



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

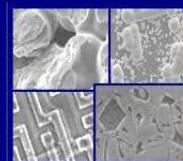
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E

TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

**POTENCIAL DA JAZIDA DE CHARQUEADAS PARA O
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ E PRODUÇÃO DE GÁS
NATURAL UTILIZANDO PARÂMETROS PETROFÍSICOS E TESTES
DE ADSORÇÃO**

CRISTIAN SARTORI SANTAROSA

GEÓLOGO

MESTRE EM GEOLOGIA

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

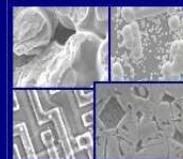
Agosto, 2012



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

**POTENCIAL DA JAZIDA DE CHARQUEADAS PARA O
ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂ E PRODUÇÃO DE GÁS
NATURAL UTILIZANDO PARÂMETROS PETROFÍSICOS E TESTES
DE ADSORÇÃO**

**CRISTIAN SARTORI SANTAROSA
GEÓLOGO
MESTRE EM GEOLOGIA**

ORIENTADOR: PROF. DR. JOÃO MARCELO MEDINA KETZER

Tese 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 Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2012**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a

Minha mãe, exemplo de amor incondicional e de educação

Minha esposa Juliane, paciente e leal companheira

Ao meu amigo Claudinho, fonte de inspiração nos momentos difíceis

AGRADECIMENTOS

Primeiramente os agradecimentos vão a duas pessoas, colegas de Petrobras, que tornaram esta tese de doutorado possível neste momento: Paulo Cunha, que estende seu profissionalismo à sua vida pessoal, tornando-se não só colega, mas também grande amigo de quem dele sabe se aproximar; e Thaís Murce, exemplo de profissionalismo e dedicação, com quem tive o privilégio de trabalhar junto.

À PETROBRAS, empresa da qual me honra fazer parte, pela possibilidade de fazer esta tese em uma área que tenho prazer de trabalhar, em uma terra da qual tenho orgulho de pertencer.

Aos meus colegas da PUC, pelas horas de companheirismo, não só nos estudos mas também na vida fora da Universidade. Muitos são os nomes, alguns já em outras instituições e cidades, dentre eles: Felipe, Natacha, Marti, Daniel, Rogério, Fred, Drica, Déia, Vinicius & Martinha, Juliane, Lia, Anderson, Adriano, Rodrigo, Claudia, Vanessa Silva, Vanessa Amorim, Flávio, Dagoberto, Adolpho e tantos outros que podem não estar aqui citados, mas certamente sabem de sua importância nesse processo.

Aos amigos Fabrício Aliatti, Daniel Bertoncello, Cristiano Zinn, Cristiano Grossi, Tati & Duda Pianezzolla, Márcio Soares e Alex e Antônio Hrynyszyn pelo companheirismo, seja aqui por perto ou à distância.

Aos profissionais que me ajudaram durante esta caminhada: Professora Zuleika, pela orientação e ensinamentos sobre o carvão; prof. Villwock, que mesmo não fazendo parte de minha tese diretamente é um exemplo para todos que estão próximos; à Copelmi Mineradora S.A., que através dos colegas e amigos Alexandre e Gustavo Bastiani não só forneceu material para esta tese, mas também companheirismo nesta jornada; Ao professor Roberto, co-orientador extraoficial esta

tese, pela orientação, parceria *onshore* e *offshore*, e constante presença em nossos debates diários.

To the amazing friends I made at Pittsburgh and Morgantown. Angela, Who was the one Who helped me when I got there. The Soccer Team: Baba, Mario, Igor, Slava, Miguel, John, Paul, Rob and Isaac, you saved my winter sports season! Maria, for always be so helpful to all Brazilians, no matter what! And my big friend in Morgantown, Dustin Crandall: my results would never be so reliable without his help.

Aos componentes da banca: Luciana Gomes, Pedro Reginatto, Marçal Pires e Roberto Heemann, por disponibilizarem seu tempo para leitura, correção e participação em minha defesa de tese.

À minha segunda família, Vera e Vitor Mahler, que não só me abrigou emocionalmente como fisicamente antes, durante e certamente pós-doutorado. E pela inesperada e ótima revisora desta tese.

À minha família: minhas irmãs, que mesmo estando longe não deixam de me apoiar. Meu pai, pela força e incentivo, sem deixar de cobrar. E principalmente minha mãe, a base sólida que une esta família, capaz de nos manter próximos mesmo estando a centenas de quilômetros, com seu amor infinito.

Ao meu orientador João Marcelo, pela parceria desde o primeiro ao último dia de minha tese, pelas orientações não somente nesta tese, mas nos mais variados assuntos relacionados a geologia, pesquisas e projetos envolvendo a PUC e a Petrobras. Graças a seus esforços e realizações pude vivenciar o nascimento do CEPAC em todas suas etapas, desde a concepção, projeto, instalação, funcionamento e expansão.

À minha amada esposa Juliane, pelo amor, carinho, compreensão de todos os dias, por sempre saber a hora de me incentivar e cobrar, por me apoiar nas horas difíceis e por ser esta pessoa maravilhosa, altruísta e compreensiva à qual tenho e terei eterno agradecimento.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	3
AGRADECIMENTOS	4
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SIGLAS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivo Geral	21
2.2. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Mudanças Climáticas	22
3.1.1. Armazenamento geológico de carbono	23
3.2. Carvão	23
3.2.1. Características físico-químicas	25
3.2.1.1. Porosidade.....	25
3.2.1.2. Rank.....	26
3.2.1.3. Matéria Mineral	27
3.2.2. Estimativas da capacidade de armazenamento de CO ₂ e CH ₄	27
3.2.3. Composição macerálica.....	30
3.2.4. Adsorção e dessorção de gases, encolhimento e inchamento do carvão, CBM, ECBM e isothermas	31
3.2.4.1. Adsorção / Dessorção de gás.....	31
3.2.4.2. Fenômenos de Difusão, Permeabilidade e Transporte de gases no carvão	36
3.2.4.3. CBM e ECBM.....	38

3.3. Jazida de Charqueadas e considerações sobre carvões sulriograndenses	
41	
3.3.1. Critérios de seleção de áreas para projetos de ECBM	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1. Trabalho de Campo - Porto Batista	50
4.2. Seleção das Amostras	51
4.3. Caracterização Petrográfica	54
4.4. Isotermas de adsorção	55
4.5. Experimentos Realizados no NETL – DOE	56
4.5.1. Porosidade e Permeabilidade	56
4.5.2. Preparação das Amostras para Ensaios de Adsorção e Tomografia de raios-X	58
4.5.3. Ensaio de injeção de CO ₂	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1. Análises Petrográficas	64
5.1.1. Caracterização da camada MB	65
5.1.2. Caracterização da camada I1F	67
5.1.3. Caracterização da camada I2B	68
5.2. Isotermas de adsorção	70
5.3. Experimentos Realizados nos EUA (NETL - DOE)	74
5.3.1. Análises de Permeabilidade e Porosidade	74
5.3.2. Imageamento – Tomografias de Raios-X	78
5.3.2.1. Imageamentos pré-experimentos	78
5.3.2.2. Testes de sorção em amostra confinada (tomógrafo)	80
5.3.2.3. Cálculos para quantificação do CO ₂ adsorvido	82
5.3.2.4. Microtomografia	85
6. CONCLUSÕES	87
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO 1 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CH₄ E CO₂	110

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1: Opções de armazenamento geológico (modificado de IPCC, 2007)24
- Figura 3.2: Isoterma de adsorção hipotética de um carvão “x”, com pressão do reservatório (P1) e sua projeção sobre a isoterma determinando pressão de produção de gás (P2).....35
- Figura 3.3: Jazidas carboníferas da Bacia do Paraná, região sul do Brasil, com detalhe para a Jazida de Charqueadas, e localização dos pontos de sondagem do Projeto Porto Batista.....44
- Figura 3.4: Ambientes deposicionais dos carvões sulbrasileiros (adaptado de Guerra-Sommer, Marques-Toigo & Corrêa da Silva, 1991).45
- Figura 4.1: Seção com as três camadas de carvão (MB, I1F e I2B) que ocorrem na área de sondagem do Projeto Porto Batista, sua descrição macroscópica e respectivas profundidades (adaptado do Relatório Cepac-Petrobras, 2010).52
- Figura 4.2: Aparato de fluxo Autolab 1500, utilizado para medição da permeabilidade das amostras de carvão.57
- Figura 4.3: Processamento das amostras de carvão para ensaios no tomógrafo de raios-x. A: Aparato de corte a água; B: Amostra cortada previamente à remoção do corpo redimensionado; C: Nova amostra no diâmetro necessário de 1,5”; D: Corpos reamostrados em processo59
- Figura 4.4: Tomógrafo computadorizado utilizado no imageamento das amostras de carvão confinadas.60
- Figura 4.5: Aparato de confinamento da amostra de carvão (esquerda) e esquema simplificado do controle de pressão60
- Figura 4.6: Bloco de resina contendo a amostra C-14, e as perfurações para extração de amostras para o microtomógrafo.....63
- Figura 5.1: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência de concentrações de liptinita (cutinita) em locais específicos da seção polida. (V=vitritina; L=liptinita; I=inertinita)66
- Figura 5.2: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita) mostrando ocorrência de concreções de pirita imersas em matriz formada por fragmentos preservados de tecido vegetal (I=inertinita). ...66

