias de combustão a cinco antigas centrais térmicas, a eficiência da produção de electricidade poderá ser significativamente melhorada e, ao mesmo tempo, parte da poluição do ar local poderá ser eliminada. Significa também que a electricidade produzida será mais barata, o que trará benefícios para a economia chinesa. Ao longo de um período de 20 anos (a esperança média de vida de uma antiga central que sofreu reajustamentos), isso traduzir-se-á então numa poupança de 10 milhões de tCeq. Uma solução deste género poderá custar metade do que custaria comprar a outro país os créditos correspondentes à mesma quantidade de carbono. Os benefícios traduzir-se-ão para a Alemanha na poupança, quer em relação à compra directa de créditos a um outro país, quer na poupança em relação ao que gastaria por ter que efectuar essa redução directamente. Por outro lado a China obterá benefícios sociais, económicos e ambientais decorrentes desta parceria, tornando-se também mais competitiva (Peake e Smith, 2009). Apesar disto, as negociações em torno da integração das tecnologias de Captação e Armazenamento/Sequestro de Carbono (CAC) no MDL têm sido muito polémicas e até fortemente contestadas por parte de algumas ONGs da área das alterações climáticas, que consideram que a inclusão das CAC neste sistema é “perversa”. Baseiam-se em argumentações de que as CAC incluem tecnologias muito dispendiosas, de permitirem o aumento de emissões de GEE em países signatários do Protocolo de Quioto e, no entanto não contribuírem da forma desejada para o DS dos países em desenvolvimento, para além de, eventualmente, encorajarem até a continuação e, mesmo, o aumento do uso de combustíveis fósseis. Contudo, as posições oficiais dos governos de diversos países signatários têm sido favoráveis à integração das CAC no MDL por considerarem que este será um incentivo ao desenvolvimento tecnológico das mesmas (Oliveira et al., 2009).

Actualmente, as alterações climáticas continuam a ser encaradas como uma das maiores ameaças que a humanidade enfrenta (Ketzer, 2006; Russ et al., 2007). Em 2006 foi publicado o “*The Stern Review on the Economics of Climate Change*” (Stern, 2007), que ficou conhecido por “Relatório Stern”. Não sendo o primeiro do género, é considerado por muitos como constituindo a análise mais rigorosa até à data quanto aos custos e riscos das alterações climáticas e quanto aos custos e riscos da redução de emissões. Torna claro que a questão não se trata de se nos podemos dar ao luxo de agir, mas antes se nos podemos dar ao luxo de não agir. Realizado por um dos mais conceituados economistas mundiais, mostra claramente que os benefícios de uma atempada acção global para mitigar as alterações climáticas serão muito inferiores aos custos. Estabelecendo recomendações realistas para acção, o Relatório desempenha um papel muito importante na sensibilização pós-Quoto.

A Organização Mundial de Saúde (OMS), organismo que integra as Nações Unidas é uma instituição que se debruça a nível mundial sobre temas relacionados com a saúde, contando já com 60 anos de actividade. No que toca ao binómio Clima – Saúde pública existe muita informação que pode ser consultada nos sites: <http://www.who.int/topics/climate/en/> e ainda em <http://www.who.int/globalchange/en/>.

As alterações climáticas são, mesmo, cada vez mais apontadas como responsáveis pelo principal problema que a Humanidade irá enfrentar neste século. Se até há algum tempo atrás existiam dúvidas quanto à relação entre as emissões dos GEE e as alterações climáticas, e, mesmo, quanto ao aumento da temperatura média da Terra, acabou por se tornar consensual esta relação por parte dos especialistas. Os GEE, tanto de origem natural como os resultantes da acção humana, dentro dos quais assumem especial relevância o CH₄ e ainda mais o CO₂ - este essencialmente resultante da combustão, designadamente dos combustíveis fósseis, das refinarias de hidrocarbonetos e da indústria cimenteira - não só pela quantidade que é produzida mas também pelo tempo de permanência na atmosfera terrestre, são apontados como co-responsáveis (NSF, 2009) pelos fenómenos acima mencionados. Não sendo possíveis de eliminar, devem minimizar-se os seus efeitos. Já em 1896 Arrhenius (Arrhenius, 1896) foi o primeiro a quantificar a contribuição do CO₂ para o efeito de estufa (Secções I-IV) e a especular sobre se as variações na concentração de CO₂ da atmosfera contribuía para as

alterações a longo prazo no clima (Secção V). Na altura o termo utilizado era “ácido carbónico” e não CO₂. Ele estava consciente de que os combustíveis fósseis poderiam constituir uma potencial fonte de CO₂ significativa. Por sua vez, e segundo Bolin (2007), a decisão de Arrhenius em 1894 de estudar os mecanismos das alterações climáticas foi provavelmente resultado de uma apresentação em Ekholm de James Croll, em que este defendia que as variações climáticas eram causadas em primeiro lugar por variações da radiação solar, e de uma outra apresentação de Arvid Högbom, que descrevia fontes e sumidouros para o CO₂ na atmosfera. De facto, Arrhenius estava céptico quanto à importância das variações da radiação solar e curioso quanto à amplitude de possíveis variações no efeito de estufa devidas a alterações nas concentrações do vapor de água e do CO₂ na atmosfera.

A CQNUAC e o Protocolo de Quioto têm como co-signatários a União Europeia e naturalmente os seus países membros, o que, como explicado anteriormente, impõe uma redução efectiva da emissão de GEE no período 2008-2012, sendo possível encontrar no site: <http://unfccc.int/2860.php> muita informação sobre o tema. Na verdade, esta redução é necessária para a limitação da temperatura global a 2°C acima dos níveis pré-industriais (1990) em 2100 (Russ et al., 2007). Assim, e em antecipação clara às consequências decorrentes da aplicação do Protocolo de Quioto, a União Europeia (UE) lançou várias iniciativas:

- Directiva 2003/87/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro, relativa às licenças de emissão por quotas (o chamado “*Greenhouse Gas Emission Allowance Trading Scheme*”), criando o mecanismo do CELE, entretanto transposta para o direito nacional pelo Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro alterado pelo Decreto-Lei n.º 243-A/2004, de 31 Dezembro.

A Directiva 2003/87/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro foi entretanto harmonizada com os termos do Protocolo de Quioto através da Directiva 2004/101/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro, também conhecida por “*Linking Directive*”.

A aplicação a Portugal da Directiva 2003/87/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro, conduziu à elaboração do Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão de CO₂ (PNALE) para 2005-2007 (Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2005, de 3 de Março e Despacho Conjunto n.º 686-E/2005, de 13 de Setembro).

Para o período de 2005-2007, participaram no CELE 244 instalações portuguesas. A cada uma destas instalações foi atribuído um Título de Emissão de Gases com Efeito Estufa (TEGEE), onde se incluía a obrigatoriedade de elaborar, anualmente, um relatório de monitorização das emissões de GEE, a ser entregue ao Instituto do Ambiente (IA), até 28 de Fevereiro de cada ano.

Actualmente foi já lançado o PNALE II, relativo ao período 2008-2012 (Resolução do Conselho de Ministros n.º 1/2008, de 4 de Janeiro e Despacho Conjunto n.º 2836/2008, de 5 de Fevereiro).

A Decisão nº 2007/589/CE da Comissão, de 18 de Julho estabeleceu guias para a monitorização das emissões de GEE.

- Decisão de atingir objectivos-chave em 2020, como seja a redução de emissões de GEE em pelo menos 20% na UE, podendo a meta subir para 30% caso se torne exequível alcançar um acordo internacional com outros países desenvolvidos que não pertençam à UE, como sejam os pertencentes ao denominado grupo G8. Simultaneamente, o Conselho Europeu adoptou uma política de energia para a Europa que, entre outros objectivos, impõe uma quota de utilização de 20% de energias renováveis até 2020, melhorias na eficiência energética de 20% até 2020 e aumento da utilização de fontes de baixa emissão de CO₂, que auxiliarão a atingir as desejadas reduções de emissões. O armazenamento/sequestro geológico de CO₂ é, de forma muito clara, apontado como o caminho a seguir para a prossecução dos objectivos delineados (Oliveira et al., 2009), com a construção de doze instalações de demonstração de larga escala na Europa até 2015 (CCE, 2007a; CCE, 2008a). Designaremos no

texto de agora em diante estas decisões por “20 (30), 20, 20 para 2020” de forma genérica, as quais são fundamentadas, na prática por Russ et al. (2007).

Tendo a sequestração de CO₂ sido já mencionada no texto do Protocolo de Quioto (art.º 2, ponto iv), a inclusão da Captação e Sequestração Geológica de CO₂ como tecnologia do MDL foi discutida no CQNUAC, tendo sido objecto de discussão na 29ª reunião do grupo de trabalho “*Subsidiary Body for Scientific and Technological Advice*” (SBSTA), paralelamente à Conferência das Nações Unidas sobre alterações climáticas realizada em Poznan, Polónia, em Dezembro de 2008. Nessa reunião, as partes centraram-se na operacionalidade do MDL, na sua distribuição regional e em assuntos relacionados com a acreditação de entidades. Países como a China e o Japão reforçaram a necessidade de simplificação dos processos de acreditação e o Brasil propôs a extensão dos processos de elegibilidade a áreas que envolvam a florestação/reflorestação para alargar o MDL a terras com florestas exauridas de nutrientes (Rocha, 2006). A possível inclusão das CAC em formações geológicas consideradas como actividades integradas no MDL reforça bem a importância dada ao MDL no âmbito das actividades da CQNUAC. A designação carbono é aqui empregue como uma maneira abreviada e prática de referir o CO₂ que, a par do CH₄, é considerado o principal GEE (Oliveira et al., 2009). Os mais recentes desenvolvimentos que o MDL tem vindo a experimentar no âmbito da CQNUAC podem ser consultados no site: <http://cdm.unfccc.int/index.html>, já atrás referido, e permitem perceber a ênfase que tem vindo a ser dada ao mesmo, bem como a sua inerente complexidade. Foi logo em resposta à decisão FCCC/SBSTA/2007/L.19 (UNFCCC, 2007b) da SBSTA em 2007 que o Instituto Mundial do Carvão (WCI – *World Coal Institute*) elaborou uma série de conclusões e recomendações no que toca às tecnologias CAC e MDL. Este documento (WCI, 2008), embora já ultrapassado pelas decisões subsequentes da CQNUAC, reforça claramente a ideia de que as tecnologias CAC devem ser contempladas no MDL, o que já foi agora aceite na Directiva 2009/29/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril. O WCI assim comprometia-se a fornecer toda a informação necessária para que as CAC pudessem vir a integrar o MDL com segurança e integridade ambiental. Na prática o WCI

defendia ser essencial que as CAC fossem elegíveis para integrar o MDL recorrendo a créditos permanentes no mercado de carbono, o que resultaria no armazenamento de CO₂ a longo prazo, sem o qual este seria libertado para a atmosfera, e permitisse que o MDL ajudasse a promover economicamente as CAC.

A Energia é um tema fundamental, mais do que preocuparmo-nos com a crise financeira, é com a crise energética que nos devemos preocupar, porque é efectivamente o grande problema mundial, que costuma ser tratado como um problema político, mas trata-se na verdade de um problema científico (Lemos de Sousa, 2009a). O consumo de energia na Europa está a aumentar, bem como no mundo. De acordo com o WCI (2008) as necessidades energéticas mundiais crescem sem parar e é previsível que aumentem para os 55% em 2030, motivadas, essencialmente, pela necessidade que os países em vias de desenvolvimento têm em satisfazer objectivos de desenvolvimento. Estes números podem ainda aumentar caso se mantenham as elevadas taxas de desenvolvimento económico que se têm vindo a verificar nesses países. São também claramente uma consequência do crescimento demográfico e económico (Seedbregts e Groenenberg, 2009) e exercem uma influência muito grande em todo o consumo de energia, nomeadamente em termos de combustíveis fósseis. Estima-se que os combustíveis fósseis satisfaçam 84% desta procura extra (Dove et al., 1998; WCI, 2008). Durante a última década, os preços dos combustíveis fósseis aumentaram progressivamente, como afirmaram Rout et al. (2008). De facto, torna-se claro que ninguém sabe exactamente o que pode acontecer no futuro, mas a natureza não renovável dos recursos de combustíveis fósseis é inegável, e a tendência dependerá de uma série de factores baseados também na instabilidade geopolítica e na estratégia do mercado - que originaram, por exemplo, face à permanente instabilidade política de países produtores de gás natural, uma tendência ténue de inversão da utilização de gás natural em relação ao carvão (Oliveira et al., 2009) - sem esquecer a teoria do pico de Hubbert (Hubbert, 1956), que estabelece que a extracção de petróleo ao longo do tempo segue um perfil com a forma de sino (Castro et al., 2009). Em 2003, Lackner (2003) afirmava que os recursos dos combustíveis fósseis excediam as 5000 GtC, o que, comparado com o consumo mundial de 6 GtC/ano permitia bastante tempo para o consumo. Em 2007, a política energética da UE foi delineada no chamado “*Energy*

Policy Package”. Para além de aspectos meramente qualitativos, relacionados com a segurança do fornecimento energético, são salientados os receios relativos à crescente dependência das importações de gás (CCE, 2007b), que se espera aumentarem dos actuais 50% para 80% em 2020 (IEA, 2007). Existe a necessidade de procurar novas formas alternativas de energia, por exemplo. Contudo, essencialmente, e acima de muitos outros aspectos que dizem respeito a problemas da energia global, enfrentamos questões que resultam das alterações globais. Aceita-se actualmente, como referido anteriormente, que as crescentes concentrações de GEE na atmosfera da Terra devem-se essencialmente a actividades antropogénicas, e isto é particularmente significativo no caso do CO₂ (Angulo-Brown et al., 2009), o GEE mais importante (IPCC, 2007b), representando 99,44% de todos os GEE (Lemos de Sousa, 2009a), um assunto que tem vindo a atrair uma atenção crescente da comunidade científica, uma vez que foi formulada uma meta ambiciosa para a redução de emissões de GEE (Seedbregts e Groenenberg, 2009). Esta requer, como vimos já, uma redução das emissões em 20% em 2020, ou em 30% se outros países se comprometerem também a objectivos de redução, enquanto que as fontes renováveis devem, como vimos também atrás, fornecer 20% da energia primária. Um conhecido Painel das Nações Unidas, o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), a mais relevante e extensa fonte de informação no que respeita a alterações climáticas, tem vindo a disponibilizar uma série de relatórios-síntese periódicos sobre as alterações climáticas e o último (IPCC, 2007b) permite compreender que mesmo que fosse possível estabilizar as emissões de CO₂ agora, no ano 2100 não será ainda possível atingir a estabilização. De facto, segundo Russ et al. (2007), o estudo de diferentes cenários revela que o impacto de uma acção unilateral por parte da UE, quanto ao chamado “20 (30), 20, 20 para 2020” mostra que o alcance da iniciativa será muito limitado, quedando-se 3,5 a 4,6% abaixo da linha-base de emissões para 2020, indicando a necessidade real de uma participação alargada de forma a conseguir-se a redução dos 2°C preconizada. Esta perspectiva é corroborada pela recente decisão do recém Primeiro-Ministro eleito do Japão, Yukio Hatoyama, de reduzir em 25% - um valor superior ao definido pela UE, até 2020, a emissão de GEE, relativamente a 1990. Esta decisão foi anunciada a 7 de Setembro de 2009, mesmo antes da sua tomada de posse a 16 de Setembro. O recurso às energias renováveis servirá para auxiliar neste propósito. O Japão é presentemente a segunda economia do mundo e o quinto emissor de GEE. O Primeiro-Ministro cessante, Taro Aso, tinha afirmado em Junho que o Japão pretendia uma redução de apenas 8%, uma decisão muito criticada

pelos grupos ambientalistas. É também, segundo Lemos de Sousa et al. (2008a), a recente publicação do IPCC que nos oferece uma perspectiva quantitativa e actualizada da influência, designada por *radioactive forcing* e expressa em W/m^2 , dos principais factores naturais e antropogénicos que estão na origem das variações de energia radiante na atmosfera, considerados responsáveis pelas alterações climáticas. Teremos assim $1,5 \text{ W/m}^2$ da radiação que sofremos por influência dos GEE (Lemos de Sousa, 2009a). Interessa referir que o IPCC é um organismo criado em 1988 pelas Nações Unidas com o objectivo de, essencialmente, fundamentar as decisões a tomar no âmbito da extrema complexidade englobada na problemática das alterações climáticas com base num conjunto – painel – de especialistas independentes. Os diferentes relatórios, disponíveis para consulta pública, podem ser consultados no site <http://www.ipcc.ch/>. Os Painéis Intergovernamentais constituem assim um tipo de organismo internacional relativamente novo. Foram promovidos no Capítulo 31 da Agenda 21, que afirma que “os Painéis Intergovernamentais sobre assuntos de Desenvolvimento e de Ambiente devem ser organizados, dando ênfase aos seus aspectos científicos e técnicos, e os estudos de resposta de adaptação devem ser incluídos em programas de acção subsequentes”, parágrafo 31.6. A Agenda 21 emergiu do *Rio Earth Summit* em 1992, a importante Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente e o Desenvolvimento que ocorreu no Rio de Janeiro de 3 a 14 de Junho de 1992. Torna-se importante referir que este organismo, um dos maiores e mais sofisticados internacionalmente a nível interdisciplinar, possui um estatuto político neutro que articula análises e resultados científicos, políticas governamentais e o interesse global da Humanidade, tendo sido galardoado com o Prémio Nobel da Paz 2007 (Lemos de Sousa et al., 2008a).

De acordo com Worrell (2009), cujo artigo é essencialmente baseado no capítulo 7 do Grupo de Trabalho III para a Quarta Avaliação do IPCC (2007a), as opções de mitigação disponíveis não estão a ser completamente utilizadas devido a barreiras que envolvem: acesso limitado ao capital, falta de atenção, conhecimento insuficiente ou falta de fornecedores qualificados tanto em países industrializados como em países em vias de desenvolvimento. De acordo com o mesmo autor, a eficiência energética deve ser melhorada na indústria, de forma a contribuir para a mitigação das emissões de GEE. De facto, a palavra de ordem consiste actualmente na eficiência energética, pois as energias renováveis não são suficientes (Lemos de Sousa, 2009a). Esta questão é

também claramente focada pelo IPCC (2005a), que menciona mesmo a utilização da energia nuclear como uma opção de mitigação. De acordo com Jaccard (2006), a energia nuclear é potencialmente ilimitada, mas deve ultrapassar receios públicos quanto a fugas de radiação resultantes de acidentes de operação, armazenamento de resíduos e mesmo ataques terroristas, bem como preocupações das superpotências sobre a proliferação de armas nucleares.

Uma vez que estão a ser extraídos e “queimados” em tempo que, do ponto de vista geológico, não chega a ter significado, vastos depósitos de petróleo, gás e carvão que demoraram milhões de anos a acumular, muitos governos estão a centrar-se nestes assuntos e as questões das alterações climáticas antropogénicas levam os cientistas a procurar tecnologias cujo objectivo consiste em reduzir as emissões (Wagner, 2008). De acordo com Minchener e McMullan (2007), existem opções: redução do consumo de energia (existem soluções comercialmente exequíveis no que diz respeito a custo; a melhoria da capacidade dos sumidouros de carbono (ex: florestas) é limitada e não é necessariamente segura para reter o carbono) e combustíveis alternativos (viável, mas não consegue satisfazer as necessidades de redução do CO₂). Decorre da análise do “20(30), 20, 20 para 2020” que se a quota de energia renovável é de 20%, os restantes 80% terão que vir do carvão, do petróleo, do gás, ou do nuclear (Lemos de Sousa, 2009a), uma opção de que nem todos gostam. Atente-se ainda no facto de que o carácter intermitente das energias renováveis é fortemente penalizador, e susceptível de conduzir a um aumento assinalável do preço da energia (Seedbregts e Groenenberg, 2009). Assim, o mundo continuará no futuro previsível ainda fortemente comprometido com a utilização dos combustíveis fósseis (Oliveira et al., 2009) e os esforços para combater as alterações climáticas têm que caminhar lado a lado com a utilização destes mesmos combustíveis e os objectivos previstos na luta contra as alterações climáticas (WCI, 2008). De facto, é, de entre todos o carvão que está mais bem posicionado por se encontrar bem distribuído a nível mundial, o que não acontece como o petróleo e gás, mais concentrados, como se sabe. Assim, as CAC emergiram como uma chave (Seedbregts e Groenenberg, 2009; Smekens e van der Zwaan, 2006) para mitigar a contribuição das emissões de combustíveis fósseis para o aquecimento global, o termo utilizado para descrever o recente aumento observado na temperatura global média da superfície da Terra (Peake e Smith, 2009), e as alterações climáticas, ao mesmo tempo

que permitem a utilização continuada de combustíveis fósseis (Bolin, 2007). Estas tecnologias baseiam-se na captação de CO₂ de grandes fontes pontuais, tais como instalações de combustíveis fósseis. Somente o CO₂ é captado porque é impraticável transportar e armazenar todo o fluxo de gás devido aos custos energéticos e a outros custos associados. Aliás deve realçar-se que a questão do transporte é talvez aquela que, a nível de custos, importa ser muito bem calculada. As CAC permitem assim cortes profundos nas emissões de CO₂, ao valerm-se da utilização de indústrias onde o CO₂ é emitido de forma intensiva. Os locais de armazenamento disponíveis para as CAC são numerosos e encontram-se distribuídos de forma abrangente, promovendo a disponibilização de projectos CAC pelo mundo e permitindo que estas desempenhem um papel significativo na redução das emissões de GEE. Para além disso, a inclusão das CAC dentro de um portfolio de tecnologias de mitigação diminuirá em 30% os custos de estabilização (WCI, 2008). Convirá referir que embora se mencione repetidamente que a necessidade de redução das emissões de GEE e a melhoria dos seus sumidouros constituem a chave para estabilizar as alterações climáticas, apenas nos anos mais recentes é que a questão dos sumidouros, traduzida pelo recurso às CAC tem vindo a receber maior nível de atenção (Bolin, 2007). De facto, se os reservatórios naturais de petróleo e gás provaram ter “registos de integridade” de milhões de anos, existem razões para supor que também o CO₂ possa ser armazenado sem fugas significativas nestes jazigos abandonados, durante longos períodos de tempo (Ghomian et al., 2008), permitindo que as CAC sirvam de instrumento de limitação das alterações climáticas (Smekens e van der Zwaan, 2006). Obviamente que o aumento da assimilação do CO₂ pelos oceanos, sistemas terrestres e estruturas geológicas profundas ou aquíferos podem servir igualmente bem o propósito de reduzir a taxa a que aumenta a concentração atmosférica do CO₂, mas é essencial que o armazenamento a longo prazo seja seguro e o potencial reservatório tem que ser grande. Em cada situação, a integridade a longo prazo tem que ser claramente estabelecida devido a factores como actividade sísmica e potencial migração do CO₂ (Lackner, 2003). Como também refere Bolin (2007), o armazenamento oceânico avançado é tecnicamente difícil e caro, e pode ser ainda ilusório. A sua eficiência depende da circulação oceânica que pode variar em resultado das alterações climáticas. Se as águas mais quentes aumentam a estabilidade vertical dos oceanos, e diminuem a taxa à qual o CO₂ retorna à atmosfera, não se consegue, contudo, garantir o armazenamento seguro a longo prazo, não constituindo este uma opção viável (Smekens e van der Zwaan, 2006). Por outro lado, se é verdade que o

protocolo de Quioto reconhece a possibilidade de que o aumento do armazenamento através de ecossistemas terrestres como os solos é uma forma de contribuir para a redução das emissões, também será necessário assegurar que não se verifique o retorno do CO₂ para a atmosfera, o que não se afigura tarefa fácil, principalmente quando o clima está em mudança (Cramer et al., 2001; Lackner, 2003). Parece restar o armazenamento geológico em campos de prospecção de petróleo e jazigos de carvão ou gás abandonados, as opções mais viáveis segundo Lackner (2003) e Bolin (2007), bem como em aquíferos abaixo de uma profundidade de 800-1000 m. Para além de terem que ser grandes, com capacidade de, segundo Bolin (2007), pelo menos algumas centenas de Gt de carbono, a logística necessária para a transferência é um factor a ser muito bem equacionado (já se mencionou atrás a questão do transporte como fundamental). Por sua vez, a companhia de energia da Noruega, *Statoil*, já sequestrou CO₂ removido do gás natural em aquíferos salinos no Mar do Norte (Chadwick et al., 2002; Dove et al., 1998; Herzog et al., 2000). Segundo Dove et al. (1998), o período para a sequestração geológica deverá situar-se entre 50-100 anos no mínimo e preferencialmente de 1000 anos. As decisões das companhias ou empresas que decidirem apostar nas CAC e passem a estar equipadas com (ou a recorrer a) a captação/armazenamento de CO₂ serão seguramente também influenciadas por factores como a procura energética, a idade das instalações existentes e a velocidade de substituição da instalação. Factores como os preços dos combustíveis fósseis e do CO₂, que dependerão, por sua vez dos tectos de emissão e do CELE são fundamentais. Também devem ser contabilizados os aumentos nos custos de construção e a dificuldade em encontrar novos locais para construção de novas instalações. De facto, Lackner (2003) defende que a reconversão de instalações já existentes pode sair demasiado cara, enquanto que as novas instalações já serão concebidas para funcionarem bem melhor do ponto de vista das emissões, não apenas das de CO₂. No artigo de Seebregts e Groenenberg (2009) é possível consultar alguns valores estimados. De facto, do ponto de vista técnico da indústria esta opção é bem mais simpática pois enquadra-se nas características da estrutura e tecnologia tradicionalmente utilizadas. Esta é uma tecnologia que está a ter forte adesão quer nos Estados Unidos da América, quer na UE. Sabe-se que a cotação do CO₂ na bolsa de carbono e no CELE é um factor absolutamente determinante na viabilidade de um projecto de instalação CAC, uma vez que, sob o ponto de vista económico-financeiro, pode acabar por ser mais vantajoso

comprar ou trocar licenças de emissão de GEE do que investir em instalações CAC (Oliveira et al., 2009).

De facto, o uso Global do carvão está a crescer, pois, por muito que se recorra à utilização das energias renováveis (a hídrica, a térmica, a eólica, os biocombustíveis) (Lemos de Sousa, 2009a) e até da energia nuclear, será inevitável continuar a usar combustíveis fósseis por muito tempo ainda (Oliveira et al., 2009), com ou sem alterações climáticas, com ou sem CAC (Smekens e van der Zwaan, 2006), pelo menos para a produção de electricidade (Lemos de Sousa et al., 2008a) e, de acordo com a IEA (2004), está projectado que por volta de 2030 atingirá um nível de mais do que 4500 milhões tep. Na verdade, a escassez do petróleo e o aumento dos preços inerentes conduziram, de novo, a nível mundial, ao uso preferencial de carvão nas centrais térmicas, face a outras fontes disponíveis (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009). Estes números encontram-se agora alterados devido ao desenvolvimento que países como a China e a Índia têm vindo a experimentar. Com o crescente consumo na China e Índia, o carvão representará 22% do *mix* energético mundial em 2030 (IEA, 2004). Espera-se que as emissões globais de CO₂, gás que representa mais do que 80% das emissões globais (Lemos de Sousa et al., 2008a), aumentem 60% por volta de 2030, em relação a 2004 ou 57% em relação a 2005, de acordo com o WCI (2008). Isto apesar das emissões anuais totais do conjunto dos 6 GEE contemplados na Convenção e no Protocolo de Quioto terem diminuído 2,8% entre 1990 e 2005 nos 40 países pertencentes à Nações Unidas (incluindo a UE) (UNFCCC, 2007a). Neste grupo, no período 1990-2005 as emissões totais de GEE em Portugal, um dos casos mais complicados, tiveram um aumento superior a 40%, muito maior do que o experimentado pela UE, que no seu conjunto sofreu uma redução de 1,5% (Lemos de Sousa et al., 2008a). De facto, muitos países que são membros da Organização para a Cooperação Económica e o Desenvolvimento (OCDE), embora reconhecendo que existe uma necessidade para assegurar uma utilização óptima do carvão com impacte ambiental minimizado, ainda encaram o carvão como um componente crucial no fornecimento de energia (Minchener e McMullan, 2007). 50% da electricidade é gerada na Europa pelo carvão e gás natural (Odenberger e Johnsson, 2009). Na verdade, e segundo Socolow (2005), as contas mostram que até 2002 se produziram, desde 1751, 1.070 biliões de toneladas de CO₂, emissões essas produzidas pela queima de carvão,

petróleo e gás natural. Suguio (2008), por sua vez, afirma que têm sido libertados anualmente para a atmosfera, 20 biliões de toneladas de CO₂ por queima de combustíveis fósseis, um valor muito superior ao anterior (e ainda 7 biliões de toneladas de CO₂ por desmatamento acompanhado de decomposição de matéria orgânica do solo e 2 biliões de toneladas de CO₂ pela respiração de 6 biliões de habitantes). Recorde-se que o solo armazena carbono na matéria orgânica e esse é realmente um dos factores a tomar em consideração nas alterações climáticas (Alloway, 2005). Torna-se claro que os recursos de combustíveis fósseis como o carvão, petróleo e gás continuarão a dominar em anos futuros (ECGP, 2006), e, assim, as CAC permitirão que o CO₂ que resulta da utilização dos combustíveis fósseis seja captado e depois armazenado em formações geológicas seguras, oferecendo a perspectiva de uma central térmica com emissões de CO₂ próximas do zero, e fazendo a transição, de acordo com Seebregts e Groenenberg (2009), para um fornecimento de energia sustentável a longo prazo. Estão previstas centrais térmicas ditas integradas, às quais correspondem, de raiz, quer a captação e eventual transporte, quer o armazenamento geológico dos GEE produzidos no processo de combustão (Oliveira et al., 2009). De facto, a evolução da tecnologia e da Sociedade tem vindo a conduzir à inovação nas chamadas tecnologias do carvão limpo (CCT – *Clean Coal Technologies*), nas quais se minimizam os impactos ambientais aquando da sua utilização final, e de carvão limpíssimo (CCT – *Cleaner Coal Technologies*), nas quais, por sua vez, os impactos são minimizados ao longo do ciclo de vida do carvão no seu conjunto. As tecnologias da liquefacção do carvão (CTL – *Coal to Liquids*) e da gasificação subterrânea estão também, no limite, associadas às tecnologias CCT. As chamadas tecnologias de Emissões Zero (ZET – *Zero Emissions Technologies*) ou perto do Zero ou tecnologias livres de carbono, fazem assim parte das CCT e implicam o uso das CAC, sem um plano das quais já não é possível projectar por exemplo uma central térmica (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009). É também por isso que as CAC integram actualmente o MDL, na perspectiva de que contribuam para o DS, ao constituírem uma tecnologia crítica para atingir a estabilização das concentrações de GEE na atmosfera e constituírem uma forma económica de o fazerem. O WCI (2008) defende que a comprovação das reduções das emissões obtidas em projectos CAC numa base de caso-a-caso assegurará que as CAC retornam benefícios mensuráveis reais que se exige serem obtidos nos projectos MDL. De facto, torna-se desta forma claro que a inclusão das CAC do MDL actuará como um incentivo adicional em termos dos custos que as tecnologias CAC acarretam, sem o qual, corremos o risco de que o CO₂ seja

libertado para a atmosfera. Estão disponíveis três localizações: jazigos de gás ou de petróleo (operacionais ou abandonados); aquíferos salinos profundos (formações de rochas porosas tais como arenito ou calcário); e, camadas de carvão não exploráveis - a opção menos estudada (Minchener e McMullan, 2007). O preço desta opção variará com os preços do gás e do petróleo, tipo de instalação de tratamento de água, método de captação, quantidade de CO₂, distância no que diz respeito a transporte, e a profundidade do reservatório (IPCC, 2005a). De acordo com Odenberger e Johnsson (2009), que estudaram um cenário correspondente a 30% de redução de CO₂ em 2020 e uma redução de 85% em 2050 (com 1990 como ano base), assume-se que as CAC estejam disponíveis comercialmente em 2020, de forma a constituírem uma tecnologia chave que permita atingir grandes reduções de CO₂. Para estes autores, existem seis países chave na Europa que se considera terem condições promissoras para proceder ao transporte e armazenamento em grande escala: Itália, Espanha, Alemanha, Reino Unido, Polónia e a Holanda. Por outro lado, Seedbregts e Groenenberg (2009), indicam cinco países onde se espera que as CAC arranquem em primeiro lugar: a Alemanha, o Reino Unido e a Holanda, tal com os autores anteriores, e mais dois: França e Bélgica. O limite temporal para a implementação da tecnologia é um assunto chave. Torna-se evidente que mais do que recorrer apenas às tecnologias CAC, um programa coerente e integrado de fornecimento de energia com base em combustíveis fósseis necessitará de se focar em soluções que incluam a melhoria da eficiência energética, a co-utilização de biomassa e resíduos, investimento no sistema de combustível para transporte à base de hidrogénio (H₂) e desenvolvimento de novas tecnologias chave (Minchener e McMullan, 2007). De facto, se as CAC passarem a ser aplicadas de forma intensa, devido à introdução da política climática como forma de redução das emissões, para além da sua aplicação nas indústrias geradoras de energia que funcionam à custa dos combustíveis fósseis, também a produção de electricidade com recurso à biomassa, a produção de H₂ e outros sectores industriais serão alvo das CAC (Smekens e van der Zwaan, 2006). A longo prazo, ter-se-ão que resolver muitas questões relacionadas com a disponibilidade destas tecnologias em termos de tempo e de custos. O aspecto ambiental está sempre presente, como é evidente. O caso do H₂ é paradigmático, pois, uma vez que não existe na natureza de forma isolada, tem que ser fabricado e, para isso produzem-se quantidades imensas de CO₂ (Lemos de Sousa, 2009a). A Figura 1 ilustra esquematicamente a forma de captar, transportar e armazenar o CO₂ de forma segura através da utilização das CAC. Por outro lado, e tratando-se actualmente de um assunto

que se pode encontrar na literatura, a aceitação pública das CAC depende da confiança que as pessoas depositam nas organizações envolvidas no desenvolvimento, tomada de decisões e utilização, e essa confiança é essencialmente baseada nas ideias que as pessoas – membros do público em geral – têm quanto às razões que as organizações possuem para agir da forma como o fazem (Herzog et al., 2000; Terwel et al., 2009a; Terwel et al., 2009b).

