



PUCRS

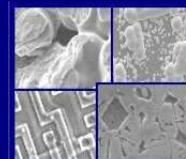
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DE PRODUÇÃO  
EM PROCESSO DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> E RECUPERAÇÃO DE  
METANO EM CAMADA DE CARVÃO.**

**GLÁUCIA DOS SANTOS COSTA**  
QUÍMICA INDUSTRIAL E LICENCIADA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA  
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

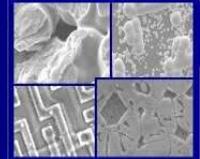
**Julho, 2012**



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia  
Faculdade de Física  
Faculdade de Química



PGETEMA

## **ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA DE PRODUÇÃO EM PROCESSO DE INJEÇÃO DE CO<sub>2</sub> E RECUPERAÇÃO DE METANO EM CAMADA DE CARVÃO.**

**GLÁUCIA DOS SANTOS COSTA**

Química Industrial e Licenciada

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. João Marcelo Medina Ketzer

Dissertação de mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto Petrobrás de Formação de Recursos Humanos em Produção e conversão de Combustíveis Sólidos (CNPQ Edital MCT/CNPq/FNDCT n°020/2009).*

**Porto Alegre**

**Julho, 2012**

*“É preciso força pra sonhar e  
perceber que a estrada vai  
além do que se vê.”*

(Marcelo Camelo)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este estudo aos meus pais, irmãos e avós.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família, meus irmãos, Daniel e Cíntia, e aos meus pais, Suzete e Henrique, que sempre me incentivaram em todos os projetos que quis realizar. Obrigada pelo exemplo, orientação e educação. Obrigada pelo apoio e orgulho depositado em mim.

Agradeço ao Fernando, meu melhor amigo, obrigada por acreditar em mim, obrigada por fazer parte dos meus sonhos, pelo constante incentivo, pela segurança e pela paz que tu me transmite. Meu porto seguro em todos os momentos!

Agradeço à minha sogrinha, Ivanice, e sogro, Antenor, pelo constante estímulo à minha formação.

Obrigada a minhas eternas amigas, Taci, Fay, Dani, Aline, Malu, Pri, Cami, Lara e Déia. Gurias, vocês são muito especiais para mim, são o verdadeiro significado de amizade. Obrigada aquele que cruzou nossos caminhos, lá nos tempos de CM.

Obrigada a minha amiga Fernanda e ao meu amigo Mateus, pela amizade e pela constante força e compreensão.

Ao meu amigo Daniel Hastenpflug, pela amizade e pelas injeções de ânimo para não desistir na reta final, não é a toa que temos a mesma formação, onde aprendemos a criar e preservar laços de amizade.

Aos meus amigos Fil e Marti, pelos conselhos e conversas e também pela ajuda nos experimentos.

A Nanda pelo trabalho que realizamos juntas, pela amizade e pelas risadas!

Aos amigos e colegas do CEPAC: Tati, pela amizade e pela disponibilidade em sempre ajudar no que precisei; Andi, obrigada pelas paçoquinhas; Drica e Adolfo, mesmo os conhecendo há relativamente pouco tempo, sei que torcem por mim; Ju, Vany, Gabi, Rodrigo e Cristian; Lia e Flávio, pela ajuda nas análises. Agradeço também a Natacha, a Vivi e a Leti, pelos bons momentos de risada.

Ao professor Roberto Heemann, obrigada pela oportunidade de trabalho, durante esses anos com a equipe do carvão, o qual me proporcionou um vasto aprendizado na área de geologia. Obrigada pela confiança no meu trabalho.

À equipe do carvão, aqueles que já foram membros e aqueles que ainda o são, obrigada Andressa, Adriano, Cristian, Fernanda, Luli e Roberto, pelo aprendizado, pelos bons momentos que passamos no campo em Porto Batista.

Ao meu orientador, João Marcelo, obrigada pela liberdade e confiança, por creditar as minhas idéias durante as principais etapas do projeto.

Aos professores e colegas do PGETEMA.

Aos professores, funcionários e colegas da FAQUI. Lu, muito obrigada pelos quebra-galhos de última hora.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro e ao CEPAC pela infraestrutura.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>4</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>5</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>12</b>
<b>LISTA DE QUADROS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS.....</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
<b>2.1. Objetivos Específicos .....</b>	<b>22</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1. Captura, Transporte e Armazenamento de Carbono (CCS).....</b>	<b>23</b>
<b>3.2. Carvão .....</b>	<b>30</b>
3.2.1. Definição.....	32
3.2.2. Formação de carvão e rank .....	32
3.2.3. Análise química - imediata e elementar .....	35
3.2.4. Carvões Brasileiros .....	38
<b>3.3. Processos de armazenando geológico de carbono em camada de carvão e recuperação avançada de metano (CCGS/CBM/ECBM) .....</b>	<b>40</b>
3.3.1. Água de produção – descarte e questão ambiental .....	47
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>53</b>
<b>4.1. Amostras.....</b>	<b>54</b>
4.1.1. Localização da área .....	54
4.1.2. Preparação da amostra .....	54
<b>4.2. Metodologia Experimental.....</b>	<b>57</b>
<b>4.3. Caracterização das amostras.....</b>	<b>60</b>

4.3.1. Análise imediata e elementar do carvão .....	60
4.3.2. Modificações nas propriedades da água de produção .....	61
4.3.2.1. pH .....	61
4.3.2.2. Condutividade elétrica .....	62
4.3.2.3. Sólidos dissolvidos totais (SDT).....	62
4.3.2.4. Análise de íons dissolvidos e elementos tóxicos .....	63
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>5.1. Análise imediata e elementar do carvão .....</b>	<b>64</b>
<b>5.2. Modificações nas propriedades da água de produção.....</b>	<b>66</b>
5.2.1. pH .....	66
5.2.2. Condutividade .....	70
5.2.3. Sólidos dissolvidos totais .....	72
5.2.4. Análise de íons dissolvidos e elementos tóxicos .....	75
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>85</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>87</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Processos e sistemas de captura de CO <sub>2</sub> . (IPCC, 2005 - modificado) ...	24
Figura 3.2. Tubulações para transporte de CO <sub>2</sub> . (LEAL DA COSTA, 2009) .....	25
Figura 3.3. Diagrama mostrando o processo de CCS. (IPCC, 2005 – modificado) ..	25
Figura 3.4. Reservas globais de carvão. (EIA, 2011 - modificado). .....	30
Figura 3.5. Produção mundial de carvão. (EIA, 2011b - modificado).....	31
Figura 3.6. Classificação do carvão, segundo o grau de maturidade (teor de carbono) e teor de energia <i>versus</i> teor de umidade. Apresenta o percentual das reservas mundiais para cada <i>rank</i> de carvão, assim como o seu principal uso. (ANEEL, 2008). .....	33
Figura 3.7. Modelo proposto de representação da macromolécula do carvão (WHITE, 2005). .....	36
Figura 3.8. Formações de carvão no Brasil (CORRÊA DA SILVA, 1989).....	39
Figura 3.9. Esquema da estrutura do carvão (DURUCAN, 2005 – modificado).....	41
Figura 3.10. Migração do gás metano na camada de carvão (HOCHHEISER, 2005 - modificado).....	41
Figura 3.11. Poço de produção de metano em projetos de CBM (AVASTHI, 2011 – modificado).....	42
Figura 3.12. Poço de produção de metano em projetos de ECBM. (LEAL DA COSTA, 2009).....	43
Figura 3.13. Estágios da produção de metano (After Kuuskraa & Brandenburg, 2005 – modificado).....	46
Figura 3.14. Recuperação de CH <sub>4</sub> <i>versus</i> água. A linha pontilhada representa a taxa real de recuperação e a linha contínua representa a projeção de recuperação - Projeto Recopol (WAGENINGEN, 2006 - modificado)....	46
Figura 3.15. Descarte da água de produção em cursos d'água em site piloto em Montana: (a) Mortandade da vegetação nativa; (b) Crescimento de vegetação daninha (KEITH, 2003). .....	48

- Figura 3.16. Campo teste de irrigação com água de produção do projeto *Powder River*: (a) primeiro ano; (b) terceiro ano (NUMMEDAL, [2012]).....48
- Figura 3.17. Modificações no solo na presença de íons. A) Floculação em presença do íon  $\text{Ca}^{+2}$ ; B) Inchamento em presença do íon  $\text{Na}^+$  (BRADY, 2002). 49
- Figura 3.18. Formas de tratamento da água de produção no site piloto de *Wild Turkey*, na Bacia *Powder River*, nos Estados Unidos. A) Piscinas de evaporação da água; B) Tecnologia osmose reversa; C) Estação de tratamento de água – ETA (WELCH, 2009).....52
- Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a realização dos experimentos.....53
- Figura 4.2. Bloco da amostra de carvão da Jazida de Butiá, utilizado nos experimentos.....55
- Figura 4.3. Processo de peneiramento da amostra. ....56
- Figura 4.4. Reator utilizado nos experimentos. (a) Manta aquecedora, (b) Controle de temperatura externa, (c) Controle de temperatura interna. ....57
- Figura 4.5. Sistema reacional com as conexões dos controles de temperatura. Software utilizado para controle computacional da temperatura e da pressão no interior do reator (com detalhe da janela do software). As figuras na parte inferior (em detalhe) mostram a frente e o verso das conexões ao reator, as setas indicam a entrada e a saída de gás no reator (figura inferior esquerda).....58
- Figura 4.6. Diagrama de fases para o dióxido de carbono (CHEMICALLOGIC CORPORATION,1999 apud IPCC, 2005 - modificado) .....59
- Figura 5.1. Valores de pH da água deionizada utilizada nos experimentos reacionais. As barras azuis representam os valores de pH das reações e barra roxa representa o valor médio de pH.....68
- Figura 5.2. Valores de pH da água após reação com dióxido de carbono e carvão. As barras verdes representam os valores de pH das reações e barra roxa representa o valor médio de pH. ....68
- Figura 5.3. Valores de pH para as amostras das Jazidas de Leão – Butiá (A), Sul – Catarinense (B) e Cambuí (C), identificando valores de pH da água de produção antes e após processos reacionais. ....69
- Figura 5.4. Valores de condutividade da água de produção antes e após processos reacionais. (A) Destaque para a Jazida Leão – Butiá; (B) Destaque para as Jazidas Sul – Catarinense e Cambuí. ....72

- Figura 5.5. Valores de SDT ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) da água de produção antes e após processos reacionais. (A) Destaque para a Jazida Leão – Butiá; (B) Destaque para as Jazidas Sul – Catarinense e Cambuí. ....74
- Figura 5.6. Concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para cátions da água de produção. ....76
- Figura 5.7. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para cátions da água de produção (A) Destaque para os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ ; (B) Destaque para os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .77
- Figura 5.8. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para o ânion  $\text{SO}_4^{-2}$  da água de produção. ....79
- Figura 5.9. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para o elemento Ni da água de produção. ....82
- Figura 5.10. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para o elemento Fe da água de produção. ....83
- Figura 5.11. Relação da coloração das reações com o teor de ferro das Jazidas analisadas (“1” – Leão Butiá; “2” – Sul – Catarinense; “3” – Cambuí). .83
- Figura 5.12. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para os elementos Al e Zn da água de produção. ....84

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Estimativas teóricas de capacidade de armazenamento em depósitos geológicos. (Fonte: IPCC, 2006 – modificado).....	26
Tabela 3.2. Sites piloto da técnica ECBM (PIRI, 2009 – modificado). ....	44
Tabela 3.3. Dados de produção de metano e de água de diferentes bacias dos EUA (HIGHTOWER, [2012] - modificado).....	47
Tabela 3.4. Valores limites para alguns padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011). ....	51
Tabela 5.1. Valores referentes às análises imediata e elementar do carvão antes e após processos reacionais com temperatura e pressão controlados. ...	65
Tabela 5.2. Valores referentes ao pH das reações. São mostrados os valores de pH das duplicatas, assim como os valores médios. ....	67
Tabela 5.3. Valores referentes à condutividade das reações, medidas em $\mu\text{S}/\text{cm}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$ . São mostrados os valores das duplicatas, assim como os valores médios.....	71
Tabela 5.4. Valores referentes ao cálculo de SDT das reações. São mostrados os valores das duplicatas, assim como os valores médios.....	73
Tabela 5.5. Valores referentes às concentrações em $\text{mgxL}^{-1}$ de cátions dissolvidos na água, após processo reacional (ndf = valores não definidos). ....	76
Tabela 5.6. Valores referentes às concentrações em $\text{mgxL}^{-1}$ de ânions dissolvidos na água, após processo reacional. ....	78

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Projetos de CCS em escala comercial (Fonte: HERZOG, 2011 – modificado).....	28
Quadro 3.2. Finalidade dos parâmetros estudados de análise imediata, formas de enxofre e poder calorífico.....	37
Quadro 5.1. Íons dissolvidos e elementos tóxicos relacionados aos efeitos que podem causar ao meio ambiente.....	80

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Siglas

CCS	Carbon Capture and Storage
CFCs	Clorofluorocarbonos
ECBM	Enhanced Coalbed Methane
EOR	Enhanced Oil Recovery
GHG	Green House Effect
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCFs	Hidroclorofluorocarbonos
IEA	International Energy Agency
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
pH	Potencial hidrogeniônico
PFCs	Perfluorocarbonos
SDT	Sólidos dissolvidos totais

### Unidades

bar	Pressão ..... bar
°C	Temperatura..... graus Celsius
cm	Comprimento..... centímetro
Gt	Massa.....Giga tonelada
g	Massa.....grama
kg	Massa..... quilograma
mD	Permeabilidade ..... mili Darcy
mm	Comprimento..... milímetro
MPa	Pressão ..... Mega Pascal
Mt	Massa..... Mega tonelada
ppm	Concentração..... partes por milhão
ppb	Concentração..... partes por bilhão
Tcf	Volume ..... Trilhão de pés cúbicos

**Compostos químicos e minerais**

As	Arsênio
Ca <sup>+2</sup>	Íon sódio
CH <sub>4</sub>	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Cl <sup>-</sup>	Íon cloreto
<sup>-</sup> COOH	Carboxila
=C=O	Carbonila
CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Íon Carbonato
Cd	Cádmio
Cu	Cobre
Cr	Cromo
H <sub>2</sub>	Hidrogênio gasoso
H <sub>2</sub> O <sub>(V)</sub>	Água no estado vapor
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Íon Bicarbonato
Mo	Molibdênio
Mg	Magnésio
Na <sup>+</sup>	Íon sódio
N <sub>2</sub>	Nitrogênio gasoso
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
O <sub>3</sub>	Ozônio
<sup>-</sup> OH	Radical hidroxila
OCH <sub>3</sub>	Radical metoxila
Pb	Chumbo
SF <sub>3</sub>	Hexafluoreto de enxofre
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Íon hipossulfito
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	Íon sulfato
SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	Íon sulfito
Zn	Zinco

## RESUMO

COSTA, S., Gláucia. **Alterações nas características da água de produção em processo de injeção de CO<sub>2</sub> e recuperação de metano em camada de carvão.** Porto alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

O crescente desenvolvimento econômico mundial, seguido pelo aumento da demanda energética, interligado à dependência do uso de combustíveis fósseis, tem contribuído para o aumento da concentração na atmosfera de um dos gases responsáveis pelo efeito estufa: o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Nesse contexto, a técnica de Recuperação Avançada de Metano em Camada de Carvão (ECBM) com injeção de CO<sub>2</sub> surge como uma proposta promissora para amenizar essa situação, pois há concomitantemente recuperação de metano (usado para produção de energia) e armazenamento de dióxido de carbono (contribuindo para mitigação do efeito estufa). Esse processo envolve a produção de água, a qual contém inúmeros íons dissolvidos (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) e elementos traço. Portanto, é necessário o estudo e eventual tratamento dessa água antes do descarte, pois esse é um aspecto que pode inviabilizar a aplicação dessa tecnologia. Experimentos laboratoriais foram realizados para observar alterações na composição da água de produção gerada durante o processo de *dewatering*, por injeção de CO<sub>2</sub>. Amostras de carvão dos estados do RS, SC e PR foram analisadas. Observou-se elevada concentração do íon SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e dos elementos Fe, Zn, Al e Ni, em relação à legislação, assim como valores elevados de SDT (mgxL<sup>-1</sup>) para a Jazida Leão - Butiá. Concluiu-se que há necessidade de tratamento da água recuperada em um processo de CBM/ECBM, para as Jazidas analisadas, pois os limites estabelecidos pela legislação para os parâmetros analisados são extrapolados.

Palavras-Chaves: CBM/ECBM, água de produção, experimentos laboratoriais, CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

COSTA, S., Gláucia. **Changes in water production characteristics in injection of CO<sub>2</sub> process and recovery methane in coalbed.** Porto Alegre. 2012. Master. Post-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The growing global economic development, followed by increased energy demand, interconnected on the dependence of fossil fuels, has contributed to an increased concentration of greenhouse gases in the atmosphere, mainly carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). In this context, the Enhanced Coalbed Methane (ECBM) with CO<sub>2</sub> injection technique, emerges as a promising proposal to alleviate this situation, because as is results in methane recovery (used for energy production) and storage of carbon dioxide (contributing to mitigating the greenhouse effect). This process involves production of formation water, which may contain numerous dissolved ions (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>+2</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>) and trace elements. Therefore, study of this water and eventually treatment is necessary, this being one aspect that could undermine the application of this technology. Laboratory experiments were conducted to observe possible changes in the composition and properties of produced water generated during dewatering process with CO<sub>2</sub> injection. Coal samples from the states of RS, SC and PR were analyzed. There was a high concentration of SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> ions and the elements Fe, Zn, Al and Ni, in accordance with legislation, as well as high values of TDS (mgxL<sup>-1</sup>) for the field Leão - Butiá. It was concluded that there is a need for treatment of reclaimed water in a process of CBM/ECBM, for the fields analyzed because the limits established by law for the analyzed parameters are extrapolated.

Key-words: CBM/ECBM, produced water, laboratorial experiments, CO<sub>2</sub>.

## 1. INTRODUÇÃO

Há algumas décadas, tem-se observado muitas alterações climáticas ao redor do planeta, tais como invernos ou verões mais rigorosos, enchentes não esperadas e secas devastadoras, surgimento de tornados e tempestades aonde não apareciam e aonde existiam tornaram-se cada vez mais freqüentes. Estudos mostram que tais mudanças são causadas pelo aumento da temperatura da Terra. (WALTHER; POST; CONVEY; MENZEL; PARMESAN; BEEBEE; FROMENTIN; HOEGH-GULDBERG & BAIRLEIN, 2002; OELKERS & COLE, 2008; PARMESAN, 2006).

O aquecimento global é uma consequência do efeito estufa, o qual é um fenômeno natural responsável pela temperatura amena da Terra e, portanto, pela possibilidade de existência dos seres vivos. A Terra recebe constantemente radiação proveniente do Sol, sendo parte dessa radiação absorvida pela superfície da Terra e outra parte irradiada de volta ao espaço. Os gases do efeito estufa (do inglês, *Greenhouse Gases* - GHG) que existem na atmosfera agem como uma barreira protetora, porque impedem que a radiação seja totalmente reemitida para o espaço, impedindo, assim, a dispersão total do calor absorvido pela Terra. Portanto, o planeta Terra permanece quente o suficiente para que haja vida.

No entanto, pesquisadores observaram que esse ciclo natural está alterado (IPCC, 2007; IEA, 2006). A quantidade de radiação refletida pela superfície, que deveria ser dissipada para o espaço, não consegue ultrapassar naturalmente a camada de GHG, pois esta camada de GHG está mais concentrada, e, portanto, grande parte dos raios permanecem presos entre a barreira de gases e a superfície terrestre. Assim, esse excesso de radiação é absorvido pela atmosfera, aumentando sua temperatura média.

Os gases responsáveis pelo aumento do Efeito Estufa são o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ), o óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), o vapor d'água ( $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ) e outros com menor participação, como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), os clorofluorocarbonos (CFCs), hidroclorofluorocarbonos (HCFs), perfluorocarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ).

Segundo relatórios do IPCC (2007), a concentração do dióxido de carbono na atmosfera aumentou de 280 ppm do período pré – industrial, para 379 ppm<sup>1</sup> em 2005, ou seja, 31%. A do gás metano aumentou, no mesmo período, de 715 ppb<sup>1</sup> para 1732 ppb (151%). E, também no mesmo período, a concentração do gás óxido nitroso aumentou de 270 ppb para 319 ppb (17%). Os demais gases não tiveram aumento significativo na sua concentração.

Entre os GHG, o  $\text{CO}_2$  é o gás que mais contribui para o aquecimento global, por causa da sua abundância relativa em comparação aos outros gases. Ele é responsável por cerca de 64% do efeito estufa (BACHU, 2005). Estima-se que a concentração de dióxido de carbono na atmosfera aumenta cerca de 0,4% anualmente. Conforme estudos (IPCC, 2007; IEA, 2006), esse fato está associado à emissão e acúmulo desse gás na atmosfera por ações antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e pela queima de florestas, sem o devido controle.

---

<sup>1</sup> ppm (partes por milhão) ou ppb (partes por bilhão) são formas de expressar concentrações (quantidades) muito pequenas, pode ser aplicada para mensurar concentrações em massa ou em volume molar. No caso, foi utilizada para expressar a quantidade de mols de moléculas dos GHG em relação à quantidade total de moléculas presentes no ar seco.

A excessiva liberação de GHG iniciou-se com a Revolução Industrial, e com o crescimento populacional e o avanço das tecnologias, houve cada vez mais procura por novas fontes de energia que suprissem essa demanda. Segundo relatórios do IEA (2008b) o setor energético é considerado o maior emissor de CO<sub>2</sub> frente a outros setores. Em 2008, foi responsável por 41% das emissões mundiais, enquanto que o setor de transportes foi responsável por 22%, o setor industrial por 20%, o restante para uso residencial, serviços públicos, agricultura entre outros.

Os principais insumos energéticos usados pela indústria no mundo são o petróleo, o gás natural e o carvão (IEA, 2006). O petróleo é responsável por 36% da geração mundial de energia, seguido do carvão com 23% e do gás natural, com 21%, além do uso de energias renováveis (13%) e energia nuclear (7%). (LÓPEZ E STAROBINSKY, 2009). No Brasil, há o uso de 37,4% de petróleo para a produção de energia, de 9,3% de gás natural, e apenas 6% do uso de carvão contribuem para a geração de energia (LÓPEZ E STAROBINSKY, 2009). Sendo esse somatório superior ao uso de energias renováveis, que correspondem a 46% (PNUMA, 2011).

Em relação à emissão de dióxido de carbono na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis, estudos (IEA, 2008) indicam como principal contribuinte o uso do carvão, que em 2008, lançou na atmosfera 43% das emissões de CO<sub>2</sub>, já o uso do petróleo emitiu 37% e o uso do gás natural emitiu 20%.

Nesse sentido, muitas alternativas têm sido propostas para reduzir e estabilizar as emissões desses gases e, portanto, mitigar mudanças climáticas (KETZER, 2006). Até o presente momento, a solução mais apropriada é o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. Existem inúmeras formas de armazenar o CO<sub>2</sub>, como armazenamento em reservatórios de petróleo e gás esgotados, aquíferos profundos de água salgada, impróprios para consumo humano, armazenamento em camadas de carvão e carbonatação de minerais e de resíduos industriais.

O armazenamento em camadas de carvão é uma das alternativas promissoras, pois além de armazenar o dióxido de carbono no meio geológico, mitigando mudanças climáticas, tem a possibilidade de gerar energia, através da

técnica de Recuperação Avançada de Metano em Camada de carvão (do inglês, *Enhanced Coalbed Methane* - ECBM) (WHITE, 2005).