- Figura 5.3: Fotomicrografia em luz natural de fragmento de carvão com boa preservação da estrutura vegetal. (I=inertinita).....67
- Figura 5.4: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência dos três principais macerais do carvão, sendo V=vitritina; L=liptinita; I=inertinita.....68
- Figura 5.5: Fotomicrografia em luz natural de fragmentos com boa preservação da estrutura vegetal em matriz formada por inertinita (à direita) e bandas de vitritina e liptinita (à esquerda) (V=vitritina; I=inertinita).....68
- Figura 5.6: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando os macerais do carvão em matriz vitrinitica (V=vitritina; L=liptinita; I=inertinita).69
- Figura 5.7: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência dos três principais macerais do carvão, sendo V=vitritina; L=liptinita; I=inertinita. Observa-se uma coloração em tons de marrom da vitritina, sob luz ultravioleta, indicando a possível impregnação de componentes oleosos.....69
- Figura 5.8: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando “bolsões” de liptinita em matriz de vitritina. (V=vitritina; L=liptinita).....70
- Figura 5.9: Fotomicrografia em luz natural de fragmentos com boa preservação da estrutura vegetal (I=inertinita).....70
- Figura 5.10: Isotermas de adsorção para CH₄ (acima) e CO₂ (abaixo) da amostra C-08.75
- Figura 5.11: Isotermas de adsorção para CH₄ (acima) e CO₂ (abaixo) da amostra C-18.76
- Figura 5.12: Densidade das amostras C-14 (cruz laranja) e C-25 (losango azul) ao longo dos corpos de prova submetidos ao teste de sorção de CO₂.80
- Figura 5.13: Gráfico mostrando a variação da densidade, relacionada ao CO₂ adsorvido pela amostra C-14 nas pressões de poro de 200, 400 e 600psi.....81
- Figura 5.14: Gráfico mostrando a variação de densidade da amostra relacionada ao CO₂ adsorvido pela amostra C-25 nas pressões de poro de 200, 400 e 600psi.....82

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1: Comparação dos teores dos macerais descritos por Correa da Silva et.al, 1984 (A) e Bortoluzzi et.al., 1984 (B)46
- Tabela 4.1: Relação das amostras pré-selecionadas para os testes de permeabilidade, porosidade e fluxo de gases com imageamento (tomografia de raios-x).54
- Tabela 5.1: Descrições petrográficas das camadas de carvão da Jazida de Charqueadas em: A) Corrêa da Silva, 1984; B) Corrêa da Silva et. al., 1984; C) Bortoluzzi et. al., 1984; e em destaque, D) Em destaque, descrições realizadas com as amostras do Projeto Porto Batista.....65
- Tabela 5.2: Etapas da execução das isotermas de adsorção para CH₄ e CO₂, com suas respectivas pressões (em MPa e psi) aproximadas.71
- Tabela 5.3: Tabela comparativa entre os valores obtidos nas isotermas de adsorção de CO₂ (executadas em laboratório australiano) e no experimento no NETL, e resultados das isotermas de CH₄.....73
- Tabela 5.5: Características físicas da amostra (densidade e massa), e quantitativos de gás adsorvido nas pressões de 200, 400 e 600psi.84
- Tabela 5.6: Cálculos para capacidade de armazenamento de CO₂ na Jazida de Charqueadas, de acordo com os valores das isotermas de adsorção e os testes de sorção.84

LISTA DE SIGLAS

CBM – Produção de gás natural a partir de camadas de carvão, do inglês *coalbed methane*.

CCS – Captura e armazenamento de carbon, da sigla em inglês *Carbon capture and storage*.

CEPAC – Centro de Excelência em Pesquisa e Inovação em Petróleo, Recursos Minerais e Armazenamento de Carbono.

DOE – Departamento de Energia dos EUA, do inglês *Department of Energy*.

ECBM – Produção avançada de gás natural a partir de camadas de carvão, do inglês *enhanced coalbed methane*.

EPA – Agência de proteção ambiental dos EUA, do inglês *Environmental Protection Agency*.

GEE – Gases de efeito estufa

NETL – Laboratório Nacional de Tecnologias de Energia, do inglês *National Energy Technology Laboratory*.

RESUMO

SANTAROSA, Cristian Sartori. **Potencial da Jazida de Charqueadas para o Armazenamento Geológico de CO₂ e Produção de Gás Natural Utilizando Parâmetros Petrofísicos e Testes de Adsorção. Porto Alegre. 2012.** Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O carvão é um dos recursos energéticos mais abundantes da humanidade. O Rio Grande do Sul contém cerca de 32 bilhões de toneladas de recursos, que representam 90% de todo carvão de nosso País. Esta fonte de energia é utilizada em pequena proporção quando comparada à energia gerada em hidrelétricas, por exemplo. Porém o carvão é um recurso estratégico do qual não se pode abrir mão, por ser uma fonte complementar às utilizadas em maior escala. É o recurso que completa a demanda energética em épocas de sazonalidade dos outros recursos, e por não depender do clima para ser utilizado, constitui-se de um importante fator na segurança energética do País. A busca por um maior conhecimento e entendimento de como os carvões brasileiros se encontram e suas possibilidades de exploração ou utilização *in situ* e ambientalmente sustentáveis pode contribuir para uma provisão de um recurso energético que hoje não é considerado acessível, principalmente para a Região sul do País.

Esta foi focada na Jazida de Charqueadas, sua caracterização petrográfica, comparação entre as capacidades teórica e medida em laboratório de armazenagem de CO₂, através de testes de sorção, e comparação de mudanças estruturais na rocha através de imageamento em tomógrafo computadorizado. Através destas análises foi avaliada viabilidade do carvão para produção de gás natural e armazenamento de carbono (CCS).

O carvão estudado possui, quando levadas em conta atividades de CBM, ECBM e CCS, porosidades consideradas normais (da ordem de 1 a 5%). Já em

relação à permeabilidade, quanto às mesmas atividades mencionadas, esta é considerada muito baixa (centenas de nanoDarcys), principalmente em relação à permeabilidade considerada ideal ou mínima para estas atividades (da ordem de miliDarcys).

Os resultados do imageamento prévio ao experimento de sorção de CO₂ apontam para a existência de um material de alta densidade nas fraturas (cleats) do carvão, o que explica os resultados de baixas permeabilidades medidos nas amostras. O imageamento através de microtomografia também evidenciou este comportamento, apontando material de alta densidade preenchendo as microfraturas do carvão estudado, o que por consequência diminui a permeabilidade e adsorção de gases.

As isotermas de adsorção indicaram uma significativa quantidade de CO₂ como possível de ser adsorvida nas amostras estudadas, porém os resultados das análises de permeabilidade, imageamento prévio e microtomografia (que apontaram a existência de um material de alta densidade preenchendo as fraturas) e principalmente os testes de sorção realizados nas amostras indicam ser difícil o fluxo de fluídos, e por consequência a sorção de CO₂ nos carvões da Jazida de Charqueadas.

Palavras-Chave: Carvão, ECBM, CBM, CCS, CO₂, sequestro de carbono, armazenamento de carbono, gás natural, metano, Jazida de Charqueadas.

ABSTRACT

SANTAROSA, Cristian Sartori. **Charqueadas Coal Reservoir Potential for Natural Gas Production and Geological CO₂ Storage through petrophysics and adsorption tests parameters.** Porto Alegre. 2012. Porto Alegre. 2012. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Coal is one of the most abundant energy resources. The Rio Grande do Sul State has about 90% of all coal in Brazil. This energy source is used in small proportion compared to hydropower plants, for example. But coal is also a strategic resource, it is a complementary source to those used on a larger scale. It is a resource that doesn't depend on seasonality, and therefore constitutes an important energy security backup. The quest for a greater knowledge and understanding of Brazilian coals situation and its exploitation or in situ use possibilities can contribute to provide an energy resource that today is not considered accessible, especially for the southern region of Brazil.

This thesis is focused on the Charqueadas Reservoir, its petrographic characterization, comparison of its theoretical and measured storage capacity for CO₂, through sorption tests at the Department of Energy (DOE) laboratories (USA), compared with structural changes in the rock through imaging acquired through computed tomography (CT). These tests will also determine the viability of coalbed production (CBM) and carbon sequestration (CCS).

The studied coal has, when taken into account CBM, ECBM and CCS activities, porosities considered normal (in the range of 1 to 5%). As for the permeability for the same activities, it's considered very low (within the range of hundreds of nanoDarcys).

The results of the pre-scans imaging indicate the existence of a high density material in the fractures (cleats), which explains the results of low permeabilities measured on the samples. Imaging using microtomography also showed this feature, indicating high density material filling the microfractures, which consequently reduces the permeability and gas adsorption.

The adsorption isotherms indicated a significant amount of CO₂ adsorption into the Charqueadas coal micro-structure is possible, but the larger scale results of the core permeability, microtomography, and pre-injection scans (which indicated the existence of a high density material filling fractures) revealed fluid motion within the coal would be difficult. This result was confirmed by the core-scale sorption tests in the coal samples, which indicated that sorption of CO₂ in the Charqueadas Deposit would not be easily carried out.