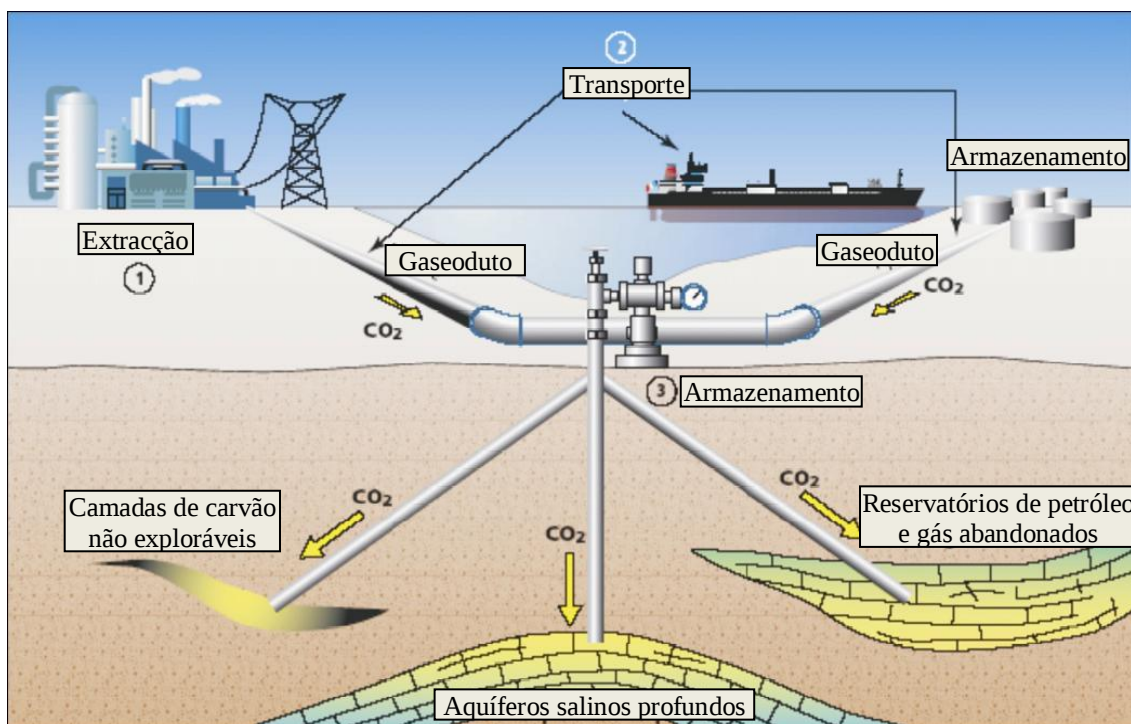


Figura 1 – Passos a seguir nas CAC (Minchener e McMullan, 2007).

Os padrões ambientais são cada vez mais exigentes acompanhando o crescimento económico e demográfico. A Comissão Europeia (CE) tornou claro que a política energética da UE tem como principais objectivos: sustentabilidade, competitividade e segurança do fornecimento. É sabido que a implementação em 2005 do CELE (Directivas 2003/87/EC, de 13 de Outubro, 2004/101/EC, de 27 de Outubro e 2009/29/CE, de 23 de Abril) constituiu um passo fundamental para satisfazer o desafio ambiental, uma vez que os limites obrigatórios de emissão estão agora estipulados em grandes indústrias que envolvem enormes quantidades de energia (Minchener e McMullan, 2007). Já em 2006, o regime CELE era encarado como em risco de ser minado por factores como: forma de distribuição das licenças, ausência de um

compromisso credível para a continuação depois de 2012 e preocupações envolvendo a competitividade internacional em sectores chave (Grubb e Neuhoﬀ, 2006). O regime CELE é, portanto, considerado uma pedra basilar da política climática da UE (Seedbregts e Groenenberg, 2009). A ideia geral do regime CELE é baseada na assumption de que existem benefícios decorrentes do comércio sempre que o custo relativo do abate de CO₂ difere entre as empresas, regiões ou países. Ao mesmo tempo, permite que as empresas satisfaçam as suas próprias necessidades, enquanto são pressionadas a edificar uma estratégia eficiente para proteger a competitividade e o seu valor de membro do sistema, assistindo no desenvolvimento de uma forte consciencialização ambiental (Sandoff e Schaad, 2009). A eficiência económica do sistema é crucial para o sucesso do processo e Grubb e Neuhoﬀ (2006) explicam especificamente que renegociações devem ter lugar. De acordo com Sandoff e Schaad (2009), o preço das licenças de emissão deve ser suficientemente elevado para criar incentivos para as empresas reduzirem as suas emissões e baixarem os custos. Simultaneamente, os decisores políticos devem monitorizar as indústrias para observarem como estas gerem a situação. Ou encaram o investimento no abate de CO₂ como uma forma de maximizar os lucros esperados; ou vêem-no como uma medida para reduzir a incerteza, especialmente aquela que advém de potenciais alterações nas regulamentações ambientais. O primeiro período de comércio de licenças, terminado em 2007, pode ser considerado como um período experimental ou de prática (EEA, 2005). O regime CELE foi revisto e, em Janeiro de 2008 propuseram-se um conjunto de modificações significativas, com implicações específicas no sector da electricidade. O objectivo principal da revisão teve que ver com a reformulação do CELE para o período 2013 e 2020 e para além dele. Em vez de um aumento anual de 1,74% até 2028, foi proposta uma taxa única para a UE (Seedbregts e Groenenberg, 2009). A revisão propõe o leilão de 100% das unidades de licenças de emissão a partir de 2013, uma vez que na primeira fase a livre atribuição de licenças conduziu a enormes lucros para o sector (Sijm et al., 2006). Presentemente são desejáveis medidas para tornar o mercado das licenças menos volátil e para aumentar a sua transparência (Sandoff e Schaad, 2009), de forma a ultrapassar os custos da oportunidade do CO₂ (Seedbregts e Groenenberg, 2009). Desta forma, o leilão completo na terceira fase do regime CELE da UE pretende evitar os lucros de ocasião e terá também um grande impacto no sector da geração da electricidade. Por outro lado, as tecnologias CAC ganham nesta alteração uma proeminência, uma vez que as instalações que incluam uma cadeia completa de CAC

não necessitarão de entregar licenças para o CO₂ armazenado. A UE induz assim os Estados Membros a cooperarem com a indústria para a estimulação das CAC.

O preço do carbono influencia fortemente o interesse nas tecnologias de emissão próxima do zero e a sua implementação, como a Figura 2, que ilustra algumas considerações estratégicas que envolvem a captação e armazenamento de carbono, permite compreender. Neste contexto, tudo aquilo que possa ser feito para atingir tanto um aumento na eficiência energética como, simultaneamente, a utilização das tecnologias CAC para ir de encontro a algumas das questões já mencionadas e relacionadas com as emissões de CO₂ e alterações climáticas, é um investimento claro no futuro do nosso planeta e na melhoria da nossa qualidade no mundo. Estima-se que as alterações propostas ao regime CELE conduzam a um aumento dos preços de CO₂. Do ponto de vista das CAC isso é mesmo crucial, uma vez que actuará como um incentivo à sua introdução, embora nos últimos anos tenha vindo a ser revisto o preço mínimo de CO₂ exigido para servir de incentivo às CAC. Embora existissem modelos iniciais que sugeriam valores das CAC da ordem de 25-30 \$/t CO₂ – em 2002 (IPCC, 2005b), esses valores têm vindo a subir. Embora se estime que valores da ordem de 30-40 €/t CO₂ sejam suficientes para fornecer confiança a longo prazo aos investidores nas CAC, a curto-prazo esses valores poderão ter que atingir níveis mais elevados para fazer face à incerteza quanto à volatilidade do CO₂, bem como aos preços dos combustíveis fósseis e aos riscos tecnológicos destas novas tecnologias (Seebregts e Groenenberg, 2009). Desta forma, justifica-se que as instalações energéticas que operam com combustíveis fósseis procurem alternativas para a redução das emissões de CO₂, antes de avançarem para as CAC em grande escala. Estas alternativas podem consistir em promover alterações no combustível utilizado, o que pode implicar nalguns casos a construção de novas instalações. Estudos recentes do *Deutsche Bank* indicam que para preços de gás e carvão a 8,9 €/GJ e 2,32 €/GJ, e um preço de CO₂ de 40 €/t, o gás natural seria preferível ao carvão. Somente com um preço de 52-62 €/t, as CAC conseguem competir com o gás natural, assumindo uma eficiência das CAC entre 40 e 35%, respectivamente. Se a introdução das CAC fosse efectivamente realizada de forma generalizada em 2020, isto corresponderia a um preço nominal entre 70 e 83 €/t (Lewis e Curien, 2008). Mais uma vez a questão do transporte é crucial em todos estes cálculos, uma vez que os diferentes países possuem características geográficas e geológicas

próprias, que influenciam quer o preço dos combustíveis a que têm acesso, quer o preço das CAC.

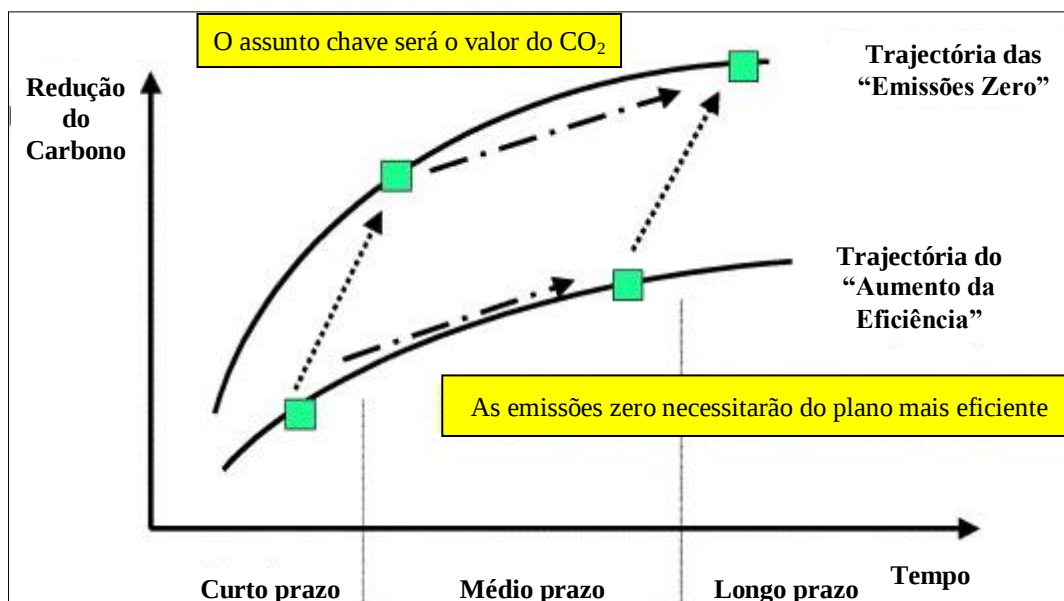


Figura 2 – Tendência de evolução para a captação e armazenamento de carbono (Minchener e McMullan, 2007).

De forma sucinta poderá dizer-se que o abate de CO_2 pode actualmente ocorrer de diferentes formas, tais como as indicadas na Figura 3. Cada uma das alternativas apresentadas tem vantagens e desvantagens, tanto do ponto de vista ambiental como económico, pelo que muito caminho existe ainda a ser percorrido no âmbito das mesmas tecnologias, que se encontram em diferentes fases de desenvolvimento, dado que algumas já possuem projectos piloto, nomeadamente no que toca à chamada sequestração geológica, aquela que já é tecnicamente praticável. A sequestração geológica é utilizada já em:

- jazigos convencionais de petróleo e de gás natural abandonados,
- carvão (minas abandonadas e/ou camadas de carvão profundas não exploráveis),
- aquíferos salinos profundos.

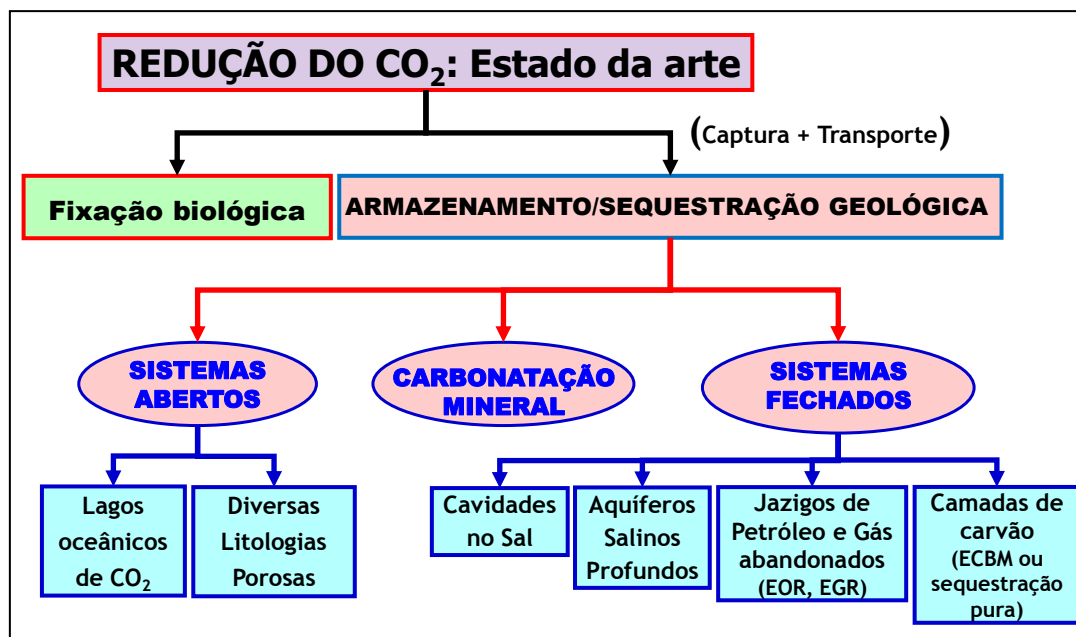


Figura 3 – Redução do Dióxido de Carbono (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009).

Nos dois primeiros casos apresentados a injeção de CO₂ tem como vantagem a denominada “produção acrescida” ou “produção avançada” de CH₄ e de gás natural, neste último caso quer convencional, quer não-convencional (ECBM – *Enhanced Coalbed Methane*) – gás natural gerado e armazenado naturalmente nos carvões e conhecido vulgarmente por MCC (Figura 3 e Figura 4). Constitui também claramente uma potencial forma de diminuição do preço da captação/armazenamento e sequestração do CO₂ (Ghomian et al., 2008). As tecnologias de “produção acrescida” ou de “produção avançada” designam-se internacionalmente por *Enhanced Oil Recovery* (EOR) e por *Enhanced Gas Recovery* (EGR), respectivamente. A designação de “produção acrescida” ou de “produção avançada” respeita ao acréscimo de produção de hidrocarbonetos convencionais (petróleo e gás natural associado) ou não-convencionais, MCC, que se verifica quando se injecta CO₂ numa bacia petrolífera ou de carvão, respectivamente (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009). Com efeito, trata-se de um fenómeno que tem origem no comportamento termodinâmico dos diferentes gases (com moléculas de tamanho diferente) quando adsorvidos em sólidos porosos, igualmente com poros de diferentes dimensões (Lemos de Sousa et al., 2008a). Desde 1950 que o CO₂ é utilizado para a EOR (McPherson e Lichtner, 2001). Também Smekens e van der Zwaan (2006) estimavam em 2006 ser pelo ECBM e/ou EOR/EGR que as CAC arrancariam na Europa. De facto, concluem que se, na Europa, apenas o

sector energético ficar sujeito à redução das emissões de CO₂, o ECBM será suficiente para armazenar todo o CO₂ libertado para a atmosfera durante o século XXI. Quando outros sectores forem também abrangidos pelo abate do CO₂, será necessário recorrer também ao EOR/EGR, jazigos de petróleo e minas de gás abandonados e aquíferos, nesta sequência. Lackner (2003) estima que se a redução das emissões de carbono for feita essencialmente através da sequestração de CO₂, então é provável que o armazenamento total de carbono exceda as 600 GtC no século XXI. Holloway (2001) considera a injeção subterrânea a mais provável para a sequestração, dado ser adequada para sequestração em grande escala. Fala-se, claramente, novamente de ECBM e EOR/EGR.

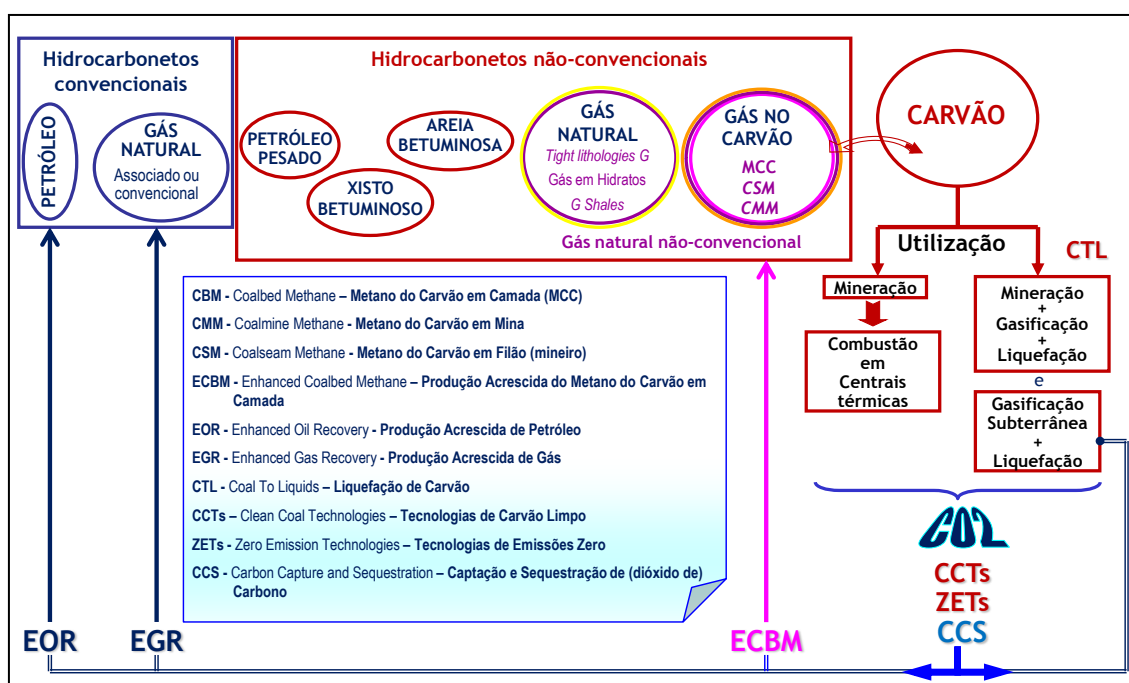


Figura 4 – Combustíveis fósseis: Tecnologias limpas e Produção Acrescida de hidrocarbonetos vs Redução de CO₂ (Lemos de Sousa et al., 2008a; Oliveira et al., 2009).

Por outro lado, e muito recentemente, surgiu o conceito inédito, segundo o autor (Martins, 2009), de armazenamento geológico dinâmico de CO₂ (cuja sigla corresponderia a CACD em português) ou DCCS, tal como lhe chamou o autor. O objectivo consiste em formar reservatórios estratégicos de CO₂, através da sua captação em fontes emissoras, seguida de transporte e respectiva injeção em reservatório. O autor faz a analogia com o armazenamento subterrâneo de gás natural (Confort et al.,

2006), tecnologia que já está muito desenvolvida e disseminada por todo o mundo, para que se possa entender e analisar o processo de recuperação do CO₂ depois de injectado num aquífero salino. Esses reservatórios estratégicos podem depois ser usados como fonte de CO₂ para EOR em jazigos de petróleo maduros ou abandonados, garantindo que não ocorram falhas no fornecimento e assegurando a sua viabilidade económica, sendo também importante assegurar que, sendo as reservas finitas, toda a tecnologia existente deve ser utilizada para que as mesmas sejam esgotadas. Simultaneamente, o CACD poderá contribuir para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera, ao garantir o seu armazenamento em aquíferos salinos, ao mesmo tempo que o CO₂ poderia passar a ser encarado para comercialização posterior no EOR. O ganho líquido na redução das emissões de CO₂ é um balanço entre o CO₂ armazenado geologicamente de forma permanente, segundo Martins (2009), e o CO₂ proveniente da queima do petróleo recuperado via EOR. De acordo com o mesmo autor, os benefícios mais directos da aplicação desta tecnologia traduzir-se-iam no seguinte:

- Aumento das reservas e da produção de petróleo;
- Redução, a baixos custos, das emissões de gases para a atmosfera;
- Incentivo ao desenvolvimento nacional, pela inovação tecnológica (CACD) e comercialização de novos recursos (CO₂); e
- Incentivo ao desenvolvimento regional, pela retoma de investimentos da indústria petrolífera, em áreas de declínio de produção.

Os aquíferos salinos profundos, são referidos por diversos autores como devendo ser a opção que em termos de hierarquia de sequestração geológica de CO₂ deve vir em último. Contudo, existem outros autores que a consideram extremamente atractiva, uma vez que os aquíferos salinos profundos estão vastamente distribuídos e possuirão grande capacidade de armazenamento de CO₂. Enquanto a capacidade colectiva é grande, o armazenamento seguro de CO₂ exige, para cada caso, o cálculo preciso da capacidade de armazenamento do aquífero. Esta capacidade resulta de diferentes parâmetros físico-químicos que condicionam o aprisionamento do CO₂ de diferentes formas. Contudo, embora estes mecanismos permitam que o CO₂ fique retido durante longos períodos de tempo, é o cálculo da quantidade de CO₂ que fica armazenado que constitui o maior desafio. Segundo Bachu et al. (2007), estes cálculos sofrem actualmente de grandes

deficiências a nível de exactidão, complexidade ou escala. McPherson e Lichtner (2001) usaram modelos matemáticos para avaliar, entre vários outros parâmetros, o tempo de residência para aquíferos salinos, tendo os resultados iniciais sugerido ser possível períodos de armazenamento a longo prazo (cerca de 1000 anos ou superiores). Levantaram no entanto, já em 2001, uma série de questões relacionadas com as consequências desse armazenamento, nomeadamente em termos de contaminação ambiental. Contudo, Szulczewski e Juanes (2009), por exemplo, apresentam um modelo para cálculo da capacidade de armazenamento a uma escala básica, que defendem ser rigoroso e simples, uma vez que envolve poucos parâmetros, embora os pressupostos de que parta sejam bastante restritivos. Na verdade existem ainda muitas dúvidas e muitas questões por esclarecer. A literatura sobre o assunto é já vasta mas inconclusiva. Sabe-se que as formas do CO₂ “sequestrado” e dissolvido são as mais desejáveis para o armazenamento do gás durante longos períodos de tempo. Contudo, o CO₂ sob a forma de gás livre será a forma menos desejável, já que pode potencialmente libertar-se do reservatório e retornar à atmosfera. Ghomian et al. (2008) realizaram simulações num reservatório de Frio Brine, nos Estados Unidos e descobriram que o CO₂ na forma “sequestrado” apresentava o valor mais alto quando comparado com as outras duas formas, fase aquosa e gás livre, o que, segundo eles permite concluir que esta forma de injeção de CO₂ permanecerá inalterada por um longo período de tempo, permitindo assim sequestrar o CO₂ de forma eficiente. Por outro lado, e em termos de caracterização microbiológica de aquíferos, Giese et al. (2009) efectuaram uma monitorização microbiológica no CO₂ SINK (Alemanha), que pretende ser um projecto piloto para armazenamento de CO₂. É importante identificar a composição e actividade da comunidade microbiana para conhecer a origem e o destino da matéria orgânica dissolvida (substratos potenciais e metabolitos dos microrganismos), e caracterizar a vida microbiana em *habitats* extremos e a sua influência na criação e dissolução de minerais, bem como o seu impacto na eficiência técnica do armazenamento de CO₂. Os resultados indicaram a existência de elevada diversidade dos microrganismos presentes no aquífero salino. A bactéria fermentativa haloalcalifílica (*Orenia*, *Halomonas*, *Halolactibacillus*, *Halobacteroides* e outros) e organismos extremofílicos (*Deinococcus* sp.) dominam a comunidade profunda, em condições de atmosfera reduzida, alta densidade e pressão. Existe ainda a bactéria redutora de sulfatos (*Desulfotomaculum salinum*), que se sabe estar envolvida em processos de corrosão. Segundos os autores, as reacções entre os microrganismos e os minerais, tanto da rocha que actua como

reservatório como da rocha de cobertura podem provocar alterações substanciais na estrutura e composição química das formações rochosas, e ainda corrosão nas tubagens de perfuração e respectivos cimentos de revestimento. Mitchell et al. (2009) investigaram a utilidade de utilizar um biofilme para a redução de uma potencial fuga na injeção de CO₂ supercrítico (ponto crítico = 31,1°C e 7,4 MPa) em subsuperfícies profundas para a atmosfera e concluíram que poderá servir para melhorar a sequestração geológica de CO₂ atmosférico. O estudo foi feito a uma única pressão (8,9 MPa) e temperatura (32°C). Os autores defendem que a injeção do biofilme poderá ter lugar antes, durante, ou depois da injeção de CO₂. Estas barreiras de biofilme envolvem frequentemente a injeção e transporte de culturas de bactérias subnutridas, que são depois ressuscitadas com a injeção de substratos de crescimento. O efeito da variação de pressão a que os microrganismos são sujeitos não está ainda completamente estudado. Esta tecnologia já é usada no EOR. Por sua vez, a utilização de sistemas de algas para captação biológica de CO₂, com a consequente produção de biomassa útil é uma hipótese explorada por Packer (2009), que espera que a captação de CO₂ pelas algas venha a conduzir futuramente a uma tecnologia capaz de devolver o carbono aos seus grandes sumidouros, voltando a fazer a ligação entre a utilização antropogénica do carbono ao ciclo do carbono. Na verdade, segundo Hughes e Benemann (1997), as plantas fixam na biomassa 10 vezes mais CO₂ do que aquele que é emitido para a atmosfera devido à queima de combustíveis fósseis.

Devem considerar-se, segundo Lemos de Sousa et al. (2008a), quatro aspectos essenciais e seus custos no que toca à temática do armazenamento/sequestração geológica de CO₂ e à viabilidade dos processos que à mesma dizem respeito:

- A necessidade de efectuar previamente a concentração/captação de CO₂ na fonte produtora e, quando o local de produção estiver afastado do local adequado (este também previamente seleccionado) para armazenamento/sequestração, efectuar, ainda, o transporte do gás.
- O diferencial que possa existir entre o ritmo de produção de CO₂ pela indústria e o ritmo a que a injeção poderá ser feita em determinado local.