Durante o processo de CBM/ ECBM uma grande quantidade de água é gerada simultaneamente à recuperação de metano. Em média, nos poços dos EUA, 1,74 cm<sup>3</sup> de água são produzidos a cada m<sup>3</sup> de gás recuperado (DAVIDSON, 1995). A qualidade da água de produção, frente à presença de cátions e ânions dissolvidos, além de elementos tóxicos, para o correto descarte é uma preocupação da aplicação dessa tecnologia. O presente trabalho visa à caracterização da água de produção, simulada por reações em autoclave, demonstrando que a interação CO<sub>2</sub> – carvão – água causa lixiviação de íons e elementos e que, portanto, o tratamento da água de produção se faz necessário na aplicação da tecnologia de CBM/ ECBM.

## **2. OBJETIVOS**

Este projeto tem por objetivo principal desenvolver experimentos laboratoriais que simulem o processo de armazenamento de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão, para que sejam verificadas as modificações nas características químicas da água de produção, utilizando-se reatores com pressão e temperatura controlados. Os carvões das Jazidas Butiá, Sul - Catarinense e Cambuí, foram utilizadas para o estudo.

### **2.1. Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos propostos neste trabalho são:

- Realizar experimentos que simulem a interação CO<sub>2</sub> – carvão – água.
- Verificar modificações nas propriedades do carvão, quanto às análises imediata e elementar.
- Verificar modificações na composição química da água de produção, quanto à presença de íons dissolvidos e elementos tóxicos, investigando a qualidade da água de produção para descarte, em comparação com a legislação.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Captura, Transporte e Armazenamento de Carbono (CCS)

CCS, do inglês, *Carbon Capture and Storage*, é um recurso tecnológico, composto por diversas técnicas, que visam reduções significativas nas emissões de dióxido de carbono na atmosfera, e, portanto, mitigação de mudanças climáticas (IPCC, 2005). Ela pode ser aplicada em diversos setores industriais que utilizam a queima de combustíveis fósseis (petróleo, gás e carvão) em seus processos, como instalações termoeletricas, cimenteiras e siderurgias.

Essa tecnologia segue três etapas: captura, transporte e armazenamento. O carbono é capturado a partir de fontes estacionárias, após é comprimido para poder ser transportado até locais onde será armazenado adequadamente por tempo indeterminado. Normalmente, a parte mais cara do processo é a captura e compressão do dióxido de carbono, tendo um custo total de 60% de todo o processo de CCS. (MEER, 2003).

O processo de captura (Figura 3.1) pode ser feito através de diferentes opções: pré-combustão, pós-combustão, oxicomustão e processos industriais. Na técnica de pré-combustão é produzido o gás de síntese (*syngas*), composto pelos gases monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H<sub>2</sub>). O CO é misturado com água para gerar dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Entre as técnicas, essa é a que apresenta menor *penalty* energético (BALAT, 2008), gerando H<sub>2</sub>, que deve ser reutilizado no processo para geração de energia. A pós-combustão utiliza, por exemplo, solventes que absorvem quimicamente o CO<sub>2</sub> do fluxo de gás (proveniente de uma fonte estacionária), em preferência aos demais gases de exaustão, gerando um gás com

até 99% de pureza (BENNACEUR, 2004). Na técnica de oxidação, o combustível fóssil é queimado com oxigênio puro, gerando praticamente  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; para separá-los, condensa-se a água (HERZOG, 2004). Já na captura por processos industriais, cita-se a produção de amônia sintética, hidrogênio, calcinação de calcário, gera-se  $\text{CO}_2$  como subproduto.

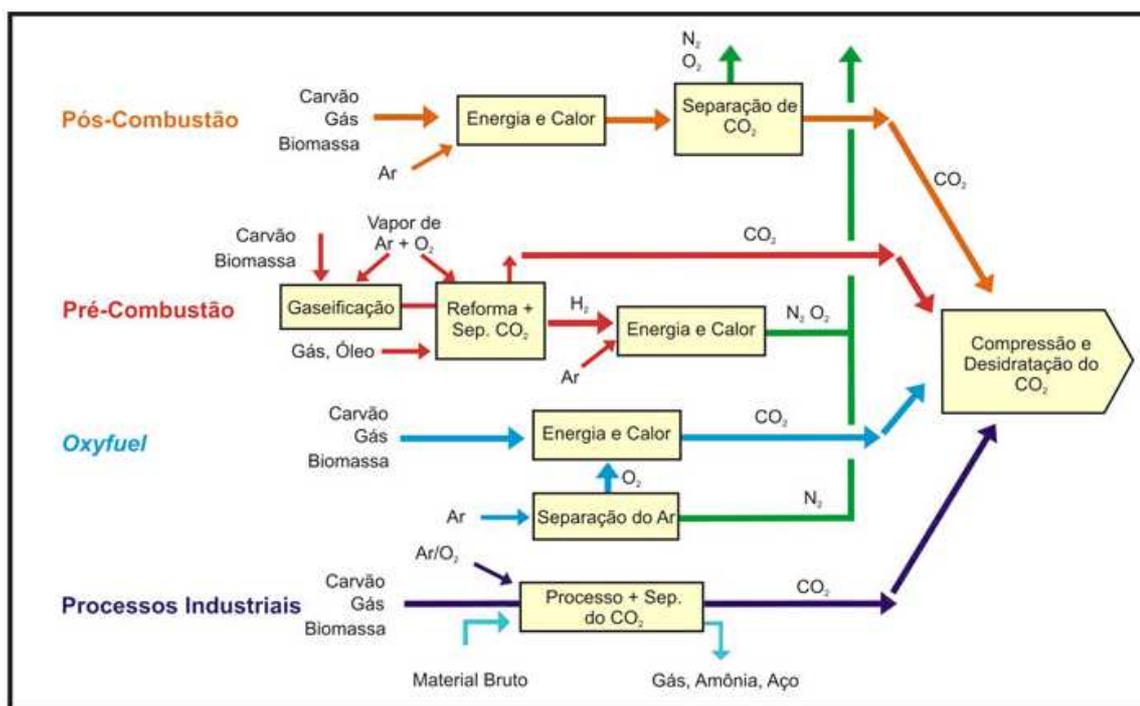


Figura 3.1. Processos e sistemas de captura de  $\text{CO}_2$ . (IPCC, 2005 - modificado)

O transporte do dióxido de carbono (Figura 3.2) pode ser realizado através de gasodutos, navios ou ferrovias e rodovias. O transporte por gasodutos é o mais utilizado, visto que em muitos países essa infra-estrutura é utilizada para o transporte de gás natural, além de ser econômico, pois é possível transportar  $\text{CO}_2$  com alta pressão, superiores a 8 MPa, com a finalidade de aumentar a densidade do gás, dessa forma, é possível transportar maior volume de gás em um mesmo espaço físico (KETZER, 2006). O transporte por navios é também uma opção economicamente viável, uma vez que é possível a utilização de infra-estrutura similar a dos navios que transportam GLP (Gás Liquefeito de Petróleo). O  $\text{CO}_2$ , assim como o GLP, é transportado no estado liquefeito, sendo pressurizado a pressões de 0,7 MPa. Já o transporte pelos meios ferroviário e rodoviário será uma

opção quando for inviável a construção de gasodutos ou quando houver necessidade de transporte em pequena escala ou distância, onde o gás pode ser transportado em baixas temperaturas e pressões (-20 °C e 2 MPa) (IPCC, 2005).



Figura 3.2. Tubulações para transporte de CO<sub>2</sub>. (LEAL DA COSTA, 2009)

O terceiro passo da tecnologia de CCS é o armazenamento do dióxido de carbono, que pode ser feito em formações oceânicas, através da carbonatação de minerais e resíduos industriais ou em formações geológicas (Figura 3.3).

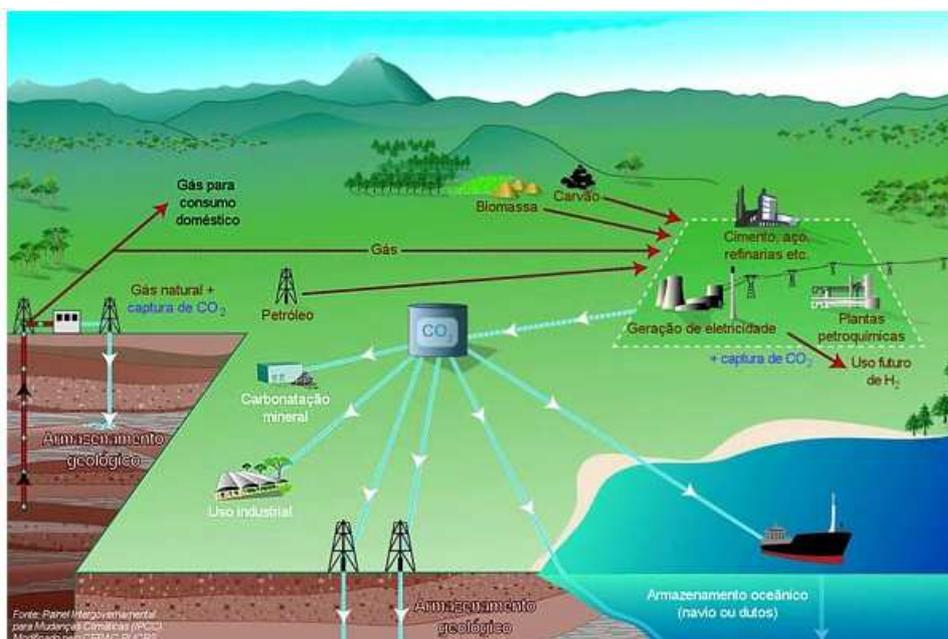


Figura 3.3. Diagrama mostrando o processo de CCS. (IPCC, 2005 – modificado)

O armazenamento em formações geológicas é um método promissor (BACHU, 2003), por ser uma tecnologia que emprega infra-estrutura já existente. Estudos mostram (KETZER, 2006) que o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> será mais eficiente se feito sob condições supercríticas (Temperatura crítica de 31°C e uma Pressão crítica de 73,8 bar), pois nessas condições o dióxido de carbono apresenta maior densidade, o que possibilita o armazenamento de uma maior quantidade de gás em um mesmo volume. Isso significa que armazenamentos em profundidades de no mínimo 700 metros ou mais são necessárias para que o CO<sub>2</sub> esteja nessas condições. Há três técnicas conhecidas para o armazenamento de dióxido de carbono em formações geológicas: i) o armazenamento em reservatórios de petróleo e gás; ii) aquíferos salinos profundos e iii) camadas de carvão não mineráveis (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Estimativas teóricas de capacidade de armazenamento em depósitos geológicos. (Fonte: IPCC, 2006 – modificado).

<b>Tipo de depósito</b>	<b>Estimativa inferior da capacidade de armazenamento (Gt CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Estimativa superior da capacidade de armazenamento (Gt CO<sub>2</sub>)</b>
<b>Jazidas de petróleo e gás</b>	675	900
<b>Camadas de carvão</b>	3-15	200
<b>Formações salinas profundas</b>	1000	10000

O armazenamento em campos de petróleo e gás natural é, provavelmente, a forma de armazenamento mais apropriada, uma vez que as empresas exploratórias já detêm essa tecnologia. Desde meados no Século XX, utiliza-se a tecnologia de captura e armazenamento de dióxido de carbono para uso em reservatórios de petróleo e gás natural depletados, tendo a finalidade de se obter maior rendimento na extração. Esse processo é conhecido como Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) e consiste na injeção de CO<sub>2</sub> em campos de petróleo, nesse processo o gás se dissolve no petróleo, e faz com que ele se torne menos viscoso e flua mais facilmente, havendo, dessa forma, maior extração de petróleo do reservatório. Nessa forma de armazenamento, assim como nas demais, há

possibilidade de vazamento, uma vez que o poço é lacrado com cimento após sua utilização e a acidez do CO<sub>2</sub> pode corroer as paredes do reservatório.

Já o armazenamento de dióxido de carbono em aquíferos salinos é uma proposta interessante, visto que ocorrerá em cenários que não são adequados para fornecer ou armazenar água fresca para consumo humano nesses aquíferos. São rochas porosas, as quais contêm água extremamente salgada, com concentração superior a 30.000 mgxL<sup>-1</sup> de SDT. Nela o CO<sub>2</sub> seria parcialmente dissolvido e poderia ocorrer formação de carbonatos, o que prenderia o dióxido de carbono de uma maneira estável. Há, no entanto, a necessidade de se monitorar constantemente a possibilidade de vazamentos, a fim de evitar qualquer tipo de catástrofe.

Em camadas de carvão o processo de armazenamento de CO<sub>2</sub> pode ser realizado através da técnica ECBM, *Enhanced Coal Bed Methane*, do inglês, ou Recuperação Avançada de Metano. Esta técnica tem os princípios similares ao que acontece na injeção de CO<sub>2</sub> em campos depletados de petróleo (EOR). A peculiaridade da tecnologia está no fato de que o carvão tem maior afinidade química com o CO<sub>2</sub> do que com o gás nele contido naturalmente, o metano (CH<sub>4</sub>), logo, quando o meio está com excesso de dióxido de carbono, o carvão libera o gás metano e adsorve o dióxido de carbono. Essa técnica de armazenamento é realizada em camadas de carvão nas quais os custos para mineração não são viáveis economicamente, em função da sua profundidade.

Atualmente, há apenas quatro projetos em grande escala (HERZOG, 2011) operando com a tecnologia de CCS (Quadro 3.1). Cada um deles injeta por ano, a ordem de 1 Mt (Mega tonelada) de CO<sub>2</sub>. No entanto, para que o CCS seja considerado uma opção para mitigação do efeito estufa, é necessário a injeção de CO<sub>2</sub> na escala de bilhões de toneladas (Gt – Giga toneladas) por ano. Portanto, maiores investimentos para o desenvolvimento dessas tecnologias em grande escala é necessário para que as metas de redução de emissão de CO<sub>2</sub>, estabelecida pelos encontros entre as grandes nações, seja alcançada.

Quadro 3.1. Projetos de CCS em escala comercial (Fonte: HERZOG, 2011 – modificado).

Projeto	Empresa líder	Localização	Fonte de CO <sub>2</sub>	Tipo de armazenamento de CO <sub>2</sub>
<b>Sleipner (1996)</b>	Statoil	Noruega	Processamento de gás natural	Formações salinas
<b>Weyburn (2000)</b>	Pan Canadian	Canadá	Gaseificação de carvão	EOR
<b>In Salah (2004)</b>	BP	Argélia	Processamento de gás natural	Reservatórios de gás natural/ Formações salinas
<b>Snhvit (2008)</b>	Statoil	Noruega	Processamento de gás natural	Formações salinas

O projeto Sleipner iniciou em 1996, realizado pela empresa Statoil, sendo este o primeiro projeto em escala comercial visando o armazenamento de dióxido de carbono em formações geológicas. O campo de Sleipner está localizado no Mar do Norte, cerca de 250 km da costa norueguesa e a 2.500 m de profundidade, abaixo do nível do mar. A Statoil vende gás natural<sup>2</sup> com teores de 2,5% de dióxido de carbono, porém o gás natural produzido no campo Sleipner contém cerca 9% de CO<sub>2</sub>. Portanto há a necessidade de tratamento desse gás produzido. É do processo de purificação do gás natural que o projeto Sleipner retira o dióxido de carbono utilizado para a injeção, que é realizada em aquíferos salinos, localizados a 800 m do nível do mar. Estima-se que 600 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> possam ser

---

<sup>2</sup> Gás natural é um combustível fóssil, o qual é formado por uma mistura de hidrocarbonetos. Contendo pelo menos 90% de metano em sua composição, com teores de outros hidrocarbonetos, como etano, propano e outros gases como nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono, além de água e compostos sulfurosos.

armazenadas nessa formação geológica, totalizando 20 anos de geração de CO<sub>2</sub> por fontes antropogênicas, no ritmo atual (SCHLUMBERGER, 2011a).

Outro projeto de CCS em escala comercial é o projeto Weyburn, iniciado no ano 2000, pela empresa Pan Canadian, está localizado na cidade de Regina, no Canadá, a 1.400 m de profundidade. Nele é aplicada a tecnologia EOR. O CO<sub>2</sub> injetado nos poços de petróleo é proveniente do processo de gaseificação do carvão, de uma empresa norte-americana. Para a geração de 3.050 toneladas de gás metano, a empresa libera 13.000 toneladas de gás residual, o qual contém 96% de dióxido de carbono, que por tubulações chega ao campo de Weyburn. Estima-se que 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> possam ser armazenadas nesse campo, o que permite a produção de mais de 130 milhões de barris de petróleo, aumentando a vida útil do campo em 25 anos. Anualmente, 2,7 milhões de toneladas de dióxido de carbono são armazenadas no campo Weyburn. (SCHLUMBERGER, 2011b).

Assim como o projeto Sleipner, no projeto In Salah, o dióxido de carbono armazenado é proveniente do processo de purificação do gás natural. Nessa formação, o gás natural é recuperado com 5,5% de dióxido de carbono. No projeto In Salah, o CO<sub>2</sub> é armazenado no mesmo reservatório do gás natural produzido, porém, distante o suficiente dos poços de recuperação, onde as camadas encontram-se depletadas. Cerca de 1,2 milhões de toneladas CO<sub>2</sub> são capturados e armazenados, desde o início do projeto em 2004. O projeto é realizado pela empresa British Petroleum, é localizado no extremo norte do deserto do Saara, na Argélia, tendo 1.800 m de profundidade (BP, 2011).

O projeto Snhvit, também é realizado pela empresa Statoil, foi iniciado em 2008, é localizado ao norte da Noruega, no mar de Barents. O CO<sub>2</sub> proveniente do processo de geração de gás metano é armazenado em aquíferos salinos, com profundidade de 2.500 m abaixo do nível do mar. Estima-se que 0,7 milhões de toneladas de dióxido de carbono possam ser armazenadas nessa formação anualmente (STATOIL, 2011).

### 3.2. Carvão

Segundo WCA (2011a) 847 bilhões de toneladas de reservas provadas<sup>3</sup> de carvão existem ao redor do mundo, afirmam que, mesmo utilizando as taxas de produção atuais, ainda há carvão suficiente para ser utilizado por mais de 100 anos, praticamente o dobro de anos de uso das reservas de petróleo e gás, os quais são estimados em 46 e 59 anos, respectivamente.

As maiores reservas de carvão encontram-se dos Estados Unidos, totalizando 28% das reservas mundiais, seguido da Rússia (18%), China (13%), Austrália (9%), Índia (7%) e Alemanha (5%) (Fig. 3.4). O Brasil contribui com 3,8% das reservas provadas totais, representando 32 bilhões de toneladas, segundo DNPM (2010).

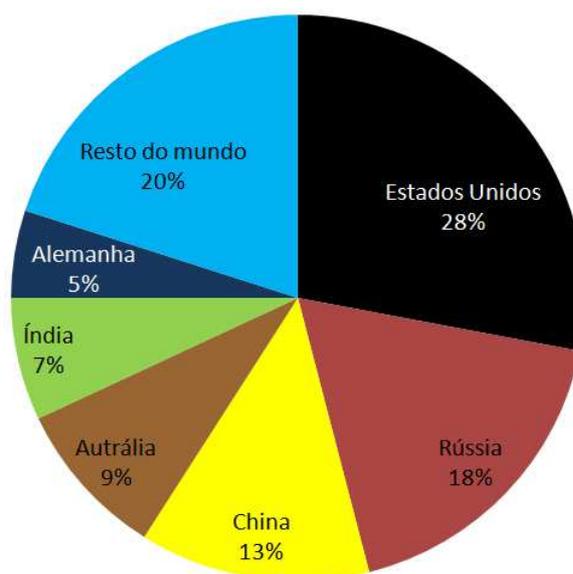


Figura 3.4. Reservas globais de carvão. (EIA, 2011 - modificado).

---

<sup>3</sup> Reservas provadas são as reservas que são, não somente recuperáveis, mas também recuperáveis economicamente. As reservas provadas mudam de acordo com o preço do carvão.

No entanto, é a China o país que domina a produção mundial de carvão, representando 45% do total, seguido dos Estados Unidos, que soma 13% do montante (Fig. 3.5).



Figura 3.5. Produção mundial de carvão. (EIA, 2011b - modificado).

Em 2010, o carvão foi o combustível que teve maior consumo, comparado ao petróleo e ao gás natural. O consumo de carvão no ano de 2010 subiu 10,8% em relação ao ano anterior, enquanto que a demanda global de gás e óleo subiram para 7,4% e 3,1%, respectivamente. O carvão tem sido o combustível de maior crescimento nos últimos anos e hoje o consumo de carvão para a geração de energia encontra-se nos índices mais altos desde 1970, quando o consumo era de 29,6% (WCA, 2011b).

O principal uso do carvão é no setor elétrico, porém também é usado industrialmente no aquecimento de fornos em indústrias siderúrgicas, na fabricação de ferro e de aço, e indústrias cimenteiras, de papel e celulose, de alimentos e de cerâmica.

### 3.2.1. Definição

Segundo Stach e colaboradores (1982), carvão é uma rocha sedimentar, formada pela compactação de sedimentos de outras rochas e por matéria orgânica de origem vegetal superior. Normalmente, o carvão é originado em regiões pantanosas, e que com o processo de soterramento, somado a variação da pressão e temperatura, gera a rocha carvão, em um processo geológico.

Speight (2005) descreve o carvão como uma rocha combustível que contém mais de 50% em peso e mais de 70% em volume de matéria carbonácea, ou seja, de materiais cuja formação é decorrente da decomposição de matéria orgânica por compactação sob diferentes condições de pressão e temperatura.

### 3.2.2. Formação de carvão e rank

O processo de formação do carvão se dá a partir de mudanças físicas, químicas e biológicas sofridas por sedimentos depositados em regiões pantanosas, sob uma lâmina de água, há milhões de anos. Após sua deposição inicial e com o passar dos anos, a matéria orgânica sofre alterações em sua composição devido às diferenças de pressão e de temperatura decorrentes das alterações climáticas e do soterramento. Esse processo é denominado “carbonificação” e do inglês “*coalification*”. Ele determina o grau de maturação do carvão, desde o estágio inicial, denominado turfa, até o último estágio, denominado antracito.

A “carbonificação” é referente ao aumento da quantidade relativa do elemento carbono presente em cada estágio de maturação do carvão. Stach (1982) ressalta que o carbono presente no carvão não é decorrente da agregação desse elemento ao carvão que está sendo formado, e sim devido à perda de substâncias voláteis da estrutura do carvão, como o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$  e  $\text{CO}_2$ .

É segundo essas características que o carvão é classificado em diversos tipos, essa classificação é denominada “*rank*” (sem tradução do inglês para o português) (ANEEL, 2008). Seguindo o grau de maturidade de cada carvão, têm-se

a seguinte classificação crescente: TURFA → LINHITO → CARVÃO → ANTRACITO → GRAFITE, que pode ser visualizada pela Figura 3.6.