Key-words: Clean Coal Technologies, Coal, natural gas, CBM, ECBM, CO₂

1. INTRODUÇÃO

O atendimento à demanda por energia é um dos maiores desafios mundiais atuais. Com a industrialização e o crescimento populacional vieram problemas ambientais como o aquecimento global. A utilização destes combustíveis fósseis tem ocorrido de maneira não-sustentável, e teve seu desenvolvimento ao longo das últimas décadas sem o total conhecimento dos reais impactos das mudanças climáticas em nossa atmosfera.

O efeito estufa é um fenômeno natural que age de duas formas, primeiramente impedindo que parte da radiação solar adentre a atmosfera terrestre, e também ocasiona o aprisionamento do calor, impedindo que a energia recebida do sol seja completamente dissipada. Este fenômeno traz efeitos benéficos como por exemplo o desenvolvimento da vida da forma que hoje a conhecemos. Porém, com o crescente aumento das emissões dos chamados Gases de Efeito Estufa (GEE) provenientes em sua maioria, da queima de combustíveis fósseis, agricultura e mudanças do uso da terra, e seu acúmulo na atmosfera, a humanidade têm tido papel ativo no aumento demasiado desse fenômeno causando as mudanças climáticas globais.

Os reflexos dessas mudanças climáticas terão como conseqüências um aumento médio do nível dos mares, eventos climáticos extremos como secas prolongadas e furacões, ressurgimento e aumento de doenças transmitidas por insetos, inundações e o aumento na freqüência e intensidade de eventos extremos envolvendo temperaturas muito altas ou muito baixas (Cunha & Santarosa, 2006).

O homem, ciente do aumento do efeito estufa e das mudanças climáticas, pesquisa maneiras e soluções para atender ao crescente consumo energético, com o desafio de tornar a energia acessível a todos e de caráter ambientalmente sustentável.

O carvão é um dos recursos energéticos mais abundantes da humanidade, tendo sido o grande combustível fóssil utilizado por muitos países, principalmente desde a revolução industrial. Tecnologias que poderiam ser aplicadas para se levar em conta os impactos ambientais deste recurso não recebem os investimentos necessários, uma vez que o crescimento econômico de países emergentes e em franco crescimento leva seus líderes a ações voltadas unicamente ao viés econômico em detrimento dos aspectos sociais. Este recurso é então explorado e utilizado de maneira que contribui diretamente com o aquecimento do planeta.

No Rio Grande do Sul há cerca de 32 bilhões de toneladas de carvão, representando aproximadamente 90% de todo carvão de nosso País. Esta fonte de energia é utilizada em pequena proporção quando comparada à energia gerada em hidrelétricas, por exemplo. Mas ao mesmo tempo é um recurso importante para a segurança energética do País, pois é através da queima do carvão que se mantém o fornecimento de energia necessário, por exemplo, durante as épocas de seca, onde os rios não conseguem prover a demanda. Deste modo, trata-se de um recurso estratégico do qual não se pode abrir mão, apesar de sua porcentagem de utilização em nossa matriz energética ser ainda pequena. A energia hidráulica, apesar de ser considerada uma energia “limpa”, ainda tem suas limitações, e como qualquer outra fonte de energia, não tem como sozinha suprir a demanda energética em sua totalidade. Esta necessidade torna-se ainda mais evidente quando levadas em conta as metas de crescimento econômico do País, considerando que o governo federal deixa clara esta tendência de crescer, o que obrigatoriamente implica em maior disponibilidade de energia à população. O carvão é, portanto, de grande importância para a segurança energética do Brasil.

A busca por tecnologias mais limpas na utilização do carvão, as *clean coal technologies* (tecnologias de carvão limpo) alavanca a produção de energia de maneiras não convencionais deste recurso, como a produção de metano a partir de camadas de carvão não mineráveis. Além disso, as jazidas brasileiras, especialmente as sulriograndenses, não estão completamente disponíveis para exploração. Para ser extraído e utilizado comercialmente na geração convencional de energia (através de termoelétricas), o carvão deve estar a uma profundidade acessível, possuir um bom potencial para queima, ter uma espessura (volume total) que viabilize a economicidade de sua extração e preferencialmente ter um baixo teor de matéria mineral em sua composição. Nestes casos, podem então consideradas outras maneiras para seu aproveitamento, chamadas de métodos não-convencionais. Dentre estes métodos encontram-se a produção de metano a partir de camadas de carvão (CBM, sigla da expressão em inglês, *coalbed methane*), a produção de metano em camada de carvão com recuperação avançada deste gás através da injeção de um fluido, geralmente o dióxido de carbono – CO₂ (ECBM, sigla da expressão em inglês, *enhanced coalbed methane*), e a gaseificação *in situ*, onde o carvão é queimado em profundidade para a geração de energia.

O carvão representa, juntamente com as formações geológicas e reservatórios de hidrocarbonetos, um potencial destino para o dióxido de carbono separado para o armazenamento geológico. O armazenamento (ou sequestro) geológico é visto como uma das maneiras de minimização e mitigação das mudanças climáticas, e também como uma tecnologia que permitirá a transição de um mundo onde a matriz energética é predominantemente dependente dos combustíveis fósseis para um futuro onde as energias renováveis terão um papel maior nesta matriz. Uma detalhada caracterização (petrográfica, físico-química e geológica) das jazidas brasileiras é de vital importância no mapeamento deste recurso com o objetivo de armazenamento geológico.

Desta maneira, a busca por um maior conhecimento e entendimento de como os carvões brasileiros se encontram e suas possibilidades para armazenamento geológico de CO₂ e exploração ou utilização *in situ* pode contribuir para uma

provisão de um recurso energético que hoje não é considerado acessível, principalmente para a Região sul do País, onde o carvão está praticamente localizado em sua totalidade (cerca de 90% no Rio Grande do Sul e 9% em Santa Catarina).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é analisar sob os aspectos petrográfico e físico-químico o carvão da jazida de Charqueadas para avaliar seu potencial para armazenamento de CO₂ e como fonte de gás natural.

2.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar petrograficamente o carvão da jazida de Charqueadas
- Obter os dados teóricos de gás natural (CH₄) da Jazida de Charqueadas
- Obter os valores experimentais de sorção de CO₂ através de testes de tomografia computadorizada simultaneamente com a injeção de dióxido de carbono (CO₂) visando à detecção da resposta física do carvão à injeção do gás.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados trabalhos relativos ao carvão do Rio Grande do Sul, características físicas dos carvões, experimentos de interesse como isotermas de adsorção e injeção de CO₂ em carvão.

3.1. Mudanças Climáticas

O tema “mudanças climáticas” vem ganhando espaço na sociedade desde a última década, à medida que pesquisas evidenciam os impactos da ação do homem na natureza e seus reflexos em nosso dia-a-dia. Um dos documentos mais debatidos é o relatório produzido pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, o IPCC (IPCC, 2007). Em sua quarta versão, este relatório apontou com alto grau de confiabilidade que sim, o homem influencia no clima do planeta, apoiando esta afirmação em modelos matemáticos de previsão do clima para o futuro, e checando estes modelos com projeções para o clima no passado, corroborado com as medições já feitas. Mesmo que as contribuições da humanidade para o aquecimento global sejam inequívocas e suas consequências catastróficas, pouco tem sido feito para a redução das emissões antrópicas dos gases causadores do efeito estufa (Ketzner, 2006).

Pacala e Socolow (2004) abordam o problema do aquecimento global como não tendo uma única saída ou solução, mas sim de que são necessárias ações em áreas como produção de energia, uso do solo, etc, afim de que haja

tempo suficiente para que a humanidade se adapte às consequências das mudanças climáticas sem grandes impactos sócio-econômicos.

3.1.1. Armazenamento geológico de carbono

Bachu (2002) definiu o seqüestro geológico de CO₂ como “a captura do CO₂ diretamente de fontes antropogênicas e seu armazenamento no subsolo por um período de tempo geologicamente significativo”. Já de acordo com a definição do IPCC (2007), a captura e armazenamento geológico de dióxido de carbono é um processo que consiste na separação do CO₂ de fontes industriais, sua compressão e transporte para o local de armazenamento com a finalidade de ficar isolado da atmosfera por um longo período de tempo (centenas ou milhares de anos).

De acordo com Ketzer (2007), o armazenamento geológico de CO₂ pode ser feito através de quatro modos (também visualizados na figura 3.1):

- Armazenamento em aquífero salino
- Armazenamento em reservatórios de hidrocarbonetos com ou sem a recuperação adicional de petróleo
- Armazenamento em camadas de carvão, com ou sem a produção de gás natural associado.

3.2. Carvão

A Agência Internacional de Energia (IEA, 2010) projeta para 2050, se grandes mudanças comportamentais e tecnológicas não forem feitas, que o carvão ainda tenha grande fatia na matriz mundial de energia, gerando cerca de 43% da energia elétrica do mundo. Como consequência disso, o carvão continuará sendo utilizado em larga escala, poluindo se não usado de maneiras mais limpas, o que leva à necessidade da criação das tecnologias limpas do carvão. Caracteriza-se, portanto, o carvão como um combustível

imprescindível de utilização no cenário a curto e médio prazo, principalmente devido à sua disponibilidade em países de maior crescimento como Índia e China. Cria-se então uma necessidade de abordar novas tecnologias de utilização deste recurso, bem como aperfeiçoar os processos existentes.