- O facto de o CO₂ poder não ficar retido definitivamente em alguns dos locais de armazenamento/sequestração, sendo, pois, necessário ter em conta nos estudos o cálculo do tempo de residência do gás nesses locais.
- A necessidade de, em qualquer caso, preparar legislação específica para a captação, transporte e armazenamento/sequestração de CO₂ (e outros GEE).

De facto a inevitabilidade do armazenamento/sequestração geológica (Oliveira et al., 2009), nomeadamente ligada ao MDL, implica, para além da escolha prévia de locais adequados para o efeito, custos adicionais nos preços da energia produzida. Esses custos adicionais cairão também, em parte, necessariamente, no consumidor. A “*Fact Sheet on Carbon Dioxide Capture and Storage (CCS)*” aborda de forma clara essa questão e pode ser consultada no site: <http://www.gi.ee/co2net-east/failid/Factsheeteng.pdf>. No Relatório Especial sobre o Armazenamento/Sequestração Geológica do CO₂ encontra-se informação mais detalhada (IPCC, 2005b). De facto, e de acordo com as mesmas fontes, conclui-se que, quanto a custos, as CAC saem quase tão caras como permitir que o CO₂ se liberte para a atmosfera. Isto deve-se essencialmente ao facto da captação de CO₂ exigir uma instalação de grande dimensão e recorrer à chamada “*energy penalty*”, a energia necessária para a separação e compressão do CO₂. Esta energia varia significativamente entre 10 a 40%, consoante a CAC em questão, a concepção e idade da instalação de captação, e outras condições locais que podem fazer diminuir o rendimento da redução das emissões de CO₂. Desta forma, a única razão para implementar as CAC reside, como vimos, na necessidade imperiosa de redução das emissões de CO₂ para limitar as alterações climáticas. Assim, importará ainda referir que os custos adicionais para a maior parte das tecnologias CAC disponíveis serão da mesma ordem de grandeza do que o recurso a muitas das energias renováveis e mesmo à energia nuclear. Quanto ao custo da electricidade estimava-se em 2005 que aumentaria cerca de 2 a 3 cêntimos por kWh, o que, dependendo do preço pago pelo consumidor, poderá constituir um acréscimo entre 20 a 80%.

De acordo com os mesmos autores, é ainda importante ter em linha de conta que os chamados “Sumidouros de Carbono” (*Carbon Sinks*), os quais correspondem à fixação do carbono por organismos vivos, nomeadamente por organismos vegetais (e por isso se explica neste caso a designação de Fixação Biológica) implicam a retenção, temporária,

de quantidades mínimas de CO₂ quando comparadas com as quantidades libertadas para a atmosfera. Na verdade aceita-se actualmente, como já se pôde constatar, de forma unânime, que não será possível atingir as metas que foram fixadas, tanto pelo Protocolo de Quioto como pela CE sem o recurso ao armazenamento/sequestro geológico (Oliveira et al., 2009). O recurso à utilização das energias renováveis e, caso seja possível, à energia nuclear, bem como a melhoria da eficiência energética, factores já anteriormente mencionados, devem contudo continuar a ver a sua utilização incrementada, pois constituem auxiliares preciosos. A este propósito, deve referir-se que Portugal é o terceiro país da UE com maior incorporação de energias renováveis na produção de energia eléctrica, uma necessidade actual do nosso país (DGEG, 2009b). De facto, Portugal é energeticamente dependente. Segundo dados de 2008, apenas 27,8% da electricidade consumida foi produzida em território continental e teve origem em instalações electroprodutoras a partir de fontes renováveis (DGEG, 2009b). Os combustíveis fósseis (petróleo, gás natural e carvão - necessários para a restante produção energética e não apenas electricidade), são obtidos por importação de países pertencentes e externos da UE. O petróleo continua a ter o papel principal na estrutura de abastecimento energético representando mais que 50,4% do consumo total de energia primária enquanto que o carvão corresponde apenas a cerca de 11,3% (DGEG, 2009a). Embora em quantidades muito inferiores, Portugal importa também energia proveniente de centrais nucleares e de centrais hidroeléctricas de Espanha.

Neste sentido a CE preparou em 2008 a proposta para uma Directiva sobre armazenamento geológico de CO₂ (CCE, 2008b). Esta proposta de Directiva pressupunha a alteração da Directiva 85/337/CEE do Conselho, de 27 de Junho, da Directiva 96/61/CE do Conselho, de 24 de Setembro, da Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, da Directiva 2001/80/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, da Directiva 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril, da Directiva 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril e do Regulamento (CE) n.º 1013/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 14 de Junho. Em 8 de Fevereiro de 2008, o Conselho decidiu, nos termos do artigo 175.º do Tratado CE, consultar o Comité Económico e Social Europeu sobre a mesma proposta, podendo esse parecer ser apreciado no site: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2009:027:0075:0080:PT:PDF>. A

Proposta acabou por se traduzir na publicação da Directiva 2009/31/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, que altera a Directiva 85/337/CEE do Conselho, de 27 de Junho, a Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, a Directiva 2001/80/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, a Directiva 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril, a Directiva 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril e a Directiva 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Janeiro e o Regulamento (CE) n.º 1013/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Junho, a qual pode ser consultada no site: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135:PT:PDF>. Esta Directiva integra-se no novo pacote legislativo europeu sobre energia e ambiente, aprovado em 6 de Abril de 2009 (Oliveira et al., 2009). A consulta do Anexo I desta Directiva permite contudo perceber que a referência logo no início da mesma Directiva ao “armazenamento geológico de dióxido de carbono” não revela que todo o anexo assenta no que se conhece dos aquíferos e dos reservatórios de petróleo, *i.e.*, a Directiva não representa na verdade o armazenamento/sequestração geológica de carbono na sua vertente global.

A evolução do armazenamento/sequestração geológica de CO₂ conduziu entretanto ao aparecimento de um organismo de projecção agora internacional, o *Carbon Sequestration Leadership Forum* (CSLF) que coordena actividades de Investigação, Desenvolvimento, Inovação, Demonstração e Utilização (IDID&U) no domínio, e efectua a inventariação dos principais projectos (mais informação disponível nos sites: <http://www.cslforum.org/> e <http://www.cslforum.org/projects.htm>).

Em resumo, nós somos dependentes, na Europa, de cerca de 50,7% da energia (Lemos de Sousa, 2009a). Para além do aumento da quota de utilização das energias renováveis até onde for possível, resta-nos o recurso à energia nuclear e aos combustíveis fósseis habituais: carvão, gás, petróleo (Oliveira et al., 2009). No caso dos combustíveis fósseis, temos que recorrer o mais possível ao MDL, com tecnologias limpíssimas e, simultaneamente promover a captação/armazenamento de CO₂, com as tecnologias CAC para conseguirmos efectivamente a redução das emissões de CO₂. Embora a implementação das CAC esteja claramente dependente dos custos dos combustíveis

fósseis e do CO₂, existem, segundo Seebregts e Groenenber (2009) indicações de que o custo da energia com o recurso às CAC baixará mais rapidamente do que o preço na energia com base no fornecimento de gás. O argumento de que o preço na electricidade subirá até 2020 apenas poderá ser atribuído em parte às CAC, uma vez que o aumento dos preços dos combustíveis fósseis e do CO₂, mesmo na ausência das CAC, exerce uma forte pressão no preço da energia. O recurso às energias renováveis, pelo seu carácter intermitente, conduz também a um aumento dos custos e, por isso, não se pode argumentar, bem pelo contrário, que os elevados preços da energia funcionam como um argumento contra a utilização das CAC.

Por último, convirá lembrar que, em face de tudo o que já foi explicado até então, e dada a incidência dos temas em apreço na Sociedade em geral, a UE decidiu lançar um questionário correspondente a um inquérito à opinião pública sobre as tecnologias CAC. Esse inquérito de percepção da opinião pública - correspondente ao Projecto ACCSEPT - sobre o problema-chave da captação e do armazenamento/sequestro de dióxido de carbono (CO₂) foi oportunamente lançado no sítio da organização, sendo que os resultados obtidos foram publicados em <http://www.accsept.org/> e especificamente nos relatórios http://www.accsept.org/outputs/main_survey_report.pdf e http://www.accsept.org/outputs/wp_4_november.pdf. Face à não inclusão de Portugal nos resultados, foi decidido traduzir e adaptar o inquérito da UE e promover o seu lançamento na Comunidade da Universidade Fernando Pessoa (UFP), estando disponível em <http://inquerito-ciageb.ufp.pt/inquerito.php>. Os resultados obtidos do inquérito iniciado a 1 de Agosto de 2008 e disponível online até 7 de Setembro de 2008, foram entretanto analisados e publicados (Oliveira et al., 2008; Oliveira et al., 2009). É a própria Directiva 2009/31/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril que reconhece a necessidade de conhecer a opinião pública sobre as tecnologias CAC e, em consequência, se preste à opinião pública os conhecimentos necessários. De facto, é fundamental, para que se possa ter êxito, que se obtenha a concordância das populações em geral, especialmente a nível local. Na verdade, e segundo Oliveira et al. (2009), encontramos-nos numa fase de assunção clara da Terceira Vaga, na expressão de Alvin Toffler (Toffler, 1984) em que a esperança na mudança já não radica nos conhecimentos, porque as alternativas existem e estão experimentadas, mas na vontade política e, o que é mais difícil, na capacidade de mudança das sociedades. Assim, os inquéritos têm um papel determinante ao revelarem respostas que apontam para a

penalização de políticas anteriores que suscitaram maior desagrado, *i.e.*, abrindo lugar à adopção de imposto sobre o carbono (Oliveira et al., 2009).

O Grupo de Investigação em Energia do Centro de Investigação em Alterações Globais, Energia, Ambiente e Bioengenharia – CIAGEB da Fundação Fernando Pessoa / UFP que organizou o primeiro projecto português de armazenamento geológico de CO₂ nas metantracites da Bacia Carbonífera do Douro – Projecto COSEQ (Lemos de Sousa, 2009b), preocupou-se, naturalmente, logo de início com o problema da percepção da opinião pública sobre o assunto do armazenamento geológico de CO₂, pelo que, a par do projecto COSEQ, desenvolveu também o Projecto INQUÉRITO correspondente à aplicação extensiva, em Portugal, do Inquérito europeu ACCSEPT nos termos descritos anteriormente.

2. O CARVÃO COMO RESERVATÓRIO NÃO-CONVENCIONAL: CONTRIBUIÇÃO PARA A REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE GEE; PROBLEMÁTICA DA DISSERTAÇÃO: OBJECTO E OBJECTIVO

Como vimos, a Terra tem vindo a sofrer alterações nos valores da temperatura média global, estimando-se que as alterações climáticas sejam em parte resultado da acção do Homem, nomeadamente pela emissão dos chamados GEE. Dada a preocupação actual que a Sociedade, nas vertentes quer sócio-económica, quer científico-tecnológica, manifesta em relação à presente situação, diversas entidades a nível mundial têm vindo a propor medidas de mitigação desta problemática. Estas medidas apontam para a necessidade da implementação quer de Tecnologias Limpas quer de Tecnologias CAC tal como indicado em pormenor no capítulo anterior. Estas últimas tecnologias emergiram como uma das chaves na mitigação das emissões produzidas pela via da combustão dos combustíveis fósseis, as quais são na realidade consideradas como uma das maiores contribuições para o aquecimento global. Contudo, uma das questões levantada a propósito das tecnologias CAC prende-se com a possibilidade dos gases armazenados (sequestrados) geologicamente virem a libertar-se posteriormente para a atmosfera, sendo assim necessário garantir que o armazenamento seja realizado de forma a impedir, na prática, tal possibilidade. A UE estimula os Estados Membros a cooperarem com a indústria para o encorajamento das CAC, dado considerar-se constituir a única forma de se atingirem os objectivos propostos de redução das emissões dos GEE actuais, *i.e.*, o Plano “20, 20, 20 para 2020”.

Dentre as diferentes opções de armazenamento/sequestro geológico a que se refere a Figura 3, as que se consideram, actualmente, como tecnicamente viáveis são os aquíferos salinos (profundos), os reservatórios de petróleo e gás natural abandonados e as camadas de carvão, neste último caso em minas abandonadas ou relativamente a camadas profundas não tecnicamente exploráveis. Desde a década de 90 que o CO₂ tem sido injectado nos reservatórios de petróleo e gás natural, com o objectivo de estimular

a produção de hidrocarbonetos. Nestes casos específicos, os referidos reservatórios encontram-se despressurizados, embora ainda possam apresentar reservas economicamente viáveis. Vários autores (Fractured, Tight and Unconventional Reservoirs. E&P Treatise. C&C Reservoirs. S.d.; Ghomian et al., 2008; Holditch, 2001; Holditch, 2003) defendem que os reservatórios naturais de petróleo e gás natural possuem “registos de integridade” de milhões de anos. É com base nestes pressupostos que uma das soluções para que o CO₂ possa ser armazenado sem que se verifique fugas significativas ao nível do reservatório, durante longos períodos de tempo, passa pelos reservatórios de petróleo e gás natural abandonados, permitindo que as CAC sirvam de instrumento de minimização das alterações climáticas. Autores como Lackner (2003) e Bolin (2007) consideram esta forma de armazenamento, juntamente com o armazenamento geológico em camadas de carvão, as opções mais viáveis para a sequestração do CO₂. O assunto foi amplamente discutido no capítulo anterior.

A problemática anteriormente exposta leva à seguinte pergunta, agora a nível europeu: Será possível que a UE consiga abater significativamente o nível de emissões de CO₂ produzido ao nível da indústria dos combustíveis fósseis através da captação e armazenamento/sequestração, ou seja utilizando as tecnologias CAC? Isso implicará necessariamente a sua implementação sustentável ao nível político e sócio-económico, *i.e.*, de modo a ir de encontro ao sistema CELE da Directiva 2003/87/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro e da Directiva 2004/101/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro, apresentado. De facto, é legítimo concluir que apenas recorrendo às tecnologias CAC será possível que a UE atinja a competitividade sustentável, quer em termos de produção de energia, quer em termos de desenvolvimento industrial (Lemos de Sousa et al., 2009a).

Ora, a componente armazenamento/sequestração geológica das tecnologias CAC, tem hoje em dia de ser encarada no enfoque da problemática de um reservatório e suas características e, conseqüentemente, do domínio da engenharia de reservatórios. Nesta perspectiva, torna-se pertinente referir que os reservatórios podem ser agrupados em dois grandes grupos: reservatórios convencionais e reservatórios não-convencionais. Os primeiros representam os reservatórios que podem produzir, segundo taxas de fluxo economicamente viáveis, volumes de petróleo e gás natural, sem que seja necessária a

aplicação de técnicas de estimulação, ou processos de recuperação especiais envolvendo tecnologias de vanguarda. O segundo grupo é caracterizado por reservatórios que implicam, logo à partida, a utilização de técnicas de estimulação complexas de forma a produzir volumes de petróleo e gás natural em quantidades economicamente viáveis. Este último grupo envolve reservatórios do tipo: metano do carvão em camada, areias betuminosas, “*shales*” fracturados saturados em gás, petróleo pesado e hidratos de gás, entre outros (Holditch, 2001; Holditch, 2003).

Assim sendo, combinados os dois conceitos de reservatório supracitados com as três possibilidades que são tecnicamente viáveis quanto ao armazenamento/sequestro geológica de CO₂, pode-se concluir que quer os reservatórios de petróleo e gás natural abandonados, quer os aquíferos salinos (profundos) se enquadram no âmbito dos reservatórios convencionais, enquanto que as camadas de carvão correspondem ao conceito de reservatórios não-convencionais. Contudo, há que ter em atenção que a implementação das tecnologias CAC se encontra intimamente relacionada com as características de reservatório, mais especificamente com as diferentes capacidades de armazenamento e do fluxo de gás inerentes a cada tipo de reservatório. De facto, nos reservatórios convencionais o armazenamento ocorre nos estados absorvido e livre, *i.e.*, os fluidos encontram-se dispersos de forma homogénea preenchendo a estrutura porosa, de acordo com as suas concentrações; ao passo que nos reservatórios não-convencionais, mais concretamente no caso do carvão, o armazenamento, para além de se efectuar segundo os dois estados referidos anteriormente, ocorre igualmente, e na maior proporção (c. 95-98%), no estado adsorvido, o que implica que os fluidos se encontram dispersos heterogeneamente, *i.e.*, acomodando-se maioritariamente nas paredes dos poros. Já no que diz respeito ao fluxo dos gases, no primeiro tipo de reservatórios os fluidos fluem segundo o processo laminar e, no segundo tipo, identificam-se dois processos distintos: o laminar e a difusão.

Das diferentes características apresentadas, a que torna o carvão como um dos reservatórios efectivamente mais eficazes, quanto à implementação das tecnologias CAC, está com certeza relacionada com a sua grande capacidade de adsorção. Este foi, sem sombra de dúvidas, um dos motivos que estimulou a realização da presente investigação. Posto isto, para que seja possível compreender os diferentes processos que

ocorrem ao nível do carvão vários são os aspectos a ter em linha de conta. O carvão é a única rocha sedimentar com duas importantes funções no sistema petrolífero: rocha-mãe e rocha-reservatório, e que devido às suas características intrínsecas de adsorção funciona, igualmente, como uma excelente armadilha para o gás natural. Nesta perspectiva, e levando em consideração que o carvão gera hidrocarbonetos que armazena na sua própria estrutura porosa, o problema do estudo do armazenamento e da circulação destes hidrocarbonetos (na acepção clássica de “transporte” de gás em meios porosos) é essencial quando o carvão é encarado, quer como gerador – rocha-mãe, quer como armazém – reservatório. Ambas as perspectivas são evidentemente importantes tanto no ECBM, como na componente armazenamento/sequestração geológica das tecnologias CAC. Neste contexto, a sequestração em camadas de carvão de minas abandonadas e/ou em camadas de carvão profundas não exploráveis consiste na realidade numa dicotomia MCC/CO₂, em que, como ficou já claro, a injeção de CO₂ permitirá o armazenamento geológico do CO₂ de forma segura, ao mesmo tempo que induz uma produção acrescida do gás natural produzido e armazenado no carvão (MCC), tecnologia designada por ECBM. Mais ainda, este processo corresponde ao fenómeno similar do EOR/EGR.

Por outro lado, os projectos de prospecção/pesquisa de MCC e armazenamento/sequestração geológica de CO₂ exigem a realização de diversas análises de forma a validar economicamente tais programas (Carroll e Pashin, 2003; Cui et al., 2004; Gentzis, 2000; Grimston et al., 2001; Hamelinck et al., 2002; Harpalani et al., 2006; Karacan et al., 2009; Mazumder, 2003; Ozdemir, 2009; Pashin e McIntyre, 2003; Wei et al., 2005; White et al., 2003; White et al., 2005; Yu et al., 2007). Nas duas últimas décadas têm-se implementado algumas metodologias diferentes em termos das análises e suas prioridades. A metodologia utilizada na presente investigação segue os estudos fundamentais da prospecção/pesquisa de MCC (Lemos de Sousa et al., 2003), que compreende dois conjuntos de análises:

- ❖ Análises gerais, tais como: análises da humidade total e capacidade de retenção de humidade, densidade, análises químicas imediata e elementar, análises petrográficas (poder reflector, macerais, microlitotipos, carbominerites e minerites), teor em matéria mineral a baixa temperatura, análises químicas e

mineralógicas da matéria mineral, composição isotópica do gás produzido, paleofácies de sedimentação do carvão; e

- ❖ Análises específicas, tais como: volumes reais de gás: Q_1 (gás perdido), Q_2 (gás desadsorvido) e Q_3 (gás residual), composição molar do gás produzido, isotérmicas de gás de adsorção/desorção, difusão, estudo detalhado do sistema de fracturação, água produzida com o MCC.

A determinação da capacidade de adsorção/desorção do carvão, juntamente com o estudo da difusão, são dois dos parâmetros fundamentais em programas de prospecção/pesquisa do MCC e, naturalmente, de armazenamento/sequestro geológica de CO_2 . Com efeito, trata-se de dados essenciais para o estudo quer do armazenamento, quer da recuperação do gás natural. O CH_4 é o gás predominante gerado e armazenado nas camadas de carvão, contudo existem outros gases, tais como o C_2H_6 e hidrocarbonetos mais pesados (C^{2+}), e em menor proporção gases como o CO_2 , N_2 e sulfureto de hidrogénio (H_2S) (Crosdale et al., 1998; Rodrigues e Lemos de Sousa, 2002). É ainda com base nestas características que o carvão tem sido considerado como uma das opções para o armazenamento/sequestro do CO_2 , sendo que para o efeito tem sido utilizada, adaptando-a, a metodologia de base anteriormente desenvolvida para a prospecção/pesquisa de MCC.

Nesta perspectiva, a presente dissertação tem como **objecto de estudo o carvão como reservatório geológico não-convencional. O objectivo principal visa o estudo da “circulação primária”, a circulação dos gases nos poros do carvão**, sendo que a “circulação secundária” está relacionada directamente com o sistema de diaclases, ou fracturação natural existente nesta rocha orgânica.

Para o efeito foram seleccionadas amostras com vista ao desenvolvimento de um modelo matemático preciso para a difusão de gases no carvão utilizando isotérmicas de adsorção/desorção.

Com efeito, a introdução de uma maior exactidão no cálculo da difusão de gases no carvão é um assunto extremamente actual e pertinente, já que é crucial para a obtenção

de resultados com maior acuidade, *i.e.*, fiáveis, na modelação e cálculo da capacidade de armazenamento desta rocha como reservatório não-convencional. Demais, tal desiderato assume especial importância ao nível quer da exploração/recuperação do MCC, quer da injeção do CO₂ e do seu armazenamento seguro a médio e longo prazo.

Por fim, julga-se que a elaboração da presente dissertação corresponde a um trabalho inovador no sentido em que se apresenta uma nova abordagem na qual a precisão matemática é parte integrante na aplicação das equações normalmente utilizadas no estudo da difusão, tal como patenteado nos textos apresentados nos **Anexos 1 a 5**, elaborados no âmbito desta mesma dissertação. A nova metodologia utilizada é, outrossim, determinante na obtenção de resultados fiáveis, permitindo não só a modelação da difusão a partir dos resultados obtidos nas isotérmicas de gases, como também a aferição do método de determinação desses mesmos resultados, dado que permite mesmo avaliar se o ensaio foi realizado em condições penalizadoras para a sua utilização futura. O próprio método experimental é, desta forma, controlado.

3. DIFUSÃO DE GASES EM MEIOS MICROPOROSOS: ESTADO-DA-ARTE E NOVAS CONTRIBUIÇÕES NO ÂMBITO DA PRESENTE DISSERTAÇÃO

3.1. INTRODUÇÃO

O processo de difusão nos carvões em camada foi sempre considerado como uma questão extremamente pertinente no âmbito da mineração do carvão. Esta problemática tomou tais proporções que até aos anos 80, o MCC era apenas considerado um produto muito perigoso (Rodrigues e Lemos de Sousa, 2006), dado que a libertação de gases que ainda se verifica durante as operações mineiras provocava frequentemente explosões. Estes gases constituíam de facto o tão bem conhecido MCC, o qual se tornou mais tarde viável do ponto de vista económico, passando mesmo a ser considerado um recurso de gás natural de baixo custo. Como já se referiu na Introdução Geral, os últimos 30 anos trouxeram consigo crescentes necessidades a nível energético. Assim sendo, o MCC surge actualmente como um dos recursos energéticos a ter em linha de conta, especialmente no que toca às camadas de carvão profundas não exploráveis. De facto, a extracção do MCC nas minas de carvão contribui para a sua exploração como uma fonte de energia limpa e economicamente viável. É por esta razão que, em qualquer reservatório de MCC, o processo de difusão constitui um parâmetro fundamental a determinar aquando da previsão da taxa de libertação do gás a médio e longo prazo. Este parâmetro permite, ainda, definir a taxa de injeção de CO_2 , bem como determinar a forma como se processa o seu fluxo na interface matriz/poros do carvão.

Os reservatórios de MCC são caracterizados por serem naturalmente fracturados, possuírem uma porosidade dupla (Kolesar e Ertekin, 1986), baixa permeabilidade, e encontrarem-se saturados em água. Nas condições naturais de reservatório, o gás e a água estão em equilíbrio termodinâmico. No entanto, a remoção da água é um dos passos essenciais na produção do gás natural (Jahediesfanjani e Civan, 2005). Adicionalmente, o carvão constitui um reservatório extremamente heterogéneo no que

toca à sua composição e estrutura e, dada a sua grande complexidade, a caracterização detalhada do carvão e dos fluidos nele armazenados é determinante nos processos de circulação dos gases na sua matriz. Tal como já se referiu no Capítulo 2, o carvão é um reservatório não-convencional, distinto de um reservatório convencional, caracterizado por uma porosidade única que lhe permite armazenar um volume de gás muito superior ao volume total dos seus poros. Na realidade, a composição petrográfica, o teor em matéria mineral e a composição do gás adsorvido nos poros são os parâmetros responsáveis pelas diferentes capacidades de armazenamento do carvão (Crosdale e Beamish, 1993; Rodrigues e Lemos de Sousa, 1999). O gás adsorvido nos poros chega a corresponder a 95-98% do total do gás armazenado, pelo contrário o restante gás (2-5%) encontra-se armazenado na rede natural de fracturas, quer no estado absorvido quer no estado livre (Cui et al., 2004; Kolesar e Ertekin, 1986; Saghafi, 2001). Uma vez que, a difusividade nos macroporos pode ser significativamente diferente da difusividade nos microporos, então, a estrutura deste sólido poroso, com características únicas, pode ter um efeito considerável na taxa de difusão dos gases (Ruckenstein et al., 1971). O processo de difusão consiste no fluxo de gás que ocorre na matriz do carvão, o qual se encontra intimamente relacionado com as variações da concentração de gás na respectiva matriz, *i.e.*, o gás circula de áreas de elevada concentração para áreas de baixa concentração de gás (Figura 5). O processo é controlado pelas propriedades inerentes à matriz do carvão (Kolesar e Ertekin, 1986; Nandi e Walker Jr., 1975; Youngquist, 1970), bem como pela distância que o gás tem que percorrer até atingir as fracturas, meio em que o fluxo de gás será controlado, maioritariamente, pelos fundamentos da lei de Darcy (Antonson e Dranoff, 1969; Barrer, 1963).

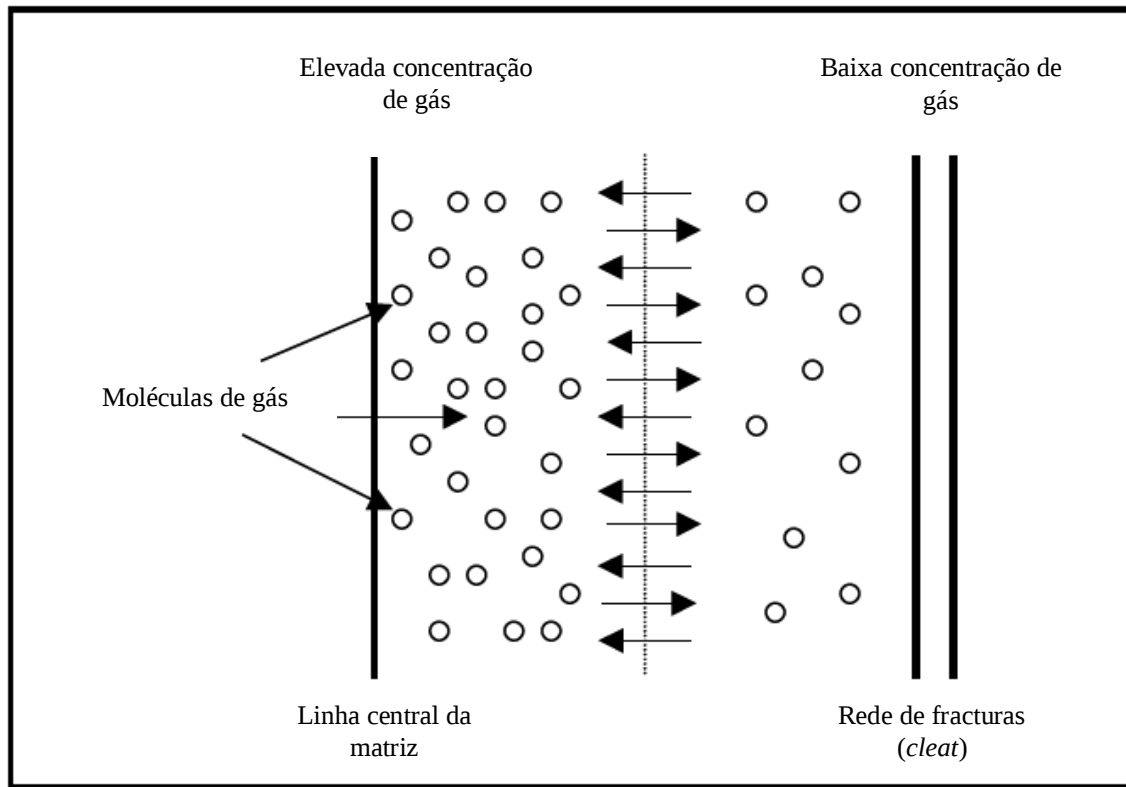


Figura 5 – Difusão molecular do gás na matriz do carvão (Saulsberry et al.,1996).