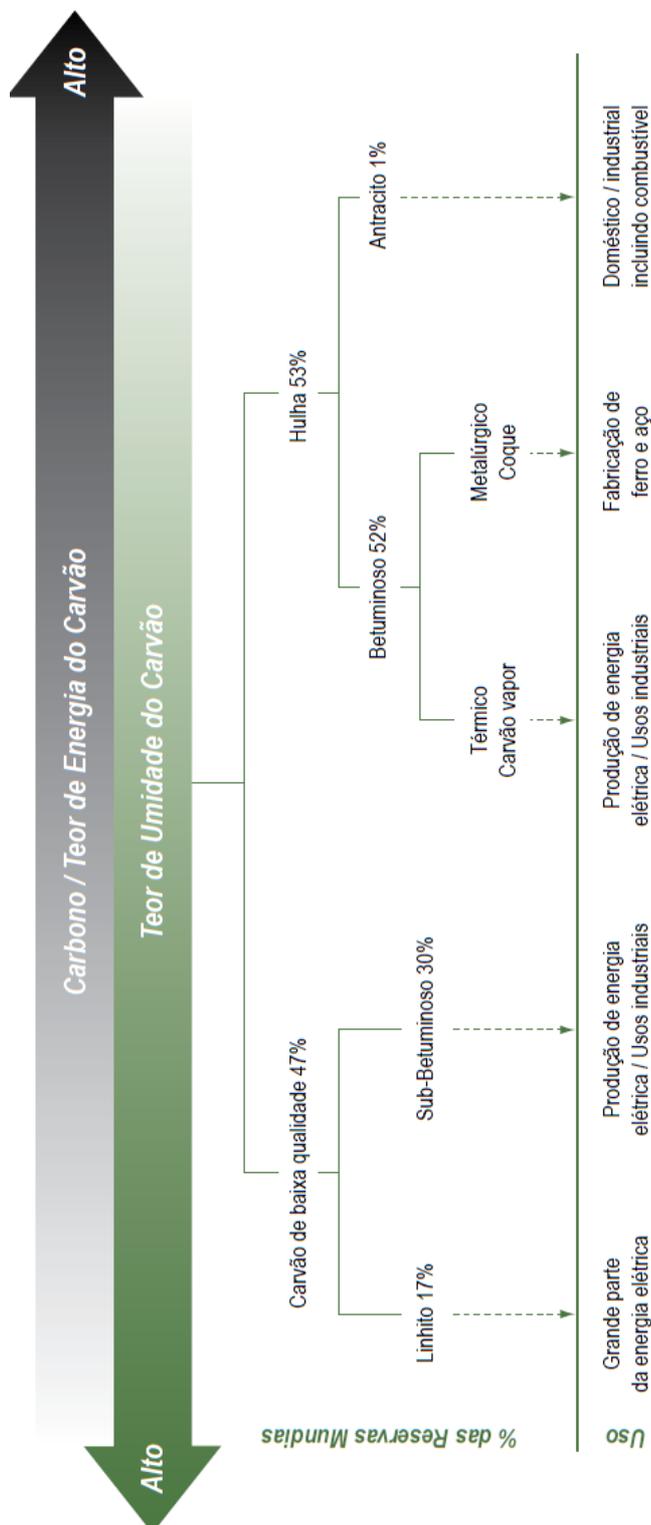


Figura 3.6. Classificação do carvão, segundo o grau de maturidade (teor de carbono) e teor de energia *versus* teor de umidade. Apresenta o percentual das reservas mundiais para cada *rank* de carvão, assim como o seu principal uso. (ANEEL, 2008).

Como mostra a Figura 3.6, o aumento do *rank* é caracterizado, primeiramente, pelo decréscimo da quantidade de umidade e aumento do poder calorífico (energia presente no carvão), acompanhado pelo aumento do teor de carbono (STACH, 1982). Entre os diferentes estágios do processo de carbonificação do carvão, o estágio betuminoso representa 52% das reservas mundiais. Tendo a geração de energia elétrica seu principal produto final, além do uso térmico, em indústrias, e do uso metalúrgico, na fabricação de ferro e aço.

A turfa é o primeiro estágio do processo de carbonificação, ocorre quando a matéria orgânica e mineral sofre soterramento. Segundo Stach (1982) é quando ocorre a decomposição da matéria vegetal, pela ação de microorganismos, inicialmente, aeróbicos (oxidantes), seguido da exclusão do ar e, por fim, da ação de bactérias redutoras anaeróbicas.

O estágio seguinte é denominado linhito (*brown coal*, do inglês), devido a sua coloração. Esse estágio do carvão tem como características marcantes ter baixo poder calorífico, além de ser muito úmido.

Com o passar do tempo e com as freqüentes mudanças de temperatura e pressão, ocorre a transformação do carvão linhito para o carvão sub-betuminoso. Nesse estágio de transformação, o último fragmento de lignina<sup>4</sup> e de celulose é transformado em matéria húmica, componente de estruturação química complexa, formado durante o processo de maturação do carvão. As substâncias húmicas são

---

<sup>4</sup> Lignina e celulose são constituintes da madeira. No processo de degradação da madeira, os microorganismos transformam o material orgânico (componente da madeira), em CO<sub>2</sub>, termoenergia e humus como produtos finais.

condensadas em macromoléculas, perdendo sua característica ácida, devido à perda de grupos funcionais hidrofílicos voláteis, como  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{OCH}_3$  e  $\text{C=O}$ . A coloração escura desse estágio é decorrente da vitrificação dessas substâncias presentes na matriz do carvão (SPEIGHT, 2005).

Após o estágio linhito, o carvão pode ser propriamente chamado de carvão. Nesse estágio, o carvão é subdividido em três categorias que se diferenciam pelo poder calorífico, são: carvão betuminoso baixo volátil, carvão betuminoso médio volátil e carvão betuminoso alto volátil.

Com o aumento do *rank* do carvão, de betuminoso baixo volátil para betuminoso alto volátil, ocorre a remoção de grupos alifáticos e alicíclicos, aumentando a quantidade de grupos funcionais aromáticos de moléculas complexas das substâncias húmicas (STACH, 1982).

A classificação em antracito é correspondente a maturação do carvão com mais alto poder calorífico. É o estágio caracterizado pela queda brusca da quantidade de hidrogênio e pelo forte aumento da refletância. A refletância é um dos parâmetros usados para classificar o carvão em seus diferentes estágios. Esse carvão tem como característica ser lustroso e ter combustão lenta.

De acordo com WCA (2011c), a qualidade de cada reservatório de carvão é determinada por quatro condições: i) tipo de vegetação que originou o carvão; ii) profundidade de soterramento; iii) temperatura e pressão do local; e iv) tempo que o carvão vem se formando.

### 3.2.3. Análise química - imediata e elementar

Carvão é uma rocha sedimentar, a qual contém grandes quantidades de carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, assim como elementos traços como mercúrio e arsênio (SPEIGHT, 2005). Alguns pesquisadores (WHITE, 2005) tentaram exemplificar a estrutura do carvão (Figura 3.7), porém não se pode afirmar

que seja representativa, pelo fato de o carvão ter uma estrutura heterogênea por natureza (SPEIGHT, 2005).

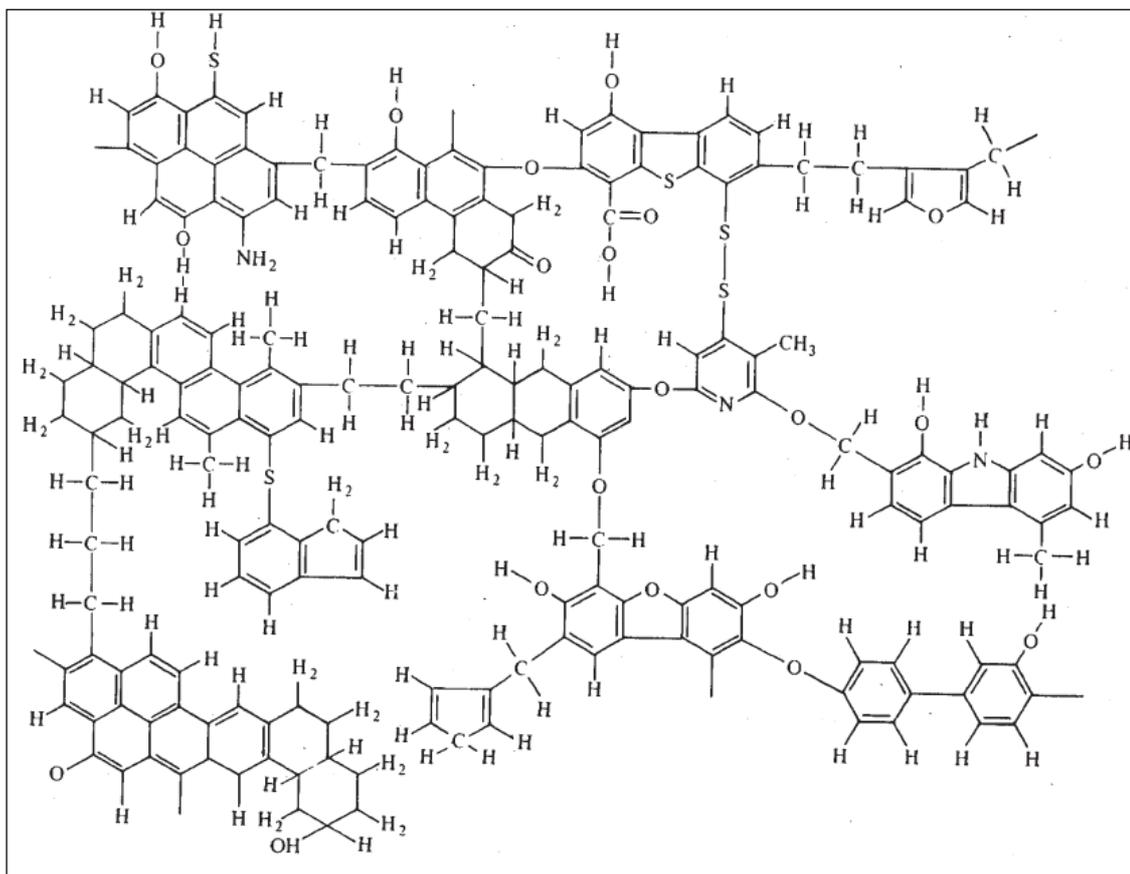


Figura 3.7. Modelo proposto de representação da macromolécula do carvão (WHITE, 2005).

Dessa forma, ao utilizar uma amostra de carvão para algum fim, é necessário que se faça dois blocos de análises químicas, denominadas imediata e elementar. Essas análises são necessárias para a quantificação e caracterização das amostras de carvão, com o objetivo de verificar a qualidade do mesmo.

Segundo Speight (2005), com a análise imediata obtêm-se informações sobre o carvão em quatro diferentes análises. A primeira refere-se à análise da umidade presente no carvão. Com a segunda é possível obter a quantidade relativa de matéria volátil, ou seja, dos compostos orgânicos leves. A terceira analisa a quantidade de carbono fixo, ou seja, da quantidade de matéria orgânica não volátil.

E com a quarta análise obtêm-se informações sobre a quantidade de cinzas presente no carvão, é a medida dos compostos inorgânicos, na forma de resíduos quando o carvão é submetido ao processo de combustão (Quadro 3.2).

Quadro 3.2. Finalidade dos parâmetros estudados de análise imediata, formas de enxofre e poder calorífico.

Análises	ASTM	Finalidade
	ABNT	
<b>Umidade</b>	D 3173 – 87 NBR 8293	Fornece o percentual de umidade. Baseia-se na perda de peso da amostra, quando aquecida sob condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera.
<b>Cinzas</b>	D 3174 – 93 NBR 8289	Fornece a quantidade de resíduo inorgânico que permanece após a combustão da amostra. É determinado pela pesagem dos resíduos após a queima do carvão, sob condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera.
<b>Matéria Volátil</b>	D 3175 NBR 8290	Determina o percentual de compostos voláteis do carvão, que são liberados após condições de aquecimento controlado.
<b>Carbono Fixo</b>	D 3172 -89 NBR 8299	Fornece a quantidade de matéria orgânica não volátil no carvão.
<b>Determinação das formas de enxofre</b>	D 2492 – 90 NBR 8297	Determinar o enxofre sulfático, pirítico e orgânico.
<b>Poder calorífico</b>	D 2015 – 95 NBR 8628	Determina o calor produzido pela combustão de uma quantidade unitária do carvão.

Já a análise elementar determina o percentual de carbono e hidrogênio, assim como o de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Segundo Speight (2005), a análise de alguns elementos traços que podem estar presente no carvão, também são identificadas na análise elementar, como mercúrio, arsênio e selênio.

A determinação do teor de carbono na análise elementar diz respeito à ocorrência de carbono orgânico, assim como qualquer tipo de carbono que esteja associado a outros elementos. Segundo Speight (2005), no carvão o carbono ocorre

na forma de minerais carbonatados, e o hidrogênio aparece em qualquer forma de umidade. A determinação de enxofre é relativa a qualquer uma das três formas em que o enxofre aparece: i) como componentes orgânicos; ii) como sulfitos inorgânicos, comumente aparece na forma de pirita ( $\text{FeS}_2$ ) e iii) como sulfatos inorgânicos, na forma de sulfato de bário ( $\text{Ba}_2\text{SO}_4$ ) e sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ). O nitrogênio aparece quase exclusivamente na matéria orgânica do carvão, a fonte de nitrogênio no carvão está associada tanto a proteínas animais, quanto vegetais (SPEIGHT, 2005). O oxigênio ocorre tanto na porção orgânica, quanto na porção inorgânica do carvão. Na parte orgânica, aparece na forma de hidroxilas (-OH), de grupos fenóis ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ), de grupos metoxilas ( $-\text{OCH}_3$ ) e de grupos carbonilas ( $=\text{C}=\text{O}$ ). E na parte inorgânica, aparece na forma de silicatos, carbonatos, óxidos e sulfetos.

Para essa análise, as amostras são submetidas a um processo de oxidação em uma temperatura de 900 °C, onde ocorre a conversão dos elementos em moléculas gasosas, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ . E em um processo seguinte, as mesmas moléculas são reduzidas a C, H e N, e que ao passarem por um detector, a quantidade percentual de cada elemento é calculada. E a quantidade de oxigênio presente é calculada por diferença da soma percentual dos demais elementos e da quantidade de cinza presente na amostra.

#### 3.2.4. Carvões Brasileiros

No Brasil, os recursos de carvão ocorrem na Bacia do Paraná, Formação Rio Bonito, em jazidas localizadas nos estados: Rio Grande do Sul (90%), Santa Catarina (9%) e Paraná (1%) (Corrêa da Silva, 1989) (Figura 3.8)

A maior jazida de carvão do país é a de Candiota, localizada no estado do Rio Grande do Sul, ela contém cerca de 38% dos recursos de carvão brasileiros (ANELL, 2008). São conhecidas 23 camadas de carvão, sendo a camada Candiota a mais importante.

Outras jazidas também pertencentes ao estado do Rio Grande do Sul são: Capané, Iruí, Leão-Butiá, Charqueadas - Santa Rita e Faxinal. As jazidas de Capané, Iruí e Leão-Butiá apresentam três camadas de carvão e as de

Charqueadas- Santa Rita e Faxinal apresentam seis camadas de carvão. Há ainda as jazidas de Morungava, Chico Lomã e Santa Terezinha. Dentre todas as jazidas, as de Santa Terezinha, de Charqueadas e de Leão - Butiá são as que possuem recursos significativos a profundidades maiores que 300 m (LINKS, 2008).

No estado de Santa Catarina há uma única jazida, a Jazida Sul – Catarinense, apresentando doze camadas de carvão. A camada Barro Branco e a camada Bonito são as mais importantes.

No estado do Paraná, o depósito de carvão mais importante ocorre na região nordeste e as camadas mais importantes desse estado são Figueira, Cambuí e Sapopema. Os carvões no estado do Paraná são ricos em inertinita e liptinita (CORREA DA SILVA & PAIM, 1981).

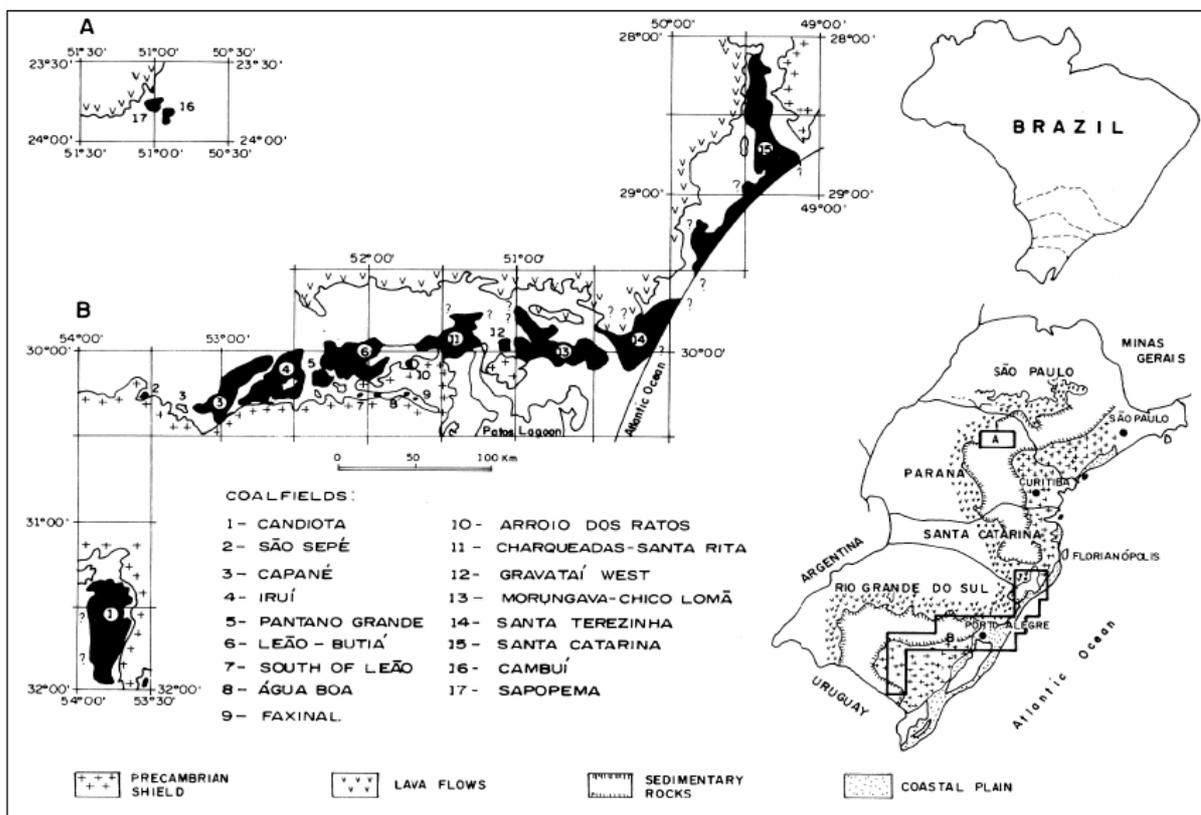


Figura 3.8. Formações de carvão no Brasil (CORRÊA DA SILVA, 1989).

### 3.3. Processos de armazenando geológico de carbono em camada de carvão e recuperação avançada de metano (CCGS/CBM/ECBM)

White (2005) afirma que processos para armazenamento de dióxido de carbono em meios geológicos, visando à mitigação de mudanças climáticas, que envolvam produtos com valor agregado, como gás metano e petróleo, são os mais atrativos economicamente.

No caso do armazenamento de CO<sub>2</sub> em camadas de carvão, o valor agregado é o gás metano produzido, o qual é gerado pelo processo natural de formação do carvão.

Em um reservatório de carvão, os gases são gerados a partir de dois processos: o biogênico e o termogênico. No processo biogênico os gases são gerados pela ação de microorganismos, os quais decompõem o material orgânico existente no carvão. Já no processo termogênico os gases são formados devido à quebra de macromoléculas da estrutura do carvão por influência da elevada pressão e da elevada temperatura.

De acordo com Gunter (1997), os gases podem ficar dispersos no carvão em diversas formas. Podem estar nos poros da matriz do carvão ou dispersos de forma livre e/ou dissolvidos em água, ambos nos sistemas de *cleat* (fraturas) do carvão (Figura 3.9). Segundo Gray (1987), 95 a 98 % do montante de gás encontra-se na superfície do carvão, ou seja, adsorvido nos microporos da matriz.

A quantidade de gás formado depende principalmente do tipo de carvão (do *rank*) e da profundidade da camada. De acordo com Hunt (1996), uma camada de carvão pode conter mais de 70% de metano e pequenas quantidades de hidrocarbonetos (etano, propano, butano) e outros gases, como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S.

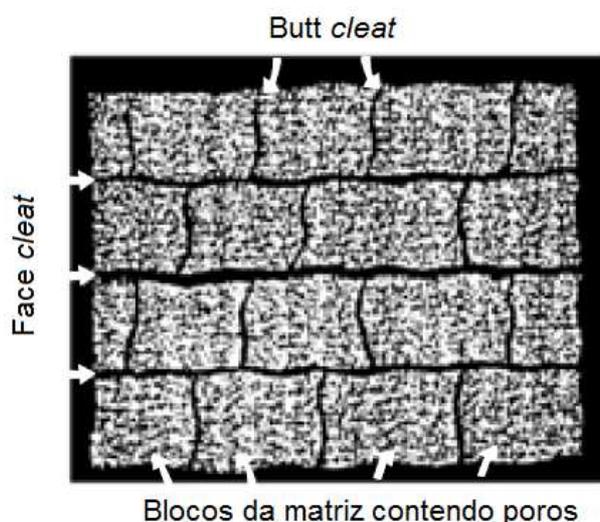


Figura 3.9. Esquema da estrutura do carvão (DURUCAN, 2005 – modificado).

Segundo Gale (2001), em média,  $200 \text{ m}^3$  de metano são gerados por tonelada de carvão, porém a maior parte desse metano é perdido durante processos geológicos que ocorrem durante a evolução da bacia sedimentar. Pesquisadores afirmam, portanto, que em uma tonelada de carvão possa haver  $25 \text{ m}^3$  de metano contido, para ser recuperado e usado como fonte de energia (DURUCAN, 2005).

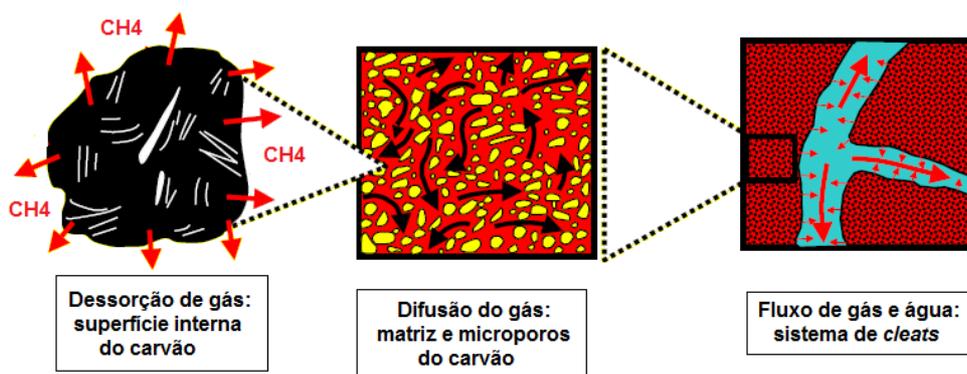


Figura 3.10. Migração do gás metano na camada de carvão (HOCHHEISER, 2005 - modificado).

A exploração do metano contido em camada de carvão (CBM - *Coalbed Methane*, do inglês) é a técnica de recuperação do gás metano contido no carvão. É utilizada desde a década de 1980, em alguns países, como EUA, Austrália e Canadá.

Essa técnica consiste na despressurização de uma camada de carvão. Com a perfuração completa de um poço, uma bomba é submergida pela tubulação, com a finalidade de bombear a água remanescente no tubo (Figura 3.11). Ao retirar água do poço, a pressão hidrostática diminui e os gases adsorvidos na matriz do carvão sofrem dessorção, fluindo da matriz do carvão para o sistema de *cleats* (fraturas), por influência do processo físico de difusão (WHITE, 2005) (Figura 3.10). Nos *cleats*, os gases fluem livremente até a boca do poço onde se encontra uma tubulação que o leva até a estação de compressão. O gás metano é então comprimido e armazenado para futuro transporte até a fonte receptora final. E a água é destinada a um depósito para posterior descarte.