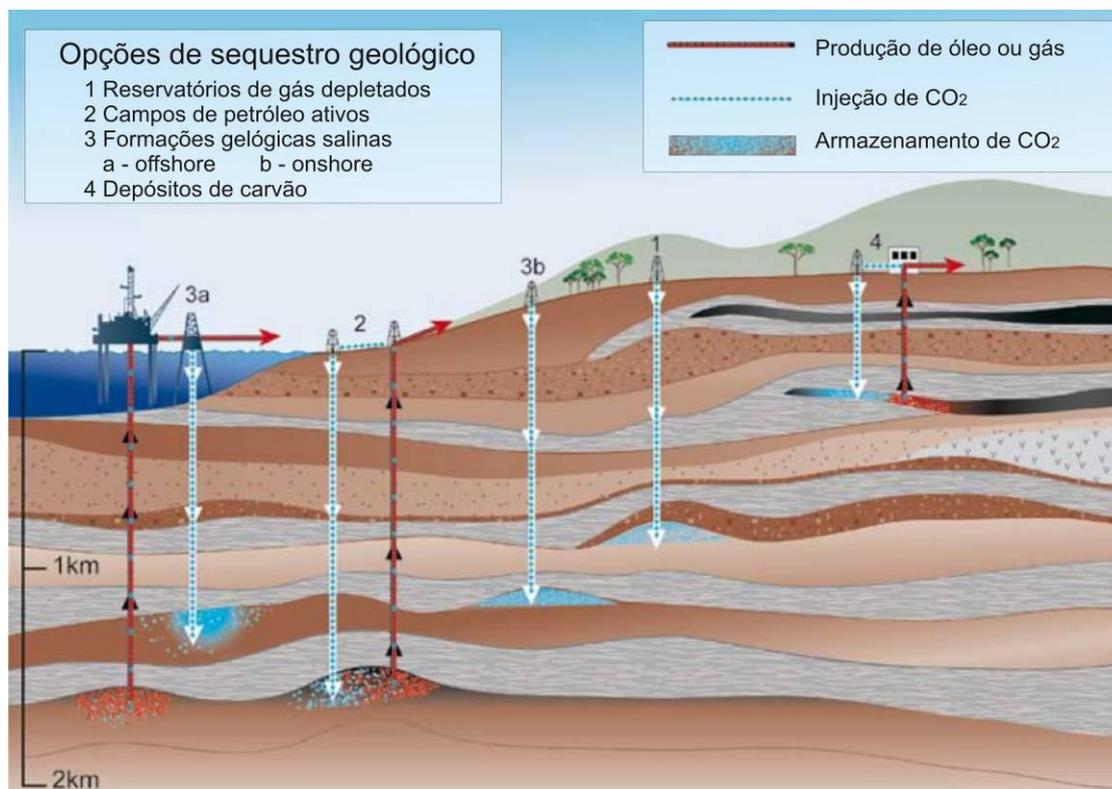


Figura 3.1: Opções de armazenamento geológico (modificado de IPCC, 2007)

A evolução da matéria orgânica vegetal que gera o carvão, da turfa ao antracito, através dos diferentes estágios de carbonificação, seja ele sub-betuminoso ou betuminoso, é um processo geoquímico chamado de carbonificação, durante o qual os compostos gasosos ricos em oxigênio e hidrogênio são liberados e ocorre uma relativa concentração de carbono. O processo de carbonificação é causado principalmente pelo aumento da temperatura e pelo tempo geológico (Correa da Silva, 1989).

3.2.1. Características físico-químicas

3.2.1.1. Porosidade

Carvões são materiais porosos, e seu tamanho de poro varia desde ângstroms a micrômetros. (Sharkey & McCartney, 1981). Os poros são classificados em quatro grupos: Macroporos ($>500\text{Å}$), mesoporos (20 a 500Å), microporos (8 a 20Å) e submicroporos ($<8\text{Å}$) (IUPAC, 1972). Parkash & Chakrabarty (1986) realizaram diversos testes em carvões norte-americanos e canadenses sub-betuminosos, e determinaram que cerca de 70% dos poros possuem diâmetro menor do que 120Å , concluindo também que praticamente toda a área superficial de um carvão está localizada em seus microporos.

A porosidade geralmente tende a decrescer à medida que o rank aumenta (White et.al., 2005). Muitos artigos estudam a rede de poros dos carvões, e um consenso é de que se trata de um material complexo, de difícil classificação. Independente do tipo de mecanismo que transporta os gases através de sua matriz orgânica, a microporosidade é o fator dominante na adsorção dos gases (Clarkson & Bustin, 1999).

Os microporos têm uma grande capacidade de armazenamento, porém pouco contribuem para o transporte de gases ou fluídos. O sistema de macroporos de uma camada de carvão representa o volume ocupado pelo sistema de fraturas (Kolesar et.al., 1990).

King & Wilkins (1994) concluíram que a porosidade de um carvão diminui de 20% em um carvão com 82% de carbono para 3% em um carvão com 89% de carbono. Senel (2001) caracterizou carvões turcos, com conteúdo de carbono variando entre 61 a 84%, porém sem conseguir fazer uma relação direta entre a porosidade e o rank do carvão. Gan et.al. (1972) caracterizaram

carvões com variação de linhito a antracito, relacionando suas porosidades e ranks, concluindo que em carvões de baixo rank (conteúdo de carbono de até 75%) a porosidade é principalmente composta de macroporos. Em carvões de médio rank (carbono de 76% a 84%), a porosidade é composta de micro e mesoporos, e para carvões de alto rank (>84%), a microporosidade predomina. Já Hall et.al. (2000) estudaram a porosidade do carvão em carvões de baixo, médio e alto rank, observando que a porosidade decresce à medida que o rank aumenta. Os autores determinaram também que a porosidade do carvão manteve-se devido à presença de água.

3.2.1.2. *Rank*

A carbonificação, mencionada já explicada anteriormente, compreende uma mudança progressiva através dos estágios de linhito, carvão sub-betuminoso e betuminoso a antracito e meta-antracitos. O rank do carvão é o estágio de carbonificação o qual a rocha atinge.

Estudos mostram que a permeabilidade e porosidade de um carvão têm relação com seu rank aumenta. Tipicamente, um carvão de alto rank possui permeabilidade menor do que um carvão de baixo rank. Embora não seja completamente compreendido o papel do rank na sorção de gás, carvões de diferentes ranks possuem diferentes capacidades de sorção, o que reflete na sua capacidade de sorção quando considerados reservatórios de gás. Para a maioria dos projetos comerciais de CBM, carvões de médio rank provêm o conteúdo ideal de gás e permeabilidade associada (White et.al., 2005).

Um decréscimo na capacidade de sorção de metano à medida que a umidade aumenta foi descrito nos carvões do leste australiano, na Bacia Bowen. Carvões de baixo rank úmidos demonstraram uma baixa capacidade

de adsorver metano, sendo que à medida que o conteúdo de carbono aumenta a capacidade de retenção de metano também aumenta linearmente (Levy et.al., 1997).

Entretanto, estudos também demonstram muitas incertezas sobre as características do carvão e a capacidade de armazenamento de gás. Bustin & Clarkson (1998) analisaram carvões de vários locais do Canadá, Austrália e EUA, concluindo que é mínima ou inexistente uma relação direta entre o rank do carvão e sua capacidade de adsorção, admitindo existir em algumas bacias uma tênue relação entre estas características.

3.2.1.3. *Matéria Mineral*

A matéria mineral, de acordo com Mavor et.al. (1991) pouco influencia na capacidade de sorção de um carvão, apresentando-se na rocha como um componente inerte. Porém Rice et.al. (1993) afirmam que a matéria mineral possui pouca capacidade de sorção de CH₄ em sua superfície, sendo que sua presença na rocha ocupa um espaço que poderia ser ocupado por matéria orgânica, reduzindo assim a superfície para sorção de gases.

O comportamento da matéria mineral não é, portanto, consenso entre os pesquisadores de carvões. Karacan (2003) utilizou-se de tomografia de raios-x para afirmar que as argilas e inertinitas são os maiores reservatórios, dentre os componentes do carvão, de CO₂ nos carvões da região de Pittsburgh, EUA.

3.2.2. Estimativas da capacidade de armazenamento de CO₂ e CH₄

O fato de que alguns carvões contém altos teores de CO₂ naturalmente adsorvidos em seus poros corroborou a ideia de utilizar o carvão para o armazenamento geológico de carbono. Sob as condições adequadas, o carvão

pode ser um bom reservatório-alvo para o armazenamento de CO₂ (White et. al, 2005).

O Brasil ainda é pobre na caracterização dos seus carvões para usos não-convencionais. Recentemente foi elaborado um *Roadmap* envolvendo diversos setores (indústria, universidades, governos, centros de pesquisas) para que o País pudesse dispor de um diagnóstico do quanto já foi feito e de quanto esforço é necessário para que as novas tecnologias pudessem estar em vigor. Além das esperadas tecnologias convencionais e modernização das instalações existentes, este estudo apontou o CCS como uma das alternativas de uso dos carvões brasileiros (CGEE, 2012).