Nos modelos mais simples (denominados *quasi-steady*), a taxa de adsorção/desorção é proporcional à diferença entre a concentração do gás na superfície externa da matriz e a concentração média do gás dentro da matriz. Quando estes modelos são determinados numericamente, a concentração média de gás na matriz altera-se quando se passa de um intervalo de pressão para um outro, induzindo desta forma uma enorme dependência entre os processos adsorção/desorção e o factor tempo. Estes modelos já foram desenvolvidos, no passado, por diversos autores (Boyer et al., 1981; Ertekin e King, 1983; King et al., 1983; Pavone e Schwerer, 1984; Remner, 1984). Os modelos mais complexos (denominados *unsteady*), similares ao modelo convencional da porosidade dupla desenvolvido por de Swaan (1976), permitem relacionar a taxa de adsorção/desorção com as diferentes concentrações de gás na superfície externa da matriz do carvão. Alguns destes modelos foram desenvolvidos por investigadores como Ancell et al. (1980) e Smith e Williams (1984). Durante os primeiros estágios da adsorção/desorção, o gradiente de concentração do gás é elevado, consequentemente estes modelos prevêem taxas de adsorção/desorção superiores às dos modelos *quasi-steady*. Num estágio posterior da adsorção/desorção, o gradiente de concentração de gás na matriz aproxima-se de um valor uniforme e ambos os modelos (*quasi-steady* e

unsteady) prevêm taxas de adsorção/desorção similares. A rede de fracturação natural do carvão é, normalmente, conhecida por *cleat system*, que consiste numa rede natural de fracturas bem definidas e distribuídas de forma praticamente uniforme (Shi e Durucan, 2003). A rede de fracturação compreende dois conjuntos de fracturas perpendiculares entre si, sendo o conjunto *face cleat* predominante em relação ao conjunto *butt cleat*. Este último é menos contínuo e termina frequentemente quando atinge o *face cleat* (Figura 6) (Kolesar e Ertekin, 1986). Neste contexto, vários autores (Cui et al., 2004; Kolesar e Ertekin, 1986; Rodrigues e Lemos de Sousa, 2002; Ruckenskein et al., 1971; Shi e Durucan, 2003) defendem que os jazigos de carvão possuem dois sistemas de porosidade distintos: fracturas e poros da matriz do carvão. Mais ainda, no sistema de fracturação, o gás é armazenado no estado livre e absorvido, cuja circulação do gás se efectua segundo o fluxo laminar; na estrutura microporosa o gás fica armazenado no estado adsorvido e o fluxo de gás é controlado pelo processo de difusão.

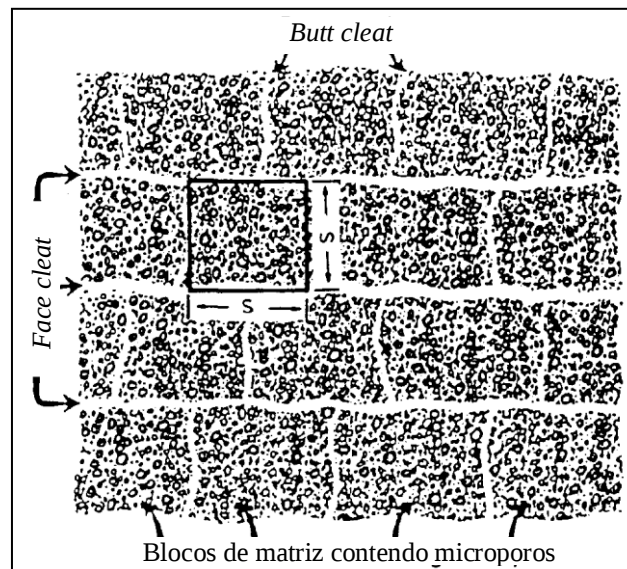


Figura 6 – Matriz do carvão e rede de fracturação (Harpalani e Schraufnagel, 1990).

Dabbous et al. (1976) defendem ainda, que o espaço das fracturas ou macroporos representa frequentemente menos de 2% do volume total do jazigo de carvão e, que o mecanismo de armazenamento do gás é o mesmo que o dos reservatórios convencionais de arenitos ou carbonatos, nos quais a circulação de gás obedece ao fluxo unidireccional

(fluxo laminar). Posto isto, o fluxo laminar, que domina a circulação do gás no sistema de fracturação do carvão (Shi e Durucan, 2003), ocorre em resposta a um gradiente de pressão (Kolesar e Ertekin, 1986). É um processo que está longe de ser controlado, essencialmente, devido à interconectividade das fracturas (Rodrigues et al., 2003). Segundo Ting (1977) e Close (1993), a formação do sistema de fracturação classifica-se em três processos principais: desidratação, desvolatilização e tectónica, que podem influenciar de forma significativa o desenvolvimento do sistema de fracturação. A desidratação é causada pela compactação dos fragmentos vegetais, induzida pela carga suprajacente, provocando por sua vez a expulsão da água. Como o carvão sofre variações consideráveis do volume, verifica-se um rearranjo físico dos fragmentos orgânicos induzido pelo deslizamento intergranular, compactação e colapso das cavidades celulares. Assim, as fracturas no carvão aumentam com a desidratação. A desvolatilização implica a perda de componentes voláteis, que ocorre durante o processo de incarbonização, o que por sua vez, provoca uma diminuição de volume do carvão e consequentemente um aumento da fracturação. Aparentemente, a tectónica controla a orientação das fracturas de forma semelhante ao processo de fracturação identificado noutros tipos de rochas. Mais ainda, de uma maneira geral é comum relacionar a orientação das fracturas do carvão com megaestruturas, tais como dobras. No entanto, perturbações locais que se estendem lateralmente, como por exemplo falhas, dobras e tensões, induzidas pela compactação diferencial produzida pelo material não-orgânico sub e suprajacente, tendem a complicar o sistema de fracturação do carvão. Uma vez que as fracturas podem ser, localmente, sujeitas a rotação e serem desviadas do enquadramento regional criado pelo campo de tensões, é necessário seleccionar um conjunto de amostras, posicionadas estrategicamente na bacia de carvão de forma a permitir um estudo representativo do seu campo de tensões. Dos vários parâmetros fundamentais no estudo do sistema de fracturação, a conectividade é um dos mais importantes, principalmente no que diz respeito à produção e injeção de gás, isto porque aumenta de forma significativa a permeabilidade do carvão (Rodrigues, 2002).

Nesta fase torna-se pertinente afirmar que, como a circulação de gás é praticamente controlada pelo processo de difusão que ocorre ao nível da matriz do carvão, não é fácil encontrar um modelo simples que represente a circulação de gás em toda a sua estrutura porosa. A estrutura microporosa do carvão é extremamente heterogénea, podendo o

tamanho dos poros variar entre alguns angströms até frequentemente mais do que 1 μm (Shi e Durucan, 2003). A IUPAC (1972) define três categorias de poros: macroporos ($> 50\text{ nm}$), transientes ou mesoporos (2 a 50 nm) e microporos ($< 2\text{ nm}$) (Cui et al., 2004; Kolesar e Ertekin, 1986; Rodrigues e Lemos de Sousa, 2002; Rouquerol et al., 1994; Saghafi, 2001; Shi e Durucan, 2003). Mais ainda, a porosidade principal dos reservatórios de MCC está representada pela sua estrutura microporosa, e os microporos representam cerca de 85% da porosidade efectiva do carvão (Kolesar e Ertekin, 1986). Segundo Shi e Durucan (2003), este valor aumenta para 95%, justificando assim o aumento significativo do processo de adsorção do carvão. Os diâmetros pequenos dos poros, *i.e.*, inferiores a 10 Å, conferem à matriz do carvão uma grande área de superfície interna da ordem dos 100 a 300 m^2/g (Marsh, 1965; Thimons e Kissell, 1973). Os jazigos de carvão armazenam, igualmente, CH_4 sob a forma de um filme de monocamadas à superfície dos fragmentos orgânicos. O denso empacotamento das monocamadas de moléculas de CH_4 à superfície dos fragmentos e a grande área de superfície interna dos poros da matriz do carvão combinam-se, permitindo desta forma que a adsorção seja o mecanismo de armazenamento predominante e, assim, o gradiente de concentração de gás constitui a força motriz do fluxo difusional nos microporos (King et al., 1983; Thimons e Kissell, 1973). Nos microporos ($< 2\text{ nm}$), o processo é mais parecido com o da difusão de superfície do que com o da difusão nos macroporos, que envolve “saltos” entre os locais de adsorção num espaço tridimensional. Tal facto justifica-se, porque as moléculas que se difundem numa superfície adsorvente nunca escapam ao seu campo potencial (Ruthven, 1984). Pode assim dizer-se que a circulação de fluidos no carvão é, provavelmente, resultado de uma combinação destes dois mecanismos (Patching, 1970). Num jazigo de carvão, cujas condições de reservatório se mantêm inalteráveis, o seu sistema de fracturação encontra-se 100% saturado em água rica em sais. Em resultado do pequeno diâmetro dos microporos e da dimensão das moléculas da água pode afirmar-se que, efectivamente, esses microporos são inacessíveis à chamada água livre e, apenas contêm gás. É, então, segundo esta perspectiva que se defende que a produção inicial de um poço de degasificação consiste inteiramente de água (Elder e Deul, 1974). A remoção da água num poço de degasificação num projecto de MCC ou na mineração subterrânea de carvão diminui a pressão no sistema de fracturas o que, por sua vez, permite que o gás flua através da matriz do carvão e atinja o respectivo sistema de fracturação. Uma vez nas fracturas, o gás do carvão em camada flui, simultaneamente com água, para zonas de pressão mais

baixas (Cervik, 1969). Nesta fase, a circulação do gás e da água, que se efectua ao nível do sistema de fracturação, é controlado pela Lei de Darcy (Kolesar e Ertekin, 1986; Shi e Durucan, 2003).

Após efectuadas as considerações supracitadas é compreensível entender que as características de adsorção/desorção estejam dependentes das propriedades individuais dos carvões. Regra geral, a capacidade de adsorção de um carvão aumenta com o teor em vitrinite, com a profundidade, com o aumento da pressão e diminui com o aumento do teor em matéria mineral e com a temperatura. Mais ainda, a forma das curvas das isotérmicas para alguns carvões sugere que o gás é, na fase inicial do processo de adsorção, *i.e.*, a pressões baixas, rapidamente adsorvido na área de superfície interna dos poros. Tal como se referiu anteriormente, com o aumento da pressão a capacidade de adsorção aumenta, enquanto que a taxa de adsorção diminui. Tal facto justifica-se, porque as moléculas de gás adsorvidas no intervalo de pressão mais baixo competem com as moléculas de gás injectadas no intervalo de pressão mais elevado pelo mesmo espaço disponível na estrutura porosa do carvão, até que seja atingida a saturação máxima e a taxa de adsorção do carvão se aproxime de zero (Kolesar e Ertekin, 1986).

Para além das diferentes capacidades de armazenamento do carvão, que variam em função dos diversos parâmetros mencionados anteriormente, torna-se importante conhecer exactamente a taxa de libertação do gás durante a fase de produção a médio e longo prazo de qualquer reservatório de MCC. Um dos processos mais utilizado consiste no cálculo do coeficiente de difusão (expresso normalmente em cm^2/s *versus* o intervalo de pressão em bar). Em analogia, a taxa de injeção do CO_2 , parâmetro crucial em projectos de armazenamento/sequestração geológica pode, e na realidade deve, ser definido a partir deste mesmo coeficiente. Como se sabe e foi amplamente referido na Introdução Geral, o sector industrial é um dos responsáveis pelas emissões de CO_2 , o principal componente dos GEE. Estes gases contribuem de forma significativa para as alterações climáticas do planeta Terra. Com o progressivo aumento das actividades poluentes que se prevêem para o futuro, continuar-se-ão a produzir-se quantidades gigantescas de CO_2 , e neste contexto, a problemática da sequestração é uma questão que exige a implementação de tecnologias de investigação inovadoras. Assim, o processo de difusão de CO_2 no carvão em camada é um parâmetro fundamental no estudo da

eficiência do ECBM e do armazenamento/sequestro geológica de CO_2 . Em resumo, o estudo da viabilidade do ponto de vista tecnológico e económico impõe a aplicação de diferentes abordagens metodológicas e por conseguinte a realização de diferentes tipos de análises (Carroll e Pashin, 2003; Cui et al., 2004; Gentzis, 2000; Grimston et al., 2001; Hamelinck et al., 2002; Harpalani et al., 2006; Karacan et al., 2009; Mazumder, 2003; Ozdemir, 2009; Pashin e McIntyre, 2003; Wei et al., 2005; White et al., 2003; White et al., 2005; Yu et al., 2007). Assim, está a ser levado a cabo na Universidade Fernando Pessoa o estudo das isotérmicas de adsorção/desorção de gases com o objectivo de atingir maior exactidão na determinação do processo de difusão, uma vez que o cálculo da difusão é um processo complexo e que exige controlo preciso sobre todos os parâmetros experimentais e matemáticos. A curto prazo o objectivo centra-se no estudo do sistema bidisperso (modelo uniporo *versus* porosidade dupla). Os fenómenos como o intumescimento/encolhimento induzem diferentes tipos de impactos nos processos de adsorção/desorção. Estes efeitos podem ser inferidos através da análise detalhada de isotérmicas de adsorção/desorção clássicas, as quais são frequentemente utilizadas para determinar a capacidade de armazenamento dos carvões que apresentem características geológicas distintas.

O modelo uniporo é, de acordo com Smith e Williams (1984), inadequado para descrever os fluxos difusionais do carvão relacionados com o processo de desorção. A título de exemplo pode-se afirmar que a forma da curva de desorção do CH_4 é atribuída a uma estrutura porosa bidispersa. Assume-se que a circulação deste gás no carvão se processa segundo dois estágios distintos: difusão do CH_4 através da estrutura porosa do carvão no sentido do sistema de fracturas, seguido do fluxo sincronizado de água e gás (fluxo laminar) que ocorre ao nível da própria rede de fracturas. Nos sólidos que se caracterizam por uma distribuição bidispersa dos poros, os processos de adsorção/desorção, assim como os processos de difusão, ocorrem simultaneamente tanto nos macroporos como nos microporos, induzindo efeitos de competitividade que devem ser considerados (Ruckenstein et al., 1971). Smith e Williams (1984) afirmaram que os estudos pré-existentes se focavam apenas num modelo de difusão uniporo, ignorando o facto, hoje comumente aceite, de que a circulação de gás se processa de duas formas distintas, nos poros e no sistema de fracturas, e centrando-se na ideia de que a produção de CH_4 era unicamente controlada pelo fluxo laminar de água/gás que ocorre através da

rede de fracturas do carvão (Kissell, 1972; Kuuskraa et al., 1979). Nessa mesma altura, outros autores introduziram uma série de alterações no modelo uniporo acrescentando equações da Lei de Darcy, que permitiram de uma maneira geral caracterizar quer o gás propriamente dito quer o seu respectivo fluxo que ocorre ao nível do sistema de fracturas (Ancell e Stevenson, 1979; Ancell et al., 1980). Nesta perspectiva, a circulação dos diferentes tipos de fluidos num meio poroso tornou-se, sem sombra de dúvidas, um campo de estudo no âmbito científico-tecnológico. A descrição dos processos de fluxo dos fluidos nos sólidos com estrutura bidispersa é intrinsecamente difícil devido à natureza, em larga medida, desconhecida e complexa da rede dos poros (Ruckenstein et al., 1971), assim como devido à sua composição química. Existem diferentes mecanismos que podem contribuir para o fluxo de gás em meios porosos como a difusão molecular, difusão de Knudsen, fluxo viscoso, bem como a migração na superfície externa dos grãos (Ruckenstein et al., 1971; Youngquist, 1970). Entende-se, assim, que os poros de um sólido envolvam relações intrincadas entre a estrutura e os fluidos. A difusividade efectiva ao nível dos macroporos é assim uma determinação complexa que inclui contribuições de mais do que um mecanismo (Clarkson e Bustin, 1999). Devido à complexidade estrutural dos sólidos porosos, e à capacidade limitada de determinar a natureza física da estrutura porosa, torna-se bastante complicado chegar a uma previsão completamente abrangente do processo (Youngquist, 1970). Se o modelo utilizar um número limitado de dados experimentais, pode servir, contudo, para efectuar extrapolações e interpolações de dados, que irão ajudar a compreender os efeitos da estrutura porosa. Alguns autores defendem que os estudos da difusão e do fluxo laminar tornam-se menos complexos se o assunto for encarado em termos de capilaridade. Darcy (1856) e Flick (1855) desenvolveram teorias bem conhecidas, as quais permitiram identificar várias soluções para as diferentes condições fronteira. Contudo, e de acordo com Barrer (1963), o fluxo de fluidos num meio poroso não é facilmente representado por qualquer modelo simples, sendo esta uma das razões que justifica o facto de que a maior parte dos modelos existentes para a difusão em sólidos porosos consistam única e simplesmente em abordagens de aproximação (Ruckenstein et al., 1971). Clarkson e Bustin (1999) propuseram mais recentemente um modelo bidisperso de poros, considerado mais apropriado para o carvão de acordo com Shi e Durucan (2003), e que assenta na utilização das isotérmicas de Langmuir.

Os meios porosos contêm redes irregulares de poros, alguns dos quais encontram-se abertos e interligados ou possuem ligações cruzadas e outros encontram-se fechados. No âmbito das diferentes características inerentes ao processo de difusão pode-se afirmar que os valores de difusão são significativamente mais elevados em meios microporosos, *i.e.*, meios caracterizados, maioritariamente, por uma rede de poros de pequeníssimas dimensões, da ordem dos nanómetros ou inferiores, assim como em meios representados por características isotrópicas. Mais ainda, se o meio puder ser descrito como um todo no que diz respeito aos coeficientes de difusão, o que se reflecte em variações dos valores de permeabilidade (Barrer, 1963), todas as diferentes fases de caracterização podem ser simplificadas, embora possam ocorrer potenciais erros de cálculo. Como relacionar e integrar as propriedades de um meio heterogéneo como um todo com as características intrínsecas a cada uma das suas componentes é um problema de termodinâmica, quer se considere o fluxo de calor ou de matéria ou electricidade; nesta acepção é usual considerar-se uma rede de esferas iguais A embebidas, por exemplo, numa fase contínua B. De facto, tudo depende do problema em estudo, podendo usar-se métodos de fluxo para medir áreas totais que possam ser comparadas com as medidas por métodos de adsorção. Estes métodos são, normalmente, considerados os mais adequados para caracterizar o regime de Knudsen, no qual a permeabilidade é independente da pressão média, expressa em cm de Hg. Assim, quando a pressão é uniforme, o fluxo de fluidos pode ser definido segundo os três mecanismos já referidos anteriormente: difusão de Knudsen, difusão molecular e migração superficial. Smith e Williams (1984), também descrevem estes três mecanismos, defendendo que a difusão Knudsen é dominada pelas interacções molécula/parede do poro, na “difusão de massa” (*bulk diffusion*) predominam as interacções molécula/molécula, e já a difusão de superfície é caracterizada pela deslocação do filme adsorvido, numa forma condensada muito próxima do estado líquido. Mesmo em programas de investigação mais recentes, efectuados no âmbito do estudo do fluxo de fluidos em meios porosos (Clarkson e Bustin, 1999), estes três mecanismos têm sido amplamente abordados. É importante referir que a acção da difusão molecular sobrepõe-se aos outros dois processos quando o diâmetro médio dos poros é superior a 10 vezes o valor médio da distância percorrida pelas moléculas (*mean free path*) no estado livre/absorvido; em contrapartida a difusão de Knudsen predomina quando o valor médio da distância percorrida pelas moléculas no estado livre/absorvido é superior a 10 vezes o diâmetro médio dos poros (Yang, 1997a). Numa fase intermédia,

tanto as colisões que ocorrem entre as moléculas do gás e a parede do poro como as colisões intermoleculares do gás contribuem para a resistência do processo de difusão, e a difusividade efectiva depende das difusividades de Knudsen e molecular (Shi e Durucan, 2003). Desta forma, para que as extrapolações dos resultados obtidos a partir de experiências de difusão realizadas às pressões elevadas normalmente associadas ao MCC sejam fiáveis, é importante possuir um entendimento adequado destes mecanismos. Se a difusividade calculada é independente da pressão, a principal forma de circulação do gás é a difusão de Knudsen. Se a difusividade é inversamente proporcional à pressão, então a “difusão de massa” passa a ser o processo dominante. De acordo com Youngquist (1970), a última apenas ocorrerá quando os gases sujeitos ao processo de difusão são adsorvidos numa camada móvel, sendo neste caso concreto do MCC considerada desprezável.

De facto, a estrutura porosa dos sólidos é extremamente complexa e até desconhecida em muitos casos. As propriedades como a porosidade são facilmente mensuráveis, mas as características tais como a composição petrográfica, que normalmente definem uma estrutura porosa, escapam à observação directa. O tamanho dos poros é na maior parte dos casos determinado a partir de duas técnicas distintas: porosímetro de mercúrio (Ritter e Drake, 1945), para poros com raio superior a 100 Å, e adsorção de azoto a baixa temperatura para poros com raio inferior ao valor supracitado. Contudo, não é possível classificar simultaneamente a forma e o tamanho dos poros, que são representados como capilaridades cilíndricas interligadas. Se alguns sólidos são uniformes em termos de estrutura porosa, outros não o são e possuem uma distribuição do tamanho dos poros não uniforme, o que dificulta a realização de estudos pormenorizados.

Um dos modelos amplamente utilizado no estudo da difusão designa-se modelo de poros paralelos, também conhecido como modelo de difusão uniporo (Smith e Williams, 1984). Autores como Airey (1968) e Gan et al. (1972) defenderam que este modelo não é suficiente para explicar a circulação dos fluidos num meio microporoso como o carvão, uma vez que estipula que a circulação ocorre através de capilaridades paralelas, todas elas apresentando o mesmo tamanho (Wheeler, 1955). Airey (1968) estudou a desorção do CH₄ utilizando uma vasta gama de partículas de diferentes

tamanhos e propôs, uma vez que considerava o modelo uniporo inadequado, a utilização de uma equação empírica para calcular a fracção do gás adsorvido em qualquer momento do processo de adsorção. Sabe-se que o problema do modelo uniporo quanto à correlação dos diferentes dados de desorção está relacionado com o facto de se assumir que todos os poros do meio possuem a mesma dimensão do raio, mesmo quando a taxa de gás desorvido se efectua segundo diferentes períodos de tempo (desorção mais lenta ou mais rápida) (Smith e Williams, 1984). Existem estudos, como o realizado por Gan et al. (1972), a partir dos quais se verificou que utilizando um porosímetro de mercúrio, assim como técnicas de adsorção com azoto os carvões estudados exibiam uma estrutura porosa bidispersa. Este facto foi igualmente comprovado por outros autores (Sato, 1981; Smith, 1982; Smith e Williams, 1984; Thimons e Kissell, 1973). Neste sentido e segundo Youngquist (1970), os modelos porosos aleatórios podem ser considerados modelos completamente previsíveis. Estes modelos foram propostos por Wakao e Smith (1962), os quais verificaram que muitos dos sólidos porosos analisados consistiam em blocos de materiais peletizados preparados através da compressão de partículas em pó, também porosas. O seu trabalho centrou-se única e simplesmente no estudo destes materiais peletizados. A pelete resultante pode assim possuir uma estrutura porosa bidispersa caracterizada por microporos (dentro das partículas do pó) e macroporos (espaço entre as partículas de pó). De acordo com os mesmos autores, a difusão poderia ocorrer através dos macroporos e microporos, considerando um valor médio para o raio, e através dos macroporos e microporos em série, ou seja, aqueles que se encontram interconectados. É importante referir que associado aos macroporos e microporos existirá sempre um volume vazio. Assim, na difusão a pressão constante, o fluxo numa pelete por unidade de área será a soma de todas estas contribuições. Cunningham e Geankopolis (1968) estenderam esta concepção a distribuições de tamanho dos poros tridispersas. No entanto, existem outros modelos que assumem outros pressupostos muito distintos, quer em termos físico-químicos, quer em termos matemáticos. Wicke e Kallenbach (1941) conceberam um método, que mais tarde foi modificado, no qual uma amostra de um sólido era colocada numa célula de difusão e submetida a fluxos de gás com diferentes composições, mantendo constantes quer a pressão quer a temperatura, permitindo desta forma determinar a difusão pura. A concepção do aparelho deve garantir que não existam efeitos fronteira que se possam reflectir na vizinhança das células. Youngquist (1970) defendeu que a forma mais eficaz de evitar a presença destes efeitos consiste na utilização de células isoladas com forma cilíndrica. Assim, se o

sólido tiver uma distribuição alargada do tamanho dos poros, a maior parte do fluxo de gás medido é provocado, provavelmente, pelos poros de grandes dimensões; os fluxos de gás medidos deste modo podem não revelar a contribuição dos poros de menores dimensões no processo. Tendo como ponto de partida uma teoria elementar da cromatografia gasosa, o método de van Deemler et al. (1956) permite, por sua vez, a determinação de um coeficiente de difusão efectiva para sistemas específicos de gás-sólido. No entanto, uma vez que se baseia numa teoria de aproximação todos os cálculos terão que ser efectuados com um elevado grau de exactidão (Davis e Scott, 1965).

A maior parte das experiências efectuadas até 1970, no que diz respeito ao cálculo da difusão e do fluxo laminar, foram realizadas com gases como He, N₂, H₂ e Ar. (Youngquist, 1970). Quanto aos sólidos estudados, eram constituídos por sílica e alumina e as difusividades efectivas experimentais eram normalmente mais baixas do que as calculadas teoricamente. Muitos dos modelos testados revelavam ser pouco eficientes quanto à reprodução fidedigna dos processos em análise. Estes resultados, contudo, não são comparáveis com os obtidos no carvão, pois trata-se na verdade de um material caracterizado por um comportamento único devido à sua estrutura microporosa polimérica. Contudo, já em 1970 se considerava que analisando os modelos de capilaridade simples, juntamente com alguns parâmetros como a distribuição do tamanho dos poros e algumas medições do fluxo seria possível efectuar extrapolações de dados com sucesso. Segundo Youngquist (1970), os sólidos que exibem grande heterogeneidade podem induzir diferentes comportamentos na difusão em função do local que ocupam na estrutura porosa. Torna-se assim necessária a componente experimental, de forma a permitir a sua comparação com as respectivas previsões dos modelos.

As investigações realizadas no âmbito da difusão do CH₄ na estrutura microporosa do carvão foram, numa fase inicial, efectuadas tendo em linha de conta dois tipos de experiências: a análise do fluxo do CH₄ ou He através de um disco de carvão sólido, o que permitia determinar a permeabilidade; e a determinação do coeficiente de difusão, utilizando um modelo adequado, quando induzida uma variação externa da concentração do gás (Smith e Williams, 1984). De facto, Thimons e Kissell (1973)

utilizaram o método de fluxo num disco para o estudo da difusão do CH₄ e do He em carvões, tendo concluído que o volume de CH₄ adsorvido era muito baixo quando comparado com o fluxo de gás induzido. Pelo contrário, Sevenster (1959), quando utilizou um método similar, identificou noutros carvões uma contribuição da circulação superficial do CH₄ muito significativa.

A maior parte dos primeiros modelos de adsorção/desorção *versus* difusão, que tinham como base de suporte os fenómenos de catálise em sólidos porosos, implicava recorrer a um número considerável de parâmetros. O método desenvolvido por Ruckenstein et al. (1971) emprega um número mínimo de parâmetros, o qual demonstra que a difusão é fortemente influenciada pela competitividade existente entre os processos que ocorrem quer nos macroporos quer nos microporos. O método tem como pressuposto fundamental a teoria da partícula esférica, *i.e.*, a matriz do carvão é constituída por um aglomerado de muitos microporos esféricos que se forma à volta das micropartículas. Quer Smith e Williams (1984), quer Shi e Durucan (2003) concordam que o modelo bidisperso de poros constitui uma melhoria significativa quanto à descrição do processo de difusão do CH₄ no carvão. O sistema da porosidade dupla é geralmente representado por um sistema de células uniformemente distribuídas onde as células individuais representam a matriz do reservatório e a rede de fracturas é representada pelo espaço existente entre as referidas células. O espaço entre as fracturas nos jazigos de carvão pode ser considerado, ou não, bastante uniforme e, nesta perspectiva, este tipo de modelo pode caracterizar de forma representativa o reservatório *in situ* (Kolesar e Ertekin, 1986), sendo nesse caso as células individuais representadas por blocos, cilindros ou esferas (Kolesar, 1985). Para estudar os mecanismos da difusão do CH₄ no carvão, Smith (1982) concebeu uma experiência fundamentada no processo de contra-difusão (*counter diffusion*) realizada a uma pressão constante, a qual permitiu chegar a algumas conclusões, tais como a pressões elevadas, $p > 2$ atm (0,2 MPa), a “difusão de massa” seria o mecanismo de difusão dominante; a pressões baixas a difusão parece efectuar-se na região de transição, onde o número de colisões molécula/parede do poro e molécula/molécula são da mesma ordem de grandeza. Esta alteração no mecanismo de difusão, *i.e.*, a passagem da “difusão de massa” para a difusão Knudsen, que ocorre com a diminuição da pressão, é esperada, uma vez que as vias de circulação médias do gás aumentam. Shi e Durucan (2003) designam esta alteração no mecanismo de difusão

como uma “transição” para um meio adsorvente, *i.e.*, o armazenamento passa a ser dominado pelo processo de adsorção. Esta transição foi, igualmente, observada por Smith e Williams (1984) a 0,2 MPa nas suas experiências de contra-difusão efectuadas com CH₄ e He. Segundo Smith (1982), nas análises efectuadas utilizando C₂H₆ e He, o mecanismo de difusão dominante é a “difusão de massa” na seguinte gama de pressões: 0,7 a 2,7 atm (70 a 270 KPa). Isto é, a uma determinada pressão, as vias de circulação disponíveis aumentam na presença do C₂H₆ quando comparadas com as do CH₄. Já o mecanismo principal da difusão do He aparenta ser a difusão de Knudsen. Tal facto justifica-se devido à sua distribuição molecular, *i.e.*, muitos poros de pequenas dimensões estão inacessíveis ao CH₄ mas acessíveis à pequeníssima molécula do He. Contudo no caso do binómio C₂H₆/He, e dependendo das pressões, a difusão de cada um dos gases é dominada pela “difusão de massa”, uma vez que o C₂H₆ é consideravelmente mais adsorvido do que o CH₄, o que resulta no bloqueio destes pequenos microporos. Portanto, tudo depende da pressão e das condições experimentais em que se opera. Existem ainda experiências, em que um gás marcador bem conhecido é introduzido no sólido poroso, constituindo, de acordo com Smith e Williams (1984), métodos úteis para a determinação de coeficientes de circulação de transição. A forma da curva da concentração do marcador é monitorizada e subsequentemente comparada com um modelo do sistema. Os coeficientes de circulação são então calculados por comparação das curvas experimentais e teóricas através de técnicas matemáticas e estatísticas adequadas. A minimização dos possíveis erros foi conseguida por Scott et al. (1974) utilizando um algoritmo Levenberg-Marquart, adaptado de More et al. (1980). Segundo Smith e Williams (1984), este método é relativamente preciso, sendo necessário determinar o número de parâmetros independentes que se encontrem envolvidos no processo. Já Kolesar e Ertekin (1986) estabeleceram um modelo de reservatório segundo o pressuposto de que os blocos da matriz podiam ser representados sob a forma de esferas e cilindros. Assim sendo, assumiram que ao nível das fracturas prevaleciam as condições de fluxo laminar e que a circulação do gás, existente nas fracturas, podia ser descrita em termos da lei dos gases reais. Para além disso, e no desenvolvimento da equação da circulação nos macroporos, a quantidade do gás absorvido na superfície das paredes da fractura é assumida como desprezável quando comparada com o volume de gás livre presente na rede natural de fracturas. Tal como foi defendido por Klinkenberg (1941), a permeabilidade de um meio poroso em relação ao gás não é propriamente uma propriedade constante da rocha como no caso dos

líquidos. As moléculas de gás que se encontram próximas das paredes do poro deslocam-se a uma determinada velocidade segundo o gradiente de pressão. A circulação superficial do gás é o mecanismo predominante nas formações que apresentam um elevado grau de compactação, as quais regra geral se caracterizam por poros com um raio médio pequeno. Na dedução da equação da difusividade dos microporos, assumiu-se que a equação que descreve a circulação do CH_4 na matriz do carvão obedece à Lei de Fick (Fick, 1855). Assim, a concentração total de gás na matriz do carvão consiste na soma do gás livre contido nos microporos e do gás adsorvido na parede interna dos mesmos. A teoria de Langmuir de camada simples (Langmuir, 1916) pode ser utilizada para estabelecer o equilíbrio das isotérmicas de adsorção/desorção. Este modelo é considerado por vários autores como aquele que melhor se ajusta aos dados de adsorção/desorção de gás no carvão (Cui et al., 2004; Kim, 1978; Levine, 1993; Mavor et al., 1990; Rodrigues et al., 2008b). Isto deve-se ao facto das isotérmicas de Langmuir permitirem obter uma descrição adequada dos processos de adsorção/desorção em sorventes microporosos como é o caso do carvão, no qual o tamanho das moléculas de gás e dos poros do sorvente são da mesma ordem de grandeza. O modelo descreve ainda o equilíbrio existente entre o gás adsorvido e o gás livre/absorvido nas estruturas microporosas (Yee et al., 1993). Na dedução desta equação, Langmuir considera um tempo de residência das moléculas de gás na superfície do sólido assumindo colisões não-elásticas entre as moléculas gasosas e a estrutura porosa do sólido. Outro aspecto relevante para o estudo específico da difusão no caso do carvão está relacionado com as colisões elásticas existentes entre as próprias moléculas de gás adsorvidas e entre estas e o carvão, visto que estas colisões alteram o valor das taxas de adsorção e desorção do carvão em condições de equilíbrio. Utilizando a teoria de Langmuir para descrever a quantidade do gás adsorvido em função da pressão, e a lei dos gases reais para descrever a quantidade do gás livre contido no espaço dos microporos, a concentração total do gás na matriz do carvão é representada por Kolesar e Ertekin (1986) segundo uma equação que tem em linha de conta os três mecanismos de difusão anteriormente descritos: “difusão de massa”, difusão de Knudsen e difusão de superfície. Smith e Williams (1984) defendem que qualquer combinação destes três mecanismos é possível dentro do mesmo carvão. A modelação da matriz do carvão utilizando elementos cilíndricos conduziu a taxas de difusão relativamente superiores às obtidas com o recurso a elementos esféricos (Kolesar e Ertekin, 1986).