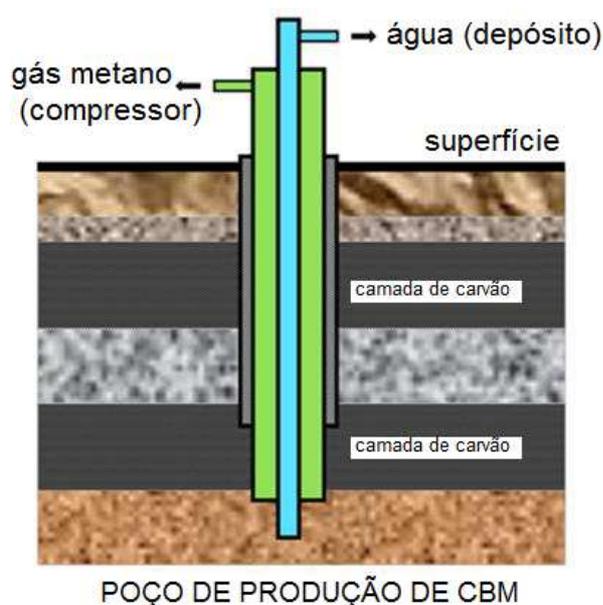


Figura 3.11. Poço de produção de metano em projetos de CBM (AVASTHI, 2011 – modificado).

Porém, segundo Gunter (1997), esse processo é lento, levando-se meses entre o início da despressurização da camada de carvão até ocorrer taxas significativas de recuperação do gás metano.

O fato de o carvão apresentar uma característica peculiar, de ser tanto uma rocha geradora (relacionado à propriedade do carvão em conter uma grande quantidade de gás metano, como principal constituinte), como uma rocha reservatório (relacionado à propriedade do carvão em armazenar diversos gases

dentro de seus poros e matriz) de gases combustíveis, tornou propícia a aplicação de uma tecnologia complementar: a Recuperação de Metano em Camadas de Carvão (ECBM - *Enhanced Coalbed Methane*, do inglês) (Figura 3.12).

A técnica ECBM agrega à atividade convencional de CBM dois aspectos extremamente relevantes: i) Aumenta a taxa de recuperação de metano de uma camada, algo similar com o que ocorre em reservatórios convencionais de petróleo e gás (EOR); ii) há injeção de  $\text{CO}_2$ , e este permanece dentro da camada de carvão por tempo indefinido, reduzindo, dessa forma, as emissões antrópicas deste gás de efeito estufa (IPCC, 2007).

Estudos (GALE, 2001) apontam que 150 Gt de  $\text{CO}_2$  podem ser armazenados em reservas de carvão ao redor do mundo. Segundo Gale (2001), projetos de demonstração indicam que a injeção de dióxido de carbono em camadas de carvão ( $\text{CO}_2$ -ECBM) é capaz de recuperar 90%, ou mais, do gás existente. Complementando a técnica de CBM, a qual recupera 50% do gás contido na camada de carvão.

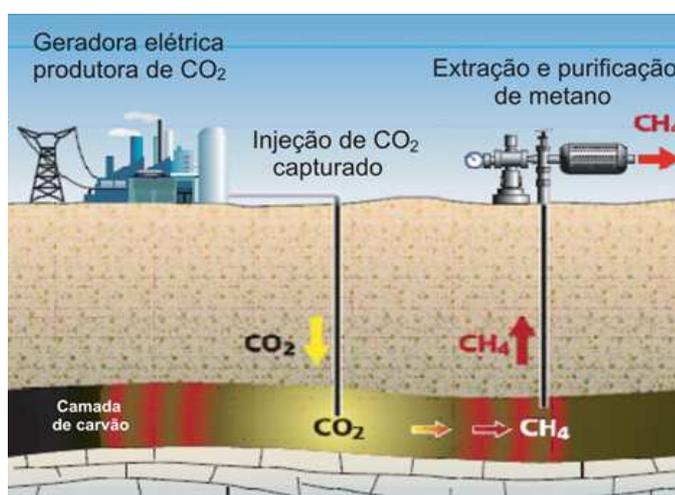


Figura 3.12. Poço de produção de metano em projetos de ECBM. (LEAL DA COSTA, 2009).

Testes realizados com injeções de diferentes composições de gases,  $\text{N}_2$  puro e  $\text{CO}_2$  puro ou a mistura dos dois (Tabela 3.2), mostram o potencial para o armazenamento de  $\text{CO}_2$  em camadas de carvão ( $\text{CO}_2$ -ECBM). Os resultados obtidos em testes nos EUA e Canadá mostram que essa tecnologia é viável tanto economicamente, quanto tecnicamente (GALE, 2001).

Tabela 3.2. Sites piloto da técnica ECBM (PIRI, 2009 – modificado).

Projeto	Localização	Gás	Taxa de Injeção (m/s)
<b>Coal-Seq (1995)</b>	EUA	N <sub>2</sub>	-
		CO <sub>2</sub>	190,3
<b>Alberta CO<sub>2</sub>/ECBM (1999)</b>	Canadá	CO <sub>2</sub>	0,098
		13% CO <sub>2</sub> / 87% N <sub>2</sub>	0,057
		53% CO <sub>2</sub> /47% N <sub>2</sub>	0,062
		N <sub>2</sub>	0,051
<b>RECOPOL (2004)</b>	Polônia	CO <sub>2</sub>	0,301
<b>Qinshui (2004)</b>	China	CO <sub>2</sub>	0,098
<b>JCOP (2004)</b>	Japão	CO <sub>2</sub>	0,077
<b>SWP (2008)</b>	EUA	CO <sub>2</sub>	38,58
<b>MGSC (2008)</b>	EUA	CO <sub>2</sub>	0,103
<b>SECARB (2009)</b>	EUA	CO <sub>2</sub>	0,514

O primeiro teste realizado com a tecnologia ECBM ocorreu nos EUA, na bacia de San Juan no Novo México (projeto Coal-seq), em 1995, onde foi injetado tanto CO<sub>2</sub> puro, N<sub>2</sub> puro, para recuperação avançada de gás CH<sub>4</sub> durante o período de cinco anos (PINI, 2009). Segundo Gale (2001), mais de 57 milhões de m<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> foram armazenados em camadas de carvão nos EUA, desde 1996.

O mecanismo de troca de gases, ou seja, seqüestro de CO<sub>2</sub> e liberação de CH<sub>4</sub>, é complexo. Interações químicas e físicas são necessárias para que haja equilíbrio entre o estado de sorção e o estado de liberação de gases. Dentre os gases de possível adsorção, o dióxido de carbono é o de maior afinidade, fato relacionado não somente a afinidade de ligação, mas também, pelo tamanho das

moléculas. O carvão tem capacidade de prender mais moléculas de dióxido de carbono do que metano ou nitrogênio, em uma razão aproximada de 4:2:1, respectivamente. A razão volumétrica de adsorção : dessorção dos gases, razão  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ , dependerá do tipo de carvão. Tendo uma razão mais baixa, na ordem de 2:1, para carvões mais maduros (do tipo antracito), e uma razão alta para carvões mais jovens (do tipo lignito), apresentando adsorção que pode chegar à razão de 10:1 (IPCC, 2007).

Pelo princípio da técnica ECBM, ao injetar o  $\text{CO}_2$  em uma camada de carvão, ele percorrerá pela matriz do carvão e será adsorvido nas paredes dos microporos da matriz e, nesse processo, será liberado o gás metano. O  $\text{CO}_2$  acelera o processo de difusão do gás metano dentro da camada de carvão, quando ambos estão no meio competindo. O carvão adsorve o  $\text{CO}_2$ , liberando o  $\text{CH}_4$  contido nele, e assim, auxilia a recuperação do gás metano, o qual está presente na formação geológica (IPCC, 2007).

No Brasil, o maior potencial para a aplicação da técnica ECBM, com injeção de dióxido de carbono, ocorre na Bacia do Paraná, onde se encontram as jazidas de carvão do país. Porém, ainda há necessidade de estudos que indiquem as características dos reservatórios pertencentes a essa Bacia. Assim como o estudo de características do carvão que podem sofrer modificações quando da reatividade de suas propriedades com o dióxido de carbono. Estudos estão em desenvolvimento para uma maior avaliação destes recursos, no Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono (CEPAC), na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS).

Em 2009, o CEPAC iniciou um projeto para aplicação da tecnologia de CBM/ ECBM. O projeto está situado na região de Porto Batista (município de Triunfo/ RS), na Jazida de Charqueadas, onde o carvão se encontra a 320 m de profundidade.

O processo de recuperação de metano é realizado através de três estágios: (1º) Despressurização da camada pela retirada de água (*dewatering*

stage); (2°) Injeção de CO<sub>2</sub> e início da produção de CH<sub>4</sub> (*stable production stage*); (3°) Declínio da produção de gás (*decline stage*) (Figura 3.13).

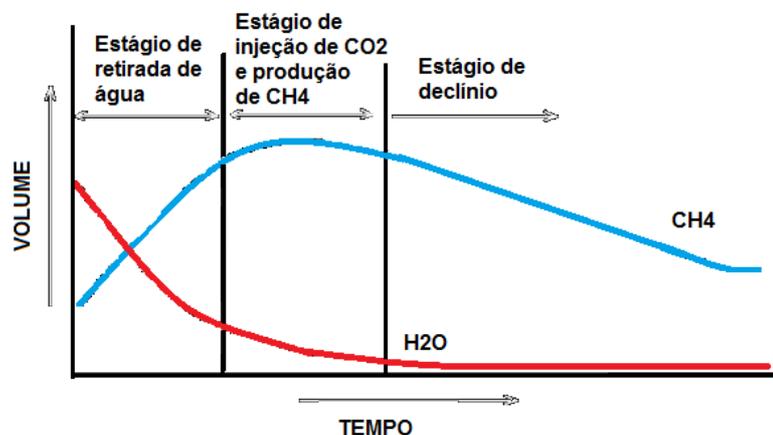


Figura 3.13. Estágios da produção de metano (After Kuuskraa & Brandenburg, 2005 – modificado).

A figura 3.14 mostra as taxas de recuperação de CH<sub>4</sub>, comparada com as taxas de recuperação de água em m<sup>3</sup>/dia, na Polônia, onde ocorre a aplicação da tecnologia ECBM, no projeto Recopol.

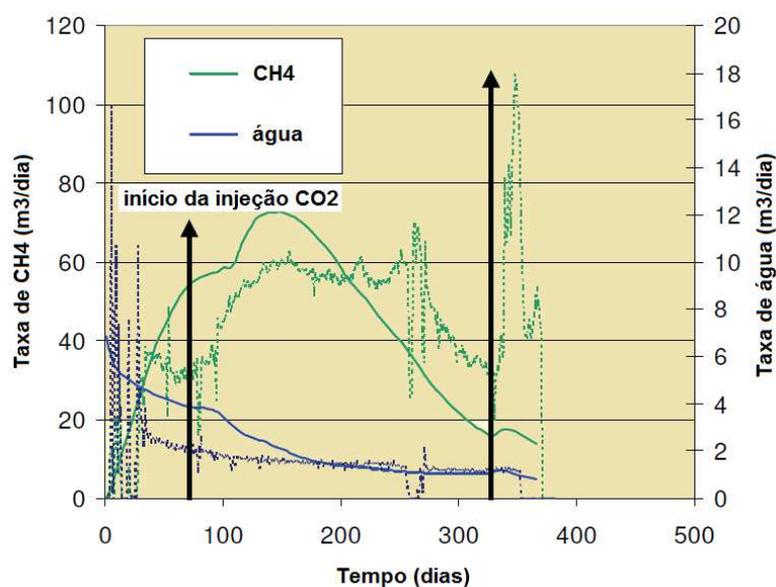


Figura 3.14. Recuperação de CH<sub>4</sub> versus água. A linha pontilhada representa a taxa real de recuperação e a linha contínua representa a projeção de recuperação - Projeto Recopol (WAGENINGEN, 2006 - modificado).

### 3.3.1. Água de produção – descarte e questão ambiental

Durante o processo de recuperação de metano, ocorre a produção de uma grande quantidade de água. Conforme a figura 3.13, a produção de água inicia normalmente com um volume elevado, mas cai drasticamente ao longo do tempo, enquanto a taxa de recuperação de gás metano cresce.

A taxa de produção de água depende do tempo de vida do poço, determinada pelas características naturais geológicas e hidrológicas de cada Bacia (NRC, 2010). Nos EUA, onde a aplicação dessa tecnologia é bastante difundida, a taxa de produção de água (Tabela 3.3) é normalmente em torno de 25 a 400 barris por dia, durante os primeiros anos de vida (HIGHTOWER, [2012]). Na Bacia *Powder River*, por exemplo, a taxa de produção de água iniciou com 0,3 barris de água por minuto e após seis anos a taxa caiu para 0,06 barris por minuto (aproximadamente 400 barris por dia) (ALL, 2003). Na Bacia de *San Juan* (exploração mais antiga dos EUA, desde a década de 1980), aonde as taxas de recuperação de metano são de 806 Mcf, a produção de água é em torno de 25 barris por dia (ALL, 2003).

Tabela 3.3. Dados de produção de metano e de água de diferentes bacias dos EUA (HIGHTOWER, [2012] - modificado).

Bacia	Produção de CH <sub>4</sub> (Mcf/d/poço)	Produção de água (Bbl/d/poço)	Salinidade (SDT mgxL <sup>-1</sup> )
<b>Powder River</b>	145	400	500
<b>Raton</b>	198	266	1.500
<b>San Juan</b>	806	25	8000
<b>Unita</b>	511	215	15.000

A água de produção pode ter inúmeros fins, entre eles destacam-se: re-injeção, descarte direto, tanto em cursos de água próximos ao local, quanto para irrigação e tanques de evaporação.

A alternativa de re-injeção em aquíferos ou poços abandonados é a que mais despense de recursos financeiros. Se utilizada para irrigação, pode afetar

negativamente o solo, deixando – o pobre em relação à matéria orgânica, necessária para o crescimento de plantas, além de afetar diretamente as plantas nativas, pois pode inibir a germinação e o crescimento da planta, assim como estimular o crescimento de plantas daninhas (Figura 3.15).

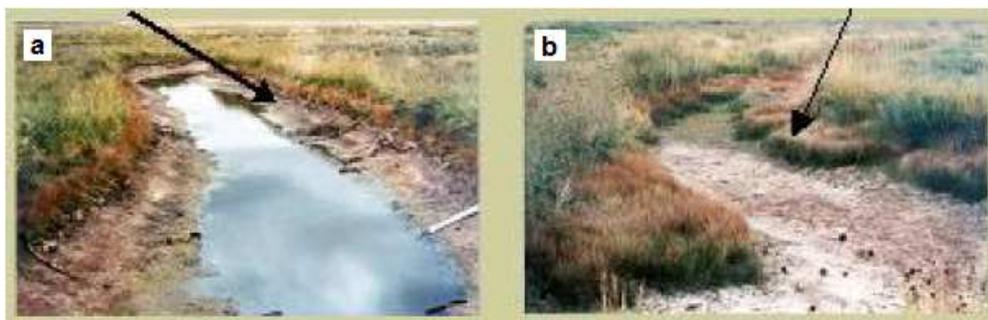


Figura 3.15. Descarte da água de produção em cursos d'água em site piloto em Montana: (a) Mortandade da vegetação nativa; (b) Crescimento de vegetação daninha (KEITH, 2003).

A escolha do melhor descarte da água depende, em grande parte, da composição química da água de produção. As características químicas da água de produção podem variar, mas geralmente tem característica salina, por apresentar grande concentração do íon sódio ( $\text{Na}^+$ ). Seu despejo direto no solo pode danificá-lo, como no projeto *Powder River*, em que a água de produção foi utilizada para irrigação (Figura 3.16).

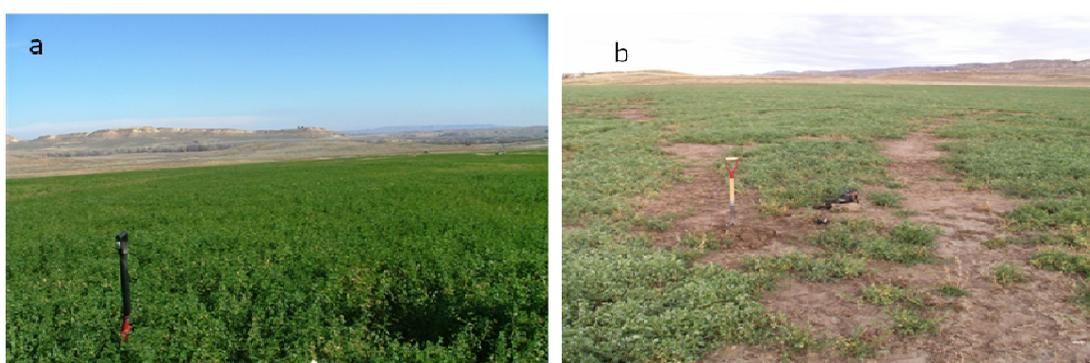


Figura 3.16. Campo teste de irrigação com água de produção do projeto *Powder River*: (a) primeiro ano; (b) terceiro ano (NUMMEDAL, [2012]).

Importantes informações sobre a qualidade da água de produção devem incluir características da água, como SDT (quantidade de sais dissolvidos), condutividade, pH, alcalinidade ( $\text{CaCO}_3$ ) e concentração de elementos tóxicos.

A presença do íon  $\text{Na}^+$  no solo, em concentrações elevadas, pode danificar a estruturação do solo, pois dificulta a permeabilidade da água, causando ressecamento, e, por consequência, gerando potenciais zonas de erosão. A alta concentração desse íon também dificulta o fenômeno de osmose das plantas. Tais acontecimentos são provocados pelo fato do íon sódio sofrer inchamento, provocado quando os íons  $\text{Na}^+$  em solução penetram nas lâminas da argila e se prendem a superfície dela, por ligações iônicas com o silício (Figura 3.17a).

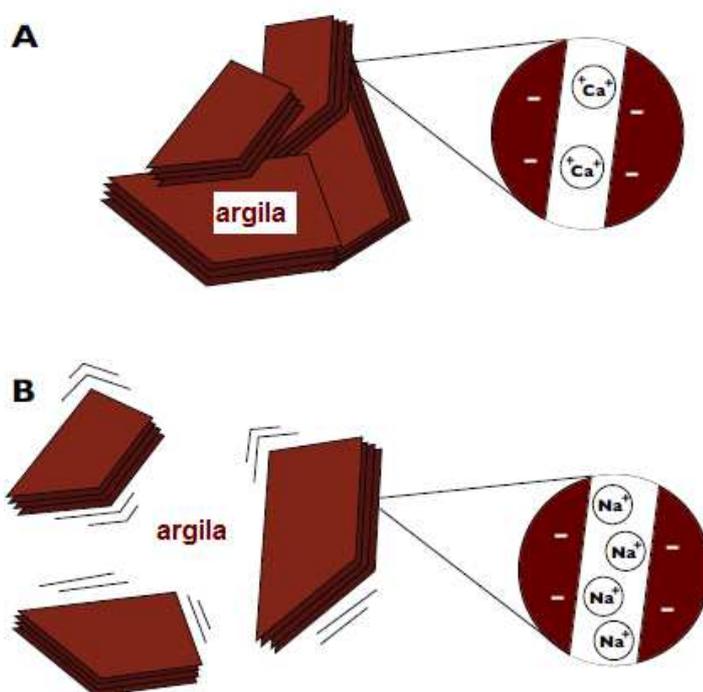
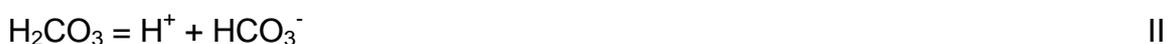


Figura 3.17. Modificações no solo na presença de íons. A) Floculação em presença do íon  $\text{Ca}^{+2}$ ; B) Inchamento em presença do íon  $\text{Na}^+$  (BRADY, 2002).

Geralmente, os íons majoritários dissolvidos na água de produção são sódio ( $\text{Na}^+$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) (USGS, 2000). A composição é controlada em grande parte, pela associação da água com o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). As reações a seguir mostram esse processo:



O íon bicarbonato limita a quantidade de cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{+2}$ ), através da precipitação de minerais carbonatados (USGS, 2000), se houver em condições termodinâmicas e cinéticas favoráveis, segundo a reação:



Os íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  são íons que em concentrações elevadas causam floculação (Figura 3.17b), ou seja, precipitação de carbonatos, conforme mostra a reação IV. Dessa forma, se em excesso também é prejudicial ao solo, por causar impermeabilidade.

A água gerada pelos processos de recuperação de metano (CBM/ ECBM) contém baixas concentrações de sulfato ( $\text{SO}_4^{+2}$ ), porque as condições químicas da camada de carvão favorecem a conversão de sulfato para sulfito ( $\text{SO}_3^{+2}$ ), que por sua vez pode ser removido como um gás ou como um precipitado (USGS, 2000).

Os valores de sólidos dissolvidos totais (SDT) de água varia entre 200  $\text{mgxL}^{-1}$  (ou ppm) a 170.000  $\text{mgxL}^{-1}$ , caracterizando a solução como salina, mas principalmente varia de acordo com a localização e a formação da Bacia. Para efeito de comparação, o limite recomendado de SDT para a água potável é de 500  $\text{mgxL}^{-1}$  (CONAMA, 2011), e para fins como lagoas ou irrigação, o limite é de 1.000 - 2.000  $\text{mgxL}^{-1}$ , já a água do mar tem em média cerca de 35.000  $\text{mgxL}^{-1}$  de SDT.

Os elementos traço (As, Cd, Cr, Pb, Ni e Zn), assim como os compostos orgânicos voláteis presentes na água de produção, tem geralmente baixa concentração, com valores inferiores a 1  $\text{mgxL}^{-1}$  (GAS RESEARCH INSTITUTE, 1995; RICE, 2000).

Dessa forma, em todos os casos de geração de água pelos processos de CBM e ECBM, a água deve ser tratada, a fim de evitar contaminação de solos e águas próximas ao descarte, evitando potenciais impactos ambientais. A forma de

tratamento da água de produção, no entanto, é conduzida por critérios específicos segundo normas e regulamentações, com a finalidade de conseguir uma água de qualidade para o devido fim.

No Brasil o órgão regulador da qualidade da água é o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, com a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre a classificação da água, assim como as condições de descarte de efluentes.

Cada uma das classes subdivididas, de acordo com o CONAMA, possui parâmetros padrões de qualidade com valores limites ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) de composição de elementos orgânicos e inorgânicos. A Tabela 3.4 mostra valores limites de alguns parâmetros inorgânicos estabelecidos para lançamentos de efluentes.

Tabela 3.4. Valores limites para alguns padrões de lançamento de efluentes (CONAMA, 2011).

<b>Parâmetro Inorgânico</b>	<b>Valores máximos (<math>\text{mgxL}^{-1}</math>)</b>
Alumínio dissolvido	0,1
Arsênio total	0,5
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Níquel total	2,0
Zinco total	5,0
Fluoreto total	10,0
Cloreto total	250,0
Sulfato total	250,0

No site *Wild Turkey*, localizado nos Estados Unidos, há três formas de tratamento da água para descarte (Figura 3.18). A evaporação da água de produção em piscinas a céu aberto é uma delas, bastante utilizada, pois não requer recurso financeiro alto. Outra forma de tratamento é através da construção de mini estações de tratamento de água, e, assim como as piscinas de evaporação, são técnicas que requerem amplos espaços. E a tecnologia de osmose reversa, sendo essa a mais dispende de recursos financeiros, na etapa inicial, sendo, porém, a tecnologia mais eficiente na remoção de íons da água de produção.