Estimativas confiáveis da capacidade de retenção de gás das camadas de carvão são necessárias para elaboração de estimativas econômicas das camadas ou jazidas candidatas às tecnologias de carvão mais limpo (White et. al. 2005). Carvões possuem uma considerável capacidade de armazenar gases por adsorção nas superfícies internas de seus poros. A capacidade de adsorção é diretamente relacionada à pressão e temperatura. Estimativas da capacidade de armazenar CO₂ em carvões profundos e não-mineráveis são ainda iniciais e não detalhadas (White et. al., 2005).

Kuuskræa et. al. (1992) estimaram a capacidade global de seqüestro de carbono em carvões em um volume estimado entre 82 e 263 Gt de carbono, ou 300 a 964 Gt de CO₂. Cook et. al. (2000) calcularam a capacidade de armazenamento de carvões australianos como sendo da ordem de 0,06 toneladas de CO₂ por tonelada de carvão a 5MPa (50atm) de pressão.

Mesmo com o aumento a cada ano em estudos sobre seqüestro de CO₂, ainda não é consenso a real capacidade de armazenamento dos carvões

mundiais. Um número médio também é de difícil determinação, uma vez que os carvões têm composições e graus de maturação diversos. Há ainda uma ausência e precisão nos dados sobre espessura, continuidade lateral e profundidade das camadas de carvão, conteúdo de CH₄, e medidas das isotermas de adsorção de CO₂ na maior parte dos carvões do mundo. Muitos destes dados são estimados ou extrapolados de regiões ou camadas próximas quando estimativas locais e globais são realizadas (White et. al., 2005).

Fatores complicantes para as estimativas de armazenamento de gás em carvão são a dificuldade de obtenção de amostras que não perderam ou pouco perderam CH₄ durante o processo de amostragem, e a existência de laboratório de campo confiáveis para a medição destes gases. Dependendo do protocolo de amostragem de gás no campo, o metano pode permanecer na matriz da amostra, não sendo assim quantificado no experimento. As variáveis que podem influenciar nesta medição são o tamanho da partícula de carvão, umidade, pressão, composição maceral e o grau de maturação (Yee et. al, 1993). Deul (2003), um dos precursores da tecnologia de CBM, também reforça esta ideia de grande variação de resultados de um local para outro, afirmando que a variabilidade do conteúdo de matéria mineral, composição petrográfica e outros parâmetros físicos são tão grandes, que o melhor indicador do conteúdo de CH₄ só pode ser estabelecido em amostras de carvão recém obtidas por perfuração.

Um ponto importante nas estimativas de armazenamento é a definição de “Carvão não-minerável”. Nos EUA, carvões têm sido minerados até uma profundidade aproximada de 900 metros. Porém em algumas referências já se consideram carvões não-mineráveis a profundidades mais rasas, dependendo da logística envolvida para sua extração.

É comum encontrar menores quantidades de CO₂ do que a quantidade teórica possível nos carvões. Esta observação implica que, mesmo que o CO₂ esteja fortemente ligado à matriz do carvão, ele pode em algum momento ser removido da rocha. Scott (1993) sugere que o CO₂ pode ser dissolvido em água e ser transportado para fora do carvão.

A habilidade de transportar CO₂ através do carvão depende tanto da permeabilidade da camada (fluxo de Darcy) quanto da permeabilidade intrínseca da matriz do carvão. Outras propriedades como rank, composição macerálica e umidade afetam a capacidade e a taxa de adsorção de CO₂ e dessorção de CH₄. A capacidade de retenção de gases de um carvão é relacionada não somente às propriedades do carvão, mas também à pressão e temperatura *in situ* (Pashin & McIntyre, 2003).

No Rio Grande do Sul, um trabalho realizado por Kalkreuth et. al. avaliou o potencial de gás na Jazida de Santa Terezinha através de estudos de análise estratigráfica e geológica, modelamento 3D e sondagem teste com medição de dessorção de metano. Os resultados apontaram a possibilidade da jazida conter até 5,5 bilhões de metros cúbicos de CH₄.

3.2.3. Composição macerálica

Macerais são os constituintes da matéria orgânica reconhecíveis ao microscópio. Alguns macerais representam, ao menos parcialmente, os resquícios das plantas das quais foram formados e/ou a estrutura destas plantas. Os principais componentes macerálicos de um carvão são divididos em três grupos (não incluindo a matéria mineral), que são: Vitrinitas, Inertinitas e Liptinitas (Teichmuller e Teichmuller, 1975).

Carvões ricos em vitrinita são geralmente não-mineralizados, sendo portanto mais favoráveis a ter maior permeabilidade. Estes carvões tendem a ter mais microporos do que carvões ricos em inertinita (Crosdale et.al., 1998). Neste mesmo viés, Crosdale et al (1998) e Lamberson & Bustin (1993) demonstraram que carvões mais ricos em vitrinita do que inertinita possuem maior capacidade de adsorção de metano e CO₂.

A composição petrográfica de um carvão pode ter efeito direto sobre a sua capacidade de adsorção de gases. Estudos feitos por Thomas & Damberger (1976) já mostravam que a capacidade da vitrinita é a maior dos três grandes grupos de macerais para adsorver CO₂. Estudos conduzidos por Bustin & Clarkson (1998) também apontavam resultados neste sentido, comparando bandas de liptinitas com área de adsorção de CO₂ de 35m²/g, enquanto bandas de vitrinita demonstraram ter cerca de 220m²/g de área.

3.2.4. Adsorção e dessorção de gases, encolhimento e inchamento do carvão, CBM, ECBM e isothermas

3.2.4.1. Adsorção / Dessorção de gás

A quantidade de gás que um carvão pode conter (adsorver) pode ser medida basicamente de duas maneiras: através de medidas práticas (de campo) em canisters, onde é medido o *gas-in-place*, ou através de métodos indiretos, baseados em isothermas de adsorção obtidas em laboratório (Diamond & Schatzel, 1998).

O termo “adsorção” é usado para descrever a condensação de gases em superfícies livres, enquanto o termo “absorção” se refere à penetração de moléculas de gás na massa do adsorvente. O termo “sorção” é usado para o mesmo sentido que adsorção (Gregg & Sing, 1982). A condição do carvão é complicada pelo fato de que a rocha é capaz de promover a adsorção, seguida da absorção, e sofrer ainda um rearranjo estrutural (relaxamento da rede macromolecular), o que afeta tanto a adsorção quanto a absorção (Hsieh & Duda, 1987).

“Adsorção” é geralmente classificada como adsorção química ou adsorção física. Na adsorção química, o adsorbato é ligado à superfície sólida por uma ligação química direta. Já na adsorção física, a ligação é feita principalmente por forças de Van der Waals e forças eletrostáticas entre as moléculas adsorvidas e os átomos que compõem a superfície adsorvente. Devido à ausência de ligação química entre as moléculas adsorvidas e a superfície sólida, a adsorção física é um processo reversível (Choi et.al., 2001).

A remoção da umidade de um carvão tem a tendência de encolher a estrutura deste carvão, causando rachaduras e fraturamentos, especialmente em carvões de baixo rank, deste modo realçando o sistema de cleats (Rice et. al. 1993). É consenso que a adsorção de CO₂ causa o inchamento do carvão (Toda, 1972; Dryden, 1963; Walker et al, 1988). Reucroft & Patel (1986) investigaram o fenômeno de inchamento, concluindo que a umidade influencia no fenômeno, sendo que quanto maior a umidade, maior será o encolhimento do carvão. A matriz do carvão tende a encolher à medida que a água é retirada e gases são desorvidos do carvão, e tende a inchar à medida que gases são adsorvidos em suas superfícies (Deevi & Suuberg, 1987). O carvão tende a não voltar mais à sua forma original, após o processo de encolhimento e posterior inchamento. Desta forma, é considerado que o encolhimento do carvão altera sua estrutura de forma irreversível. O encolhimento, quando analisado em escala macroscópica, ocorre com maior visibilidade em amostras

de linhito do que no carvão, sendo o encolhimento mais rápido e intenso no seu início. Este encolhimento também foi descrito como irregular em todas as direções, ou seja, de natureza anisotrópica (Deevi & Suuberg, 1987).

Apesar de ser consenso que o carvão sofre transformações durante o processo de sorção de gases, estas transformações são também atreladas ao quanto este carvão pode sofrer estas mudanças, ou seja, de quanto espaço livre há no sistema para estas mudanças (Larsen, 2001).

Estudos realizados por Karacan (2003) mostraram que a vitrinita, quando confinada e exposta a CO_2 em alta pressão a temperatura de 25°C , primeiramente incha, expelindo então CO_2 . O pesquisador chamou este processo de “respiração”, o que consiste no princípio que o carvão incha e sua rede macromolecular relaxa e se rearranja, migrando para um estado de menor energia. Este rearranjo macromolecular resulta numa menor habilidade de adsorver o CO_2 , conseqüentemente expelindo este gás.