Pode assim concluir-se que, a questão da difusão em sólidos porosos tem sido, ao longo dos últimos anos, abordada por diversos autores e, consequentemente tem sido objecto de inúmeras considerações.

A perspectiva do armazenamento/sequestração geológica de CO₂ como meio de redução das emissões globais deste GEE tem vindo a atrair crescente interesse, a nível mundial, por parte de governos e organizações que têm a seu cargo o papel regulador (algumas com poderes legislativos), de instituições académicas e da própria indústria, por razões que se prendem com as expostas na Introdução Geral. De acordo com Shi e Durucan (2003) existem experiências laboratoriais de determinação de isotérmicas com gases puros que demonstram que o carvão pode adsorver quantidades de CO₂ muito superiores às do CH₄, valores estes que variam em função da pressão e da temperatura a que se encontra a camada de carvão. Nalguns carvões de baixo grau de incarbonização, esta taxa pode chegar a 8 para 1 (Stanton et al., 2001). Desta forma, podem potencialmente armazenar-se grandes quantidades de CO₂ em camadas de carvão profundas não exploradas, dispersas pelo planeta, contribuindo assim para a redução significativa das emissões globais de GEE. Uma das questões que se coloca actualmente tem a ver com a problemática das alterações climáticas já amplamente referidas e contextualizadas na Introdução Geral (Alters, 2007; Armor et al., 2007; Ayyub e Amin, 2007; Kitz, 2007; Kreith et al., 2007; Rabl e Spadaro, 2007; Schlager e Weisblatt, 2006a, b, c; Sørensen, 2004; Turner, 2007). De facto, se no passado os métodos analíticos centravam-se apenas na determinação da capacidade máxima de armazenamento de uma determinada camada de carvão, as isotérmicas de adsorção/desorção foram sendo posteriormente utilizadas em muitos outros trabalhos experimentais desenvolvidos desde então, e funcionam actualmente como uma metodologia interdisciplinar em programas de MCC e de armazenamento/sequestração geológica de CO₂ (Busch et al., 2006; Gruszkiewicz et al., 2009; Karacan, 2007; Kelemen e Kwiatak, 2009; Mazumder e Wolf, 2008; Yu et al., 2008). As isotérmicas de gás são, igualmente, utilizadas para estudar e medir quantitativamente uma série de parâmetros, tais como os descritos por Rodrigues et al. (2000) e que são também abordados no subcapítulo 3.2., os quais implicam que as isotérmicas sejam realizadas com padrões de elevada exactidão, com o intuito de minimizar os possíveis erros experimentais. A injeção de CO₂ em camadas de carvão possui como vantagem

adicional, como já referido, a recuperação acrescida de MCC, ou seja ECBM. Durante uma operação de armazenamento/sequestração de CO₂/recuperação acrescida do CH₄, o fluxo do CO₂ na rede natural de fracturas do carvão (*cleats*) conduzirá à desorção do CH₄ na matriz do carvão. Em termos práticos, as moléculas de CH₄ adsorvidas irão ser substituídas pelas moléculas de CO₂ que são injectadas, e que possuem uma afinidade extremamente elevada com a estrutura porosa do carvão, quando comparada com a das moléculas de CH₄ (Shi e Durucan, 2003). Wolf et al. (1999), tendo em linha de conta o estudo desta contra-difusão descrevem um ensaio onde o CO₂ foi injectado sob condições controladas numa grande bacia de carvão belga para remoção de CH₄. Neste contexto, Shi e Durucan (2003) conceberam um modelo numérico para o competitivo processo de adsorção/desorção de diferentes gases, o qual teve como base de suporte a dedução de Yang (1997b). Contudo, a mistura foi tratada como um gás real e, consequentemente, obedeceu à lei de gases reais (Wolf et al., 1999). Os resultados demonstraram que a desorção do CH₄ induzida pela injeção do CO₂ num carvão de grau inferior, realizada em condições simuladas de pressão e temperatura do reservatório, pode ser mais correctamente descrita pelo modelo bidisperso de difusão dos poros, do que pelo modelo uniporo. Contudo, a utilização com elevado grau de exactidão do modelo uniporo, tal como aquela a que se recorre neste trabalho, conduz à obtenção de resultados correctos. O recurso ao modelo bidisperso, mais complexo, poderá seguir-se a uma primeira abordagem ao modelo uniporo.

É particularmente importante ter em conta que o carvão como reservatório não-convencional difere de outros reservatórios não-convencionais e dos reservatórios convencionais, devido ao facto do CH₄ ser armazenado principalmente segundo processos de adsorção física, em condições de pressão e de temperatura do reservatório *in situ*. Este comportamento está associado à natureza intrínseca da própria matéria orgânica, *i.e.*, composição química dos componentes orgânicos e sua estrutura molecular. De facto, no processo de difusão, o fluxo de gás está directamente relacionado com o comportamento que os diferentes componentes da mistura de gases têm a diferentes pressões, das interacções que os gases exercem com a estrutura de carvão, bem como dos efeitos de intumescimento/encolhimento da estrutura porosa do carvão.

Resumindo, tendo como ponto de partida as diferentes abordagens quanto ao processo de difusão, a presente dissertação tem como propósito primordial demonstrar que a aplicação do modelo uniporo, com uma abordagem baseada em modelos matemáticos e tendo como base de suporte a composição petrográfica dos carvões, pois é do conhecimento geral que os diferentes macerais apresentam diferentes estruturas porosas, pode produzir valores correctos do processo de difusão no carvão. Esta afirmação pode ser corroborada comparando os resultados apresentados no presente trabalho com alguns resultados experimentados realizados por diferentes autores (Clarkson e Bustin, 1999; Saghafi, 2001; Saghafi et al., 2007).

A boa execução das análises experimentais implicou a implementação de uma metodologia sistémica. Na fase de selecção de amostras teve-se o cuidado de escolher um leque variado de carvões que abrangesse diferentes tipos de condições genéticas do carvão, características petrográficas distintas e diferentes condições do carvão como reservatório. Neste contexto, o estudo do processo de difusão de gases num reservatório de carvão implica necessariamente uma abordagem matemática cuidada. Essa abordagem matemática envolveu, neste caso específico da modelação do processo de difusão de gases em carvões, a aplicação de uma versão modificada da função Weibull, função que é conhecida pela sua grande flexibilidade, bem como da função de regressão linear. Calcularam-se parâmetros estatísticos, que permitiram avaliar o comportamento das duas funções a partir dos dados em bruto (*raw data*), produzidos nas isotérmicas de Langmuir, de adsorção/desorção de gases. O programa “*OriginPro Professional Data Analysis and Graphing*” foi utilizado após optimização dos parâmetros das funções, através da aplicação da ferramenta *SOLVER* do *software* “*Microsoft (MS) Excel*”. A utilização do programa *OriginPro* permitiu a obtenção de valores necessários para a definição das “Bandas de Confiança” e dos “Intervalos Previstos”, essenciais na avaliação de alguns dos vários parâmetros envolvidos na modelação, nomeadamente no caso da função Weibull modificada. O tratamento dos dados envolveu o recurso a algoritmos, para a optimização do tempo envolvido nos cálculos, dado que cada isotérmica pressupõe a realização, em média, de 6 intervalos de pressão durante o processo de adsorção e 7 intervalos durante o processo de desorção, conduzindo a um elevado número de dados a tratar no menor tempo possível.

O modelo Weibull modificado é, na opinião do autor, aquele que melhor se adequa aos dados em bruto obtidos com as isotérmicas (célula de referência, tal como se explica adiante), utilizados na modelação do processo de difusão de gases em carvões. Tal como já se referiu anteriormente, a aplicação do modelo Weibull modificado envolveu, numa fase intermédia, a utilização da folha de cálculo *MS Excel* e do *software OriginPro Professional Data Analysis and Graphing*. O *MS Excel* exige um certo grau de criatividade que será fundamental na sua utilização, tendo sido a base para a concepção e implementação de todas as aplicações e cálculos utilizados na resolução dos vários problemas que a nível matemático se foram colocando, descritos de forma muito sucinta no texto e que se apresentam nos 5 trabalhos em anexo (**Anexos 1 a 5**). Os restantes anexos apresentados (**Anexos 6 a 17**) correspondem a trabalho igualmente levado a efeito no âmbito da presente dissertação e que já se encontra publicado e permitindo também compreender o alcance da metodologia utilizada nesta dissertação. Em termos práticos, o programa foi usado em questões como o cálculo dos factores de compressibilidade dos gases puros e das misturas de gases, crucial para a determinação das isotérmicas de adsorção/desorção com um elevado grau de exactidão, bem como esteve na base de todo o restante trabalho que possibilitou quer a optimização do parâmetro b da equação da difusão que é referido nos subcapítulos 3.2, 3.3 e 3.4 seguintes, quer a modelação dos dados obtidos directamente a partir das isotérmicas de adsorção/desorção, aplicando a função Weibull modificada e a linearização simples, e determinação dos respectivos valores do quadrado do coeficiente de correlação R^2 . A linearização da função Weibull mais simples, caracterizada por dois parâmetros (explicitada no trabalho intitulado “*Increasing Sorption Isotherms Accuracy Using Weibull Modelling and Linear Regression*” apresentado no **Anexo 1**), foi a primeira função a ser implementada recorrendo ao *MS Excel*. A sua aplicação prática provou ser insuficiente, porque a linearização implicava uma transformação dos dados que, no contexto desta dissertação, comprometia completamente a sua interpretação (como se explica no **Anexo 1**). Como se compreende, no âmbito da Modelação Matemática, o estudo em questão envolveu a aplicação de inúmeras soluções antes da utilização da função Weibull modificada, cuja aplicação está claramente fundamentada no subcapítulo 3.2. (baseado no trabalho do **Anexo 1**). Assim, todos os cálculos da difusão foram realizados graças à implementação e sistematização de procedimentos relativos aos cálculos, pela definição de folhas de cálculo modelo efectuadas com base em

algoritmos (*templates*) que permitiram simplificar de forma significativa todo o procedimento seguido.

Pode assim referir-se que a utilização da modelação matemática está amplamente difundida em todos os campos da ciência. O propósito de uma análise, na qual se tenta ajustar uma curva aos dados em bruto produzidos num determinado ensaio, consiste, na prática, na padronização da interpretação dos dados de forma a permitir uma análise correcta. Simplificando, pode dizer-se que o ajuste de uma curva descreve os dados experimentais segundo uma equação matemática na forma $y = f(x)$, onde x é a variável independente e é controlada pelo experimentador; y é a variável dependente, a qual é medida; e f é a função, que inclui os parâmetros seleccionados e utilizados para descrever os dados. Quanto melhor for o ajuste, maior é a exactidão com que a função descreve os dados. Mais ainda, uma folha de cálculo como o MS *Excel* possui ferramentas poderosas como a função *SOLVER* que foi amplamente utilizada na optimização dos parâmetros da função Weibull modificada (apresentada no **Anexo 1**). Por sua vez, o programa *OriginPro Professional Data Analysis and Graphing* permitiu concretizar o trabalho de optimização dos parâmetros da função Weibull modificada e da função de regressão linear, visto que a função *SOLVER* não permite por si só ultimar o procedimento, devido ao elevado número de iterações envolvido nos cálculos. Uma outra razão relaciona-se com o facto de ser necessário indicar valores iniciais para os parâmetros na utilização do *SOLVER*. Caso as estimativas iniciais não sejam apropriadas, o processo de iteração desenvolve-se, frequentemente, na direcção errada, não permitindo encontrar uma solução correcta. Neste contexto, torna-se necessário introduzir algum sentido de discernimento que possibilite a obtenção de soluções e, só depois se poderá prosseguir para a optimização utilizando o *OriginPro Professional Data Analysis and Graphing*. Este *software* permitiu, também, efectuar o cálculo das bandas de confiança e intervalos previstos mencionados no subcapítulo 3.2. (com base no trabalho desenvolvido no **Anexo 1**), bem como calcular as primeiras e segundas derivadas utilizadas na determinação do parâmetro b , subcapítulos 3.3.1. e 3.4. (relativos a trabalhos apresentados nos **Anexos 2, 3 e 5**).

Recorda-se que a investigação entretanto desenvolvida conduziu à realização de cinco trabalhos preparados para publicação em revistas internacionais, ilustrativos de parte

das tarefas realizadas (**Anexos 1, 2, 3, 4 e 5**), cujos resultados se apresentam sumariamente nos subcapítulos seguintes, sendo que os **Anexos 6 a 17**, embora igualmente elaborados no âmbito da presente dissertação, integram documentos complementares já publicados e, por isso, referidos na lista de referências.

3.2. DETERMINAÇÃO DA EXACTIDÃO DAS ISOTÉRMICAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO

Este subcapítulo tem como principal objectivo o estudo da exactidão das isotérmicas de adsorção/desorção, uma vez que a sub ou sobre-estimação dos resultados adquiridos a partir das isotérmicas podem influenciar fortemente a determinação da quantidade de gás possível de ser recuperada das camadas de carvão (projectos MCC), assim como estimar a quantidade de CO₂ que se pode sequestrar em camadas de carvão, parâmetro imprescindível na validação de projectos de injeção de CO₂. Posto isto, a única maneira de minimizar todos os erros possíveis de serem produzidos durante as determinações das isotérmicas de adsorção/desorção consiste em tentar tornar esta análise o mais independente possível da decisão humana, assentando desta forma numa forte abordagem matemática. Este tema é amplamente discutido no trabalho intitulado “*Increasing Sorption Isotherms Accuracy Using Weibull Modelling And Linear Regression*” (trabalho apresentado no **Anexo 1**).

A análise correcta do tema proposto no presente subcapítulo implica que numa primeira fase se conheça com detalhe os diferentes procedimentos inerentes à determinação de isotérmicas de Langmuir de adsorção/desorção de gases, segundo o método volumétrico, os quais consistem em:

1. Colocar todo o sistema num banho isotérmico;
2. Purgar todo o sistema com He;
3. Determinar os volumes das células de referência e da amostra com He;
4. Selar a amostra de carvão na célula da amostra e introduzir He em ambas as células, o que irá permitir determinar o volume de vazios na célula da amostra, o volume da amostra de carvão, e a densidade do carvão (este processo repete-se entre quatro a seis vezes);
5. Purgar a célula de referência com o gás a ser utilizado na experiência;

6. Colocar a célula de referência a uma pressão específica;
7. Monitorizar o declínio da pressão em função do tempo, nas células de referência e da amostra, até que a estabilização seja atingida (definido, neste subcapítulo, como a primeira parte da experiência da isotérmica de adsorção/desorção);
8. Abrir a válvula de ligação entre a célula de referência e a célula da amostra;
9. Monitorizar o declínio da pressão em função do tempo, nas células de referência e da amostra, até que a estabilização seja atingida (definido, neste subcapítulo, como a segunda parte da experiência da isotérmica de adsorção/desorção);
10. Repetir todo o processo descrito nos itens anteriores seis a oito vezes;
11. Após término do processo de adsorção, efectuar o processo de desorção repetindo os passos 6, 7, 8, 9 e 10 acima indicados, mas diminuindo progressivamente a pressão.

Será importante mencionar, desde já, que o estudo apresentado neste subcapítulo pretende única e simplesmente analisar a exactidão das isotérmicas de adsorção/desorção realizadas durante a primeira parte do referido processo, *i.e.*, monitorizar o declínio da pressão em função do tempo, nas células de referência e da amostra (quando ambas as células não estão em contacto), até que a estabilização seja alcançada. É do conhecimento geral que todo o processo de determinação de isotérmicas de adsorção/desorção se encontra condicionado pelo volume de gás injectado no início de cada intervalo de pressão do processo, *i.e.*, item 6 do procedimento anteriormente referido. Na realidade, o volume de gás injectado no início de cada intervalo de pressão será usado como o volume de referência na determinação do processo de adsorção/desorção. De facto, o processo de adsorção/desorção propriamente dito só deverá iniciar-se assim que ambas as células se encontrem em equilíbrio dinâmico (momento em que a estabilização da pressão é atingida). Na prática laboratorial, a estabilização da pressão das células implica que não podem ocorrer variações de pressão superiores a 2 mbar (0,2 MPa), durante um período de 30 minutos. Para o estudo em questão seleccionaram-se três subamostras de dois carvões com diferentes características petrográficas. A determinação das isotérmicas de adsorção/desorção das referidas subamostras foram efectuadas utilizando diferentes composições de gases (puros ou misturas), *viz.* 99,999% CH₄; 99,999% CO₂; e uma mistura de gases contendo 74,99% CH₄ + 19,99% CO₂ + 5,02% N₂.

Os dados experimentais de adsorção/desorção permitem concluir que as três subamostras apresentam o mesmo tipo de resposta matemática durante a primeira parte do processo, quando ambas as células (referência e amostra) se encontram isoladas. No entanto, nesta fase do processo em que as células não estão em contacto, o comportamento do gás na célula de referência e na célula da amostra é totalmente diferente e completamente independente. Na realidade, estes diferentes comportamentos do gás, nesta fase do processo de adsorção/desorção, devem-se ao facto do volume da célula de referência estar preenchido unicamente por gás, enquanto que na célula da amostra o gás encontra-se em contacto directo com a amostra de carvão. Nesta acepção, as duas bases de dados obtidas em cada intervalo de pressão nas duas células ajustam-se a diferentes modelos matemáticos: modelo Weibull modificado e modelo de regressão linear. Os dados da célula de referência apresentam um melhor ajuste ao modelo Weibull modificado, cujo desempenho foi avaliado utilizando o *software OriginPro Professional Data Analysis and Graphing*, e todos os dados da célula da amostra podem ser representados segundo um modelo de regressão linear. Contudo, a aplicação destes modelos implica estudar os valores de R^2 , as bandas de confiança e os intervalos previstos. A análise destes parâmetros permitiram concluir que o modelo Weibull modificado apresenta um padrão consistente para os dados obtidos na célula de referência, e o modelo de regressão linear para os dados obtidos na célula da amostra. De facto, tal como já se referiu anteriormente, o melhor ajuste estabelecido pelo modelo Weibull modificado em relação ao dados da célula de referência deve-se ao facto do comportamento do gás depender exclusivamente das propriedades físicas do gás utilizado, e da sua respectiva resposta aos diferentes intervalos de pressão induzidos no decorrer da determinação da isotérmica de adsorção/desorção.

No caso específico das subamostras seleccionadas para o estudo em questão, o melhor ajuste para o modelo Weibull modificado, dos dados da célula de referência, corresponde ao conjunto de dados produzido a partir da amostra C (CH_4), seguido do da amostra B (mistura de gases) e por último do da amostra A (CO_2). Torna-se claro que este efeito está intimamente relacionado com o comportamento de elevada compressibilidade do CO_2 . Para além disso, comparando os dados obtidos durante os processos de adsorção e de desorção é possível confirmar que o R^2 apresenta sempre valores mais elevados na adsorção do que na desorção. Já, os valores mais baixos de R^2

detectados durante a desorção, para o CO_2 , devem-se ao facto deste gás possuir um maior efeito de expansibilidade do que a mistura de gases e do que o próprio CH_4 . Pode ainda comprovar-se que o valor de R^2 confirma parcialmente a aplicabilidade do modelo Weibull modificado. As bandas de confiança e os intervalos previstos, para um grau de confiança de 95%, calculados para todos os dados de adsorção e de desorção também confirmam os valores de R^2 obtidos. Durante os intervalos de pressão da adsorção e da desorção, as gamas das bandas de confiança e os intervalos previstos são mais estreitos na amostra C, seguidos pelos da amostra B, e por último, dos da amostra A, o que está claramente relacionado com o gás utilizado. De facto, os limites superior e inferior das bandas de confiança e intervalos previstos não permitiram tirar apenas conclusões quanto à qualidade do ajuste do modelo, mas enfatizam também a forte dispersão dos dados, provocada pelas propriedades do gás. As zonas mais estreitas para estes parâmetros são apresentadas na adsorção e não na desorção, o que é confirmado pelos valores mais elevados de R^2 obtidos para os dados produzidos durante o processo de adsorção.

No caso da célula de referência, o estudo do comportamento do gás nas três subamostras analisadas tem que ter em linha de conta as propriedades físicas do gás e o seu desempenho a diferentes pressões, assim como é também necessário considerar a interacção entre o gás e a estrutura do carvão. Assim, e em termos gerais, durante o processo de adsorção os valores mais elevados de R^2 são obtidos na amostra C, seguidos dos da amostra B e por último pelos da amostra A. No processo inverso, o estágio de desorção, os valores mais elevados são obtidos na amostra A, seguidos pelos da amostra B e depois pelos da amostra C. Os comportamentos anteriormente referidos encontram-se intimamente relacionados quer com a elevada compressibilidade do CO_2 , quer com a elevada afinidade existente entre o CO_2 e a estrutura do carvão. Neste caso específico, as bandas de confiança e os intervalos previstos superiores e inferiores com um grau de confiança de 95% são utilizados para comprovar a adequabilidade do estudo de modelação.

3.3. O PROCESSO DE DIFUSÃO

3.3.1. DETERMINAÇÃO DA DIFUSÃO

Já vimos anteriormente que para entender correctamente o processo de difusão de um gás num reservatório não-convencional, no caso em análise o carvão, caracterizado por condições termodinâmicas específicas (temperatura e pressão), é necessário efectuar uma série de simulações que implicam submeter uma amostra representativa de carvão a uma temperatura constante, e fazendo variar o valor da pressão. As simulações do processo de difusão permitem determinar a taxa do fluxo de gás (circulação de gás) em diferentes intervalos de pressão, induzidos quer durante a produção de MCC, como durante a injeção de CO₂ para sequestração geológica. Tal como se referiu no subcapítulo 3.1. anterior, o estudo da determinação dos coeficientes de difusão tem sido alvo de diferentes tipos de abordagens. Assim, faz-se notar que, no presente trabalho, a determinação dos coeficientes de difusão efectuou-se com base nos dados experimentais obtidos a partir das isotérmicas de adsorção/desorção. Neste contexto, a qualidade dos resultados de difusão passa pela selecção do modelo de isotérmicas que melhor representa o problema em questão. O modelo de Langmuir é normalmente usado, como vimos no subcapítulo 3.2. (com base no trabalho apresentado no **Anexo 1**), para ajustar os dados experimentais das isotérmicas de adsorção/desorção de gases, pois considera-se o mais adequado para descrever o real equilíbrio entre o “gás livre/absorvido” e o “gás adsorvido”. Este último acomoda-se na estrutura microporosa do carvão, na qual o fluxo de gás é representado pelo processo de difusão. O modelo de Langmuir simples é utilizado em dados das isotérmicas realizadas com gases individuais, e o modelo de Langmuir alargado em isotérmicas de misturas de gases.

Este subcapítulo tem como propósito apresentar e discutir os vários procedimentos necessários para a determinação do processo de difusão de gases. O cálculo do referido processo implica a aplicação da equação do coeficiente de difusão (equação 1). Um dos

parâmetros que pode condicionar totalmente o cálculo dos coeficientes de difusão é a definição do parâmetro b , que representa a tangente da parte linear inicial da curva volume de gás/tempo, produzida em cada intervalo de pressão de uma isotérmica de adsorção/desorção. O procedimento seguido por vários autores (Mavor et al., 1990; Ruckenstein et al., 1971) não foca o cálculo do parâmetro b de forma detalhada e, conseqüentemente, não define com exactidão que ponto deve ser considerado para representar o término do comportamento linear dos dados da curva volume de gás/tempo. A prática demonstra, contudo, que um tratamento de dados menos correcto introduzirá incertezas significativas na determinação dos valores dos coeficientes de difusão. Desta forma, abordam-se neste subcapítulo duas componentes cruciais para determinar o parâmetro b e, conseqüentemente, o coeficiente de difusão de forma mais precisa:

- ❖ cálculo das derivadas (primeira e segunda) do volume de gás (trabalho intitulado “*Gas Content Derivative Data versus Diffusion Coefficient*” apresentado no **Anexo 2**); e
- ❖ determinação dos pontos de inflecção da curva volume de gás em função do tempo (trabalho intitulado “*Gas Diffusion Coefficient in Coal: Calculation of Tangent Slope Accuracy Through the Inflection Point Determination*” apresentado no **Anexo 3**).

$$D = \left[\frac{br_s}{3.3851(V_i - V_{i-1})} \right]^2 \text{ (Equação 1)}$$

onde D é o coeficiente de difusão (cm²/s); b representa a tangente (parte linear inicial da curva de dados); r_s é o raio da partícula esférica (cm), V_i é o volume de gás no final do intervalo de pressão I (scf/ton) e V_{i-1} representa o volume de gás no final do intervalo de pressão $I-1$ (scf/ton) .

Em resumo, a determinação do parâmetro b implica definir o momento exacto em que a curva volume de gás/tempo deixa de ter um comportamento linear, o que por sua vez, implica determinar os pontos de inflexão da referida curva, pontos estes que só serão

definidos calculando as derivadas do volume de gás em cada intervalo de pressão das isotérmicas de adsorção/desorção.

Em termos práticos, o objectivo principal deste subcapítulo consiste em compreender a influência que a exactidão na determinação do parâmetro b produz no cálculo dos coeficientes de difusão, e que esta exactidão na determinação dos dados só poderá ser aferida com base nos *softwares* e funções descritos no subcapítulo 3.2.

Para o estudo em questão seleccionaram-se três subamostras de dois carvões betuminosos, os quais foram criteriosamente escolhidos de forma a minimizar e/ou evitar os efeitos provocados pela composição petrográfica e pelo poder reflector aleatório médio da vitrinite. No entanto, para que fosse possível compreender a elevada dependência entre o processo de difusão e os gases utilizados nas isotérmicas de adsorção/desorção seleccionaram-se três gases diferentes: CO_2 , CH_4 e uma mistura de gases.

Os resultados finais deste subcapítulo, os quais decorrem de dados obtidos na elaboração dos dois trabalhos apresentados nos **Anexos 2 e 3**, evidenciam um elevado nível de consistência entre as diferentes determinações analisadas, *i.e.*, isotérmicas de adsorção/desorção, derivadas do volume de gás, pontos de inflexão das curvas volume de gás/tempo e tangentes das curvas volume de gás/tempo, que culminam no cálculo dos respectivos coeficientes de difusão com um elevado grau de exactidão.