Figura 3.18. Formas de tratamento da água de produção no site piloto de *Wild Turkey*, na Bacia *Powder River*, nos Estados Unidos. A) Piscinas de evaporação da água; B) Tecnologia osmose reversa; C) Estação de tratamento de água – ETA (WELCH, 2009).

## 4. METODOLOGIA

Foram realizados experimentos laboratoriais com a finalidade de observar mudanças na composição química, imediata e elemental do carvão, e nas características da água de produção, quando submetido ao processo de armazenamento de CO<sub>2</sub>. Para tanto, foram utilizadas amostras de três carvões de diferentes jazidas. As amostras foram analisadas e caracterizadas em dois momentos: antes e após a realização dos experimentos, os quais foram conduzidos sob condições controladas de temperatura e pressão.

O fluxograma da metodologia utilizada pode ser observado na Figura 4.1.

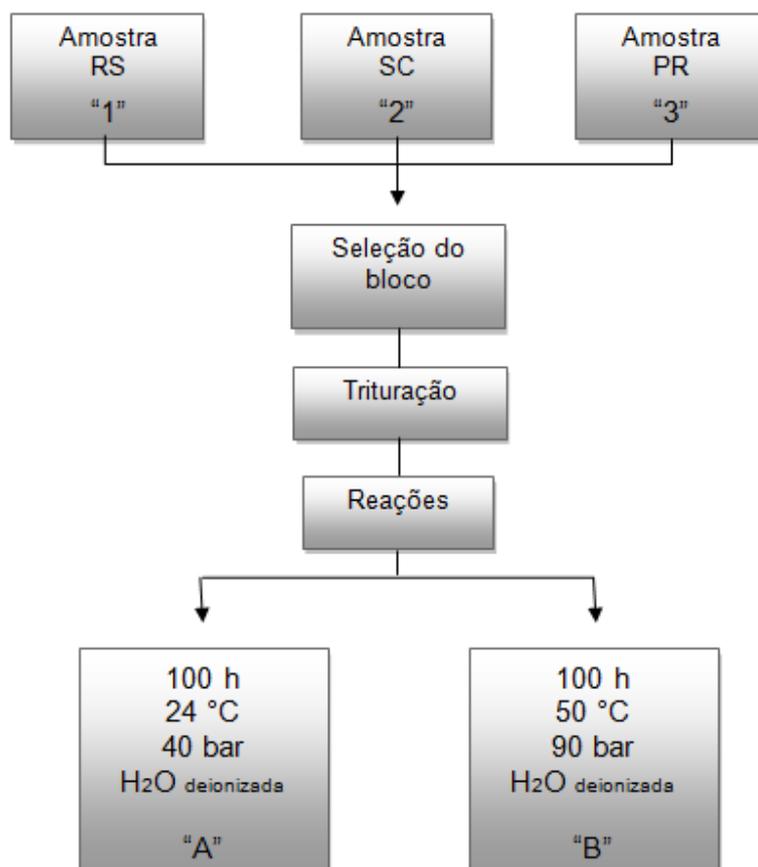


Figura 4.1. Fluxograma da metodologia utilizada para a realização dos experimentos.

Pelo fato da indisponibilidade de obtenção de amostra de água proveniente dos poços das mesmas Jazidas dos carvões utilizados nas reações, assim como pela falta de informações da composição e características da água de produção de tais Jazidas, foi utilizado água deionizada em todos os experimentos desse trabalho. Portanto, no presente trabalho a nomenclatura água de produção foi utilizada, porém esta foi simulada com água deionizada.

#### **4.1. Amostras**

##### **4.1.1. Localização da área**

As amostras utilizadas para os testes nesse projeto são provenientes de três diferentes Jazidas da Bacia do Paraná, onde ocorrem formações geológicas significativas de carvão. Os carvões amostrados são classificados entre as variações de *rank* Sub-betuminoso A à Sub-betuminoso Alto Volátil. A amostra do estado do Rio Grande do Sul é pertencente à Jazida Leão - Butiá. A amostra do estado de Santa Catarina é proveniente da Jazida Sul - Catarinense. E a terceira amostra é pertencente à Jazida Cambuí, do estado do Paraná.

A nomenclatura utilizada para diferenciar os três tipos de amostras foi a utilização de números. O número “1” foi utilizado para identificar as amostras da Jazida Leão – Butiá, o número “2” foi utilizado para identificar as amostras referentes a Jazida Sul – Catarinense e o número “3” foi utilizado para identificar as amostras pertencentes a Jazida Cambuí.

##### **4.1.2. Preparação da amostra**

As amostras estavam acondicionadas em sacos plásticos e em caixas de papelão, em locais livres de umidade e de calor. Ao serem selecionadas, as amostras passaram por um procedimento de preparação para que pudessem ser analisadas e utilizadas nas reações.

Selecionou-se um bloco representativo de cada amostra, com dimensões aproximadas de 15 x 8 cm (Figura 4.2). Para se obter uma amostragem representativa, realizou-se um procedimento de quebra em pequenos pedaços desse bloco, utilizando um martelo. Em seguida, alguns pedaços menores de cada amostra foram triturados utilizando grau e pistilo, e posteriormente passaram pelo processo de peneiramento (Figura 4.3), com a finalidade de se obter diferentes granulometrias, específicas para cada teste do processo experimental.



Figura 4.2. Bloco da amostra de carvão da Jazida de Butiá, utilizado nos experimentos.

A granulometria, expressa na literatura (HEDGES, 2005; MASSAROTO, 2009; LIU, 2010; DAWSON, 2011) para realização dos experimentos, identifica partículas de granulometria variante desde cubos de carvão com diâmetro de 12,5 mm até carvão pulverizado de 0,18 mm. Nos experimentos do presente trabalho, foi utilizado a granulometria de 1,7 a 1,18 mm de diâmetro, por ser um tamanho de particulado que não fica suspenso quando da adição de água, fato justificado pelo caráter hidrofóbico do carvão.

Os particulados foram peneirados em duas diferentes dimensões. As amostras com granulometria entre 10 e 14 *mesh*, ou seja, com diâmetro da partícula entre 1,70 mm e 1,18 mm, respectivamente, foram utilizadas nos procedimentos

reacionais, para que fosse possível simular mudanças nas características da água com maior intensidade. As com granulometria de 60 *mesh*, partículas com diâmetro de 0,25 mm, foram utilizadas para a realização da análise imediata e elementar.



Figura 4.3. Processo de peneiramento da amostra.

O processo de peneiramento foi realizado seguindo a norma ASTM D422, o qual estabelece que o processo de peneiramento cessa quando, após um tempo controlado de peneiramento, menos de 1% da amostra de uma peneira não ultrapassa para a peneira seguinte, durante um minuto adicional de vibração. O tempo total de peneiração somou 31 minutos.

Portanto, de acordo com as condições de reação mencionadas acima, o uso de água deionizada para simular a água de produção com característica salina provenientes de poços e uso de granulometria com diâmetro pequeno, assumiu-se que os experimentos simulam condições limite de modificações das características da interação  $\text{CO}_2$  – carvão – água, quanto à presença de íons dissolvidos e elementos tóxicos lixiviados para a água de produção simulada.

## 4.2. Metodologia Experimental

Com a finalidade de simular as condições geológicas em que as amostras estão localizadas e, dessa forma, observar as mudanças na composição e nas propriedades da água de produção na aplicação da tecnologia CBM/ ECBM, foram realizados ensaios laboratoriais, utilizando reator de aço inoxidável AISI 316L (Figura 4.4) com dimensões de 19 cm de comprimento e de 2,96 cm de diâmetro de cilindro interno, suportando o volume máximo de 100 mL, e temperatura e pressão máxima de 80°C e 700 bar, respectivamente.

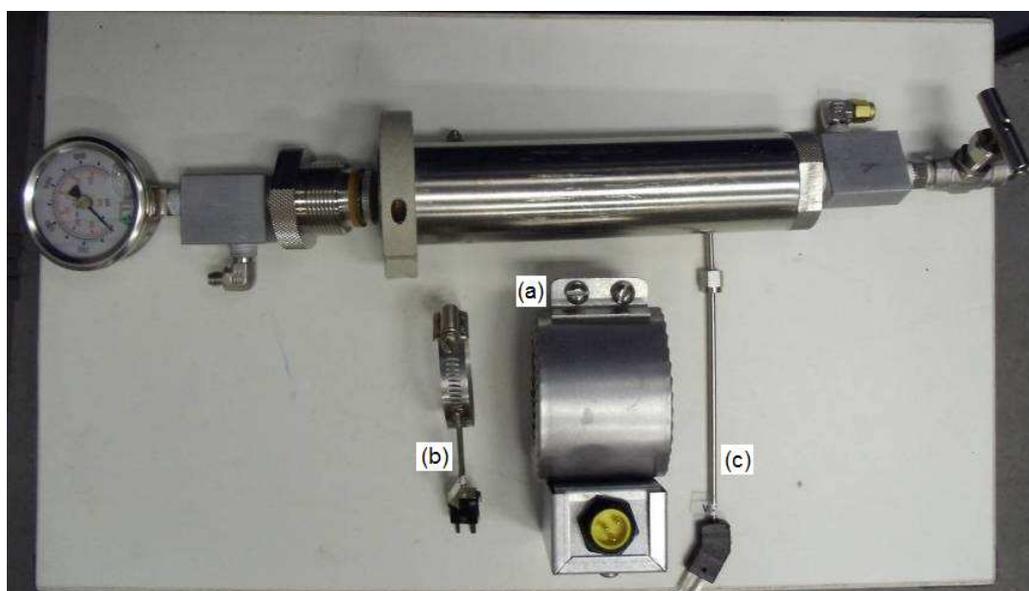


Figura 4.4. Reator utilizado nos experimentos. (a) Manta aquecedora, (b) Controle de temperatura externa, (c) Controle de temperatura interna.

Uma manta de aquecimento foi acoplada ao reator (Figura 4.4a), sendo a temperatura desejada controlada por um software do equipamento Thar Technologies – Supercritical Fluids (Figura 4.5). Dois dispositivos de controle da temperatura foram acoplados ao reator, e também foram conectados ao sistema computacional. Um dos dispositivos controlava a temperatura externa do reator, e o outro controlava a temperatura interna (Figura 4.4b; c). A pressão do reator também era controlada pelo mesmo software.



Figura 4.5. Sistema reacional com as conexões dos controles de temperatura. Software utilizado para controle computacional da temperatura e da pressão no interior do reator (com detalhe da janela do software). As figuras na parte inferior (em detalhe) mostram a frente e o verso das conexões ao reator, as setas indicam a entrada e a saída de gás no reator (figura inferior esquerda).

Os experimentos foram realizados em dois diferentes processos reacionais, o primeiro sob condições brandas de temperatura e pressão, 24 °C e 40 bar, respectivamente, simulando as condições das amostras em subsolo. E o segundo processo foi realizado sob condições supercríticas de dióxido de carbono,

nesse bloco de reações utilizou-se temperatura de 50 °C e pressão de 90 bar, para simular condições do reservatório geológico profundo, quando o CO<sub>2</sub> está em fase supercrítica (Figura 4.6).

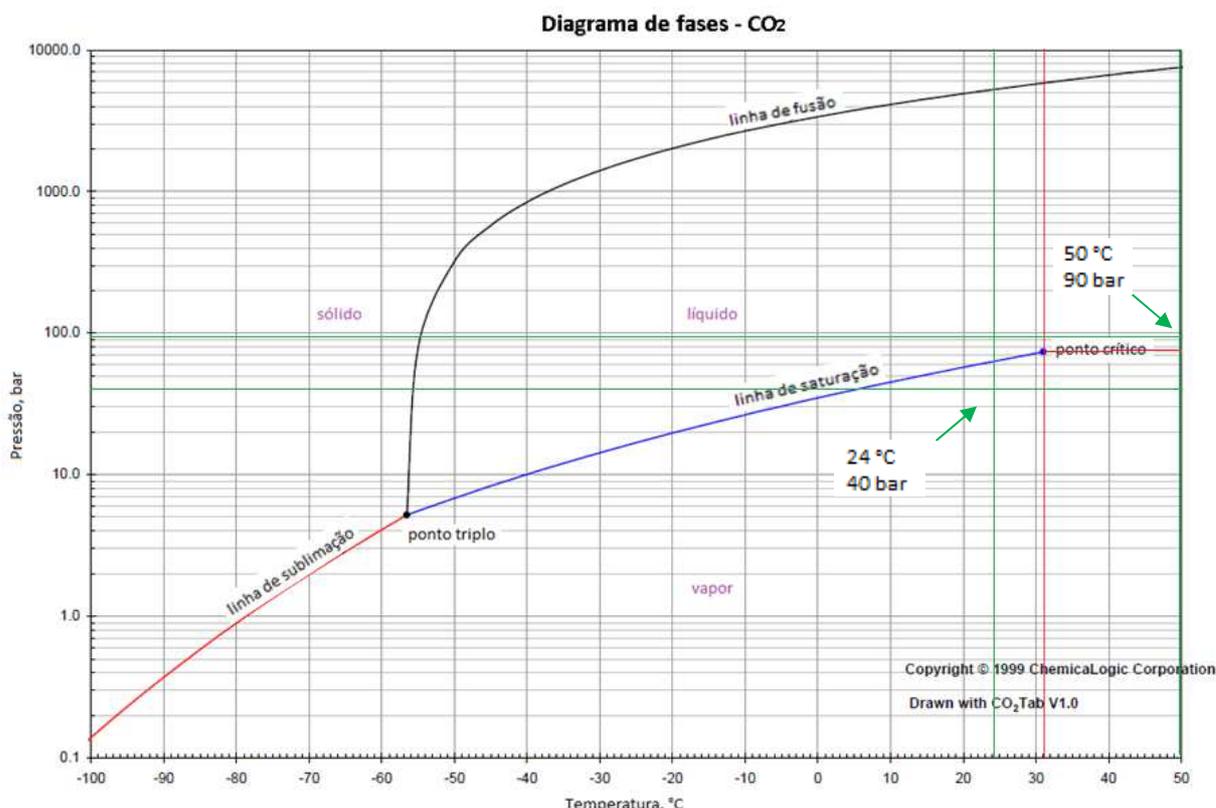


Figura 4.6. Diagrama de fases para o dióxido de carbono (CHEMICALLOGIC CORPORATION, 1999 apud IPCC, 2005 - modificado)

A nomenclatura utilizada para distinguir os dois processos foi o uso da letra “A” para os ensaios em condições brandas e o uso da letra “B” para os ensaios em condições supercríticas.

Todas as reações foram realizadas no mesmo reator. Após a realização de cada experimento, o reator foi lavado com água e Extran® 5%, em seguida foi lavado com água deionizada e posto para secar em ambiente livre de impureza.

Para todos os experimentos (em condições brandas e supercríticas) utilizou-se a mesma proporção entre a quantidade em massa e em volume. De acordo com a literatura (HEDGES, 2005; MASSAROTTO, 2009; LIU, 2010; DAWSON, 2011) a quantidade em massa varia de 5 g a 100 g, e a quantidade em

volume varia de 65 mL a 500 mL. Nos experimentos foram utilizados 25 gramas de amostra de carvão e 40 mL de água deionizada, uma vez que o reator tem capacidade de 100 mL. Todas as reações foram feitas em duplicata.

Com o reator acoplado ao suporte e com as conexões dos controles de temperatura e com a conexão da manta aquecedora, colocou-se o sólido no reator e sobre ele adicionou-se a água deionizada. Após o fechamento do reator, acionou-se o software, para iniciar o aquecimento até a temperatura desejada e, em seguida, iniciou-se o procedimento de injeção de dióxido de carbono, o qual foi controlado até chegar à pressão desejada. O sistema reacional permaneceu sob essas condições até o final do período de 100 horas, a contagem zero iniciava assim que o reator era lacrado. Durante esse período o sistema era controlado pelo software que indicava as condições do experimento. O tempo de reação também foi escolhido observando os experimentos da literatura (HEDGES, 2005; MASSAROTTO, 2009; LIU, 2010; DAWSON, 2011), os valores variam entre 72 horas e 168 horas.

Ao final da reação, o reator foi despressurizado lentamente até atingir a temperatura e a pressão ambiente. O tempo de despressurização média dos experimentos foi de duas horas e meia.

Após esse procedimento, iniciou-se a etapa de separação das fases sólida e líquida, utilizando o sistema de filtração a vácuo, em funil de Büchner (papel Whatman nº 42). A parte líquida foi recuperada e o pH e a condutividade foram determinados, em seguida, foi acondicionada em tubo plástico, sob refrigeração, para posterior análise no ICP OES. A parte sólida foi acondicionada em placas Petri, em ambiente livre de umidade e calor, para posterior análise imediata e elementar.

### **4.3. Caracterização das amostras**

#### **4.3.1. Análise imediata e elementar do carvão**

As análises imediata e elementar são utilizadas para obter dados referentes às quantidades relativas de compostos orgânicos leves (matéria volátil)

em oposição à matéria orgânica não volátil (carbono fixo), além de determinar a quantidade de umidade no carvão e a medida dos compostos inorgânicos deixados como resíduos ou cinzas quando o carvão é submetido à combustão. A análise elementar mede as proporções de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos no querogênio (matéria orgânica insolúvel).

As análises foram determinadas seguindo os métodos ASTM. Para a determinação da umidade higroscópica, cinzas voláteis e carbono fixo, utilizou-se o método D-7582/10e1, utilizando o Analisador Termogravimétrico TGA 701 da LECO Corporation. Para a determinação do poder calorífico superior e cálculo do inferior, utilizou-se o método D-5865/11a, utilizando bomba calorimétrica isoperibol. Para a determinação do teor de enxofre total, utilizou-se o método D-4239/12, utilizando o aparelho modelo TruSpec da LECO Corporation. Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio, utilizou-se o método D-5373/08, utilizando o aparelho modelo TruSpec CHN da LECO Corporation. Para a determinação dos teores de oxigênio e halogênios, utilizou-se o método D-3176/09. Essas análises foram realizadas pela empresa CIENTEC.

#### **4.3.2. Modificações nas propriedades da água de produção**

##### **4.3.2.1. pH**

O potencial hidrogeniônico (pH) é uma medida utilizada para expressar a concentração de íons hidrogênio ( $H^+$ ) em solução. O pH indica se a solução é ácida, básica ou neutra. A escala de pH tem variação de 0 a 14, sendo que os valores menores do que 7 são considerados ácidos, acima do que 7 são considerados básicos, e com valor 7 são considerados neutros.

As medidas de pH são de extrema relevância para a análise da qualidade de águas. Nas águas naturais, as variações de pH são decorrentes do dióxido de carbono. O  $CO_2$  é gerado ou consumido por microorganismos fotossintetizantes e também pela respiração dos organismos vivos. Por exemplo, águas doces devem ter o pH com valores entre 6,0 e 9,0. As águas salinas e salobras devem ter pH

entre 6,5 e 8,5. Somente as águas salobras de classe 3 podem ter valores de pH com ampla variação: de 5,0 a 9,0 (CONAMA, 2011).

Os valores de pH podem ser obtidos através das medidas calorimétricas ou eletrométricas. O método padrão é o eletrométrico, cujos valores de pH são obtidos através da técnica potenciométrica, medidas através de um phmetro. Essa técnica tem por princípio a medição da atividade dos íons  $H^+$  em solução. No presente trabalho foi utilizado um phmetro da marca Digimed, modelo DM-22. Os testes foram realizados no laboratório de carbonatação do CEPAC.

#### 4.3.2.2. Condutividade elétrica

A medida de condutividade elétrica é determinada como a capacidade da água em conduzir corrente elétrica. É uma medida utilizada para determinar a quantidade de sais presentes em solução, pois os íons dissolvidos em água são partículas carregadas eletricamente. Dessa forma, quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será o valor de condutividade elétrica da solução.

Para a verificação da qualidade das águas esse teste é importante, pois relaciona a concentração de sais solúveis com a poluição das águas.

Os valores de condutividade são obtidos através de medidas obtidas por um condutímetro. Essa técnica tem por princípio a medição da atividade dos íons dissolvidos em solução. No presente trabalho foi utilizado um condutímetro da marca Digimed, modelo DM-31, com medidas a 25°C e resultados em  $\mu S/cm$ . Os testes foram realizados no laboratório de análises na FAQUI.

#### 4.3.2.3. Sólidos dissolvidos totais (SDT)

A medida de sólidos dissolvidos totais (SDT) é uma medida que se refere a todos os minerais dissolvidos em água, sendo eles: sais, metais, cátions e ânions. No entanto, é uma medida que não nos fornece uma relação quantitativa e qualitativa entre esses minerais.

Essa medida é importante para a verificação da qualidade de águas, uma vez que a concentração de SDT indica o correto descarte da água. A água com altas concentrações de sólidos dissolvidos totais não são convenientes para usos. Quando contém menos de  $500 \text{ mgxL}^{-1}$  de SDT é utilizada para uso doméstico. Com mais de  $1000 \text{ mgxL}^{-1}$ , a água contém minerais que conferem a água sabor desagradável e a torna inadequada para diversas finalidades, como a irrigação de plantas sensíveis e uso industrial.

Uma forma de se obter valores estimados de SDT é através da relação empírica entre a condutividade e a concentração de SDT. Segundo a relação:

$$\text{Condutividade } (\mu\text{S/ cm}) = 0,67 \text{ SDT } (\text{mgxL}^{-1}) \text{ (WATLING, 2007)}$$

No presente trabalho, essa relação foi utilizada para obter valores de sólidos dissolvidos totais (SDT), a partir das medidas de condutividade obtidas por condutímetro.

#### 4.3.2.4. Análise de íons dissolvidos e elementos tóxicos

A análise de elementos em águas tem importância relacionada à toxicidade deles à saúde (se a água for destinada a consumo) e ao solo (se a água for destinada a irrigação), quando da presença de íons dissolvidos e de elementos tóxicos.

As análises dos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ , foram realizados através do método EPA 9056 A - IC, e dos elementos tóxicos As, Cd, Pb, Cr e Ni, foram realizados através do método PP.TEC.POP 55 conforme EPA método 200.7/2001, pelo laboratório Green Lab. Análises Químicas e Toxicológicas Ltda.

O equipamento utilizado para a medição dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  e dos elementos tóxicos Fe, Al e Zn, foi o ICP OES 2100 DV, da marca *Perkin Elmer*, localizado no CEPAC.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tecnologia de injeção de dióxido de carbono em camadas de carvão pode causar impactos ao meio ambiente. A água recuperada durante a aplicação da técnica de CBM/ ECBM pode ter sua composição alterada, devido à interação do CO<sub>2</sub> com o carvão e a água de formação. Nesse processo pode ocorrer dissolução de minerais, e elementos tóxicos podem ser dissolvidos na água em altas concentrações.

A análise das características da água de produção é de extrema importância. Sua utilização está diretamente relacionada à composição de determinados elementos. Altas concentrações de íons dissolvidos e elementos tóxicos podem causar prejuízos à saúde pública e ao meio ambiente, impossibilitando o uso da água de produção para o consumo humano e para a atividade de irrigação.

### 5.1. Análise imediata e elementar do carvão

Como referenciado no item 3.3.3, as análises imediata e elementar são características importantes do carvão, que descrevem informações sobre a quantificação e caracterização do carvão, com o objetivo de verificar a qualidade do mesmo, para um determinado fim.

A Tabela 5.1 mostra valores dos teores de umidade, cinza, matéria volátil, carbono fixo, enxofre total, carbono total, hidrogênio, nitrogênio, somatório dos teores de oxigênio mais halogênios, poder calorífico superior e poder calorífico inferior. Todos os ensaios foram realizados em base seca, sendo seus valores expressos em percentual, com exceção dos ensaios de determinação de poder calorífico (inferior e superior), os quais são expressos em kcal/kg.