As isotermas de adsorção medem a medida da capacidade de armazenamento de um carvão, normalmente para CO_2 ou metano, estimada indiretamente a partir de dados de adsorção em laboratório. As isotermas de CO_2 e metano são as do tipo Langmuir, a qual é produzida quando a adsorção é dominada por um processo de preenchimento de microporos (IUPAC, 1972).

A capacidade de adsorção de metano e CO_2 em um carvão é uma função direta da pressão e temperatura deste carvão. O aumento na pressão resulta no aumento do volume adsorvido, enquanto que um aumento na temperatura resulta no inverso (Meissner, 1984; Joubert et.al., 1974). Hall et.al. (1994) descrevem o carvão como sendo uma rocha que adsorve mais metano quando seca do que quando na presença de umidade. Isto tem resultado na

medição de uma isoterma, quando esta é feita em base seca ou base úmida, podendo o resultado não significar as exatas condições de campo, comportamento que também se aplica ao CO₂. Os mesmos autores, após realizarem experimentos de bancada, afirmam que a adsorção de metano diminui com o aumento da temperatura e umidade em um carvão.

Uma isoterma de adsorção pode fornecer diversos dados importantes, dentre eles a quantidade (valor) que uma determinada pressão deve diminuir para que a rocha em questão possa produzir gás. A figura 3.2 apresenta uma isoterma hipotética de um carvão “x”, onde a rocha em estudo se encontra no ponto A (situação real, de campo). Com base na isoterma deste carvão, pode-se ter o dado do esforço necessário para a produção de gás nesta camada (redução da pressão até o ponto B), ou seja, P1 – P2 (pressão real e pressão para a produção do gás).

Na figura 3.2 não há produção de gás entre os pontos A e B, mas à medida que a pressão diminui, o gás natural pode ser dessorvido do carvão quando se chega ao ponto B. Se uma camada é espessa e possui alta permeabilidade, uma bomba de alta capacidade será necessária para bombear a água a uma taxa suficientemente alta para reduzir-se a pressão e começar a produção de metano. É importante ressaltar, porém, que as camadas de carvão da Jazida estudada nesta tese (Charqueadas) não estão saturadas em água.

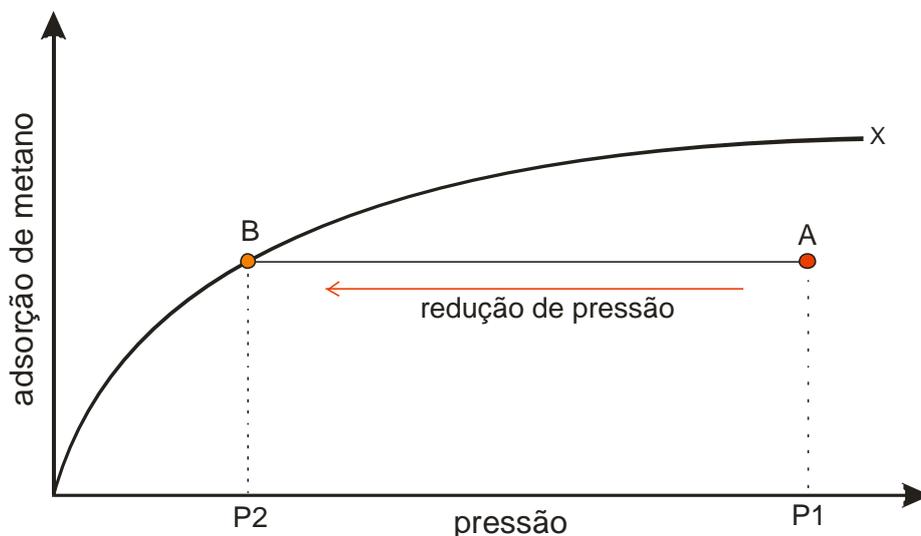


Figura 3.2: Isoterma de adsorção hipotética de um carvão “x”, com pressão do reservatório (P1) e sua projeção sobre a isoterma determinando pressão de produção de gás (P2).

Porém a maioria dos estudos em que se compara a capacidade teórica (isoterma de adsorção) e a capacidade real encontrada em campo mostra que a segunda tende a ser menor do que a primeira. Lee (1982) demonstrou que em 10 amostras analisadas na Bacia San Juan, nos Estados Unidos, oito delas apresentaram este comportamento. Estudos conduzidos por Bell et. al. (1986) e Rice et. al. (1993) também demonstraram esta mesma redução da quantidade de gás na verificação prática.

Um conhecimento detalhado das isotermas de adsorção de metano e CO_2 é necessário para estimar a produção de metano em um campo (jazida de carvão). Esta informação é essencial também para estimar-se a capacidade de armazenamento de CO_2 em uma jazida, bem como as condições de operação que vão ser adotadas. Desta forma, medidas precisas, como a modelagem do processo de adsorção são importantes para as avaliações econômicas do processo de recuperação do metano (Clarkson & Bustin, 1999).

3.2.4.2. Fenômenos de Difusão, Permeabilidade e Transporte de gases no carvão

O termo “permeabilidade” envolve os dois processos que ocorrem no carvão: a migração do gás pela matriz orgânica, e através da rede de fraturas da rocha (White et. al., 2005). O sistema de *cleats* em um carvão é composto por uma rede de fraturas próximas, formadas durante o processo de carbonificação. São divididos em *face* e *butt cleats*, sendo o primeiro tipo o mais proeminente. O espaçamento entre os *cleats* pode variar de um décimo de uma polegada até várias polegadas. Os *face cleats* são relativamente planares e contínuos, como juntas sistemáticas. *Butt cleats*, ao contrário, são normalmente perpendiculares aos *face cleats*, e têm uma tendência a serem descontínuos, e não-planares. Os *butt cleats* normalmente terminam quando se encontram aos *face cleats* (Cervik, 1969). O espaçamento dos *cleats* é relacionado ao rank, composição petrográfica, conteúdo de matéria mineral, espessura da camada e histórico estrutural (Steidl, 1996). Diversos estudos quantificaram os *cleats* dos carvões, e se chegou a uma porcentagem aproximada de 0,2 a 2,0% em volume (Gash, 1991 e 1992, Harpalani & Chen, 1997; Rice et al., 1995 e Somerton et al., 1974).

A migração do gás no carvão é afetada por diversos fatores, como a temperatura (quanto maior, maior é a mobilidade do gás na rocha). A difusão de um gás tanto para dentro quanto para fora do carvão é controlada pelo mesmo mecanismo físico, sendo que as energias de ativação para difusão são menores no antracito do que no carvão betuminoso. Isto sugere que o carvão betuminoso tem um menor tamanho de poro, ou que há menor interação física do que no antracito (Nandi & Walker, 1964).

A permeabilidade dos carvões varia tipicamente de 0,1 a 100mD, e em maior ocorrência fica entre 1 e 10mD. (Cervik, 1969). Puri and Seidle (1992)

estudaram a permeabilidade do carvão, e entre suas conclusões, afirmaram que o aumento da pressão confinante pode causar um decréscimo na permeabilidade em três ordens de magnitude, e também que a permeabilidade diminui exponencialmente com o aumento da tensão.

A relação entre a permeabilidade e a dessorção no carvão também foi estudada por Harpalani & Zhao (1989). De acordo com sua pesquisa, o aumento na permeabilidade do carvão abaixo da pressão de dessorção ocorre devido ao encolhimento da matriz do carvão. As porções de carvão entre as fraturas colapsam, devido à dessorção do metano, deste modo aumentando o tamanho da fratura e resultando em uma maior permeabilidade. Este resultado sugere que a permeabilidade dos reservatórios pode aumentar significativamente ao longo da vida útil de produção de um poço.

Com a redução de pressão em um poço devido à remoção da água, o gás é dessorvido nos microporos e migra através de um sistema de microporos interconectados, até chegar até o sistema de cleats. Deste modo, a matriz do carvão pode ser considerada um sistema primário de porosidade onde a permeabilidade ao gás é praticamente desprezível, e a difusão é a forma de transporte dominante (King et al., 1986). O segundo sistema de porosidade em um carvão é composto por dois sistemas de fraturas conjugados, os *face cleats* e *butt cleats*, que agem tanto como escoadouro para os gases da matriz e como dutos para a produção de gás. O fluxo de gás normalmente é um processo laminar, seguindo a lei de Darcy. Estes fenômenos ocorrem em qualquer camada de carvão, entretanto dependendo de fatores como rank, profundidade e densidades das fraturas, a produção de gás pode ser mais influenciada por um ou outro fator (King & Ertekin, 1989).

A produção de gás de uma camada de carvão requer uma redução da pressão para que possa começar a ocorrer (Rice et.al., 1993). Este processo

tipicamente é alcançado através da remoção de água do sistema de cleats. À medida que a água é removida por bombeamento, a pressão na camada de carvão decresce, e a pressão confinante do gás também diminui, até um ponto crítico onde a pressão de saturação atinge o ponto no qual se inicia a liberação de metano, causando deste modo uma redução na pressão do poro. Após esta redução na pressão do poro, o gás flui através da matriz até o sistema de cleats, e conseqüentemente até o poço de produção.