Os dados das isotérmicas de adsorção/desorção propriamente ditos, que serão discutidos com maior detalhe no subcapítulo 3.4., demonstram que a amostra A apresenta maior capacidade de armazenamento que as amostras B e C, *i.e.*, a amostra que foi submetida à isotérmica efectuada com CO_2 apresenta maior capacidade de armazenamento que as isotérmicas realizadas com mistura de gases e com CH_4 . Os dados obtidos demonstraram que a primeira e segunda derivadas, calculadas para definir os primeiros pontos de inflexão, representam efectivamente o limite final da parte linear inicial da curva volume de gás/tempo. A dispersão dos dados identificada nos gráficos das derivadas está intimamente relacionada com o gás utilizado nas isotérmicas de adsorção/desorção, os diferentes valores dos intervalos de pressão e o nível de saturação em gás da estrutura porosa do carvão. As curvas obtidas para os valores das derivadas

do volume de gás demonstram que a dispersão dos dados é maior na amostra A, seguida da na amostra B e por fim da na amostra C. Os mecanismos implicados durante os processos de adsorção/desorção são mais estáveis quando se usa o CH_4 (amostra C), do que quando se utiliza a mistura de gás (amostra B) e o CO_2 (amostra A). De facto, este comportamento confirma a elevada afinidade entre o CO_2 e a estrutura do carvão, a qual produz um forte rearranjo físico na sua estrutura, quando comparado com os outros dois gases. O aumento da dispersão dos dados das derivadas do volume de gás, identificado com o aumento da pressão (processo de adsorção), implica uma redução na taxa de circulação do gás, assim como um aumento do nível de saturação em gás da estrutura porosa do carvão. Este aumento do nível de saturação em gás, combinado com o efeito de intumescimento do carvão e o efeito da compressibilidade dos gases, produz um aumento nos mecanismos cinéticos do gás, de forma a permitir a acomodação completa do gás na estrutura porosa do carvão. No processo de desorção observa-se o mesmo comportamento generalizado identificado no processo de adsorção, embora no caso da desorção se induza uma diminuição da pressão. Esta diminuição da pressão induz, por sua vez, uma diminuição da dispersão dos dados das derivadas e, consequentemente, uma diminuição nos mecanismos cinéticos. Contudo, a dispersão dos dados das derivadas apresentada nos diferentes intervalos de pressão durante o processo de desorção é inferior à observada durante o estágio de adsorção. Este comportamento deve-se ao facto do efeito de encolhimento da estrutura do carvão, verificado no decorrer do processo de desorção, ser menor que o efeito de intumescimento, identificado durante o processo de adsorção. Deve realçar-se que estes efeitos de intumescimento e encolhimento variam em função do gás utilizado nas isotérmicas de adsorção/desorção, *i.e.*, o CO_2 é o que provoca maiores índices de intumescimento na estrutura porosa do carvão, seguido pela mistura de gás e por último pelo CH_4 ; quanto aos índices de encolhimento da estrutura porosa do carvão, são mais elevados na presença do CH_4 , seguidos pelos da mistura de gás e pelos do CO_2 .

Embora as três amostras apresentem um comportamento linear durante os primeiros segundos dos ensaios das isotérmicas de adsorção/desorção, é possível observar que o tempo necessário para que ocorra o primeiro ponto de inflexão, em cada curva volume de gás/tempo de cada intervalo de pressão, quer no processo de adsorção quer no da desorção, aumenta ligeiramente da amostra analisada com CO_2 (amostra A) seguida

pela analisada com mistura de gás (amostra B) e por último pela analisada com CH_4 (amostra C). Este comportamento verifica-se devido às propriedades físico-químicas dos gases e à respectiva interacção existente entre os diferentes gases e a estrutura do carvão. Adicionalmente, comparando os resultados obtidos a partir das isotérmicas de adsorção/desorção com os respectivos pontos de inflexão, pode afirmar-se que os valores do primeiro ponto de inflexão, em cada intervalo de pressão, reflectem os comportamentos gerais das isotérmicas de adsorção/desorção, *i.e.*, os primeiros pontos de inflexão são mais elevados quando se utiliza CO_2 (amostra A), sendo esta mesma amostra a que apresenta maior capacidade de armazenamento. Neste caso específico, os efeitos referidos anteriormente podem ser facilmente comprovados pelo facto dos primeiros pontos de inflexão, que são calculados através da primeira e segunda derivadas, serem determinados a partir da base de dados volume de gás/tempo produzidos pelas isotérmicas de gases. De facto, os valores mais elevados dos primeiros pontos de inflexão, que são normalmente identificados na amostra submetida à isotérmica realizada com CO_2 (amostra A), espelham as variações elevadas do volume de gás determinadas em cada intervalo de pressão, durante o processo de adsorção e o de desorção.

Quanto aos valores do parâmetro b , estes apresentam uma elevada dependência da pressão, *i.e.*, os valores do parâmetro b diminuem, nos três casos, com o aumento da pressão, durante os processos de adsorção e de desorção. Quando se comparam os valores de b determinados durante o processo de adsorção com os valores da desorção, verifica-se que os valores do conjunto de dados do primeiro processo são superiores aos valores do conjunto de dados do segundo processo. Na verdade, no processo de adsorção a estrutura porosa do carvão não está saturada em gás e, consequentemente, a acomodação do gás durante o processo de injeção é efectivamente mais rápida do que a libertação do gás durante o estágio de desorção. Adicionalmente, o parâmetro b apresenta, tanto no processo de adsorção como no da desorção, valores mais elevados na amostra A, seguidos dos na amostra B e por último dos na amostra C; mais uma vez, tal como no caso dos parâmetros anteriormente discutidos, devido à mais elevada afinidade existente entre a estrutura porosa do carvão e o CO_2 , e ao elevado efeito de compressibilidade do CO_2 .

Em total conformidade com o que foi discutido para os parâmetros mencionados anteriormente, os valores dos coeficientes de difusão diminuem, durante o processo de adsorção, com o aumento da pressão, enquanto que durante o processo de desorção, aumentam com a diminuição da pressão. De facto, este comportamento deve-se à elevada dependência que os mecanismos cinéticos dos gases apresentam em relação às variações da pressão. Comparando os resultados dos coeficientes de difusão determinados nas três amostras (A, B e C) verifica-se que os valores mais elevados são identificados na amostra B ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$), seguidos dos da amostra C (CH_4) e, por último pelos da amostra A (CO_2), devido à competitividade típica existente entre os diferentes gases que compõem a mistura de gás, e à elevada afinidade do CO_2 com a estrutura porosa do carvão.

3.3.2. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A DIFUSÃO

Este subcapítulo (baseado no trabalho intitulado “*Gas Storage versus Gas Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types*” apresentado no **Anexo 4**) tem como principal objectivo a análise dos diferentes parâmetros que influenciam o comportamento do processo de difusão (medido em termos de coeficientes de difusão) na estrutura porosa do carvão. Nesta fase do trabalho e, como a metodologia da difusão apresentada na presente dissertação assenta nos dados produzidos pelas isotérmicas de adsorção/desorção, é importante referir que vários autores (Clarkson e Bustin, 2000; Crosdale e Beamish, 1993; Mavor e Pratt, 1996; Moffat e Weale, 1955; Nandi et al., 1959; Rodrigues et al., 2000; Saghafi et al., 2007; Sevenster, 1959) têm estudado a influência que certos parâmetros produzem nas isotérmicas de gases, tais como: composição petrográfica, teor em matéria mineral, grau de incarbonização, temperatura, pressão, humidade, composição do gás e o factor de compressibilidade dos gases. Desta forma, será evidente que os mesmos parâmetros induzam diferentes comportamentos no processo de difusão de gases. Enfatiza-se, uma vez mais, que as isotérmicas de adsorção/desorção de gases são comumente utilizadas na determinação da capacidade de armazenamento dos carvões e que o estudo da difusão é, normalmente, utilizado para compreender a circulação dos gases nas estruturas porosas dos carvões. Assim, para que se compreenda correctamente os diferentes comportamentos do gás no carvão é, eminentemente, importante conhecer três processos distintos e inerentes em cada carvão: geração de gás, armazenamento de gás e circulação de gás. Contudo, é ainda importante compreender que quando um carvão possui um elevado potencial em termos de geração de gás, isso não implica, necessariamente, que possua, também, uma capacidade de armazenamento elevada. Da mesma forma, um carvão caracterizado por uma capacidade de armazenamento elevada não implica, obrigatoriamente, taxas de circulação de gás elevadas. Assim, no âmbito do carvão podem definir-se dois grupos distintos, os carvões tipo Gondwana e os carvões tipo Norte-Atlântico, que implicam

diferentes características genéticas e, por sua vez, diferentes fácies sedimentares e, conseqüentemente, diferentes propriedades físico-químicas.

Posto isto, o objectivo específico deste subcapítulo consiste em comparar a capacidade de armazenamento e as taxas de difusão do gás entre os carvões tipo Gondwana e os carvões tipo Norte-Atlântico. Tal como se referiu anteriormente, diversos autores têm vindo a estudar a influência dos diferentes parâmetros em termos de capacidade de armazenamento do carvão, assim como têm estudado o processo de difusão do gás (Clarkson e Bustin, 2000; Crosdale e Beamish, 1993; Mavor e Pratt, 1996; Moffat e Weale, 1955; Nandi et al., 1959; Rodrigues et al., 2000; Saghafi et al., 2007; Sevenster, 1959). Existe, na verdade, um acordo genérico entre os autores no que diz respeito à capacidade de armazenamento, *i.e.*, considerando o mesmo carvão, a capacidade de armazenamento aumenta quando a temperatura diminui e o grau de incarbonização aumenta, pelo menos até ao grau de incarbonização da metantracite (Rodrigues, 2002; Rodrigues e Lemos de Sousa, 2002; Rodrigues et al., 2003). Nandi e Walker Jr. (1975) defenderam que a difusividade apresenta uma elevada dependência em relação à temperatura, *i.e.*, verificaram que um aumento da temperatura entre 0 a 50°C aumentava a difusividade de um carvão betuminoso altamente volátil num factor de 5,8. Mavor e Pratt (1996) demonstraram, mais tarde, que a energia de activação para a difusão do metano é menor no caso das antracites do que no caso dos carvões betuminosos, sugerindo que os carvões betuminosos apresentam um tamanho médio dos microporos menor que o das antracites, o que está em total consonância com a teoria de Levine (1993) no que diz respeito à relação existente entre a porosidade e o grau de incarbonização do carvão.

O trabalho experimental foi efectuado utilizando um aparelho volumétrico de isotérmicas de gases, que foi concebido com base na Lei de Boyle-Mariotte, o mesmo que já foi usado nas experiências mencionadas previamente. As determinações das isotérmicas de adsorção/desorção foram realizadas tomando em consideração as condições naturais (*in situ*) dos carvões, *i.e.*, a humidade em equilíbrio (*equilibrium moisture*), a temperatura, a pressão e a composição do gás. Para o estudo em questão seleccionaram-se dois conjuntos de carvões do tipo Gondwana (amostras A e B) e do

tipo Norte-Atlântico (amostras C e D), caracterizados por diferentes graus de incarbonização e diferentes características petrográficas.

Os resultados experimentais apresentados neste subcapítulo demonstram que as capacidades de armazenamento e os valores dos coeficientes de difusão de gases nos carvões apresentam uma forte dependência quer em relação às condições experimentais das isotérmicas (condições de pressão e temperatura do carvão *in situ*), quer em relação às características petrográficas (condições genéticas). No que diz respeito às variações da pressão, os dois conjuntos de amostras (carvões tipo Gondwana e tipo Norte-Atlântico), *i.e.*, revelam, independentemente da composição petrográfica e respectivas condições genéticas, um aumento das capacidades de armazenamento e uma diminuição dos coeficientes de difusão com o aumento da pressão. Contudo, ao analisar os efeitos que a temperatura e as características petrográficas produzem nas capacidades de armazenamento e nos valores dos coeficientes de difusão do gás na estrutura do carvão, é possível concluir que a relação existente entre estes parâmetros não é tão clara como a observada entre as variações da pressão e as características petrográficas.

É importante voltar a referir que a capacidade de armazenamento dos carvões aumenta com o aumento da pressão e com a diminuição da temperatura, assim como aumenta com o aumento do grau de incarbonização e o teor em vitrinite e, diminui com o aumento do teor em matéria mineral (Clarkson e Bustin, 2000; Crosdale e Beamish, 1993; Mavor e Pratt, 1996; Moffat e Weale, 1955; Nandi et al., 1959; Rodrigues et al., 2000; Saghafi et al., 2007; Sevenster, 1959). Contudo, os resultados obtidos neste subcapítulo demonstram que quando se comparam os carvões do tipo Gondwana com os carvões do tipo Norte-Atlântico, este comportamento geral do armazenamento do gás altera-se consideravelmente, *i.e.*, os carvões do tipo Norte-Atlântico apresentam capacidades de armazenamento mais elevadas do que as dos carvões do tipo Gondwana, independentemente da temperatura, grau de incarbonização e composição petrográfica. Na realidade, a capacidade de armazenamento do gás em carvões evidencia uma maior dependência relativamente às características petrográficas do que em relação à temperatura, o que pode ser confirmado pelas maiores capacidades de armazenamento identificadas nos carvões do tipo Norte-Atlântico (amostras C e D), em detrimento das apresentadas pelos carvões do tipo Gondwana (amostras A e B), bem como pelas

maiores capacidades de armazenamento apresentadas pela amostra C (carvão tipo Norte-Atlântico submetido a uma isotérmica de 35°C), quando comparadas com as da amostra D (carvão tipo Norte-Atlântico submetido a uma isotérmica de 30°C). Resumindo, as capacidades de armazenamento do gás em carvões evidenciam uma dependência elevada quanto aos seguintes parâmetros: teor em vitrinite elevado, aumento do grau de incarbonização (até às antracites) e aumento das condições ambientais anaeróbicas, mais do que em relação à diminuição da temperatura.

Os valores dos coeficientes de difusão do gás no carvão revelam um comportamento mais complexo do que o identificado nos resultados da capacidade de armazenamento de gás. Em termos gerais, os coeficientes de difusão apresentam uma dependência ligeiramente mais elevada em relação à temperatura do que relativamente às características petrográficas. Tal facto significa que, dependendo dos intervalos de pressão, podemos identificar dois comportamentos distintos: um deles em que as alterações da temperatura são capazes de mascarar os efeitos provocados pelas variações identificadas nas características petrográficas dos carvões e, um outro em, pelo contrário, as diferentes características petrográficas mascaram os efeitos induzidos pelas alterações da temperatura. De facto, isto implica que a energia de activação para os processos de difusão, no primeiro caso exposto, é essencialmente controlada pela temperatura e que, na segunda situação, a energia de activação é principalmente controlada pelas características petrográficas.

3.4. ARMAZENAMENTO VERSUS DIFUSÃO

No âmbito de uma das problemáticas mais preocupantes da actualidade, as alterações climáticas, que de uma maneira geral se pensa estarem maioritariamente relacionadas com as emissões de CO₂, várias soluções têm sido apresentadas no sentido de as evitar ou pelo menos de as minimizar. Tal como já se referiu na Introdução Geral, as tecnologias CAC, na vertente do armazenamento/sequestração geológica e especificamente em camadas de carvão, surgem como uma das respostas mais viáveis quanto à resolução da problemática referida. Faz-se notar que a injeção de CO₂ em camadas de carvão pode contribuir significativamente para reduzir as emissões globais dos GEE (Alters, 2007; Armor et al., 2007; Ayyub e Amin, 2007; Kitz, 2007; Kreith et al., 2007, Rabl e Spadaro, 2007; Schlager e Weisblatt, 2006a, b, c; Sørensen, 2004; Turner, 2007). Sendo o tema chave da presente dissertação o estudo do processo de difusão de gases em carvões, será importante referir que, numa primeira fase, o estudo do processo de difusão de gases, e mais concretamente do CO₂, surgiu com o intuito de comprovar a eficiência do ECBM (essencialmente devido à grande afinidade do carvão para armazenar CO₂ comparado com o CH₄); só numa fase posterior é que o estudo da difusão apareceu como um dos parâmetros fundamentais na caracterização da eficácia do armazenamento/sequestração geológica do CO₂.

Neste contexto, o presente subcapítulo (baseado no trabalho intitulado “*Coal Gas Adsorption/Desorption Isotherms versus Diffusion Process*” apresentado no **Anexo 5**) tem como principal objectivo fazer a integração de alguns dos aspectos importantes discutidos anteriormente, o que irá, por sua vez, permitir compreender a interdependência existente entre a capacidade de armazenamento e o processo de difusão de gases no carvão. Não será demais referir que tem-se atribuído, no passado, uma maior importância à determinação da capacidade de armazenamento do carvão. No entanto, o aproveitamento máximo do potencial do carvão como rocha-mãe e como rocha-reservatório passa, forçosamente, pela necessidade premente de se conhecer em

pormenor a relação armazenamento/circulação de gases, visto que se um carvão é caracterizado por uma capacidade de armazenamento elevada, quer no âmbito de projectos de produção de MCC quer de injeção de CO₂, os referidos projectos só serão economicamente viáveis se as taxas de circulação dos gases se processarem em períodos de tempo exequíveis para os mesmos. Nesta acepção, a determinação do coeficiente de difusão torna-se um parâmetro fundamental para prever a taxa de libertação do gás durante a produção a médio e longo prazo em qualquer reservatório de MCC, assim como para definir a taxa de injeção do CO₂ e a forma como se processa a circulação deste gás na interface poros/matriz do carvão. Tal como já referido, o estudo do processo de difusão é, na presente dissertação, fundamentado numa abordagem matemática cuidada, tendo, numa das suas vertentes, como principal objectivo a determinação correcta do parâmetro *b*. Este parâmetro corresponde à tangente da parte linear inicial da curva obtida a partir dos dados do volume de gás em função do tempo, recolhidos para cada intervalo de pressão durante o processo de adsorção e o processo de desorção. É um facto que a exactidão na determinação das isotérmicas de adsorção/desorção (subcapítulo 3.2.) e, consequentemente, a definição do parâmetro *b* (subcapítulo 3.3.), normalmente calculado com base numa análise visual, irão influenciar fortemente os coeficientes de difusão determinados em cada intervalo de pressão. Neste sentido, a forma mais correcta quanto à definição do parâmetro *b* consiste numa abordagem matemática clara e livre de subjectividade, que será aplicada através da utilização do modelo de regressão linear, e a partir do qual se seleccionam os pontos que estão contidos na zona linear inicial de uma curva volume de gás *versus* tempo.

Para o estudo específico apresentado neste subcapítulo seleccionaram-se duas amostras de carvão da Bacia Carbonífera do Douro, com diferentes características petrográficas e com um grau de incarbonização elevado. Ambas as amostras foram moídas a 212 μ m e acondicionadas em atmosfera de azoto com vista ao restabelecimento da humidade em equilíbrio (procedimento normalizado em isotérmicas de adsorção/desorção de gases em carvões). As amostras foram submetidas a um banho isotérmico de 35°C, igual à temperatura das camadas de carvão, num aparelho de isotérmicas concebido com base na lei de Boyle-Mariotte, no qual se induziram diferentes intervalos de pressão (0 a 50 bar) utilizando apenas CO₂ puro (99,999%).

Os resultados demonstram que os dois carvões, provenientes de duas camadas distintas da Bacia Carbonífera do Douro, apresentam diferentes capacidades de armazenamento, assim como valores de coeficientes de difusão diferentes. Tal facto justifica-se devido às diferentes características petrográficas e diferentes valores do poder reflector aleatório médio determinados em cada uma das amostras. Assim sendo, na amostra A, e durante o processo de adsorção, a capacidade de armazenamento máxima é atingida, aproximadamente, aos 47 bar, e aos 48 bar, na amostra B. Na amostra A, o valor mínimo de pressão necessário para manter o CO₂ aprisionado na estrutura porosa do carvão é de, aproximadamente, 34 bar, e de 32 bar, na amostra B. Os resultados experimentais permitiram identificar, igualmente, a existência de uma forte dependência entre os valores do parâmetro b e os dos coeficientes de difusão, sendo que os dados dos coeficientes de difusão decrescem com a diminuição do parâmetro b . De facto, quer os dados do parâmetro b quer os dos coeficientes de difusão apresentam uma estreita relação com os dados das variações do volume de gás, uma vez que as variações do volume de gás condicionam a forma da curva volume de gás/tempo as quais provocam, por sua vez, alterações nos valores do parâmetro b , e induzem, por conseguinte, variações significativas nos valores dos coeficientes de difusão. Nas amostras A e B, e durante o processo de adsorção, as variações do volume de gás diminuem com o aumento da pressão. Pelo contrário, no processo de desorção as variações do volume de gás aumentam com a diminuição da pressão. Adicionalmente, as variações do volume de gás identificadas durante a adsorção são muito superiores às encontradas durante a desorção, o que significa que será sempre bem mais complicado retirar o gás de uma camada de carvão do que injectá-lo. Comparando as duas amostras, é ainda evidente que os valores dos coeficientes de difusão na amostra B são mais elevados do que os valores na amostra A, no decorrer do processo de adsorção, e mais baixos, durante o processo de desorção. Tal facto deve-se às diferentes composições petrográficas identificadas nas duas amostras. Assim, o processo de difusão é mais eficiente em amostras ricas em macerais do grupo da vitrinite, durante a adsorção, mas menos eficiente durante a desorção.

4. CONCLUSÕES

A Energia e o Ambiente tornaram-se, nos últimos anos tema recorrente de debate da opinião pública. Esta relação Energia-Ambiente é um dos temas em voga e, posto isto percebe-se que assuma uma especial relevância no actual contexto político-económico-financeiro. Há duas décadas atrás, não era, de facto, comum que os dois termos aparecessem interligados. A existência do ser humano, tal como esta é concebida actualmente, nomeadamente no que toca à qualidade de vida, encontra-se neste momento dependente de forma muito significativa da energia que estamos aptos a produzir e a utilizar. A questão da eficiência energética, que se foca de forma sucinta na Introdução Geral, constitui uma questão fulcral a que cada vez mais se dá maior importância. Contudo, dada a situação ambiental, a inúmeros níveis, em que o planeta se encontra, as questões ambientais estão agora muito centradas na problemática das alterações climáticas, nomeadamente no que diz respeito às emissões de GEE, e em particular no que toca às emissões de CO₂, o GEE mais significativo a este nível. No entanto, no actual contexto, é difícil gerir o delicado equilíbrio económico e geoestratégico existente entre as chamadas economias emergentes, como a Índia, o Brasil e a China, os países desenvolvidos, como os Estados Unidos, o Japão e alguns países europeus, os países em vias de desenvolvimento e os países subdesenvolvidos. Ora, na base da gestão do referido equilíbrio está, precisamente o binómio Energia-Ambiente.

A Europa tem estado na linha da frente no que diz respeito às questões que envolvem o impulso a dar nesta matéria, tendo vindo a produzir planos (“20, 20, 20 para 2020”) e, mesmo, legislação avançada (directivas e regulamentos) que visam contribuir para a mitigação/minimização das emissões de GEE, a que estão subjacentes quase todas as questões que envolvam a problemática da energia no seu todo. De facto, existe a consciência de que o ser humano tem vindo a fazer sentir no planeta, de forma premente, os efeitos da sua presença, nomeadamente pelo facto de ser a única espécie

cuja acção se faz sentir de forma global, com consequências perniciosas a médio e longo prazo. Ainda recentemente, com a realização da cimeira de Copenhaga, em Dezembro de 2009, a opinião pública deu a conhecer, de forma muito enfática, que existe a consciência de que somos muitos, o planeta é apenas um, não temos um planeta B alternativo e temos que tratar melhor do único que possuímos. Contudo, foi também notório o comprometimento com a questão económica sempre subjacente, não tendo sido possível alcançar um acordo que permitisse, aos cerca de 200 países presentes, ir além do Protocolo de Quioto. Faz-se notar que, no âmbito da possível contribuição para a mitigação/minimização das emissões dos GEE, surgiram mecanismos europeus com vista ao cumprimento do Protocolo de Quioto, nomeadamente o CELE, MDL e IC. As tecnologias CAC emergiram no âmbito do MDL, como um incentivo ao desenvolvimento tecnológico, as quais têm vindo a assumir um papel preponderante no que diz respeito à redução das emissões gasosas, nomeadamente via armazenamento/sequestro geológico do CO₂ a longo prazo, sem o qual não será possível cumprir as metas preconizadas no Protocolo de Quioto designadamente as decididas pela EU.

Ora, como ficou claro da análise efectuada ao longo dos capítulos 1 e 2, **sabe-se ser, actualmente, possível o armazenamento seguro do CO₂ a longo prazo**. De facto, e segundo o que se conhece, não são assim tantas as possibilidades de o fazer, pelo que **o armazenamento seguro e a longo prazo em reservatórios não-convencionais, como o carvão, constitui, presentemente, uma opção factível**. Na realidade, e como foi referido em inúmeras partes da dissertação, este combustível fóssil é um meio poroso capaz de gerar e armazenar em quantidades significativas gás natural, sendo, neste último caso, o CH₄ o seu componente mais importante. Desta forma, **a determinação da capacidade de armazenamento do carvão** constitui um dos parâmetros cruciais na compreensão quer da recuperação/exploração deste gás, quer do armazenamento que, neste tipo de reservatório, será possível fazer do CO₂, devido, essencialmente, e como é sabido, à afinidade que o mesmo possui com a estrutura do carvão.

Nesta perspectiva, assume especial importância **o estudo da difusão de gases no carvão**, dado que **a aferição da metodologia utilizada para conhecer e determinar a circulação do gás na estrutura porosa do carvão** (conceito este usado na terminologia

do gás natural e correspondente ao de “transporte” de gás na estrutura de sólidos porosos) **é fundamental para se obterem resultados correctos e precisos**, susceptíveis de serem utilizados na indústria no âmbito tanto nas **condições de injeção e capacidade de armazenamento do CO₂** como na **recuperação de MCC**.

Os instrumentos utilizados na aferição da metodologia matemática usada ao longo deste trabalho foram a folha de cálculo MS *Excel* combinada com o programa *OriginPro Professional Data Analysis and Graphing*.

Recorrendo à simbiose resultante da utilização conjunta das duas ferramentas, **foi possível otimizar o cálculo do parâmetro b da equação da difusão, cálculo este cuja exactidão é, como se viu, fundamental para que os resultados dos coeficientes de difusão obtidos estejam claramente dissociados duma componente de pura inspecção visual, até aqui normalmente utilizada**, tornando-se, assim, a análise independente da decisão humana.

Por outro lado, no capítulo 3.2., foram estudadas três subamostras de dois carvões, as quais foram submetidas a simulações de isotérmicas de Langmuir utilizando diferentes composições de gases e em condições termodinâmicas representativas dos carvões *in situ*. **O modelo Weibull modificado e o modelo de regressão linear foram ajustados aos dados em bruto produzidos a partir das isotérmicas de Langmuir**, respectivamente, na célula de referência, e na célula da amostra. O modelo Weibull modificado foi ajustado aos dados recolhidos na célula de referência, quando os volumes das células estão isolados e, em ambas as células, quando as referidas células estão em contacto. Já o modelo da regressão linear foi utilizado só no ajuste dos dados obtidos na célula da amostra, quando os volumes das células se encontram isolados. **A aplicação dos modelos foi avaliada recorrendo, para além dos valores de R^2 , às bandas de confiança e aos intervalos previstos, os quais atestam a qualidade de ambos os modelos escolhidos** (como se comprova no trabalho apresentado no **Anexo 1**). De facto, as características petrográficas, físicas e químicas do carvão, as propriedades físicas do gás utilizado em cada ensaio experimental e a resposta do gás aos diferentes intervalos de pressão e às condições impostas nas simulações das isotérmicas de Langmuir, condicionam completamente o comportamento do gás, e este

facto traduz-se na qualidade do ajuste do modelo em cada situação específica. Neste contexto, foi ainda possível verificar que, no caso do modelo Weibull modificado, o melhor ajuste dos dados é atingido quando as simulações das isotérmicas de Langmuir são efectuadas com CH_4 (99,999%), seguida do ajuste das isotérmicas utilizando mistura de gases (74,99% CH_4 + 19,99% CO_2 + 5,02% N_2) e, por fim, do ajuste das isotérmicas com CO_2 . Este comportamento encontra-se intimamente relacionado com a elevada compressibilidade do CO_2 quando comparada com os dos outros dois gases. Pode ainda afirmar-se que os parâmetros utilizados na validação da aplicação dos modelos seleccionados na presente dissertação possuem diferentes comportamentos durante os processos de adsorção e de desorção das isotérmicas. De facto, é durante o processo de adsorção que se observam os melhores ajustes dos modelos aos dados experimentais das isotérmicas, o que pode ser corroborado pelos elevados valores de R^2 , assim como pela maior proximidade verificada entre os limites inferior e superior das bandas de confiança e dos intervalos previstos. Adicionalmente, **os dados experimentais dos ensaios efectuados com CH_4 apresentam os melhores ajustes aos modelos referidos, seguidos dos dados experimentais obtidos com a mistura de gases e, por último, pelos dados obtidos com o CO_2 , verificando-se o comportamento inverso no decorrer do processo de desorção.** A elevada compressibilidade do CO_2 e a sua afinidade com a estrutura porosa do carvão são os factores responsáveis por este comportamento. Já durante o processo de desorção, os valores mais baixos de R^2 determinados para os dados experimentais das isotérmicas de CO_2 estão relacionados com o facto deste gás possuir uma maior expansibilidade que os outros dois gases. Em relação às bandas de confiança e intervalos previstos (95%), cujos limites inferior e superior apresentam um maior afastamento do que o verificado no caso do processo de adsorção, ambos comprovam a dispersão dos dados verificada nas experiências durante o processo de desorção, o que se deve, uma vez mais, às propriedades do gás, *i.e.*, compressibilidade/expansibilidade e afinidade com a estrutura porosa do carvão.

O modelo de Langmuir simples como é do conhecimento geral, é usado habitualmente na determinação de isotérmicas de gases individuais, enquanto que o modelo de Langmuir alargado é utilizado na determinação de isotérmicas de misturas de gases. **Em qualquer um dos modelos, a determinação da difusão de gases implica a aplicação**

da equação 1 mencionada no subcapítulo 3.3.1., na qual o parâmetro b , uma das variáveis chave na referida equação, condiciona indiscutivelmente o valor final da difusão calculado em cada intervalo de pressão. Não é possível encontrar na bibliografia uma metodologia estabelecida para o cálculo deste parâmetro, pelo que, no presente trabalho, optou-se por um procedimento que implicou o cálculo da primeira e segunda derivadas dos dados relativos ao volume de gás (realizado no trabalho apresentado no Anexo 2) e a determinação dos pontos de inflexão da curva volume de gás/tempo (efectuado no trabalho apresentado no Anexo 3). Os resultados obtidos permitem aferir um procedimento que, ao que julgamos pela primeira vez, garante a exactidão dos resultados obtidos em termos do valor final da difusão. De facto, os resultados obtidos com três das amostras mencionadas anteriormente evidenciam a qualidade da relação entre o procedimento seguido e os resultados obtidos. A amostra A submetida a uma isotérmica efectuada com CO₂ apresenta maior capacidade de armazenamento que as restantes duas amostras. Os dados demonstram que o cálculo da primeira e segunda derivadas, parâmetros cruciais na definição do primeiro ponto de inflexão, permite definir com exactidão o limite final da parte linear inicial da curva volume de gás/tempo. Verifica-se que o tempo necessário para que se atinja o primeiro ponto de inflexão, tanto na adsorção como na desorção, aumenta ao passar da amostra cuja isotérmica foi efectuada com CO₂ para a da mistura de gases e por fim para a da CH₄, comportamento que se deve à interacção entre os diferentes gases e o carvão. Os valores do parâmetro b apresentam uma elevada dependência da pressão, diminuindo com o aumento da pressão, na adsorção e na desorção. No entanto, os valores do parâmetro b são superiores na adsorção quando a estrutura porosa do carvão não se encontra ainda saturada em gás e, conseqüentemente a acomodação do gás é, neste caso específico, significativamente mais eficiente. Contribuem para este comportamento a afinidade elevada do CO₂ para com a estrutura porosa do carvão e a sua elevada compressibilidade. Os coeficientes de difusão mais altos são obtidos nos ensaios experimentais realizados com a mistura de gases, seguidos dos ensaios efectuados com CH₄ e por fim seguidos dos com o CO₂.