Tabela 5.1. Valores referentes às análises imediata e elementar do carvão antes e após processos reacionais com temperatura e pressão controlados.

JAZIDA	Leão - Butiá			Sul - Catarinense			Cambuí		
CAMADA	SUPERIOR			BARRO BRANCO			SUPERIOR		
AMOSTRA	RS*	1A	1B	SC*	2A	2B	PR*	3A	3A
Umidade, %	8,59	9,40	9,69	1,09	1,67	1,45	5,42	5,59	6,61
Cinza, %	28,76	28,35	28,40	45,40	46,44	44,72	30,05	30,96	28,76
Matéria volátil, %	31,70	31,45	31,80	18,19	18,18	19,23	29,01	28,87	29,49
C fixo, %	40,54	40,20	39,80	30,40	35,38	39,05	39,01	40,17	44,75
S total, %	0,94	1,04	1,15	6,92	8,48	9,33	5,50	15,28	12,24
C total, %	56,71	57,98	58,26	nf	41,43	45,13	nf	49,54	57,21
H, %	4,43	4,03	3,99	2,72	2,82	2,97	3,30	3,23	3,69
N, %	0,98	0,92	0,93	0,80	0,83	0,85	0,84	0,99	1,10
O <sub>2</sub> + halogênio, %	7,18	7,68	7,27	1,83	nd	nd	nf	nd	nd
Poder Calorífico Superior, kcal/kg	5630	5190	5115	8635	3755	4200	5850	4405	5120
Poder Calorífico Inferior, kcal/kg	5400	4985	4910	nf	3610	4045	nf	4240	4930

\* Valores com base em dados internos fornecidos por empresas carboníferas; nd = valores não determinados; nf = valores não fornecidos.

Analisando os dados obtidos (Tabela 5.1) separadamente por Jazida de carvão, observa-se que os teores de cinza e de matéria volátil são similares entre as amostras. Assim como, os teores de hidrogênio e de nitrogênio. Pode-se verificar que os teores de oxigênio mais halogênio e carbono total para a Jazida Leão - Butiá também são similares. Esse comportamento é independente do processo reacional o qual as amostras de carvão foram submetidas.

Também se observa comportamento comum em relação ao teor de umidade entre as Jazidas de carvão, analisando-as separadamente. Observa-se que os valores de umidade têm um leve aumento, esse fato é relacionado com o processo reacional, no qual foi utilizado água deionizada para os ensaios.

Outro comportamento similar entre as Jazidas de carvão, quando comparadas separadamente, é em relação à análise de poder calorífico. Nas três Jazidas ocorre diminuição dos valores de poder calorífico superior.

Em relação aos teores de carbono fixo, observa-se que na Jazida de Leão – Butiá os valores são constantes, porém, nas Jazidas Sul - Catarinense e de Cambuí, os valores aumentam. Segundo Speight (2005), esse comportamento está relacionado à presença de minerais carbonatados, os quais são gerados pela ação do dióxido de carbono em solução.

O teor de carbono total para a Jazida Leão – Butiá permanece constante, independente do processo reacional pelo qual a amostra de carvão foi submetida.

É possível observar que os valores de enxofre total aumentam significativamente, para todas as Jazidas. Esse comportamento pode estar relacionado à dissolução da pirita ( $\text{FeS}_2$ ) em meio ácido (BERGEN, 2003; VAN VOAST, 2003).

## **5.2. Modificações nas propriedades da água de produção**

### **5.2.1. pH**

A determinação dos valores de pH é importante para verificar a acidez do meio, quanto a lixiviação de elementos. Em meios ácidos há maior propensão ao aparecimento de íons dissolvidos e elementos tóxicos.

Os valores de pH foram determinados antes e após os processos reacionais. A medida referente aos valores de “antes”, são medidas do pH da água deionizada pura, antes de ser colocada para reagir com o carvão e o dióxido de carbono. Não foi possível a medição do valor de pH durante a realização dos experimentos, pois o reator não tem aberturas propícias para esse fim, e se fosse aberto no meio do experimento (100 horas) e fechado novamente, não seria uma amostra representativa, pois esse processo poderia descaracterizar as interações

da reação. A medida referente aos valores de “após” são medidas do pH da água, assim que a amostra foi retirada do reator.

Os valores de pH das duplicatas são mostrados na Tabela 5.2, assim como a média desses valores relacionadas com o desvio padrão entre cada série de experimento. Observa-se que o desvio padrão é menor do que 0,43, mostrando valores satisfatórios entre as reações em duplicatas.

Tabela 5.2. Valores referentes ao pH das reações. São mostrados os valores de pH das duplicatas, assim como os valores médios.

	LEÃO - BUTIÁ			SUL - CATARINENSE			CAMBUÍ		
	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS
	1A'	6,08	7,49	2A'	5,24	3,11	3A'	5,39	2,76
	1A''	6,01	7,79	2A''	5,10	2,95	3A''	5,51	2,90
	1A'''	5,51	8,11						
MÉDIA	1A	5,87	7,80	2A	5,17	3,03	3A	5,45	2,83
DESVIO		0,31	0,31		0,10	0,11		0,08	0,10
	1B'	6,00	8,19	2B'	6,58	2,84	3B'	5,24	2,83
	1B''	5,39	7,96	2B''	6,70	3,12	3B''	5,10	2,58
MÉDIA	1B	5,70	8,08	2B	6,64	2,98	3B	5,17	2,71
DESVIO		0,43	0,16		0,08	0,20		0,10	0,18

Através da Figura 5.1 é possível observar que o pH da água deionizada utilizada para os experimentos tem variação de valores médios entre 5,17 e 6,64, com média de 5,70 e desvio padrão menor do que 0,43.

Ao se utilizar a água deionizada, deseja-se que esta seja observada com uma água característica e referente à água de produção, retirada dos poços durante a aplicação da técnica de CBM/ ECBM. Como a água deionizada é livre de íons, definiu-se no presente trabalho que o uso de água deionizada caracterizaria reações limites para a observação de modificações da composição da água de produção devido à interação do carvão e do dióxido de carbono com a água. A água de produção tem valores de pH médios na faixa de 7,0 e 8,0 (HEDGES, 2005), comportamento comum de águas salinas que apresentam pH na faixa de 3,0 a 5,0

(SOONG, 2006). Portanto, em relação ao pH, a água deionizada utilizada nos experimentos se aproxima do pH de poços de CBM/ ECBM.

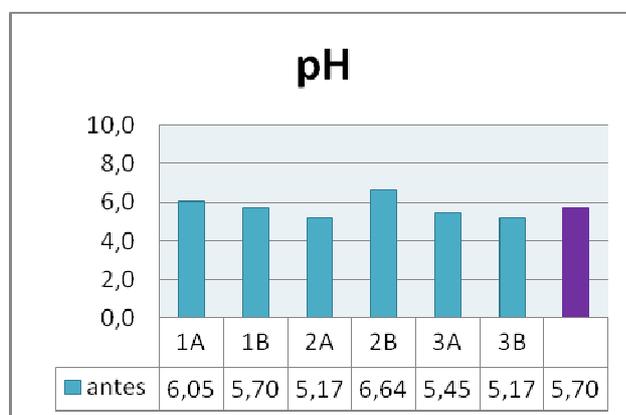


Figura 5.1. Valores de pH da água deionizada utilizada nos experimentos reacionais. As barras azuis representam os valores de pH das reações e barra roxa representa o valor médio de pH.

Os valores de pH da água após sofrer reação em presença de dióxido de carbono e carvão (Figura 5.2), mostra valores similares para as reações 2A, 2B, 3A e 3B, tendo valores médios entre 2,71 e 3,03. Porém para as reações 1A e 1B, os valores de pH são elevados, apresentando valor médio de 7,86.

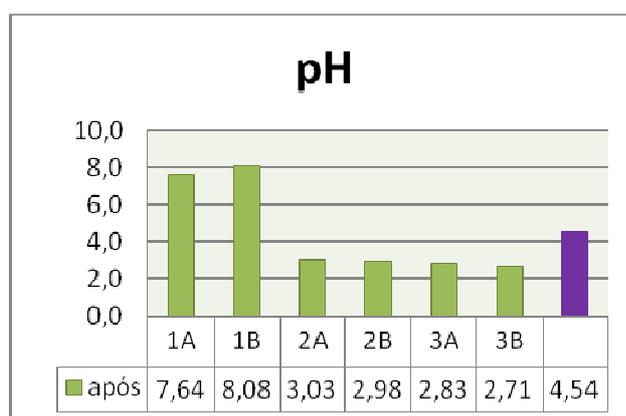


Figura 5.2. Valores de pH da água após reação com dióxido de carbono e carvão. As barras verdes representam os valores de pH das reações e barra roxa representa o valor médio de pH.

A Figura 5.3 mostra o comportamento do pH para as reações de interação CO<sub>2</sub> - carvão - água, das Jazidas de Leão – Butiá (“1”), Sul - Catarinense (“2”) e Cambuí (“3”). Verifica-se que não houve mudança de comportamento entre as duas condições reacionais: reações “A” referentes às reações nas condições de

CO<sub>2</sub> no estado gasoso de 40 bar e 24 °C e reações “B” referentes as reações nas condições de CO<sub>2</sub> no estado supercrítico de 90 bar e 50 °C, quando se observa o comportamento das Jazidas separadamente.

O valor de pH antes e após os processos reacionais, para as reações 2 e 3 (Figura 5.3 B e C), mostram um comportamento esperado. O pH da solução em presença de sulfatos e de CO<sub>2</sub> diminui devido a interação com a água (WHITE, 2005). Conforme identificado pela Tabela 5.1 e Tabela 5.6, para as amostras da Jazida Sul – Catarinense e Jazida Cambuí o teor de enxofre total, assim como a concentração de sulfato são elevados. Verifica-se que os valores de pH finais, obtidos pelas reações 2 e 3, possuem valores muito semelhantes, mostrando um comportamento muito próximo entre as duas Jazidas.

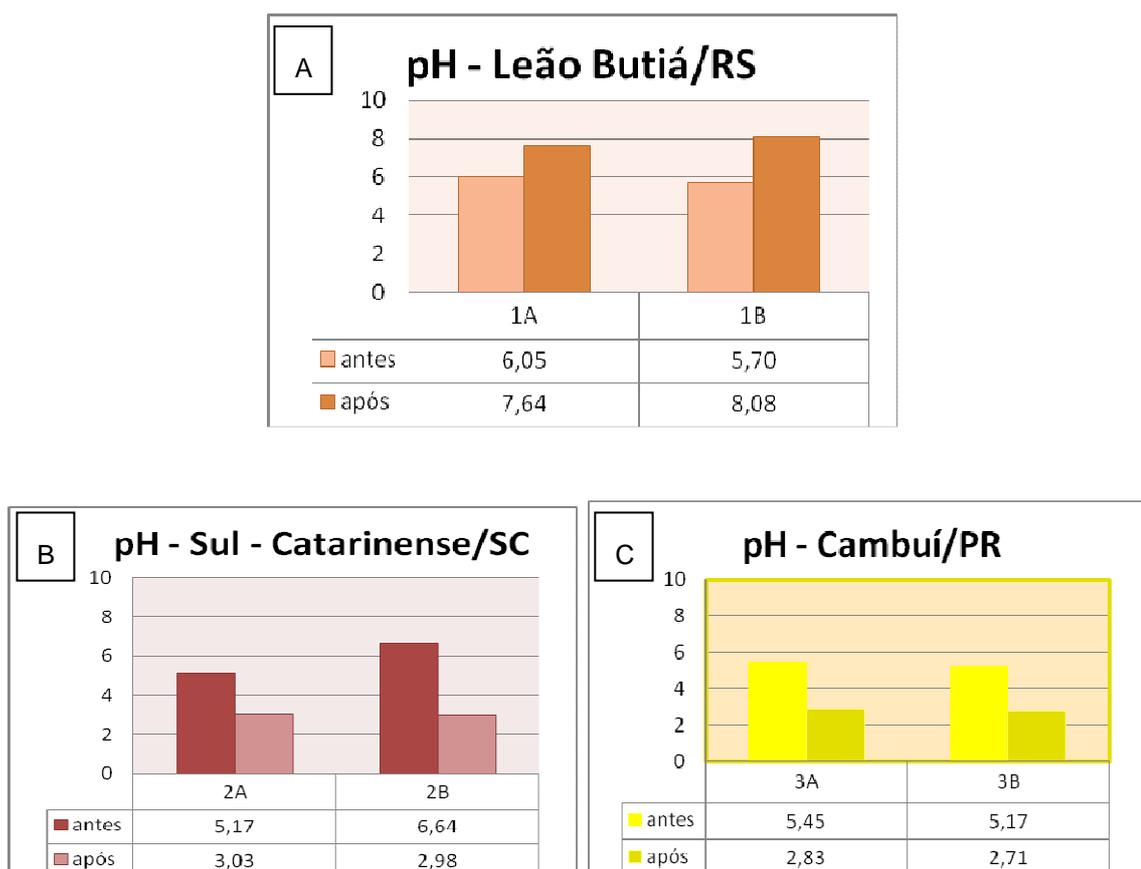


Figura 5.3. Valores de pH para as amostras das Jazidas de Leão – Butiá (A), Sul – Catarinense (B) e Cambuí (C), identificando valores de pH da água de produção antes e após processos reacionais.

No entanto, o comportamento do pH da reação 1 é anômalo, pois o valor de pH após o processo reacional aumenta (Figura 5.3A). Para essa série de

reações, foi realizada uma terceira reação (triplicata 1A'''), a fim de confirmar o comportamento observado. Uma justificativa para o aumento do pH, poderia ser o elevado teor de cinzas, pois cinzas são ricas em óxido de cálcio (CaO), que em solução elevam o pH, pela interação com a hidroxila, formando hidróxido de cálcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) (SOONG, 2006). Porém, de acordo com as análises mostradas na Tabela 5.1 o carvão da Jazida de Leão – Butiá, não possui valores elevados de cinzas. Porém, pela análise da Tabela 5.5, observa-se altas concentrações de cátions, em comparação com as demais Jazidas.

Observando a Tabela 5.1, verifica-se que o teor de enxofre total é muito baixo, em relação às amostras da Jazida Sul – Catarinense e da Jazida Cambuí, o que dificultaria a formação de solução ácida. Pela Tabela 5.6, observa-se que a concentração de sulfato para a amostra da Jazida Leão – Butiá é baixo, em relação às demais Jazidas, confirmando a justificativa.

Com relação à legislação vigente sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Resolução 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), classificam-se as águas de produção obtidas pelas reações em autoclave, segundo seu pH, como 1A e 1B, águas doces e/ou salobras, tendo como destino o uso direto para consumo humano, prática de irrigação, pesca, recreação e navegação. Já as demais amostras, 2A, 2B, 3A e 3B não podem ter classificação direta, e nem ter seu descarte direto, antes de passarem por processos de tratamento.

#### 5.2.2. Condutividade

Para determinar a quantidade de íons presente em solução, utilizam-se medidas de condutividade a 20 °C ou a 25 °C.

Os valores de condutividade da água foram determinados antes e após a água ser adicionada ao reator de autoclave. A medida referente aos valores de “antes”, são medidas de condutividade da água deionizada pura, antes de ser colocada para reagir com o carvão e o dióxido de carbono. A medida referente aos

valores de “após” são medidas de condutividade da água, assim que a amostra foi retirada do reator.

Tabela 5.3. Valores referentes à condutividade das reações, medidas em  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25 °C. São mostrados os valores das duplicatas, assim como os valores médios.

	LEÃO - BUTIÁ			SUL - CATARINENSE			CAMBUÍ		
	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS
	1A'	2,65	1674	2A'	2,18	5,32	3A'	2,51	7,77
	1A''	2,51	1684	2A''	2,86	5,26	3A''	1,85	7,83
Média	1A	2,58	1679	2A	2,52	5,29	3A	2,18	7,80
Desvio		0,10	7,07		0,48	0,04		0,47	0,04
	1B'	2,65	1790	2B'	2,65	5,30	3B'	2,18	7,32
	1B''	2,53	1773	2B''	2,52	5,24	3B''	2,86	7,26
Média	1B	2,59	1782	2B	2,59	5,27	3B	2,52	7,29
Desvio		0,08	12,02		0,09	0,04		0,48	0,04

A Tabela 5.3 mostra os valores obtidos pela análise de condutividade a 25 °C. Analisando as Jazidas separadamente, observa-se que entre as duas séries reacionais (“A” e “B”) não houve mudança significativa.

Pelos valores obtidos na Tabela 5.3 e pela análise da Figura 5.4, observa-se que os valores de condutividade da água deionizada, medida antes do processo reacional, são muito similares, para todas as reações. Observa-se que a condutividade da água de produção tem variação das médias das duplicatas entre 1782  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 5,27  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , mostrando grande variação de condutividade entre as Jazidas analisadas.

Os valores de condutividade da água de produção, medidas após processo reacional, para as Jazida Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, possuem valores próximos, com médias de 5,28  $\mu\text{S}/\text{cm}$  e 7,55  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente. No entanto, para a Jazida Leão – Butiá, os valores médios de condutividade possuem valores extremamente altos, na ordem de 1731  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Verificando os valores de íons (Tabela 5.5) observa-se há maior concentração de íons dissolvidos na Jazida Leão – Butiá.

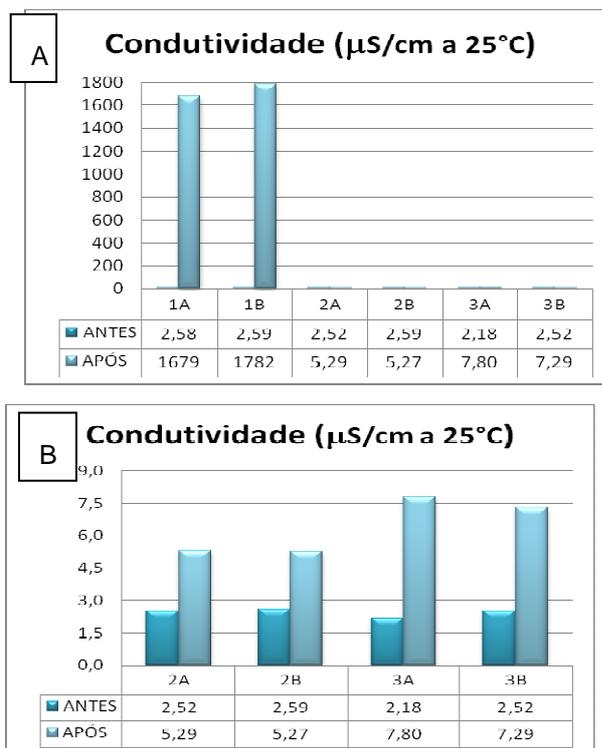


Figura 5.4. Valores de condutividade da água de produção antes e após processos reacionais. (A) Destaque para a Jazida Leão – Butiá; (B) Destaque para as Jazidas Sul – Catarinense e Cambuí.

Verifica-se com o balanço de massa das médias de condutividade entre as reações antes e após o processo reacional, que os valores de condutividade para todas as amostras de carvão aumentam. Para a Jazida Leão – Butiá, os valores continuam extremamente altos, na ordem de  $1676,42 \mu\text{S/cm}$  e  $1779,41 \mu\text{S/cm}$ , para as reações 1A e 1B, respectivamente. Já para amostras das Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, os valores obtidos são  $2,77 \mu\text{S/cm}$ ,  $2,68 \mu\text{S/cm}$ , para as amostras 2A e 2B, respectivamente e  $5,62 \mu\text{S/cm}$  e  $4,77 \mu\text{S/cm}$ , para as amostras 3A e 3B, respectivamente.

### 5.2.3. Sólidos dissolvidos totais

A fim de se verificar a qualidade da água de produção para o descarte dessa água, utilizaram-se medidas das quantidades de sais, metais e íons em solução, ou seja, a medida de todos os minerais dissolvidos na água de produção. Essa medida foi determinada através do cálculo de sólidos dissolvidos totais.

Valores de condutividade foram utilizados para se obter valores de sólidos dissolvidos totais (SDT), através da relação descrita no item 4.3.2.3, no qual se multiplica os valores de condutividade, medidos em  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , por 0,67, obtendo-se a concentração em  $\text{mgxL}^{-1}$  de SDT.

A Tabela 5.4 mostra os valores de SDT obtidos para as Jazidas analisadas. Observa-se que a concentração de SDT da água de produção tem variação das médias das duplicatas entre  $1194 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $1,46 \text{ mgxL}^{-1}$ .

Tabela 5.4. Valores referentes ao cálculo de SDT das reações. São mostrados os valores das duplicatas, assim como os valores médios.

	LEÃO - BUTIÁ			SUL - CATARINENSE			CAMBUÍ		
	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS	REAÇÃO	ANTES	APÓS
	1A'	1,78	1122	2A'	1,46	3,56	3A'	1,68	5,21
	1A''	1,68	1128	2A''	1,92	3,52	3A''	1,24	5,25
Média	1A	1,73	1125	2A	1,69	3,54	3A	1,46	5,23
Desvio		0,07	4,74		0,32	0,03		0,31	0,03
	1B'	1,78	1199	2B'	1,78	3,55	3B'	1,46	4,90
	1B''	1,70	1187	2B''	1,69	3,51	3B''	1,92	4,86
Média	1B	1,74	1194	2B	1,73	3,53	3B	1,69	4,88
Desvio		0,06	8,05		0,06	0,03		0,32	0,03

Assim como foi observado para os valores de condutividade, pela Tabela 5.4 e pela análise da Figura 5.5, observa-se que os valores de SDT da água deionizada, medida antes do processo reacional, são muito similares, para todas as reações. No entanto, observa-se que a concentração de SDT da água de produção tem variação das médias das duplicatas entre  $1194 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $3,53 \text{ mgxL}^{-1}$ , mostrando grande variação entre as Jazidas analisadas.

Os valores de SDT da água de produção, medidas após processo reacional, para as Jazida Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, possuem valores próximos, com médias de  $5,54 \mu\text{S}/\text{cm}$  e  $5,06 \mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente. No entanto,

para a Jazida Leão – Butiá, os valores médios de SDT possuem valores extremamente altos, na ordem de  $1160 \text{ mgxL}^{-1}$ .

Através do balanço de massa das médias de SDT entre as reações antes e após o processo reacional, verificou-se que os valores de SDT para todas as amostras de carvão aumentam, assim como foi verificado pra a análise de condutividade. Os valores para a Jazida Leão – Butiá são  $1123,27 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $1192,26 \text{ mgxL}^{-1}$ , para as reações 1A e 1B, respectivamente. Já para amostras das Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, os valores obtidos são  $1,85 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $1,80 \text{ mgxL}^{-1}$ , para as amostras 2A e 2B, respectivamente e  $3,77 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $3,19 \text{ mgxL}^{-1}$ , para as amostras 3A e 3B respectivamente.