Quando uma situação onde o fluxo de CO₂ se torna possível é instaurada, o gás seguirá o caminho de menor resistência, indo de áreas de maior pressão em direção a áreas de menor pressão (preferencialmente o poço de produção), através de áreas de maior permeabilidade. À medida que a injeção do gás de CO₂ continua, as áreas de maior permeabilidade inicialmente se tornam menos permeáveis, devido ao processo de inchamento que começa a fechar o sistema de *cleats*, e compostos transportados com o fluxo de CO₂ podem se precipitar e obstruir os poros do carvão. O CO₂ então procura outros caminhos mais “fáceis” para fluir, onde o carvão ainda possui maior permeabilidade. Eventualmente, muitas áreas do sistema de *cleats* se tornam de difícil transporte. Quando isso ocorre, a pressão no carvão aumenta, aumentando conseqüentemente a densidade do CO₂. Componentes que foram previamente precipitados começam a se dissolver, possibilitando uma vez mais o fluxo de CO₂ em áreas já “abandonadas” pelo CO₂, em direção ao poço de produção (Pitman *et al*, 2003).

3.2.4.3. *CBM e ECBM*

Os carvões são conhecidamente reservatórios naturais normalmente fraturados e saturados em água, sendo que a maioria do gás contido está retido na estrutura dos microporos por adsorção física. A porção que contém gás e água em um sistema conectado é considerada o reservatório do carvão.

Desta forma, o carvão age tanto como rocha geradora como reservatório para o metano, que se encontra em uma pureza relativamente alta. Comparados a reservatórios de gás convencionais, o carvão possui menor porosidade, e maior compressibilidade, sendo dominante a adsorção do gás em seu interior. As técnicas de *CBM* (*coalbed methane*) e *ECBM* (*enhanced coalbed methane*) são as mais utilizadas para extração de gás natural do carvão nos EUA. Nesta segunda, o CO₂ é um dos gases utilizado para a substituição na camada de carvão, sendo adsorvido e liberando o gás natural de interesse para produção, tendo como benefício agregado o armazenamento de dióxido de carbono (White et. al., 2005).

Um dos primeiros passos para a recuperação de metano de camadas de carvão começa pela identificação de um carvão que tenha metano suficiente para tornar sua extração economicamente viável. Inicialmente o reservatório é perfurado, para em seguida sofrer o fraturamento hidráulico (Gentzis, 2000). O metano presente na camada de carvão tende ir de uma área de maior pressão para uma de menor pressão, ou seja, para os novos caminhos feitos pelo fraturamento. A remoção da água do carvão tende a promover o encolhimento do carvão, mudando suas propriedades físico-químicas (Levine, 1992).

Em 1972, Every e Dell'osso descobriram que o metano era passível de remoção de amostras de carvão pulverizado através de um fluxo de CO₂, à temperatura ambiente. *Enhanced coalbed methane* – *ECBM* – é definido como o processo de injeção de gases ou mistura de gases em uma camada de carvão com o propósito de elevar a dessorção do gás contido na camada de carvão (*CBM*), e aumentar a recuperação do metano (CH₄) do carvão.

A composição do gás produzido em um projeto ou instalação comercial de produção de metano através da injeção de CO₂ (*ECBM*) tende a variar à

medida que varia a pressão de operação do sistema. Arri et. al. (1992) estudaram um sistema binário de gases (CH_4 e CO_2), afirmando que a tendência, em um modelo de pressão crescente, é de haver uma predominância de metano sobre o CO_2 a baixas pressões, invertendo esta situação em pressões superiores a 200psi (2000 kPa).

Estudos de laboratório demonstram que carvões de médio a alto rank tendem a adsorver aproximadamente duas vezes mais CO_2 em volume do que CH_4 . Em carvões de alto ranking, o processo de ECBM armazena 2 moles de CO_2 para cada mole de CH_4 dessorvido (Puri & Yee, 1990). Stanton et. al. (2001) determinaram que alguns carvões de baixo rank podem adsorver até 10 moles de CO_2 para cada de CH_4 . Testes de campo e laboratório mostraram ainda que esta taxa é até maior em profundidades maiores do que 800 metros, onde o CO_2 passa do estado gasoso para supercrítico (Hall et. al., 1994).

O intervalo de profundidade para o ECBM com a utilização de CO_2 é o mesmo esperado para a produção por CBM, ou seja, 300 a 1500 metros, e um projeto de ECBM é considerado “terminado” quando o CO_2 atinge o poço de produção. O ECBM com a utilização de CO_2 é considerado um importante mecanismo para minimização das emissões antropogênicas, e ao mesmo tempo um catalisador na produção de gás natural (Gale & Feund, 2001).

A adsorção física pode ser enfraquecida pela redução parcial da pressão. Em uma situação de campo, isto ocorre pela redução da pressão hidrostática do sistema através da remoção da água. Este é o primeiro estágio para a depleção, quando a água, ou água e gás são produzidos. Um segundo estágio começa quando ocorre um declínio na produção de gás e água. Neste estágio, a permeabilidade relativa à água diminui, a permeabilidade relativa ao gás aumenta, com mudanças nas taxas de dessorção dos gases. Em um terceiro estágio, quando a taxa de gás atinge seu máximo, a produção da água

é desprezível. Após isto, a produção de gás diminui ao longo dos anos, e poucas mudanças são notadas nos índices de permeabilidade (Metcalf et. al., 1991).

3.3. Jazida de Charqueadas e considerações sobre carvões sulriograndenses

Os carvões gondwânicos brasileiros ocorrem nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, e estão associados com as rochas da Formação Rio Bonito, do Grupo Guatá (Schneider et. al., 1974). Posteriormente esta classificação foi detalhada por Correa da Silva (1985) como sendo pertencente aos Grupos Itararé e Guatá, Supergupo Tubarão, da Bacia do Paraná. Os limites superior e inferior do Grupo Itararé foram estabelecidos com bases arbitrárias, pois não há informações conclusivas sobre seus contatos. Por este fato, são considerados limites concordantes (Bortoluzzi et.al., 1984).

A Formação Rio Bonito (Grupo Guatá) inclui arenitos, conglomerados e pelitos, associados às camadas de carvão. A Formação Rio Bonito foi descrita como sendo composta por conglomerados, pelitos maciços e laminados e camadas de carvão em sua base, que é a base do Grupo Guatá. A espessura fica em torno de 25 metros, variando de 42m a nordeste a 5m ao sul da Jazida. As rochas sedimentares são frequentemente influenciadas por intrusões básicas, e por falhas gravitacionais. A espessura das camadas de carvão varia bastante por toda área, decrescendo a leste, onde os arenitos e conglomerados predominam, e aumenta para noroeste (Correa da Silva, 1982). A sequência de camadas da Jazida pode conter mais de 10 camadas de carvão, sendo que três principais conjuntos (SR1, SR2 e SR3) são correlacionados às camadas de carvão da Bacia de Charqueadas (SB+MB, I1F e I2B+I3B), que ficam a sudeste da Bacia de Santa Rita (Bortoluzzi *et. al.*, 1984). A camada superior (SR1) ocorre cerca de 7 metros abaixo do contato

com a Formação Palermo, por volta de 380m de profundidade. A camada SR2 é a mais espessa do pacote, e a que possui a maior razão carvão na camada/carvão total (CC/CT). Esta camada ocorre em toda Jazida, e mostra melhor qualidade que as outras, o que aumenta sua possibilidade de exploração (Bortoluzzi *et.al.*, 1984).

De acordo com Correa da Silva (1985), as camadas de carvão são consideradas como formadas em ambiente subaquático ou de pântano, e os paraconglomerados associados sugerem fortemente uma influência de fluxo de alta viscosidade levando a uma deposição aluvial/fan delta. As áreas elevadas estavam localizadas principalmente no oeste, fato evidenciado pelo aumento de conglomerados nesta direção. Ao centro da Bacia de deposição da Jazida houve sedimentação de material mais fino, algumas vezes diretamente sobre o embasamento. Os pelitos foram depositados em uma parte mais distal do leque aluvial, na forma de material em suspensão. Em sua continuidade para o sul, a Bacia Santa Rita se encontra com a Bacia de Charqueadas. Uma idade Artinskiana-kunguriana é atribuída para a Formação Rio Bonito com base nas informações das associações de micro e macroflora (Correa da Silva, 1985). A idade desta sequência de rochas foi também previamente determinada por estudos palinológicos como sendo do Permiano Inferior, de acordo com Corrêa da Silva (1984).

Os depósitos carboníferos da Jazida de Charqueadas encontram-se a profundidades que variam entre 330 e 350 metros, e geograficamente estão entre a Bacia Carbonífera de Arroio dos Ratos e a de Gravataí-Morungava, hoje chamada de Leão-Butiá (Figura 3.3). (Correa da Silva, 1985).

A Jazida carbonífera de Charqueadas situa-se na região centro-leste do Estado, na porção final da bacia do Rio Jacuí, entre as coordenadas 29°44' - 30°03' e 51°14' -51°43', abrangendo as áreas dos municípios de São

Jerônimo, Triunfo, Montenegro, Canoas e Guaíba (Correa da Silva *et. al.*, 1984), conforme pode ser visualizada na figura 3.3.