Por outro lado, os resultados experimentais obtidos a partir de dois conjuntos de carvões do tipo Gondwana (amostras A e B) e Norte-Atlântico (amostras C e D), caracterizados por diferentes graus de incarbonização e características petrográficas,

demonstram grande dependência entre as capacidades de armazenamento, valores dos coeficientes de difusão e as condições experimentais das simulações (pressão e temperatura *in situ*) e características petrográficas das amostras de carvão. **Os dois conjuntos de amostras revelam um aumento da capacidade de armazenamento e diminuição do coeficiente de difusão com o aumento da pressão, independentemente da sua composição petrográfica e condições genéticas.** Não é tão evidente, contudo, a relação entre a temperatura e as ditas características petrográficas. Se, de uma forma geral, os autores citados no subcapítulo 3.3.2. defendem existir um aumento da capacidade de armazenamento com o aumento da pressão e diminuição da temperatura, o aumento do grau de incarbonização e do teor em vitrinite e a diminuição do teor em matéria mineral, os resultados obtidos demonstraram, por outro lado, que comparando os carvões do tipo Gondwana com os do tipo Norte-Atlântico este comportamento geral altera-se, **obtendo-se para os carvões do tipo Norte-Atlântico maior capacidade de armazenamento, independentemente da temperatura, grau de incarbonização e composição petrográfica.** Verifica-se, ainda, que dependendo dos intervalos de pressão, as variações da temperatura mascaram os efeitos produzidos pelas características petrográficas dos carvões; e estas últimas mascaram, por sua vez, os efeitos induzidos pelas variações da temperatura.

Sabe-se hoje que a identificação do potencial do carvão tanto como rocha-mãe como rocha-reservatório, passa sempre pelo conhecimento profundo, quer ao nível das propriedades físico-químicas dos gases, quer da relação armazenamento/circulação de gases.

Um projecto de injeção de CO₂ ou de produção de MCC só será economicamente exequível se a taxa de circulação (“transporte”) dos gases tiver lugar num período de tempo industrialmente aceitável. Desta forma, a determinação dos coeficientes de difusão é fundamental na previsão da taxa de libertação do gás a médio e longo prazo no carvão. Nesta acepção, a abordagem matemática correcta, nomeadamente no que toca ao cálculo do parâmetro *b* é fundamental. A título de exemplo, os resultados calculados a partir dos dados obtidos através da realização de simulações de isotérmicas de gases de Langmuir em duas amostras de carvão da Bacia Carbonífera do Douro (metantracite/antracite A), com diferentes características petrográficas e elevado grau de

incarbonização, permitiram verificar que as duas amostras apresentam diferentes capacidades de armazenamento e valores de difusão distintos. Os resultados indicam a dependência entre o parâmetro b e os coeficientes de difusão e , por sua vez, estas duas variáveis apresentam uma estreita relação com os dados das variações do volume de gás. Os valores obtidos dos coeficientes de difusão para as duas amostras indicam que o processo de difusão seja mais eficiente em amostras ricas em macerais do grupo da vitrinite, durante o processo de adsorção, verificando-se o oposto, no decorrer do processo de desorção.

Por fim, com a elaboração da presente dissertação pode concluir-se que a realização de ensaios experimentais e o posterior tratamento e processamento dos dados numa base matemática precisa e rigorosa são fundamentais na modelação de reservatórios não-convencionais, como é o caso do carvão. Ficou, pois, bem patente que a simulação de reservatórios não-convencionais nas vertentes quer da capacidade de armazenamento, quer da vertente circulação (“transporte”) de gases, só será correcta e fiável, aquando da sua aplicação industrial, tendo como base de suporte uma abordagem matemática precisa. Faz-se notar ainda que se o tema chave discutido na presente dissertação, *i.e.*, a determinação da difusão de gases em carvões, é um dos parâmetros fundamentais em projectos que visam a recuperação do MCC, tendo em linha de conta a problemática actual relativa ao abatimento de GEE, é igualmente um dos factores mais importantes no que toca à injeção do CO₂ em projectos de armazenamento/sequestração geológica. De facto, sendo o armazenamento/sequestração geológica de CO₂ encarado como uma das soluções económica e tecnicamente mais viáveis no que diz respeito à mitigação/redução das emissões de CO₂, em termos da prática industrial, a sequestração geológica só será factível se a taxa de injeção do CO₂, *i.e.*, a velocidade com que o CO₂ circula num corpo geológico, se processar num período de tempo que dê resposta ao volume de emissões produzidas pela indústria.

5. REFERÊNCIAS

5.1. LIVROS, CAPÍTULOS DE LIVROS, CURSOS, ARTIGOS DE REVISTA, COMUNICAÇÕES A CONGRESSOS E POSTERS

Airey, E.M., 1968. Gas Emission from Broken Coal: An Experimental and Theoretical Investigation. *International Journal of Rock Mechanics and Mineral Sciences*, 5: 475-494.

Alloway, B.J., 2005. Bioavailability of Elements in Soil. In: O. Selenius, B. Alloway, J.A. Centeno, R.B. Finkelman, R. Fuge, U. Lindh & P. Smedley, Eds, *Essentials of Medical Geology - Impacts of the Natural Environment on Public Health*, p.347-372. Elsevier.

Alters, S.M., 2007. *Energie: Supplies, Sustainability, and Costs*, 162 pp. Thomson Gale.

Ancell, K.L., Lambert, S.L. & Johnson, F.S., 1980. Analysis of the Coalbed Degasification Process at a Seventeen Well Pattern in the Warrior Basin of Alabama. *Proc. 1980 Unconventional Gas Recovery Symposium*, Pittsburgh, PA, pp. 355-369.

Ancell, K.L. & Stevenson, J.W., 1979. Degasification Parameters and Well Completion Procedures for the Mary Lee/Blue Creek Coalbeds in Tuscaloosa County, Alabama, *Second Methane Recovery from Coalbeds Symposium. Proc. Second Methane Recovery from Coalbeds Symposium*, Pittsburgh, pp. 67-81.

Angulo-Brown, F., Sanchez-Salas, N., Barranco-Jimenez, M.A. & Rosales, M.A., 2009. Possible Future Scenarios for Atmospheric Concentration of Greenhouse Gases: A Simplified Thermodynamic Approach. *Renewable Energy*, 34, 11: 2344-2352.

Antonson, C.R. & Dranoff, J.S., 1969. Adsorption of ethane on type 4A and 5A molecular sieve particles. *Chemical Engineering Symposium Series* 65, 96: 27-33.

Armor, A.F., Harvego, E.A. & Kok, K.D., 2007. Generation Technologies through the Year 2025. In: F Kreith & D.Y Goswami, Eds, *Handbook of Energy Efficiency and*

Renewable Energy, Chapter 6, p.6.1-6.49. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

Arnauld, E. & Martini, I. P., 2009. Glaciations, Pre-Quaternary. In: V. Gornitz, Ed., Encyclopedia of Paleoclimatology and Ancient Environments, 1st Ed., p.384-393. Springer.

Arrhenius, S., 1896. On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 5th series, p.239-276.

Ayyub, B.M. & Amin, M., 2007. Infrastructure Risk Analysis and Security. In: F Kreith & D.Y Goswami, Eds, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Chapter 9, p.9.1-9.59. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

Bachu, S., Bonijoly, D., Bradshaw, J., Burruss, R., Holloway, S., Christensen, N.P. & Mathiassen, O., 2007. CO₂ Storage Capacity Estimation: Methodology and Gaps. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1, 4: 430-443.

Barrer, R.M., 1963. Diffusion in Porous Media. Applied Materials Research, 2,3: 129-143.

Barry, R. & Chorley, R., 2003. Atmosphere, Weather and Climate, 8th Ed., 472 pp. Routledge.

Bolin, B., 2007. A History of the Science and Politics of Climate Change. The Role of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 292 pp. Cambridge University Press.

Boyer, C.M.I., Morrison, H.L., Pavone, A.M. & Schwerer, F.C., 1981. Methane modeling: predicting the inflow of methane gas into coal mines. Quarterly Technical Progress Report, July 1, 1981-September 30, 1981. DOE/PC/30123-T3.

Busch, A., Gensterblum, Y., Krooss, B.M. & Siemons, N., 2006. Investigation of high-pressure selective adsorption/desorption behaviour of CO₂ and CH₄ on coals: An experimental study. International Journal of Coal Geology, 66, 1-2: 53-68.

Carroll, R.E. & Pashin, J.C., 2003. Relationship of sorption capacity to coal quality: CO₂ sequestration potential of coalbed methane reservoirs in the Black Warrior basin. 2003 International Coalbed Methane Symposium Proceedings, Paper 0317, 11 pp. Tuscaloosa, Alabama, University of Alabama College of Continuing Studies.

Castro, C., Miguel, L.J. & Mediavilla, M., 2009. The Role of Non Conventional Oil in the Attenuation of Peak Oil. *Energy Policy*, 37, 5: 1825-1833.

CCE, 2007a. Comissão das Comunidades Europeias. COM(2007) 2 final - Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões: Limitação das Alterações Climáticas Globais a 2 Graus Celsius - Trajectória até 2020 e para Além desta Data, Bruxelas, 10 de Janeiro de 2007. [Em linha]. Disponível em <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2007:0002:FIN:PT:PDF>>. [Consultado em 10/08/2009].

CCE, 2007b. Comissão das Comunidades Europeias. SEC(2007) 12. Commission Staff Working Document. Brussels, 2007 October 10th. [Em linha]. Disponível em <http://ec.europa.eu/energy/energy_policy/doc/02_eu_energy_policy_data_en.pdf>. [Consultado em 9/08/2009].

CCE, 2008a. Comissão das Comunidades Europeias. COM(2008) 30 final - Comunicação da Comissão ao Conselho, ao Parlamento Europeu, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões: Duas Vezes 20 até 2020 - As Alterações Climáticas, Uma Oportunidade para a Europa. Bruxelas, 23 de Janeiro de 2008. [Em linha]. Disponível em <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0030:FIN:PT:PDF>>. [Consultado em 10/08/2009].

CCE, 2008b. Comissão das Comunidades Europeias. Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho - COM(2008) 18 final – Relativa à Armazenagem Geológica de Dióxido de Carbono. Bruxelas, 23 de Janeiro de 2008. [Em linha]. Disponível em <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2008:0018:FIN:PT:PDF>>. [Consultado em 10/08/2009].

Cervik, J., 1969. Behavior of Coal-Gas Reservoirs In: USD of Editor, US Dept. of the Int. Library, Washington, pp. 1-12.

Chadwick, R.A., Zweigel, P., Gregersen, U., Kirby, G.A., Holloway, S. & Johannessen, P.N., 2002. Geological Characterization of CO₂ Storage Sites: Lessons from Sleipner, Northern North Sea. In: Sixth International Conference on Greenhouse Gas Technology (GHGT6), Kyoto, Japan, 1-4 October 2002., Abstracts, B1-3. [Em linha]. Disponível em <<http://www.sintef.no/Projectweb/IK-23430000-SACS/Publications/>>. [Consultado em 9/07/2009].

Clarkson, C.R. & Bustin, R.M., 1999. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 1. Isotherms and pore volume distributions. *Fuel*, 78, 11: 1333-1344.

Clarkson, C.R. & Bustin, R.M., 2000. Binary Gas Adsorption/desorption Isotherms: Effect of Moisture and Coal Composition Upon Carbon Dioxide Selectivity Over Methane. *International Journal of Coal Geology*, 42, 4: 241–271.

Close, J.C., 1993. Natural fractures in coal. In: B.E. Law & D.D. Rice, Eds, *Hydrocarbons from coal*, AAPG Studies in Geology 38, p.119-123. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Okla.

Confort, M.J., Maculan, B.D. & Mothé, C.H., 2006. Levantamento das Principais Formas de Estocagem Subterrânea de Gás Natural no Mundo. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006, Rio de Janeiro, 11 a 14 de Setembro de 2006, IBP1823_06, 8 pp. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás. [Em linha]. Disponível em <http://www.anp.gov.br/doc/gas/IBP_1823.pdf>. [Consultado em 6/07/2009].

Cramer, W., Bondeau, A., Woodward, F.I., Prentice, I. C., Betts, R. A., Brovkin, V., Cox, P. M., Fisher, V., Foley, J. A., Friend, A.D., Kucharik, C., Lomas, M.R., Ramankutty, N., Sitch, S., Smith, B., White, A. & Young-Molling, C., 2001. Global response of terrestrial ecosystem structure and function to CO₂ and climate change: results from six dynamic global vegetation models. *Global Change Biology*, 7, 4: 357–373.

Crosdale, P. & Beamish, B., 1993. Maceral effects on methane sorption by coal. In: J.W. Beeston, Ed., *New Developments in Coal Geology – Symposium*, Brisbane, p.93-98.

Crosdale, P.J., Beamish, B.B. & Valix, M., 1998. Coalbed Methane Sorption Related to Coal Composition. In: R.M.Flores, Ed., *Coalbed Methane: from coal-mine outbursts to a gas resource*. *International Journal of Coal Geology*, 35, 1-4: 147-158.

Cui, X., Bustin, R.M. & Dipple, G., 2004. Selective transport of CO₂, CH₄, and N₂ in coals: insights from modeling of experimental gas adsorption data. *Fuel*, 83, 3: 293-303.

Cunningham, R.S. & Geankoplis, C.J., 1968. Effects of Different Structures of Porous Solids on Diffusion of Gases in the Transition Region. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 7, 4: 535-542.

Dabbous, M. K., Reznik, A. A., Mody, B. G., Fulton, P. F. & Aber, J. J., 1976. Gas-Water Capillary Pressure in Coal at Various Overburden Pressure. Society of Petroleum Engineering Journal, p.261-268.

Darcy, H., 1856. Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon ("The Public Fountains of the Town of Dijon"). Dalmont, Paris.

Davis, B.R. & Scott, D.S., 1965. Symposium on Fundamentals of Heat and Mass Transfer and 58th Annual Meeting. American Institute of Chemical Engineers, Philadelphia, Pa.

van Deemter, J.J., Zuiderweg, F.J. & Klinkenberg, A., 1956. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. Chemical Engineering Science, 5: 271-289.

DGEG, 2009a. Direcção-Geral de Energia e Geologia, Petróleo, Gás natural e Carvão: Estatísticas Rápidas - Fevereiro 2009, 16 pp. Direcção Geral de Energia e Geologia. [Em linha]. Disponível em <<http://www.dgge.pt/>>. [Consultado em 9/08/2009].

DGEG, 2009b. Direcção-Geral de Energia e Geologia, Renováveis: Estatísticas Rápidas - Março 2009, 22 pp. Direcção Geral de Energia e Geologia. [Em linha]. Disponível em <<http://www.dgge.pt/>>. [Consultado em 9/08/2009].

Dinis, M.A.P., Rodrigues, C.F. & Lemos de Sousa, M.J., 2008. COAL Gas Sorption Derivative Data vs Diffusion Coefficient (Poster). In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, Workshop on "Energy, Greenhouse Gases and Environment", Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008, Porto. CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G. Oliveira, C. Rodrigues, A. Dinis, M. T. Diogo & N. Barros and published (2009) by University Fernando Pessoa editions, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0. (Veja-se Anexo 13).

Dinis, M.A.P., Rodrigues, C.F. & Lemos de Sousa, M.J., 2009. Gas Storage versus Gas Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types (Comunicação, 36 diapositivos). In: Proceedings CD Tenth International Conference on Energy for a Clean Environment – Clean Air 2009 (July 7-9), Lisboa, 2009. (Veja-se Anexo 10).

Diogo, M.T., Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P., Oliveira, G.M. & Lemos de Sousa, M.J., 2008. CO₂ Geological Sequestration (EU exploration and storage concepts) Legal Management System: A Proposal (Poster). In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, Workshop on "Energy, Greenhouse Gases and Environment", Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008, Porto.

CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G. Oliveira, C. Rodrigues, A. Dinis, M. T. Diogo & N. Barros and published (2009) by University Fernando Pessoa editions, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0. (Veja-se Anexo 17).

Dove, P., Harris, J., Logan, J.M., Pyrak-Nolte, L., Orr Jr., F.M., Ortoleva, P.J., Richter, F., Rudnicki, J.W., Warpinski, N.R., Wawersik, W.R., Wilson, J.L. & Wong, Teng-fong, W., 1998. Terrestrial Sequestration of CO₂ – An Assessment of Research Needs, 67 pp. [Em linha]. Disponível em <<http://www.er.doe.gov/bes/geo/Publications/CO2report.pdf>>. [Consultado em 7/07/2009].

ECGP, 2006. European Commission Green Paper, A European Strategy for Sustainable, Competitive and Secure Energy, Brussels, Belgium.

EEA, 2005. European Environment Agency, Greenhouse Gas Emission Trends and Projections in Europe 2005, EEA Report No 8/2005, 48 pp. European Environment Agency, Copenhagen. [Em linha]. Disponível em <http://www.eea.europa.eu/publications/eea_report_2005_8/GHG2005.pdf>. [Consultado em 19/08/2009].

Elder, C.H. & Deul, M., 1974. Degasification of the Mary Lee coalbed near Oak Grove, Jefferson County, Alabama, by vertical borehole in advance of mining. In: US Dept. of Interior, Editor, US Dept. of the Int. Library, Washington, pp. 1-21.

Ertekin, T. & King, G.R., 1983. Development of coal-gas production simulators and mathematical models for well test strategies (computer models for single- or two-phase flow of methane and water in heterogeneous coal seams to a single, vertical production well connected to a finite conductivity vertical fracture). Topical Report Aug 81-Oct 82. PB-84-159375.

Fick, A., 1855. Poggendorff's. Annal. Physik, 94: 59.

Fractured, Tight and Unconventional Reservoirs. E&P Treatise. C&C Reservoirs. Undated. [Em linha]. Disponível em <http://www.ccrepositories.com/E&P_Treatise/unconventional.htm>. [Consultado em 19/09/2009].

Gan, H., Nandi, S.P. & Walker Jr., P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. Fuel, 51, 4: 272-277.

Gentzis, T., 2000. Subsurface sequestration of carbon dioxide – an overview from an Alberta (Canada) perspective. In: P.K.Mikhopadhyay (Muki), F.Goodarzi & J.H. Calder, Eds, John R. Castaño Special Volume: Energy and Environmental Issues: Geochemical and Petrological Perspectives. International Journal of Coal Geology, 43, 1-4: 287-305.

Ghomian, Y., Pope, G.A. & Sepehrnoori, K., 2008. Reservoir Simulation of CO₂ Sequestration Pilot in Frio Brine Formation, USA Gulf Coast. Energy, 33, 7: 1055-1067.

Giese, R., Henningses, J., Luth, S., Morozova, D., Schmidt-Hattenberger, C., Würdemann, H., Zimmer, M., Cosma, C., Juhlin, C. & SINK Group, 2009. Monitoring at the CO₂ SINK site: A Concept Integrating Geophysics, Geochemistry and Microbiology. In: Energy Procedia, Vol.1, 1, Proceedings of the Ninth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA, February 2009, p.2251-2259. (Greenhouse Gas Control Technologies 9).

Grimston, M.C., Karakoussis, V., Fouquet, R., van der Vorst, R., Pearson, P. & Leach, M., 2001. The European and global potential of carbon dioxide sequestration in tackling climate change. Climate Policy, 1: 155-171.

Grubb, M. & Neuhoof, K., 2006. Allocation and Competitiveness in the EU Emissions Trading Scheme: Policy Overview. Climate Policy, 6: 7-30.

Gruszkiewicz, M. S., Naney, M. T., Blencoe, J.G., Cole, D.R., Pashin, J.C. & Carroll, R.E., 2009. Adsorption kinetics of CO₂, CH₄, and their equimolar mixture on coal from the Black Warrior Basin, West-Central Alabama. In: C.Ö. Karacan, J.W. Larsen & J.S. Esterle, Eds, CO₂ Sequestration in Coals and Enhanced Coalbed Methane Recovery. International Journal of Coal Geology, 77, 1-2: 23-33.

Hamelinck, C.N., Faaij, A.P.C., Turkenburg, W. C., van Bergen, F., Pagnier, H. J. M, Barzandji, O. H. M., Wolf, K.-H. A. A. & Ruijg, G. J., 2002. CO₂ enhanced coalbed methane production in the Netherlands. Energy, 27: 647-674.

Harpalani, S., Prusty, B.K. & Dutta, P., 2006. Methane/CO₂ Sorption Modeling for Coalbed Methane Production and CO₂ Sequestration. Energy Fuels, 20: 1591-1599.

Harpalani, S. & Schraufnagel, A., 1990. Measurement of parameters impacting methane recovery from coal seams. International Journal of Mining and Geological Engineering, 8: 369-384.

Herzog, H., Eliasson, B. & Kaarstad, O., 2000. Capturing Greenhouse Gases. Scientific American Magazine, 282, 2: 72-79.

Holditch, S.A. 2001. The Increasing Role of unconventional Reservoirs in the Future of the Oil and Gas Business. Schlumberger, SPE - Society of Petroleum Engineers. [Em linha]. Disponível em <<http://www.spegcs.org/attachments/studygroups/6/Holditch2001.pdf>>. [Consultado em 10/09/2009].

Holditch, S. A., 2003. The Increasing Role of Unconventional Reservoirs in the Future of the Oil and Gas Business. Journal of Petroleum Technology, 55, 11: 34-37.

Holloway, S., 2001. Storage of Fossil Fuel-Derived Carbon Dioxide Beneath the Surface of the Earth. Annual Review of Energy and the Environment, 27: 145-166.

Hubbert, M.K., 1956. Nuclear Energy and the Fossil Fuels, Drilling and Production Practices, p.7–25. American Petroleum Institute, New York, N.Y.

Hughes, E. & Benemann, J.R., 1997. Biological Fossil CO₂ Mitigation. Proceedings of the Third International Conference on Carbon Dioxide Removal, 1997, p.467-473. (Energy Conversion and Management, 38, Supplement 1).

IEA, 2004. International Energy Agency, World Energy Outlook 2004. Paris. [Em linha]. Disponível em <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/weo2004.pdf>>. [Consultado em 10/08/2009].

IEA, 2007. International Energy Agency, Natural Gas Market Review. OECD/IEA, Paris. [Em linha]. Disponível em <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2007/Gasmarket2007.pdf>>. [Consultado em 10/08/2009].

IPCC, 2005a. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005. Summary for Policymakers: A Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Em linha]. Disponível em <http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_summaryforpolicymakers.pdf>. [Consultado em 10/08/2009].

IPCC, 2005b. Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group III, 2005. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cap. 8 “Cost and Economical Potential”, Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (Eds), p.339-362. Cambridge University Press. [Em linha]. Disponível em

<http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_wholereport.pdf>. [Consultado em 6/08/2009].

IPCC, 2007a. Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007. Synthesis Report. [Em linha]. Disponível em <http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_spm.pdf>. [Consultado em 16/08/2009].

IPCC, 2007b. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Summary for Policymakers: A Report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [Em linha]. Disponível em <<http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-spm.pdf>>. [Consultado em 16/08/2009].

IUPAC Manual of Symbols and Terminology, 1972. Appendix 2, 1, Colloid Surface Chem. Pure and Applied Chemistry, 31: 587.

Jaccard, M., 2006. Sustainable Fossil Fuels: The Unusual Suspect in the Quest for Clean and Enduring Energy, 398 pp. International Energy Agency, Cambridge University Press.

Jahediesfanjani, H. & Civan, F., 2005. Damage Tolerance of Well-Completion and Stimulation Techniques in Coalbed Methane Reservoirs. Journal of Energy Resources Technology, 127, 3: 248-256.

Karacan, C.Ö., 2007. Swelling-induced volumetric strains internal to a stressed coal associated with CO₂ sorption. International Journal of Coal Geology, 72, 3-4: 209-220.

Karacan, C.Ö., Larsen, J.W., Esterle, J.S., 2009. CO₂ Sequestration in Coals and Enhanced Coalbed Methane Recovery. In: C.Ö. Karacan, J.W. Larsen & J.S. Esterle, Eds, CO₂ Sequestration in Coals and Enhanced Coalbed Methane Recovery. International Journal of Coal Geology, 77, 1-2: 1.

Kelemen, S.R. & Kwiatak, L.M., 2009. Physical properties of selected block Argonne Premium bituminous coal related to CO₂, CH₄, and N₂ adsorption. In: C.Ö. Karacan, J.W. Larsen & J.S. Esterle, Eds, CO₂ Sequestration in Coals and Enhanced Coalbed Methane Recovery. International Journal of Coal Geology, 77, 1-2: 2-9.

Ketzer, J.M., 2006. Redução das Emissões de Gases Causadores do Efeito Estufa Através da Captura e Armazenamento Geológico de CO₂. In: C.R.Sanquetta, M.A.B.Ziliotto & A.P.D Corte, Eds, 2006. Carbono: Desenvolvimento Tecnológico. Aplicação e Mercado Global, p.19-41. Instituto Ecoplan/UFPR, Curitiba.

Kim, A.G., 1978. Estimating Methane Content of Bituminous Coalbeds from Adsorption Data. United States Bureau of Mines, Report of Investigations 8245, 22 pp.

King, G.R., Ertekin, T. & Schwerer, F.C., 1983. Numerical simulation of the transient behavior of coal seam degasification wells. In: Society of Petroleum Engineers Reservoir Simulation Symposium, 15 Nov 1983, p.237-254. Society of Petroleum Engineers AIME, San Francisco, Ca.

Kissell, F.N., 1972. Methane Migration Characteristics of the Pocahontas No. 3 Coalbed. In: US Dept. of Interior, Editor. US Dept. of the Int. Library, Washington, pp. 1-19.

Kitz, K., 2007. Geothermal Power Generation. In: F. Kreith & D.Y. Goswami, Eds, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Chapter 26, p.26-1-26.47. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

Klinkenberg, L.J., 1941. The permeability of porous media to liquids and gases. In: Drilling and Production Practice, p.200-213. American Petroleum Institute.

Kolesar, J.E., 1985. In-situ Characterization Strategies of Coal-Bed Methane Reservoirs. M.S. Thesis. The Pennsylvania State University.

Kolesar, J.E. & Ertekin, T., 1986. The Unsteady-state Nature of Sorption and Diffusion Phenomena in the Micropore Structure of Coal. In: Unconventional Gas Technology Symposium of the Society of Petroleum Engineers, Louisville, KY, May 18-21, 1986. SPE 15233, p.289-314.

Kreith, F., Almeida, A.T., Johnson, K., McMahon, J.E., Atkinson, B., Biermayer, P., Clear, R., Denver, A., Greenberg, S., Lekov, A., Lutz, J., Meyers, S. & Rosenquist, G., 2007. Energy Efficient Technologies. In: F Kreith & D.Y Goswami, Eds, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Chapter 12, p.12-1-12.70. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

Kuuskraa, V.A., Hammershaib, E.C. & Doscher, T.M., 1979. The Controlling Mechanisms of Methane Gas from Coalbeds, Second Methane Recovery from Coalbeds Symposium. Proc. Second Methane Recovery from Coalbeds Symposium, Pittsburgh, pp. 27-44.

Lackner, K.S., 2003. Climate Change: A Guide to CO₂ Sequestration. Science Magazine, 300, 5626: 1677-1678.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 38: 2221-2295.

Lemos de Sousa, M.J., 2009a. Sem energia fóssil, o apagão. In: C. Medina & S. Medina, Eds, *Energia, Meio Ambiente e Comunicação Social*, p.58-74; p.100-101. Faculdade Cásper Libero, Universidade Fernando Pessoa, Mega Brasil, São Paulo (Coleção Novo Pacto da Ciência 10). ISBN: 978-85-89497-05-3.

Lemos de Sousa, M.J., Coordinator, 2009b. The COSEQ Project: CO₂ Geological Sequestration in Douro Coalfield Meta-anthracites, 56 diapositivos. In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, *Workshop on “Energy, Greenhouse Gases and Environment”*, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008. CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G.Oliveira, C. Rodrigues, A. Dinis, M. T. Diogo & N. Barros and published (2009) by University Fernando Pessoa editions, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0.

Lemos de Sousa, M.J., Pinheiro, H.J. & Rodrigues, C., 2003. Prerequisites, General Criteria and Primary Studies Required in the Coalbed Methane Prospecting and Exploring: A Review. In: *American Association of Petroleum Geologists, International Conference & Exhibition, Barcelona, September 2003, Crossroads of Geology, Energy and Cultures, Official Programme*, p.A54. Institut Cartogràfic de Catalunya, DPTOP. Publicado na “bdigital” da Universidade Fernando Pessoa em [Em linha]. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10284/227>>. [Consultado em 30/07/2009].

Lemos de Sousa, M.J., Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Oliveira, G.M., 2009a. Overview on CO₂ Geological Sequestration, Porto 2009, (64 diapositivos). Curso de especialização promovido pela Universidade Fernando Pessoa. [Em linha]. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10284/1099>>. [Consultado em 9/10/2009]. (Veja-se Anexo 12).

Lemos de Sousa, M.J., Rodrigues, C.F., Miranda, A.M., Marques, J.M., Santos, F.M., Dinis, M.A.P. & Eggenkamp, H., 2009b. Potential Use of Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂ in Portugal (Comunicação, 44 diapositivos). In: *International Conference on Deep Saline Aquifers for Geological Storage of CO₂ and Energy, Abstract Volume*, Rueil-Malmaison, 27-29 May. (Veja-se Anexo 9).

Lemos de Sousa, M., Rodrigues, C. & Oliveira, G., 2008a. Sequestração Geológica de Dióxido de Carbono: Notas sobre o Estado-da-Arte. *Revista da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Fernando Pessoa, Porto*, 5: 6-20. Publicado na “bdigital” da Universidade Fernando Pessoa em [Em linha]. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10284/950>>. [Consultado em 30/07/2009].

Lemos de Sousa, M.J., Rodrigues, C.F., Oliveira, G.M. & Dinis, M.A.P. 2008b. Combustíveis para Geração Térmica no Século XXI (Comunicação, 50 diapositivos). In: Fórum de Energia Meio Ambiente e Comunicação Social, Seminário Permanente Portugal/Brazil, Universidade Fernando Pessoa (Porto) – Faculdade Cásper Líbero (São Paulo), São Paulo, 20-23 Outubro 2008, São Paulo. (Veja-se Anexo 8).