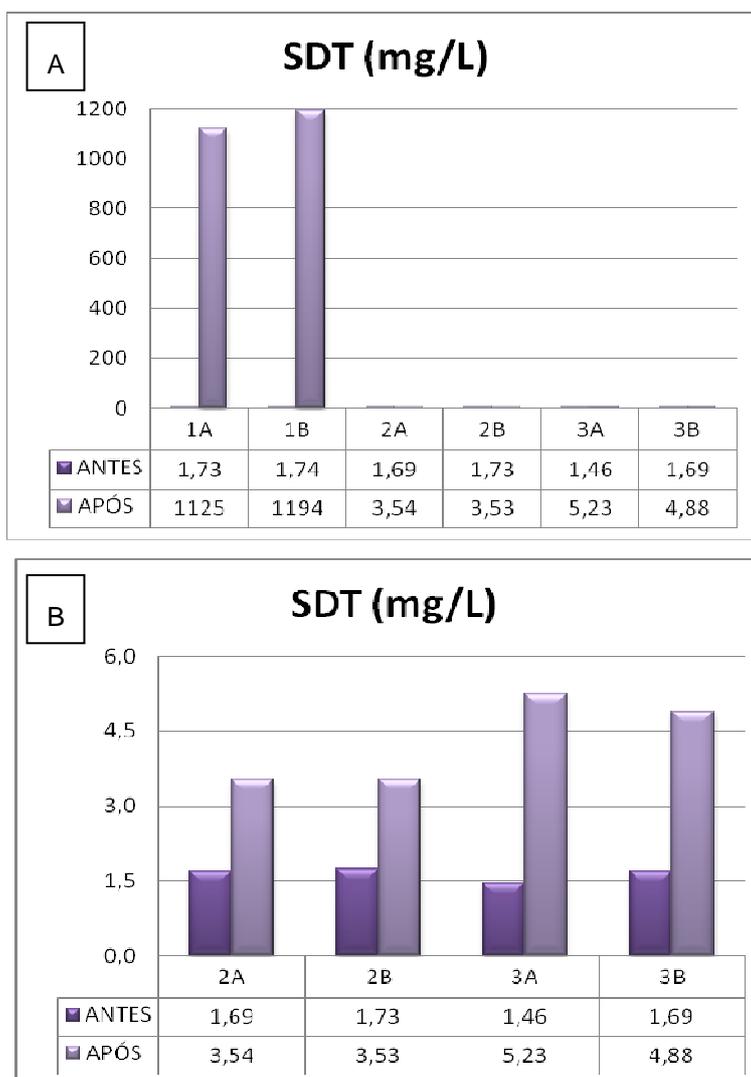


Figura 5.5. Valores de SDT ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) da água de produção antes e após processos reacionais. (A) Destaque para a Jazida Leão – Butiá; (B) Destaque para as Jazidas Sul – Catarinense e Cambuí.

Com relação à legislação vigente sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Resolução 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), classificam-se as águas de produção obtidas pelas reações em autoclave para a Jazida Leão - Butiá, segundo seus teores de SDT, como imprópria de serem lançadas em fluentes. Os limites para esse fim devem conter valores abaixo de  $500 \text{ mgxL}^{-1}$  de SDT. Já as Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cambuí possuem valores de SDT abaixo do limite estabelecido, portanto, podem ter lançamento direto em efluentes, considerando esse quesito, sem a necessidade de tratamento.

#### 5.2.4. Análise de íons dissolvidos e elementos tóxicos

A análise de íons dissolvidos e de elementos tóxicos em águas tem importância relacionada à toxicidade da água, a fim de se controlar possíveis prejuízos a saúde e ao meio ambiente, quando do descarte dessa água.

No presente trabalho verificou-se a concentração dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$  e dos elementos tóxicos Fe, Al, Zn, As, Cd, Pb, Cr e Ni, por análises cromatográficas e por emissão ótica. Todos os valores são expressos em concentração massa por volume:  $\text{mgxL}^{-1}$ .

Os valores obtidos foram separados por três diferentes grupos, para melhor entendimento e análise dos resultados. O primeiro grupo diz respeito aos valores de concentração dos cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ ), o segundo é relacionado aos valores de concentração dos ânions ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ ), e o terceiro é referente aos valores de concentração obtidos para os elementos tóxicos (Fe, Al, Zn, As, Cd, Pb, Cr e Ni).

Conforme se observa na Tabela 5.5, há um comportamento comum para os valores dos cátions entre as três diferentes amostras. As amostras “A” sofreram reação a  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  e 40 bar e as amostras “B” sofreram reação a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  e 90 bar.

Tabela 5.5. Valores referentes às concentrações em  $\text{mgxL}^{-1}$  de cátions dissolvidos na água, após processo reacional (ndf = valores não definidos).

	Cátions ( $\text{mgxL}^{-1}$ )			
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$
<b>1A</b>	328,58	88,30	1002,08	136,33
<b>1B</b>	1198,73	153,25	1406,03	195,60
<b>2A</b>	770,40	136,24	865,13	133,85
<b>2B</b>	250,88	61,56	597,45	83,45
<b>3A</b>	103,16	58,62	675,45	93,30
<b>3B</b>	96,91	31,88	584,93	65,59
<b>Limites</b>	100	10	200	150

A concentração de todos os cátions da reação 1A para a reação 1B aumenta. Já para as outras duas reações, reações 2A para 2B e 3A para 3B, a concentração dos cátions diminui (Figura 5.6). O comportamento esperado era que em condições supercríticas mais íons fossem lixiviados do carvão para a água de produção, porém esse comportamento só foi observado para as amostras de carvão da Jazida de Cambuí.

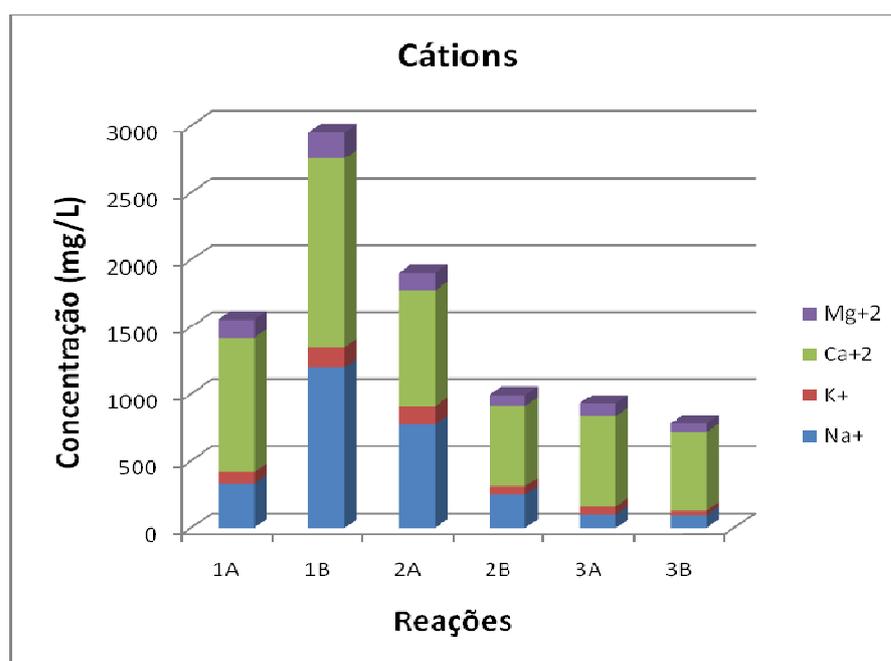


Figura 5.6. Concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para cátions da água de produção.

Analisando a Figura 5.6 e 5.7, observa-se que a reação 1B (50 °C e 90 bar) possui maior concentração de íons em solução do que as demais reações, principalmente em relação aos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ . Tais íons são comumente encontrados em altas concentrações na água de produção (HEDGES, 2005; BERGEN, 2001).

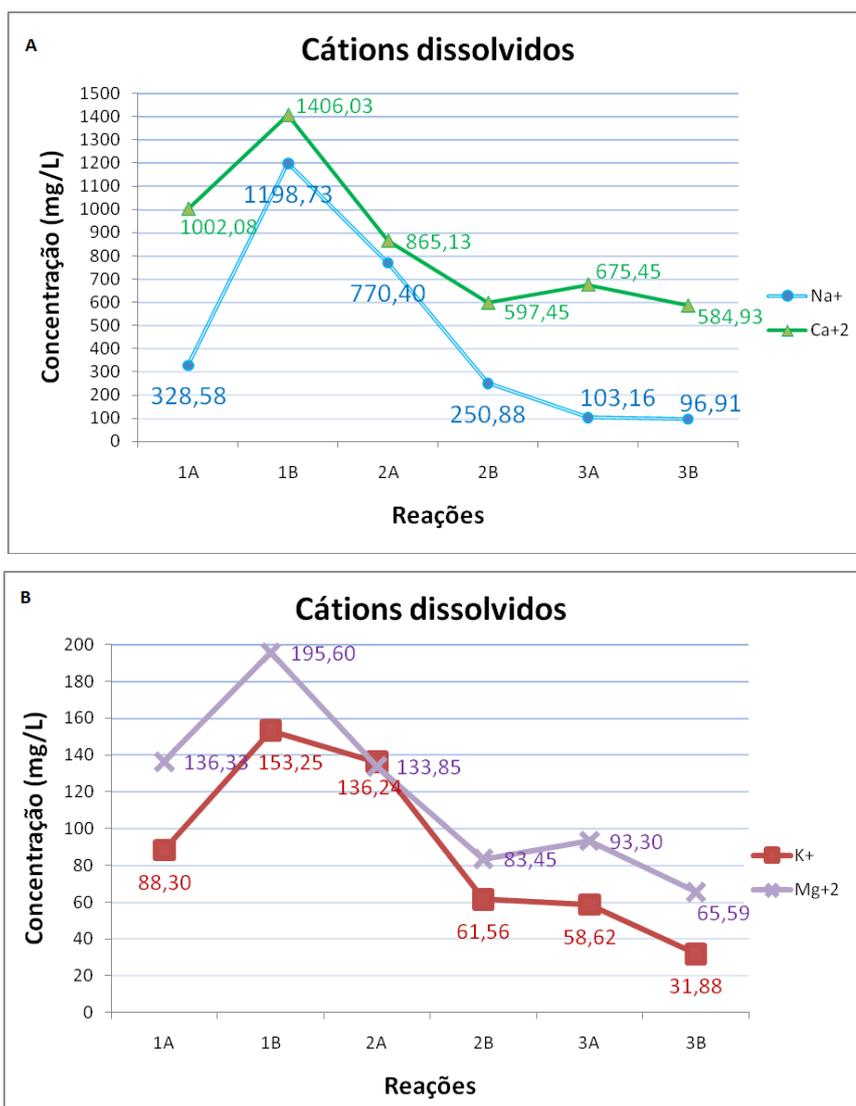


Figura 5.7. Valores de concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para cátions da água de produção (A) Destaque para os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ ; (B) Destaque para os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{+2}$ .

Com relação à legislação vigente sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, Resolução 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sabe-se que altas concentrações desses íons podem causar danos ao solo.

Sabe-se que a concentração de sódio no solo controla a permeabilidade do mesmo, assim como podem causar danos ao desenvolvimento de plantas, uma vez que o íon  $\text{Na}^+$  se acumula nas folhas, provocando ressecamento das bordas.

Outra característica desses cátions é o fato de que o íon sódio deslocar os íons cálcio e magnésio, causando inchamento do solo e, portanto, diminuição da permeabilidade do mesmo.

O segundo grupo de íons dissolvidos em solução para análise são os ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ .

De acordo com a Tabela 5.6, os valores de concentração para os ânions são mais baixos do que os valores de concentração dos cátions analisados. Para todas as reações, a concentração do íon flúor foi abaixo do limite de detecção (LD), que tem valor menor do que  $0,27 \text{ mgxL}^{-1}$ . Para as reações 1A, 1B, 2A e 3A, o íon cloro também teve concentração abaixo do limite de detecção (LD), no valor menor do que  $0,31 \text{ mgxL}^{-1}$ . Os valores de concentração do íon cloro das reações 2B e 3B são valores baixos,  $22,00 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $12,20 \text{ mgxL}^{-1}$ , respectivamente, comparados com o limite estabelecido pelo CONAMA, tendo valor máximo de  $250 \text{ mgxL}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ .

Tabela 5.6. Valores referentes às concentrações em  $\text{mgxL}^{-1}$  de ânions dissolvidos na água, após processo reacional.

Ânions ( $\text{mgxL}^{-1}$ )			
	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{-2}$
<b>Antes</b>	< LD	< LD	<LD
<b>1A</b>	< LD	< LD	4440
<b>1B</b>	< LD	< LD	1268
<b>2A</b>	< LD	< LD	72320
<b>2B</b>	< LD	22,00	52200
<b>3A</b>	< LD	<LD	108440
<b>3B</b>	< LD	12,20	115920
<b>Limites CONAMA</b>	10	250	250

No entanto, valores extremamente altos do íon sulfato (Figura 5.8) foram quantificados para todas as reações. Valores de concentração elevados para sulfato são esperados devido à dissolução da pirita em meio ácido (BERGEN, 2003; VAN VOAST, 2003). Observa-se que os valores aumentam da região Sul para a região Norte, ou seja, que os valores de concentração de íon sulfato é menor na Jazida Leão – Butiá, valor crescente na Jazida Sul – Catarinense e valores extremamente altos na Jazida Cambuí.

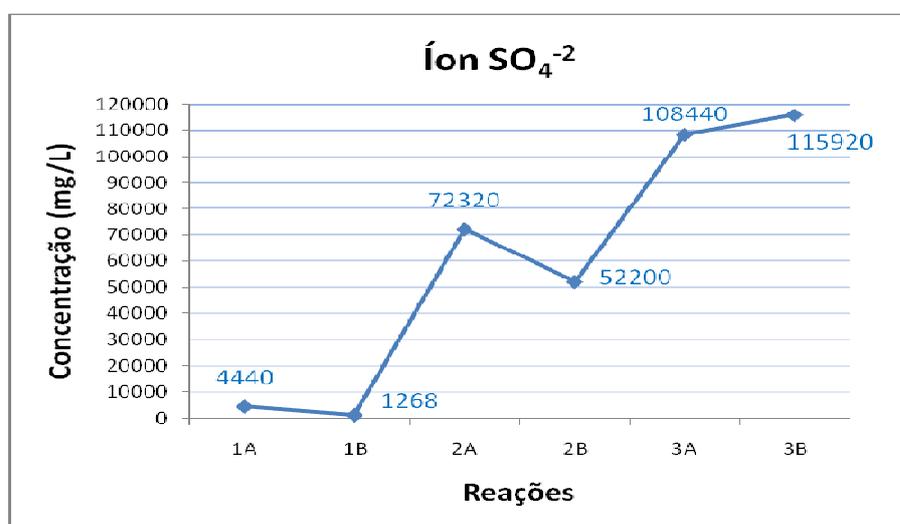


Figura 5.8. Valores de concentração (mgL<sup>-1</sup>) para o ânion SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> da água de produção.

O terceiro grupo de análises são os elementos tóxicos presentes em solução: Fe, Al, Zn, As, Cd, Pb, Cr e Ni.

Alguns metais, como ferro, alumínio e zinco, são de extrema importância para a saúde e para o meio ambiente quando em pequenas quantidades, no entanto, grandes quantidades desses elementos podem trazer danos. Porém, há elementos que são extremamente tóxicos e não são essenciais para o organismo, como arsênio, cádmio, cromo, chumbo e níquel. Esses metais são encontrados em pequenas concentrações no solo ou na água, associados a minerais.

O Quadro 5.1 mostra as principais características desses elementos e de cátions e ânions dissolvidos para a saúde e para o solo. Por exemplo, os elementos arsênio (As) e cádmio (Cd) podem causar câncer. O elemento chumbo (Pb) pode

causar lesões cerebrais e ósseas. A preocupação com a concentração de elementos tóxicos é também relacionada ao efeito biocumulativo desses elementos no organismo.

Quadro 5.1. Íons dissolvidos e elementos tóxicos relacionados aos efeitos que podem causar ao meio ambiente.

<b>Elemento</b>	<b>Efeito</b>
<b>Al</b>	O alumínio no solo é tóxico, pois inibe o crescimento de plantas.
<b>As</b>	É cancerígeno. A ingestão de 100mg envenena seriamente o organismo humano.
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	No corpo humano tem a função de manter os ossos saudáveis. Atua na coagulação do sangue, controla impulsos nervosos e as contrações musculares. É benéfico à agricultura sendo essencial para o crescimento dos vegetais. Concentrações excessivas nas águas conferem características de dureza.
<b>Cd</b>	É altamente tóxico, seu excesso pode provocar hipertensão arterial, anemia e retardar o crescimento.
<b>Cr</b>	Pode existir na água nas formas Cr <sup>+3</sup> e Cr <sup>+6</sup> , embora a forma trivalente raramente ocorre em água potável. O cromo Cr <sup>+3</sup> não é um elemento essencial para as plantas, porém é importante para seres humanos. A forma Cr <sup>+6</sup> mostrou-se cancerígeno.
<b>Cl<sup>-</sup></b>	Altas concentrações são tóxicas para a maioria dos vegetais inibindo seu crescimento.
<b>F<sup>-</sup></b>	Em teor inferior a 10 mgxL <sup>-1</sup> é benéfico à saúde atuando na prevenção de cáries dentárias. Acima deste teor causa fluorose dental e deformação nos ossos. É muito tóxico para os vegetais.
<b>Fe</b>	Não é um elemento tóxico, é um elemento essencial aos animais e ao homem por participar da formação de hemoglobina do sangue.
<b>K<sup>+</sup></b>	No corpo humano regula batimentos cardíacos, controla impulsos nervosos e contrações musculares. É importante no desenvolvimento das plantas sendo comumente adicionado ao solo como fertilizante.
<b>Mg<sup>+2</sup></b>	No corpo humano tem a função de converter o açúcar em energia, além de ser necessário para o funcionamento dos nervos e músculos. Sua deficiência causa nervosismo e tremores e seu excesso provoca distúrbios intestinais.
<b>Na<sup>+</sup></b>	Concentrações elevadas são prejudiciais às plantas por reduzir a permeabilidade do solo.
<b>Ni</b>	Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente 0,1 mgxL <sup>-1</sup> , embora concentrações de mais de 11 mgxL <sup>-1</sup> possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração. A queima de combustíveis fósseis contribui para o aumento da concentração no meio ambiente. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis afetar nervos cardíacos e respiratórios
<b>Pb</b>	Provoca envenenamento crônico. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias.
<b>SO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	É um elemento essencial aos animais e plantas, participando da formação das proteínas que formam tecidos do corpo, ossos e fluidos. Sua concentração no corpo humano é 0,2%. Águas com alta concentração de sulfato são incrustantes e podem provocar mau cheiro devido a sua redução a sulfeto por alguns tipos de bactérias.
<b>Zn</b>	Em águas superficiais, as concentrações de zinco estão normalmente na faixa de 0,001 a 0,10 mgxL <sup>-1</sup> . A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e apresenta um sabor metálico ou adstringente quando aquecida.

A Tabela 5.7 mostra os valores de concentração em  $\text{mgxL}^{-1}$  obtidos para os elementos analisados, antes e após as reações. Observa-se que para todas as reações, o valor obtido para o elemento arsênio fica abaixo do limite de detecção (LD), com valores menores do que  $0,0003 \text{ mgxL}^{-1}$ . O limite estabelecido pelo CONAMA para a presença desse elemento em água é de  $0,50 \text{ mgxL}^{-1}$ .

Tabela 5.7. Valores referentes às concentrações em  $\text{mgxL}^{-1}$  de elementos tóxicos dissolvidos na água, após processo reacional.

Elementos tóxicos ( $\text{mgxL}^{-1}$ )								
	Fe	Al	Zn	As	Cd	Cr	Pb	Ni
<b>Antes</b>				<LD	<LD	<LD	0,036	<LD
<b>1A</b>	280,28	98,87	178,43	< LD	< LD	< LD	0,05	0,02
<b>1B</b>	787,88	372,15	23,25	< LD	< LD	< LD	0,02	0,26
<b>2A</b>	4144,50	126,66	17,13	< LD	< LD	0,20	0,06	1,60
<b>2B</b>	3402,75	97,48	30,78	< LD	< LD	0,32	0,08	2,08
<b>3A</b>	8513,25	150,38	104,89	< LD	0,28	0,04	0,57	5,76
<b>3B</b>	7188,00	22,05	56,96	< LD	0,17	0,04	0,17	6,36
<b>Limites CONAMA</b>	15,00	0,10	5,00	0,50	0,20	1,00	0,50	2,00

O elemento cádmio não foi determinado para as amostras 1A, 1B, 2A e 2B, pois seus valores estão abaixo do limite de detecção (LD), que é no valor de  $0,0001 \text{ mgxL}^{-1}$ . Porém, verificou-se que o elemento cádmio aparece em concentrações baixas na Jazida Cambuí. O valor determinado para as reações 3A e 3B são valores muito próximos do valor limite estabelecidos pelo CONAMA.

O elemento cromo está presente na Jazida Leão – Butiá com valores abaixo do limite de detecção (LD), no entanto, para as Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, o elemento cromo foi detectado, em baixa concentração. Em ambos os casos os valores de concentração estão abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA, o qual determina a presença máxima de  $1 \text{ mgxL}^{-1}$ .

O elemento chumbo foi determinado em todas as reações, inclusive na água deionizada utilizada para a realização dos experimentos. Fazendo um balanço de massa entre a água deionizada e as águas de produção provenientes das

reações em autoclave, verifica-se que para as reações 1A, 2A, 2B e 3B, os valores de concentração de chumbo encontram-se abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA, com valor máximo de  $0,50 \text{ mgxL}^{-1}$ . O balanço de massa para a reação 1B tem valor negativo. E para a reação 3A, o balanço de massa fica em  $0,534 \text{ mgxL}^{-1}$ , muito próximo ao limite determinado pelo CONAMA.

Os valores obtidos para o elemento níquel são crescentes da Jazida Leão – Butiá para a Jazida Cambuí, conforme pode ser observado na Figura 5.9. O limite estabelecido para esse elemento em águas, segundo o CONAMA é de  $2,00 \text{ mgxL}^{-1}$ , e apenas as reações 1A, 1B e 2A, obtiveram valores abaixo do limite recomendável. As reações 2B, 3A e 3B possuem valores elevados de níquel, sendo a maior concentração para a reação 3B, com valor de  $6,36 \text{ mgxL}^{-1}$ , o triplo do recomendado. Os valores de níquel podem estar relacionados com a degradação do vaso de reação, devido à corrosão.

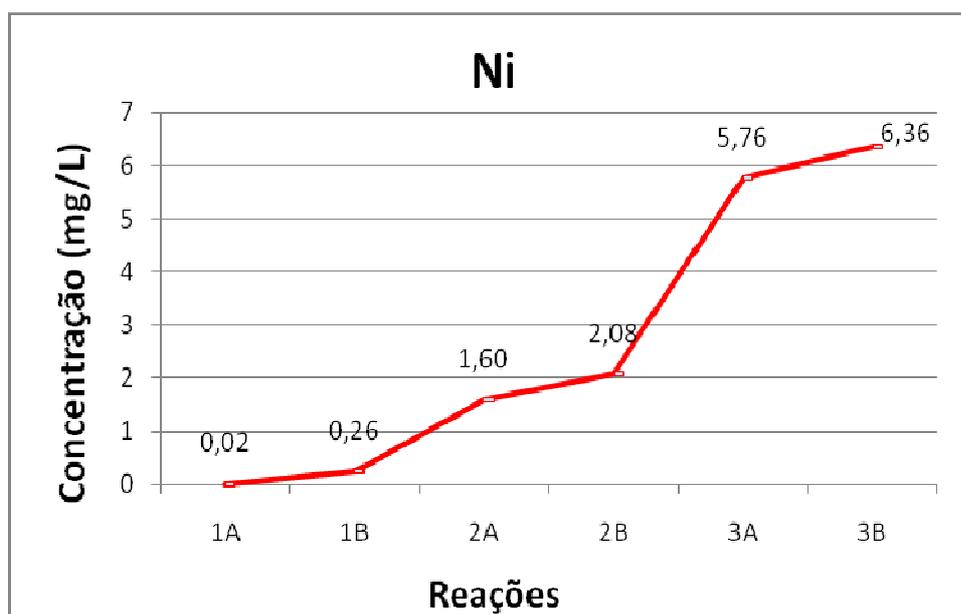


Figura 5.9. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para o elemento Ni da água de produção.

Os valores de concentração para os elementos ferro, alumínio e zinco são valores extremamente elevados, se comparados com o limite de detecção estabelecido pelo CONAMA de  $15 \text{ mgxL}^{-1}$  para o elemento ferro,  $0,10 \text{ mgxL}^{-1}$  para o elemento alumínio e de  $5 \text{ mgxL}^{-1}$ .

A Figura 5.10 mostra valores da concentração do elemento ferro para as amostras. Observa-se que os valores são crescentes em direção ao Norte, iniciando com valores mais baixos para as reações com amostras da Jazida Leão – Butiá, e valores elevados para as amostras da Jazida Cambuí. Pela Figura 5.11 é possível observar a coloração das reações das diferentes Jazidas analisadas, observa-se o aumento da coloração alaranjada.

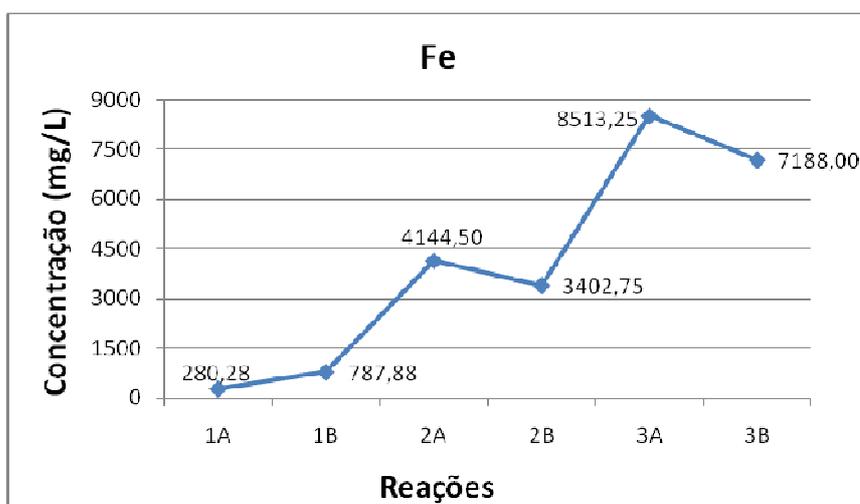


Figura 5.10. Valores de concentração ( $\text{mgL}^{-1}$ ) para o elemento Fe da água de produção.

Observa-se também que em relação às duas condições reacionais (“A” e “B”), houve aumento do valor de concentração do elemento ferro para a amostra de carvão da Jazida Leão – Butiá em  $507,6 \text{ mgL}^{-1}$  e que para as outras duas amostras de carvão, Jazida Sul – Catarinense e Jazida Cambuí, os valores diminuem em  $741,45 \text{ mgL}^{-1}$  e  $1325,25 \text{ mgL}^{-1}$ , respectivamente.



Figura 5.11. Relação da coloração das reações com o teor de ferro das Jazidas analisadas (“1” – Leão Butiá; “2” – Sul – Catarinense; “3” – Cambuí).

A Figura 5.12, mostra o comportamento da concentração dos elementos zinco e alumínio para os processos reacionais. Observa-se que para o elemento alumínio, a reação que obteve o maior valor de concentração foi a reação 1A e que para o elemento zinco, a reação com maior valor de concentração foi a reação 1B.

Verifica-se que entre as duas condições reacionais (“A” e “B”) os valores são bastante diferentes. A concentração de alumínio da reação 1A para a reação 1B aumenta em  $273,28 \text{ mgxL}^{-1}$  e que para as outras duas amostras, reação 2A para e reação 2B e reação 3A para reação 3B, a concentração de alumínio diminui em  $29,18 \text{ mgxL}^{-1}$  e  $128,33 \text{ mgxL}^{-1}$ .

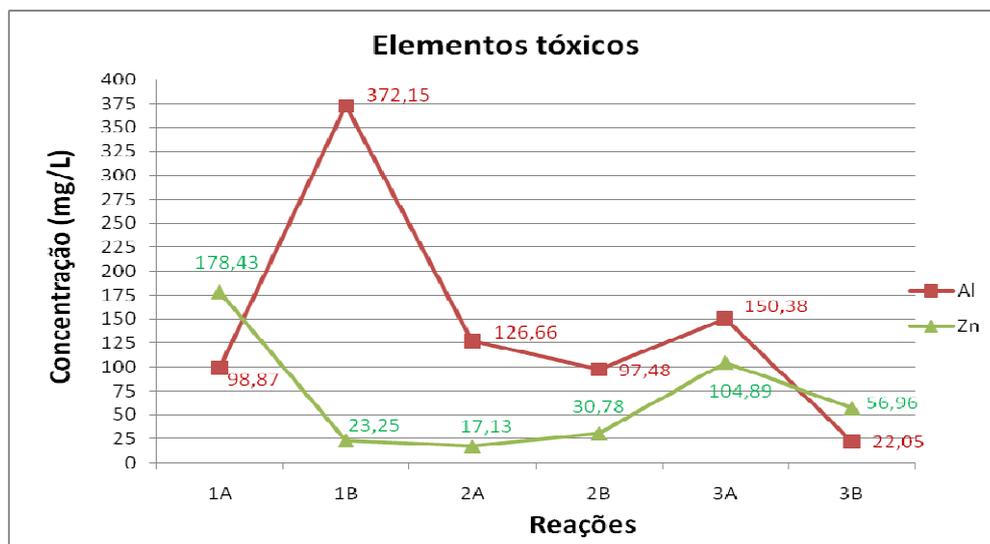


Figura 5.12. Valores de concentração ( $\text{mgxL}^{-1}$ ) para os elementos Al e Zn da água de produção.

Para a concentração de zinco, os valores entre os dois tipos reacionais também têm comportamento diferenciados. Da a reação 1A para a reação 1B ocorre uma diminuição da concentração em  $155,18 \text{ mgxL}^{-1}$ , assim como para a reação 3A para reação 3B em  $47,93 \text{ mgxL}^{-1}$ . Já para a reação da amostra da Jazida Sul – Catarinense, observa-se um leve aumento da concentração entre a reação 2A para e reação 2B em  $13,65 \text{ mgxL}^{-1}$ .

## 6. CONCLUSÕES

Os experimentos realizados representam indicativos das modificações do carvão e da água de produção resultantes da interação  $\text{CO}_2$  – carvão – água, para controle de futuros projetos de Produção e Recuperação Avançada de Metano em Camada de Carvão (ECBM).

Em relação às modificações nas análises imediata e elementar, conclui-se que os teores de cinza, de matéria volátil e os teores de hidrogênio, de nitrogênio, de oxigênio mais halogênio e de carbono total são constantes entre as amostras das Jazidas analisadas.

Conclui-se que os valores de umidade têm um leve aumento e que ocorre diminuição dos valores de poder calorífico superior. Em relação aos teores de carbono fixo, observa-se que na Jazida Leão – Butiá os valores são constantes, porém, nas Jazidas Barro Branco e Cambuí, os valores aumentam.

Em relação às modificações na composição da água de produção, conclui-se que não houve mudança de comportamento entre as duas condições reacionais, com relação ao pH. No entanto, conclui-se que houve diminuição do pH para as amostras de carvão das Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cambuí e aumento do pH para as amostras de carvão da Jazida Cambuí.

Verifica-se que para os valores de condutividade e de SDT, também não ocorreu modificações entre as duas condições reacionais. Porém, os valores para a amostra da Jazida Leão – Butiá são altos, caracterizando a água de produção como imprópria para o descarte.

Em relação aos íons dissolvidos e elementos tóxicos presentes na água de produção, concluiu-se que a reação 1B (50 °C e 90 bar) possui maior concentração de íons em solução do que as demais reações, principalmente em relação aos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ .

Conclui-se que a concentração do íon fluoreto e do íon cloreto se encontra abaixo ou muito próximos dos limites estabelecidos pela legislação, com base aos dados do CONAMA. Assim como para os valores dos elementos arsênio, cádmio e chumbo.

Em relação aos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  da água de produção, conclui-se que a concentração de todos os cátions aumenta da primeira série ( $\text{CO}_2$  gasoso) para segunda série ( $\text{CO}_2$  supercrítico) de reações da Jazida Leão - Butiá, e que para as Jazidas Sul – Catarinense e Jazida Cmabuí, a concentração dos cátions diminui. Verifica-se que para a reação 1B (50 °C e 90 bar) possui maior concentração de íons em solução do que as demais reações, principalmente em relação aos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$ .

Verificaram-se valores extremamente altos do íon sulfato para todas as reações. Valores de concentração elevados para sulfato são esperados devido à dissolução da pirita em meio ácido.

Conclui-se que os valores obtidos para os elementos ferro e níquel são crescentes da Jazida Leão – Butiá, para a Jazida Cambuí e que são valores superiores ao limite estabelecido pelo CONAMA. Verificaram-se valores de concentração dos elementos ferro, níquel e alumínio extremamente altos.

Conclui-se, por fim, que a água de produção deve ser tratada antes de ser descartada, para todas as jazidas analisadas, uma vez que os limites estabelecidos pelo CONAMA, através da Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, são extrapolados.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos experimentais com outras Jazidas da Bacia do Paraná, a fim de diagnosticar regiões de risco para o descarte direto da água de produção, quando da aplicação da tecnologia de CBM/ECBM;
- Realizar ensaio em autoclave utilizando soluções salinas e águas provenientes diretamente de poços onde a amostra de carvão for retirada ou a utilização de soluções salinas idênticas em composição, a fim de se obter dados mais característicos da modificação da composição da água de produção;
- Realizar experimentos utilizando reatores com maior capacidade volumétrica, para que outras análises de qualidade da água possam ser realizadas, assim como realizar medição de pH durante a realização os processos reacionais;
- Realizar experimentos com amostras de carvão em pedaços, para verificar modificações nos *cleats*, através da análise de microscopia eletrônica (MEV);
- Ampliar as faixas de temperatura e pressão, com a finalidade de caracterizar as condições *in-situ* das amostras de carvão;
- Realizar estudos para identificar as modificações da fase mineralógica, através da técnica de difração de raios - x (DRX).

## 8. REFERÊNCIAS

ABCM – Associação Brasileira de Carvão Mineral. Disponível em: <<http://www.carvaomineral.com.br/abcm/conteudo.asp?d1=38&d2=&d3=17>>. Acesso em: 16 de outubro de 2011.

ALL Consulting. **Handbook on Coal Bed Methane Produced Water: Management and Beneficial Use Alternatives**. Oklaroma - EUA, Julho, 2003.

ANEEL – Associação Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 3<sup>o</sup> edição, parte III, capítulo 9, Brasília. 2008. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/visualizar\\_texto.cfm?idtxt=1689](http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1689)>. Acesso em: 13 de setembro de 2011.

AVASTHI, 2011. Avasthi Consulting. Coalbed Methane (CBM)/ Enhanced Coalbed Methane (ECBM) Recovery. Disponível em: <<http://www.avasthiconsulting.com/page.php?pid=47>>. Acesso em: 07 dezembro 2011.

BACHU, S.; Adams, J. J. Sequestration of CO<sub>2</sub> in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO<sub>2</sub> in solution. **Energy Conversion and Management**, v. 44, p. 3151 – 3175, 2003.

BACHU, S.; Stewards, S. Geological Sequestration of Anthropogenic Carbon Dioxide in the Western Canada Sedimentary Basin: Suitability Analysis. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 41, n<sup>o</sup> 3, 2005.

BALAT, M. In: Future Energy – Improved, Sustainable and Clean Options for our Planet. **The Future of Clean Coal**. Amsterdam, 2008, 375 p.

BENNACEUR, K.; Gupta, N.; Monea, M.; Ramakrishnan, T. S.; Randen, T.; Sakurai, S.; Whittaker, S. CO<sub>2</sub> Capture and Storage - A Solution Within. **Oilfield Review**, v.16, nº. 3, Outono 2004.

BP – **British Petroleum** (2011). The In Salah project in Algeria is a pioneering industrial-scale demonstration of CO<sub>2</sub> capture and storage that has operated successfully since 2004. Disponível em: <<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9033334&contentId=7061356>>. Acesso em: 06 novembro 2011.

BRADY, N.; R. Weil. **The Nature and Properties of Soils**. Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey. 13<sup>o</sup> edição, 960 p., 2002.

CORRÊA DA SILVA, Z. C. The rank evaluation of South Brazilian Gondwana coals on the basis of different chemical and physical parameters. **International Journal of Coal Geology**, v. 13, p. 21 -39, 1989.

DAWSON, G. K. W., Golding, S. D., Massarotto, P, Esterle, J. S.. Experimental supercritical CO<sub>2</sub> and water interaction with coal under simulated in situ conditions. **Energy Procedia**, v.4, p. 3139 – 3146, 2011.

DNMP, 2010. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Brasileiro** – ano base 2009, v.1, 804p. Brasília – DF. Disponível em: <[http://www.dnpm.gov.br/portal/relatorios/amb/Completo\\_2010.pdf](http://www.dnpm.gov.br/portal/relatorios/amb/Completo_2010.pdf)>. Acesso em: 15 de setembro de 2011.

DAVIDSON, R. M., Sloss, L. L., Clarke, L. B. Coalbed Methane Extraction. **IEACR/76 - IEA Coal Research**, London, 99pp, 1995.

DURUCAN, S.; Shi, J. Q. CO<sub>2</sub> Storage in deep unminerable coal seams. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, nº 3, p. 547 – 558, 2005.

EIA, 2011. Independent Statistics & Analysis – **U.S. Energy Information Administration**. Today on Energy - 2 de setembro de 2011. Disponível em: <<http://205.254.135.7/todayinenergy/detail.cfm?id=2930>>. Acesso em: 25 outubro 2011.

EIA, 2011b. Independent Statistics & Analysis – **U.S. Energy Information Administration**. Today on Energy - 4 de outubro de 2011. Disponível em: <<http://205.254.135.7/todayinenergy/detail.cfm?id=3350>>. Acesso em: 25 outubro 2011.

GALE J.; Freund, P. Coal bed methane enhanced with CO<sub>2</sub> sequestration worldwide potential. IEA Greenhouse Gas R&D Programme. **Environmental Geosciences**, v.8, nº 3, p. 210 – 217, 2001.

Gas Research Institute. **Atlas of gas-related produced water for 1990**. Gas Research Institute Topical Report GRI-95/0016, 88 p., 1995.

GRAY, I. Reservoir engineering in coal seams: Part 1 – The physical process of gas storage and movement in coal seams. **SPE Reservoir Engineering**, p. 28 – 34, 1987.

GUNTER, W.D.; Gentzis, T.; Rottenfusser, B. A.; Richardson, R. J. H. Deep coalbed methane in Alberta, Canada: A fuel resource with the potential to offset greenhouse gas emissions. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. 217 – 222, 1997.

HEDGES, S. W.; Soong, Y., Jones, J. R. Mc., Harrison, D. K., Irdi, G. A., Frommell, E. A., Dilmore, R. M., Pique, P. J., Brown, T. D. CO<sub>2</sub> Sequestration in Unminerable Coal Seams: Potential Environmental Impacts. **U. S. Department Of Energy – DOE; National Energy Technology Laboratory – NETL**, USA, 2005.

HERZOG, H. J.; D. Golomb. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. **Encyclopedia of Energy, Elsevier Science Inc.**, New York, p. 277-287, 2004.

HERZOG, H. J. Scaling up carbon dioxide capture and storage: From megatons to gigatons. **Energy Economics**, v.33, p.597 – 604, 2011.

HIGHTOWER, M. Managing Coal Bed Methane Produced Water for Beneficial Uses, Initially Using the San Juan and Raton Basins as a Model. **Sandia National Laboratories**, Albuquerque, New Mexico, [2012].

HOCHHEISER, H. W. U.S. Department of Energy Environmental Activities Related to Coal Bed Methane Produced Water. Abril, 2003.

HOPPE, L. **Geração de energia limpa e diversificação da matriz energética: a viabilidade da produção de gás natural a partir do armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> na Jazida de Charqueadas**. Porto Alegre. 2009. 123p. Dissertação (Mestrado em Economia do Desenvolvimento). Programa de Pós-Graduação em Economia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

HUNT, J. M. **Petroleum geochemistry and geology**. 2<sup>o</sup> edição, 743p, 1996.

IAE. International Energy Agency 2006. **World Energy Outlook**. Disponível em: <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/weo2006.pdf>>. Acesso em: 05 agosto 2011.

IAE. International Energy Agency 2008. **World Energy Outlook**. Disponível em: <<http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/weo2008.pdf>>. Acesso em: 05 agosto 2011.

IAE. International Energy Agency 2008b. CO<sub>2</sub> Capture and Storage – A key carbon abatement option. **Energy Technology Analysis**. Disponível em: <[http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS\\_2008.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/CCS_2008.pdf)>. Acesso em: 24 julho 2010.

IPCC, **Intergovernmental Panel on Climate Change**. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Cambridge University Press, Cambridge, New York, NY, USA, 2005.

IPCC. Climate Change 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the **Intergovernmental Panel on Climate Change**. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 19 setembro 2010.

KETZER, J. M. Redução das emissões de gases causadores do efeito estufa através da captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. In: **Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global**. Curitiba, 2006, Ecoplan.

KEITH, K; Bauder, J.; John Wheaton. Frequently Asked Questions Coal Bed Methane (CBM). Montana State University-Bozeman John Wheaton & Montana Bureau of Mines and Geology, 2003. Disponível em: <[http://waterquality.montana.edu/docs/methane/cbmfaq.shtml#some\\_individuals\\_say\\_that\\_the\\_depleted\\_aquifers\\_in\\_the\\_powder\\_river\\_basin](http://waterquality.montana.edu/docs/methane/cbmfaq.shtml#some_individuals_say_that_the_depleted_aquifers_in_the_powder_river_basin)>. Acesso em: 02 de julho de 2012.

LEAL DA COSTA, I. V. **Análise do potencial técnico do seqüestro geológico de CO<sub>2</sub> no setor petróleo no Brasil**. Rio de Janeiro. 2009. 96p. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Programa de Planejamento Energético – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

LINKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por adsorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. Porto Alegre. 2008. 96p. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

LIU, C. J., Wang, G. X., Sang, S. X., Rodolph, V. Changes in pore structure of anthracite coal associated with CO<sub>2</sub> sequestration process. **Fuel**, v. 89, p. 2665 – 2672, 2010.

LÓPEZ A.; Starobinsky, G. O Panorama Regional. In: **A Indústria de Biocombustível no Mercosul**. Série Mercosul nº 15, p.17 – 43, 2009.

MASSAROTTO, P., Golding, S. D., Bae, J.-S., Iyer, R., Rudolph, V. Changes in reservoir properties from injection of supercritical CO<sub>2</sub> into coal seams – A laboratory study. **International Journal of Coal Petrology**, v.82, p. 269 – 279, 2010.

MAZZOTTI, M.; Pini, R.; Ottiger, S.; Storti, G. Pure and competitive adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on coal for ECBM. **Energy Procedia**, v.1, p. 1705 – 1710, 2009.

MEER, van der. L. G. H. CO<sub>2</sub> Storage in the Subsurface. **Greenhouse Gas Control Technologies**, v. 1, p. 201-206, 2003.

NIENCZEWSKI, J. R. **Carbonatação de escória de aciaria: uma alternativa para o seqüestro de CO<sub>2</sub>**. Porto Alegre. 2009. 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

NUMMEDAL, D.; Thyne, G. Produced Water Management and Beneficial Use. Colorado Energy Research Institute, [2012].

NRC - **National Research Council**. Management and Effects of Coalbed Methane Produced Water in the United States . Washington, DC: The National Academies Press, 2010.

OELKERS, E. H.; Cole, D. R. Carbon Dioxide Sequestration – A solution to a Global Problem. **Elements**, v. 4, p. 305–310, 2008.

PARMESAN, Camille. Ecological and Evolutionary Response to Recent Climate Change. **Annual Review of Ecology, evolution and Systematics**, v.37, p. 637 - 669, 2006

PNUMA, 2011. **Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente** - Oficina Regional para América Latina e o Caribe – Rede MERCOSUL. Eficiência na utilização de recursos na América Latina: Perspectivas e implicações econômicas – Estudo de caso: MERCOSUL, Chile e México. Disponível em: <[http://www.pnuma.org/reeo\\_port/Documentos/Web\\_Implicacoes%20para%20os%20Tomadores%20de%20deciso es\\_13\\_06\\_11.pdf](http://www.pnuma.org/reeo_port/Documentos/Web_Implicacoes%20para%20os%20Tomadores%20de%20deciso es_13_06_11.pdf)>. Acesso em: 28 novembro 2011.

RICE, C.A., Ellis, M.S., and Bullock, J.H., Jr.. Water co-produced with coalbed methane in the Powder River Basin, Wyoming: Preliminary compositional data: U.S. Geological Survey Open-File Report 00-372, 20 p., 2000.

SCHLUMBERGER (2011a). Global Climate Change and Energy: Case Study Sleipner—A Carbon Dioxide Capture-and-Storage Project. Disponível em: <<http://www.planetseed.com/pt-br/node/15252>>. Acesso em: 06 novembro 2011.

SCHLUMBERGER (2011b). Global Climate Change and Energy: Case Study The Weyburn Oil Field—Enhanced Oil Recovery. Disponível em: <<http://www.planetseed.com/pt-br/node/15251>>. Acesso em: 06 novembro 2011.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of coal analysis**. 2005, 239p. Tradução de John Wiley & Sons, Estados Unidos, 222p, 2007.

STACH, E. **Stach´s Textbook of Coal Petrology**. 3º edição. Alemanha, 1982. 535p.

STATOIL (2011). **Snøhvit Carbon Capture and Storage**. Disponível em: <<http://www.statoil.com/en/TechnologyInnovation/ProtectingTheEnvironment/CarboncaptureAndStorage/Pages/CaptureAndStorageSnohvit.aspx>>. Acesso em: 06 novembro 2011.

WCA – **World Coal Association** (2011a). Where is coal Found? Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/coal/where-is-coal-found/>>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

WCA – **World Coal Association** (2011b). Coal is the reality we live in. Milton Caletin. Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/blog/coal-is-the-reality-we-live-in/>>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

WCA – **World Coal Association** (2011c). What is coal? Disponível em: <<http://www.worldcoal.org/coal/what-is-coal/>>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

WAGENINGEN, W. F. C.; Mass, J. G. Lessons learned from Recopol (ECBM) Pilot. Apresentation in **Coal-Seq Consortium**. 2006. Disponível em: <<http://www.coal-seq.com/proceedings2006/presentations/wageningen.pdf>>. Acesso em: 25 de maio de 2012.

WALTER, Gian-Reto; Post, Eric; Convey, Peter; Menzel, Annette; Parmesan, Camille; Beebee, Trevor J. C.; Fromentin, Jean-Marc; Hoegh-Guldberg, Ove & Bairlein, Franz. Ecological responses to recent climate change. **Nature**, v. 416, p. 389 – 395, Março 2002.

WATLING, Kristie. Measuring Salinity. Department of Natural Resources and Water. June, 2007. Disponível em: <<http://www.derm.qld.gov.au/water/index.html>>. Acesso em: 21 de junho de 2012.

WELCH, J. Special report: reverse osmosis treatment of cbm produced water continues to evolve. **Oil & Gas Journal**. Maio de 2009.

WHITE, Curt; et al. Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery – A Review. **Energy & Fuels an American Chemical Society Journal**, v. 19, nº 3, p. 659-724, Maio/Junho 2005.