Lemos de Sousa, M.J., Rodrigues, C.F., Oliveira, G.M. & Dinis, M.A.P., 2008c. The European Union 2020 Targets in Terms of Energy and Environment: How the CO₂ Geological Storage Can Contribute? (Comunicação, 59 diapositivos). In: Carbon Capture and Storage III: Global Approaches. In: Proceedings, Carbon Capture and Storage III, Global Approaches, International Advancements in Engineering, Science and CO₂ Technologies (CCS) – with specific emphasis on Storage, Monitoring, Validation and Legislation. Johannesburg, South Africa, April 20, Johannesburg. (Veja-se Anexo 6).

Levine, J.R., 1993. Exploring Coalbed Methane Reservoirs. Short Course, 265 pp. Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison.

Lewis, M. & Curien, I., 2008. It takes CO₂ to contango. Deutsche Bank, Global Market Research.

Marsh, H., 1965. The Determination of Surface Areas of Coals - Some Physicochemical Considerations. Fuel, 33: 253-268.

Martins, J.M.F., 2009. Reservatórios Estratégicos de CO₂ para Futuro Uso em Projectos de Recuperação Avançada de Petróleo e Armazenamento Geológico de CO₂ no Brasil, Brasil, 62 pp. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia, Engenharia Química, Porto Alegre. (Tese de Mestrado).

Mavor, M.J., Owen, L.B. & Pratt, T.J., 1990. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. In: 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, LA, September 23-26, 1990, p.157-170. Society of Petroleum Engineers. (Doc. SPE 20728).

Mavor, M.J. & Pratt, T.J., 1996. Improved Methodology for Determining Total Gas Content, vol. II. Comparative Evaluation of the Accuracy of Gas-in-place Estimates and Review of Lost Gas Models. Gas Research Institute, Topical Report GRI-94/0429, Chicago, Ill.

Mazumder, S., 2003. CO₂ sequestration for enhanced coalbed methane. Delft Technical University, Department of Applied Earth Sciences. (Ph.D. student).

Mazumder, S. & Wolf, K. H., 2008. Differential swelling and permeability change of coal in response to CO₂ injection for ECBM. *International Journal of Coal Geology* 74, 2: 123-138.

McPherson, B.J.O.L. & Lichtner, P.C., 2001. CO₂ Sequestration in Deep Aquifers. In: *Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration*. [Em linha]. Disponível em <http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/7a2.pdf>. [Consultado em 15/08/2009].

Minchener, A.J. & McMullan, J.T., 2007. Sustainable Clean Coal Power Generation Within a European Context - The view in 2006. In: *The 6th European Conference on Coal Research and its Applications*, Fuel, 86, 14: 2124-2133.

Mitchell A.C., Phillips, A.J., Hiebert, R., Gerlach, R., Spangler, L.H. & Cunningham, A.B., 2009. Biofilm Enhanced Geologic Sequestration of Supercritical CO₂. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 3, 1: 90-99.

Moffat, D.H. & Weale, K.E., 1955. Sorption by Coal of Methane at High Pressure. *Fuel*; 34: 449-462, 1955.

More, J.J., Garbow, B.S. & Hillstrom, K.E., 1980. User guide for MINPACK-1. Argonne National Laboratories.

Nandi, S.P., Kini, K.A. & Lahiri, A., 1959. Sorption of Methane by Coals. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 18B, 2: 511-514, 1959.

Nandi, S.P. & Walker Jr., P.L., 1975. Activated Diffusion of Methane from Coals at Elevated Pressures. *Fuel*, 54, 2: 81-86.

NSF, 2009. National Science Foundation, NSF 09-202, Solving the Puzzle: Researching the Impacts of Climate Change Around the World, 114 pp., National Science Foundation, Arlington, Va. [Em linha]. Disponível em <<http://www.nsf.gov/news/nsf09202/index.jsp>>. [Consultado em 6/07/2009].

Odenberger, M. & Johnsson, F., 2009. The Role of CCS in the European Electricity Supply System. In: *Energy Procedia*, Vol.1, 1, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington, DC, February 2009, p.4273-4280. (Greenhouse Gas Control Technologies 9).

Oliveira, G.M., Silva, P., Maia, R.L., Rodrigues, C.F., Diogo, M.T., Dinis, M.A.P., Ribeiro, N.M. & Lemos de Sousa, M.J., 2008. How is Carbon Capture and Sequestration Perceived by Public? The case study of University Fernando Pessoa (Portugal) community (some preliminary results) (Poster). In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, Workshop on “Energy, Greenhouse Gases and Environment”, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008, Porto.

CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G. Oliveira, C. Rodrigues, Alzira Dinis, Miguel Tato Diogo & Nelson Barros and published (2009) by University Fernando Pessoa editions, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0. (Veja-se Anexo 16).

Oliveira, G.M., Silva, P., Maia, R.L., Rodrigues, C.F., Diogo, M.T.; Dinis, M.A.P., Ribeiro, N.M. & Lemos de Sousa, M.J. 2009. Tecnologias CAC e Inquéritos de Percepção da Opinião Pública sobre “O papel da Captação e do Armazenamento/Sequestro de Dióxido de Carbono no Futuro da Energia na Europa”: O Caso-de-Estudo da Comunidade Fernando Pessoa. 65 pp. Publicado como ebook pela Universidade Fernando Pessoa. [Em linha]. Disponível em <<http://hdl.handle.net/10284/1096>>. [Consultado em 30/10/2009].

ONU, 1992. Organização das Nações Unidas. United Nations Framework Convention on Climate. Texto da convenção. [Em linha]. Disponível em <<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>>. [Consultado em 21/07/2009].

ONU, 1998. Organização das Nações Unidas. Kyoto Protocol to the United Nation Framework Convention on Climate Change. Texto do protocolo. [Em linha]. Disponível em <<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>>. [Consultado em 21/07/2009].

Ozdemir, E., 2009. Modeling of coal bed methane (CBM) production and CO₂ sequestration in coal seams. In: C.Ö. Karacan, J.W. Larsen & J.S. Esterle, Eds, CO₂ Sequestration in Coals and Enhanced Coalbed Methane Recovery. International Journal of Coal Geology, 77, 1-2: 145-152.

Packer, M., 2009. Algal Capture of Carbon Dioxide; Biomass Generation as a Tool for Greenhouse Gas Mitigation with Reference to New Zealand Energy Strategy and Policy. In: New Zealand Energy Strategy, September 2009. Energy Policy, 37, 9: 3428-3437.

Pashin, J.C. & McIntyre, M.R., 2003. Temperature-pressure conditions in coalbed methane reservoirs of the Black Warrior basin: Implications for carbon sequestration and enhanced coalbed methane recovery. In: J.C. Hower & J.I. Popp, Eds, Applied Coal Geology, Lexington, KY, USA, 3-5 April 2002. International Journal of Coal Geology, 54, 3-4: 167-183.

Patching, T.H., 1970. The Retention and Release of Gas in Coal - A Review. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, 63: 1302-1308.

Pavone, A.M. & Schwerer, F.C., 1984. Development of coal gas production simulators and mathematical models for well test strategies (computer model for an array of vertical wells and overview of contract results). Final report, May 1981-December 1983. PB-85-180214/XAB; REPT-76-H-076(007-1).

Peake, S. & Smith, J. 2009. Climate Change. From science to sustainability, 2nd Ed., 304 pp. Oxford University Press.

Rabl, A. & Spadaro, J.V., 2007. Environmental Impacts and Costs of Energy. In: F Kreith & D.Y Goswami, Eds, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Chapter 4, p.4-1-4.22. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

Remner, D.J., 1984. Numerical Investigation of the Competing Effects of Water Relative Permeability and Sorption Characteristics of Coal Seams in Methane Drainage Processes. M.S. Thesis. The Pennsylvania State University.

Ritter, H.L. & Drake, L.C., 1945. Pore size distribution in porous materials. Macropore size distributions in some typical porous substances. Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition, 17: 787-791.

Rocha, M.T., 2006. Mudanças Climáticas e o Mercado de Carbono. In: C.R Sanquetta, M.A.B.Ziliotto & A.P.D. Corte, Eds, Carbono: Desenvolvimento Tecnológico. Aplicação e Mercado Global, p.19-41. Instituto Ecoplan/UFPR, Curitiba.

Rodrigues, C.F.A., 2002. The application of isotherm studies to evaluate the Coalbed Methane potential of the Waterberg Basin, South Africa. Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Geologia, Porto. pp. 1-298. (Ph D Thesis).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J. 2008a. Conventional and Non-conventional Reservoirs Storage vs Circulation (Poster). In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, Workshop on "Energy, Greenhouse Gases and Environment", Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008, Porto. CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G. Oliveira, C. Rodrigues, A. Dinis, M. T. Diogo & N. Barros and published (2009) by University Fernando Pessoa editions, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0.(Veja-se Anexo 14).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J., 2008b. Gas Content Derivative Data vs Diffusion Coefficient, Oral Presentation 27, 34 diapositivos. In: 60 ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology) and 25 TSOP (The Society for Organic Petrology) Joint Meeting. In: I. Suárez-Ruiz, Ed., International Conference on Coal and Organic Petrology, ICCP-TSOP Joint Meeting, Oviedo, 21-27 September 2008, Program Abstract, p.63, Oviedo. (Veja-se Anexo 7).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J., 2008c. Gas Diffusion Coefficient: Calculation of Tangent Slope Accuracy through the Inflection Point Determination (Poster). In: M.J. Lemos de Sousa et al., Eds, Workshop on “Energy, Greenhouse Gases and Environment”, Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, October 6, 7 and 8, 2008, Porto.

CD-ROM (Proceedings, Presentations and Posters) edited by M.J. Lemos de Sousa, G.Oliveira, C. Rodrigues, A. Dinis, M.T. Diogo & N. Barros e publicado (2009) pelas Edições da Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal. ISBN 978-989-643-029-0. (Veja-se Anexo 15).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J. 2008d. Gas Diffusion Coefficient: Calculation of Tangent Slope Accuracy through the Inflection Point Determination, Poster 47. In: 60 ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology) and 25 TSOP (The Society for Organic Petrology) Joint Meeting. In: I. Suárez-Ruiz, Ed., International Conference on Coal and Organic Petrology, ICCP-TSOP Joint Meeting, Oviedo, 21-27 September 2008, Program Abstract, p.147, Oviedo. (Veja-se Anexo 15).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J., 2009a. Gas Storage versus Gas flow/Circulation in North Atlantic and Gondwana Coal Types. In: Abstracts Book. In: 3rd Symposium on Gondwana Coals. CEPAC/PUCRS - Brazilian Carbon Storage Research Center/Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul. (Veja-se Anexo 11).

Rodrigues, C.F., Dinis, M.A.P. & Lemos de Sousa, M.J., 2009b. Gas Storage versus Gas flow/Circulation in North-Atlantic and Gondwana Coal Types (Comunicação, 36 diapositivos). In: 3rd Symposium on Gondwana Coals, Porto Alegre, Brazil, 16-18 September 2009. (Veja-se Anexo 11).

Rodrigues, C.F. & Lemos de Sousa, M.J., 1999. Further results on the influence of moisture in coal adsorption isotherms. In: The 51st Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Bucharest, 1999, Abstracts Volume. Romanian Journal of Mineralogy, Bucharest, Vol.79, Supplement Nr.1, p.18.

Rodrigues, C.F. & Lemos de Sousa, M.J., 2002. The measurement of coal porosity with different gases. International Journal of Coal Geology, 48, 3-4: 245-251.

Rodrigues, C.F. & Lemos de Sousa, M.J., 2006. Coal Gas Adsorption/Desorption Isotherms *versus* Diffusion Process. In: ALAGO Congress on Organic Geochemistry, Salvador, BA, Brazil, November 4-10, 2006, Extended Abstracts, p.196. ALAGO- Associação Latino-Americana de Geoquímica Orgânica.

Rodrigues, C., Lemos de Sousa, M.J., Marques, M. & Flores, D., 2003. Adsorption-desorption behaviour of coals: from lignite to anthracite. In: Proceedings of the 55th Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology, Utrecht, The Netherlands, August 2003, Programme & Abstracts, p.55. TNO, KNGMG, Universiteit Utrecht.

Rodrigues, C., Pinheiro, H.J. & Lemos de Sousa, M.J., 2000. Sorption Isotherms in the study of Coalbed Methane – some experimental facts. In: Proceedings Coal Indaba 2000, 6th Coal Science and Technology Conference, Changing trends in energy use from fossil fuel, Forways, South Africa, 15-16 November, 2000. The Fossil Fuel Foundation, 9 pp.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W. & Unger, K.K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. (Technical Report) Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids. Pure and Applied Chemistry, 66: 1739-1758.

Rout, U.K., Akimoto, K., Sano, F., Oda, J., Homma, T. & Tomoda, T., 2008. Impact Assessment of the Increase in Fossil Fuel Prices on the Global Energy System, With and Without CO₂ Concentration Stabilization. Energy Policy, 36, 9: 3477-3484.

Ruckenstein, E., Vaidyanathan, A.S. & Youngquist, G.R., 1971. Sorption by solids with bidisperse pore structures. Chemical Engineering Science, 26, 9: 1305-1318.

Russ, P., Wiesenthal, T., van Regemorter, D. & Ciscar, J.C., 2007. Global Climate Policy Scenarios for 2030 and Beyond; Analysis of Greenhouse Gas Emission Reduction Pathway Scenarios with the POLES and GEM-E3 models. European Commission (December 2007). [Em linha]. Disponível em <http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_2007_11_climatepolicy.pdf>. [Consultado em 11/08/2009].

Ruthven, D.M., 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 464 pp. John Wiley & Sons, New York, N.Y.

Saghafi, A., 2001. Coal Seam Gas Reservoir Characterisation. In: Gas from Coal Symposium, 27 March 2001, 14 pp. Brisbane.

Saghafi, A., Faiz, M. & Roberts, D., 2007. CO₂ Storage and Gas Diffusivity Properties of Coals from Sydney Basin, Australia. In: N. Sherwood, T. Moore & J. Esterle, Eds, TSOP 2004 - Papers from the 21st Annual Meeting of TSOP. International Journal of Coal Geology; 70, 1-3: 240-254.

Salkind, N.J., Ed., 2007. Encyclopedia of Measurement and Statistics, 3 Vols, 1416 pp. Sage Publications, Inc.

Sandoff, A. & Schaad, G., 2009. Does EU ETS Lead to Emission Reductions Through Trade? The Case of The Swedish Emissions Trading Sector Participants. In: L. Schipper, Ed., Carbon in Motion: Fuel Economy, Vehicle Use, and Other Factors affecting CO₂ Emissions From Transport. Energy Policy, 37, 10: 3967-3977.

Sato, T., 1981. Methane recovery from coalbeds: surface and physical properties of western United States coals, 78 pp. M.S. Thesis, University of New Mexico.

Saulsberry, J.L., Schafer, P.S. & Schraufnagel, R.A., Eds, 1996. A Guide to Coalbed Methane Reservoir Engineering, 347 pp. Gas Research Institute, Chicago, Ill. (GRI Ref.No.GRI-94/0397).

Schlager, N. & Weisblatt, J., Eds, 2006a. Alternative Energy, Vol.1, p.1-132, p.v-xxvii, p. xxix-xxxvii. Thomson Gale.

Schlager, N. & Weisblatt, J., Eds, 2006b. Alternative Energy, Vol.2, p.133-259, p.v-xxvii, p.xxix-xxxvii. Thomson Gale.

Schlager, N. & Weisblatt, J., Eds, 2006c. Alternative Energy, Vol.3, p.261-409, p.v-xxvii, p.xxix-xxxvii. Thomson Gale.

Scott, D.S., Lee, W. & Papa, J., 1974. The Measurement of Transport Coefficients in Gas-Solid Heterogeneous Reactions. Chemical Engineering Science, 29, 11: 2155-2167.

Seebregts, A. & Groenenberg, H., 2009. How May CCS Technology Affect the Electricity Market in North-Western Europe? In: Energy Procedia, Vol.1, 1, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington, DC, February 2009, p.4181-4191. (Greenhouse Gas Control Technologies 9).

Sevenster, P.G., 1959. Diffusion of Gases Through Coal. Fuel, 38, 4: 403-418.

Shi, J.Q. & Durucan, S., 2003. A bidisperse pore diffusion model for methane displacement desorption in coal by CO₂ injection. *Fuel*, 82, 10: 1219–1229.

Sijm, J.P.M., Neuhoff, K. & Chen, Y., 2006. CO₂ cost pass-through and windfall profits in the power sector, 23 pp. Energy Research Centre of the Netherlands-ECN, Amsterdam/Petten. (ECN Publication, ECN-W-06-007, 01/08/2006). Também publicado em *Climate Policy*, Earthscan, 2006, Volume 6, p.49-72.

Smekens, K. & van der Zwaan, B. 2006. Atmospheric and Geological CO₂ Damage Costs in Energy Scenarios. *Environmental Science & Policy*, 9, 3: 217-227.

Smith, D.M., 1982. Methane Diffusion and Desorption in Coal. PhD Thesis Thesis, University of New Mexico.

Smith, D.M. & Williams, F.L., 1984. Diffusional Effects in the Recovery of Methane from Coalbeds. Society of Petroleum Engineers of AIME. Society of Petroleum Engineers Journal, 24, 5: 529-535.

Sneddon, C., Howarth, R.B. & Norgaard, R.B., 2006. Sustainable Development in a Post-Brundtland World. *Ecological Economics*, 57, 2: 253-268.

Socolow, R. H., 2005. Can We Bury Global Warming? Pumping carbon dioxide underground to arcoid warming the atmosphere is feasible, but only if several key challengers can be met. *Scientific American*, July 2005, p.49-55. [Em linha]. Disponível em <http://cmi.princeton.edu/resources/pdfs/bury_globalwarming.pdf>. [Consultado em 12/10/2009].

Sørensen, B., 2004. Renewable Energy. Its physics, engineering, use, environmental, economy and planning aspects, 3rd Ed., 926 pp. Elsevier, Amsterdam.

Stanton, R., Flores, R., Warwick, P.D., Gluskoter, H. & Stricker, G.D., 2001. Coal bed sequestration of carbon dioxide. In: *Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration*, Session 3A, 10 pp., Washington D.C.

Stern, N. H., 2007. The Economics of Climate Change: The Stern Review, 692 pp. Cambridge University Press.

Suguio, K., 2008. Mudanças Ambientais da Terra, 336 pp. Instituto Geológico, São Paulo.

de Swaan, O.A. 1976. Analytic Solutions for Determining Naturally Fractured Reservoir Properties by Well Testing. Society of Petroleum Engineering Journal, 16: 117-122.

Szulczewski, M. & Juanes, R., 2009. A simple but Rigorous Model for Calculating CO₂ Storage Capacity in Deep Saline Aquifers at the Basin Scale. In: Energy Procedia, Vol.1, 1, Proceedings of the Ninth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington DC, USA, February 2009, p.3307-3314. (Greenhouse Gas Control Technologies 9).

Terwel, B.W., Harinck, F., Ellemers, N. & Daamen, D.D.L., 2009a. How Organizational Motives and Communications Affect Public Trust in Organizations: The Case of Carbon Dioxide Capture and Storage. Journal of Environmental Psychology, 29, 2: 290-299.

Terwel, B.W., Harinck, F., Ellemers, N., Daamen, D.D.L. & De Best-Waldhober, M., 2009b. Trust as Predictor of Public Acceptance of CCS. In: Energy Procedia, Vol.1, 1, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 16-20 November 2008, Washington, DC, February 2009, p.4613-4616. (Greenhouse Gas Control Technologies 9).

Thimons, E.D. & Kissell, F.N., 1973. Diffusion of methane through coal. Fuel, 52, 4: 274-280.

Ting, F.T.C., 1977. Origin and spacing of cleats in coal beds. Journal of Pressure Vessel Technology, 99: 624-626. (The American Society of Mechanical Engineers Paper No.77-Pet-24).

Toffler, A., 1984, A Terceira Vaga, 494 pp. Livros do Brasil, Lisboa.

Turner, W.D., 2007. Cogeneration. In: F Kreith & D.Y Goswami, Eds, Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy, Chapter 17, p.17-1-17.41. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Fl.

UNFCCC, 2007a. United Nations-Framework Conventional on Climate Change. Subsidiary Body for Implementation. FCCC/SBI/2007/30, 24 October 2007. National Greenhouse Gas Inventory data for the period 1990-2005, 28 pp. United Nations. [Em linha]. Disponível em <<http://unfccc.int/resource/docs/2007/sbi/eng/30.pdf>>. [Consultado em 16/08/2009].

UNFCCC, 2007b. United Nations-Framework Conventional on Climate Change. Subsidiary Body for Implementation. FCCC/SBSTA/2007/L.19, 10 December 2007. Carbon dioxide capture and storage in geological formations as clean development mechanism project activities, 2 pp. United Nations. [Em linha]. Disponível em <<http://unfccc.int/resource/docs/2007/sbsta/eng/l19.pdf>>. [Consultado em 16/08/2009].

Wagner, L., 2008. Investing in Cleaning Up CO₂. Power & Energy Magazine, p.50-56. [Em linha]. Disponível em <<http://www.moraassociates.com/publications/0808%20PE%20Magazine%20-%20Article%20on%20CCS.pdf>>. [Consultado em 16/08/2009].

Wakao, N. & Smith, J.M., 1962. Diffusion in Catalyst Pellets. Chemical Engineering Science, 17: 825-834.

Wei, X.R., Wang, G.X. & Massarotto, P., 2005. A review on recent advances in the numerical simulation for coalbed methane recovery process. In: 2005 SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition - Proceedings, pp. 151-160.

WCI, 2008. World Coal Institute. CCS & The Clean Development Mechanism. A Submission about Carbon Dioxide Capture and Storage in Geological Formations as a Clean Development Mechanism Activities, 24 pp. [Em linha]. Disponível em <http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/css_the_clean_development_mechanism%2803_06_2009%29.pdf>. [Consultado em 25/07/2009].

Wheeler, A., 1955. In: P.H. Emmett, Ed., Catalysis. Reinhold, New York, pp. 105.

White, C.M., Smith, D.H., Jones, K.L., Goodman, A.L., Jikich, S.A., LaCount, R.B., DuBose, S.B., Ozdemir, E., Morsi, B.I. & Schroeder, K.T., 2005. Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery-A Review. Energy Fuels, 19: 659-724.

White, C.M., Strazisar, B.R., Granite, E.J., Hoffman, J.S. & Pennline, H.W., 2003. Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations - coalbeds and deep saline aquifers. The Journal of the Air & Waste Management Association, 53:645-715.

Wicke, E. & Kallenbach, R., 1941. Kolloid Zeitschrift., 97, 2.

Wolf, K.-H.A.A., Hijman, R., Barzandji, O.H. & Bruining, J., 1999. Laboratory experiments and simulations of the environmentally friendly improvement of coalbed methane production by carbondioxide injection, In: International Coalbed Methane

Symposium. Proceedings of the 1999 International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, Alabama, USA, pp. 279-290.

Worrell, E., 2009. Industrial Energy Efficiency and Climate Change Mitigation. Lawrence Berkeley National Laboratory: Lawrence Berkeley National Laboratory. LBNL Paper LBNL-1867E, 38 pp. [Em linha]. Disponível em <<http://escholarship.org/uc/item/411668gj>>. [Consultado em 19/09/2009].

Yang, R.T., 1997a. Gas Separation by Adsorption Processes. Series on Chemical Engineering, p.109. Imperial College Press,

Yang, R.T., 1997b. Gas Separation by Adsorption Processes. Series on Chemical Engineering, p.275-323. Imperial College Press,

Yee, D., Seidle, J.P. & Hanson, W.D., 1993. Gas sorption on Coal and Measurement of Gas Content. In: B.E.Law & D.D.Rice, Eds, Hydrocarbons from Coal. AAPG Studies in Geology 38, p.203-218. American Association of Petroleum Geologists. Tulsa, Okla.

Youngquist, G.R., 1970. Diffusion and flow of gases in porous solids. In: Flow Through Porous Media Symposium. Industrial Engineering Chemistry, 62, 8: 52-63.

Yu, H., Yuan, J., Guo, W., Cheng, J. & Hu, Q., 2008. A preliminary laboratory experiment on coalbed methane displacement with carbon dioxide injection. International Journal of Coal Geology, 73, 2: 156-166.

Yu, H., Zhou, G., Fan, W., Ye, J., 2007. Predicted CO₂ enhanced coalbed methane recovery and CO₂ sequestration in China. International Journal of Coal Geology, 71, 2-3: 345-357.

5.2. LEGISLAÇÃO

Decisão nº 94/69/CE do Conselho, de 15 de Dezembro. *Relativa à celebração da Convenção-Quadro das Nações Unidas relativa às alterações climáticas*. [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31994D0069:PT:HTML>>. [Consultado em 17/08/2009].

Decisão nº 2002/358/CE do Conselho, de 25 de Abril de 2002. *Relativa à aprovação, em nome da Comunidade Europeia, do Protocolo de Quioto da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre as alterações climáticas e ao cumprimento conjunto dos respectivos compromissos*. [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32002D0358:PT:HTML>>. [Consultado em 17/08/2009].

Decisão nº 2007/589/CE da Comissão, de 18 de Julho. *Estabelece orientações para a monitorização e a comunicação de informações relativas às emissões de gases com efeito de estufa, nos termos da Directiva 2003/87/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro*. [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:229:0001:0085:PT:PDF>>. [Consultado em 17/08/2009].

Decreto-Lei n.º 7/2002, de 25 de Março. *Aprova o Protocolo de Quioto à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, assinado em Nova Iorque em 29 de Abril de 1998*. [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdfgratis/2002/03/071A00.pdf>>. [Consultado em 14/08/2009].

Decreto-Lei n.º 20/93, de 21 de Junho. *Aprova, para ratificação, a Convenção Quadro sobre Alterações Climáticas*. [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdfgratis/1993/06/143A00.pdf>>. [Consultado em 16/08/2009].

Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro. *Estabelece o regime de comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade Europeia, transpondo para a ordem interna a Directiva 2003/87/CE, do Parlamento Europeu e do*

Conselho, de 13 de Outubro. [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdfgratis/2004/12/291A00.PDF>>. [Consultado em 17/08/2009].

Decreto-Lei n.º 243-A/2004, de 31 de Dezembro. Altera o regime do comércio de licenças de emissão de gases com efeito de estufa na Comunidade Europeia, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 233/2004, de 14 de Dezembro. [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdf1s/2004/12/305A01/00020013.pdf>>. [Consultado em 14/08/2009].

Despacho Conjunto n.º 686-E/2005, de 13 de Setembro. *Aprova a lista de instalações participantes no comércio de emissões e a respectiva atribuição inicial de licenças de emissão.* [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdf2s/2005/09/176000002/0002400027.pdf>>. [Consultado em 18/08/2009].

Despacho Conjunto n.º 2836/2008, de 5 de Fevereiro. *Aprova a lista de instalações existentes participantes no comércio de emissões, bem como, a atribuição inicial de licenças de emissão de gases com efeito de estufa para o período 2008-2010.* [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdf2sdip/2008/02/025000000/0475904760.pdf>>. [Consultado em 19/08/2009].

Directiva 85/337/CEE do Conselho, de 27 de Junho. *Relativa à avaliação dos efeitos de determinados projectos públicos e privados no ambiente.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31985L0337:PT:HTML>>. [Consultado em 23/08/2009].

Directiva 96/61/CE do Conselho, de 24 de Setembro. *Relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31996L0061:PT:HTML>>. [Consultado em 22/08/2009].

Directiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro. *Estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32000L0060:PT:HTML>>. [Consultado em 19/08/2009].

Directiva 2001/80/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro. *Relativa à limitação das emissões para a atmosfera de certos poluentes provenientes de grandes instalações de combustão.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2001:309:0001:0021:PT:PDF>>. [Consultado em 19/08/2009].

Directiva 2003/87/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 13 de Outubro. *Estabeleceu o Esquema de Comércio de Emissões da União Europeia -ECE UE, aplicável a certas indústrias e dividido em dois períodos de compromisso : 2005-2007 (potencial de utilização de 100% de MDL, 2008-2012 (potencial a definir).* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:275:0032:0046:PT:PDF>>. [Consultado em 14/08/2009].

Directiva 2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril. *Relativa à responsabilidade ambiental em termos de prevenção e reparação de danos ambientais.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:143:0056:0075:PT:PDF>>. [Consultado em 15/08/2009].

Directiva 2004/101/EC, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Outubro. Aditou a Directiva 2003/87/EC, regulando a utilização dos créditos de carbono gerados nos termos do Protocolo de Quioto, tal qual as Reduções Certificadas de Emissão –RCE no âmbito do mercado europeu de carbono. [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0018:0023:PT:PDF>>. [Consultado em 14/08/2009].

Directiva 2006/12/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 5 de Abril. *Relativa aos resíduos.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:114:0009:0021:PT:PDF>>. [Consultado em 17/08/2009].

Directiva 2008/1/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 15 de Janeiro. *Relativa à prevenção e controlo integrados da poluição.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:024:0008:0029:PT:PDF>>. [Consultado em 15/08/2009].

Directiva 2009/29/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril. *Revisão da Directiva 2003/87/EC para melhorar e estender o comércio europeu de licenças de emissão.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0063:0087:PT:PDF>>. [Consultado em 17/08/2009].

Directiva 2009/31/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril. *Relativa ao armazenamento geológico de dióxido de carbono.* [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0114:0135:PT:PDF>>. [Consultado em 19/08/2009].

Regulamento (CE) n.º 1013/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 14 de Junho. *Relativo à transferência de resíduos*. [Em linha]. Disponível em <<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:190:0001:0098:PT:PDF>>. [Consultado em 17/08/2009].

Resolução do Conselho de Ministros n.º 1/2008, de 4 de Janeiro. *Aprova o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE) relativo ao período de 2008-2012, designado por PNALE II, bem como as novas metas 2007 do Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC 2006) e revoga a Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2005, de 3 de Março, que aprovou o PNALE relativo ao período de 2005-2007*. [Em linha]. Disponível em <<http://dre.pt/pdf1s/2008/01/00300/0010600141.pdf>>. [Consultado em 24/08/2009].

Resolução do Conselho de Ministros n.º 53/2005, de 3 de Março. *Aprova o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE)*. [Em linha]. Disponível em <<http://faolex.fao.org/docs/pdf/por54591.pdf>>. [Consultado em 17/08/2009].