Os carvões brasileiros são caracterizados por abundância de argilo-minerais (cerca de 50% em volume) e altos teores de liptinita (esporinitas e/ou alginitas) (Corrêa da Silva, 1984).

Estes carvões foram formados sob condições subaquáticas (límnicas ou limnotelmáticas), que possibilitaram a deposição de matéria inorgânica juntamente com tecido vegetal (Guerra-Sommer, Marques-Toigo & Corrêa da Silva, 1991). A figura 3.4 resume os ambientes de deposição do carvão.

Como resultado de sua origem predominantemente subaquática, os carvões sulbrasileiros são principalmente hipoautóctonos e as camadas de carvão são encontradas intercaladas com argilitos e apresentando microestratificação na matéria orgânica. Em menor frequência, alguns carvões são encontrados com argilas com raízes de plantas pteridospermas e gimnospermas, e podem indicar uma deposição autótcone (Guerra-Sommer, Marques-Toigo & Corrêa da Silva, 1991).

A existência de algas foi evidenciada em análises palinológicas e petrográficas, confirmando a existência de um corpo aquoso contínuo na parte central da bacia de deposição da Jazida de Charqueadas. A ocorrência de fragmentos de cutículas nas amostras de carvão indica uma predominância de condições subaquáticas durante a formação da turfa, uma vez que estes fragmentos são dificilmente encontrados em carvões formados sob condições terrígenas, por causa da ação destrutiva de organismos nas camadas superiores da turfa (Teichmuller e Teichmuller, 1975, in: Bortoluzzi *et.al.*, 1984).

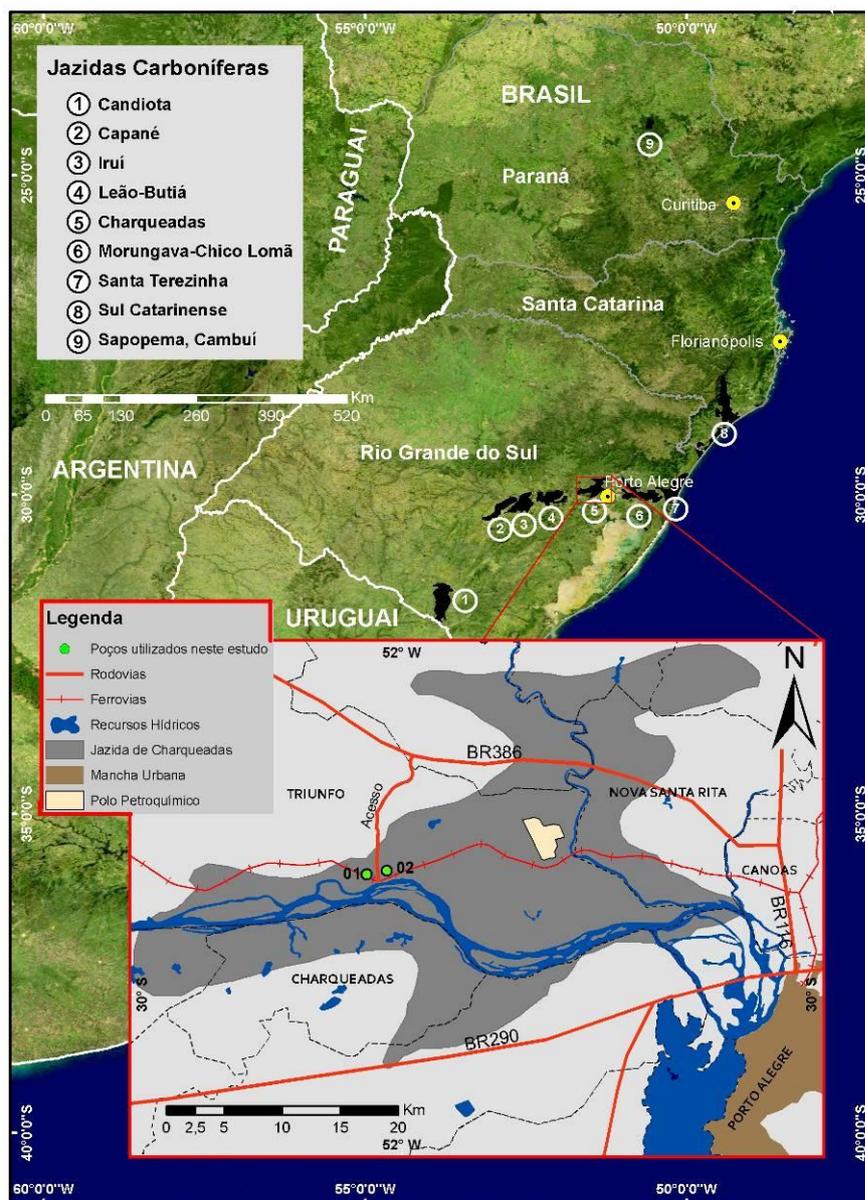


Figura 3.3: Jazidas carboníferas da Bacia do Paraná, região sul do Brasil, com detalhe para a Jazida de Charqueadas, e localização dos pontos de sondagem do Projeto Porto Batista

Estudos petrográficos e organo-químicos mostraram que os carvões analisados são ricos em liptinita que em grande parte pode proceder da substância das algas. Análises geoquímicas confirmam os resultados petrográficos e indicam que, segundo Tissot & Welte (1984), em seu caráter químico os carvões devem ser comparados com querogênio do tipo II, e não

com querogênio do tipo III, como é comum em carvões húmicos (Corrêa da Silva, Hagemann & Oüttmann, 1985).

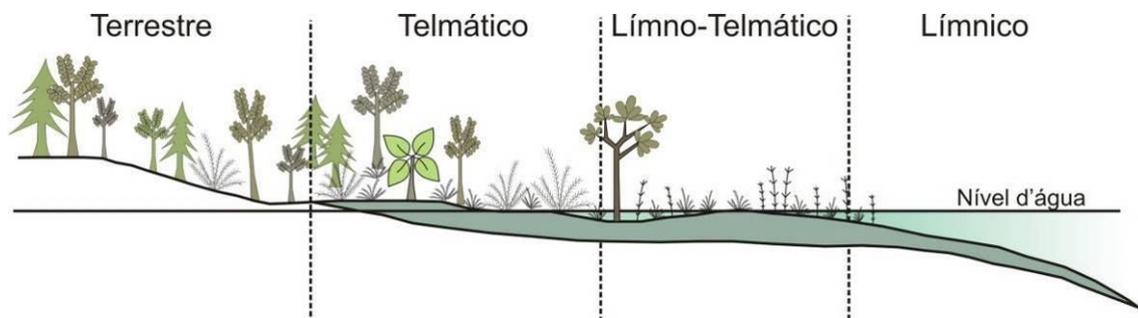


Figura 3.4: Ambientes deposicionais dos carvões sulbrasilieiros (adaptado de Guerra-Sommer, Marques-Toigo & Corrêa da Silva, 1991).

Correa da Silva (1985) aponta, através de análises palinológicas, que durante a deposição da camada SR3 (I2B), havia um pântano aberto, e regiões telmáticas (predominância terrestre) com crescimento de florestas e juncos. Em relação à camada SR2 (I1F), as condições são consideradas mais homogêneas, em um ambiente límno-telmático (subaquático/terrestre). Já a camada SR1 (MB) contém uma associação de pólen (e conseqüentemente vegetação) que indica a existência de predominância de um ambiente telmático (terrestre). O alto conteúdo de minerais como argilas e pirita indica uma predominância de um pântano aberto, para as deposições das camadas SR3 e SR2 (I2B e I1F), com algumas influências de regiões limnotelmáticas.

Dados paleobotânicos e palinológicos permitiram estabelecer a evolução durante a deposição da Formação Rio Bonito. É inferido, com base nestes dados, que houve uma mudança de um clima frio nas camadas basais (não-carboníferas) para um intervalo mais úmido durante a deposição do carvão. Esta mudança climática foi significativa para o desenvolvimento da vegetação meso-higrófila e higrófila que originou a biomassa dos carvões gondwânicos do sul do Brasil (Guerra-Sommer, Marques-Toigo & Corrêa da Silva, 1991).

Correa da Silva et. al. (1984) realizaram descrições em microscópio dos carvões da Jazida de Santa Rita (Charqueadas). A tabela 3.1 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 3.1: Comparação dos teores dos macerais descritos por Correa da Silva et.al, 1984 (A) e Bortoluzzi et.al., 1984 (B)

Camada	Rm%	Vitrinita %		Inertinita %		Liptinita %		Mat. Mineral %	
	B	A	B	A	B	A	B	A	B
SR1*	0,43	42-50	50	18-20	13	6-7	9	26-31	28
SR1		30	37	26-30	19	13-16	13	25-30	31
SR2	0,5		30		28		6		36
SR3	0,44	40	32	28-30	24	7-8	5	24	39
SR3			35		19		4		42

* As camadas previamente descritas como SR1, SR2 e SR3 foram posteriormente chamadas de MB, I1F e I2B, nomenclatura atual e utilizada nesta tese.

Conforme demonstrado na tabela anterior, Correa da Silva *et. al.* (1984) descreveu as camadas da Jazida de Santa Rita (Charqueadas) da seguinte forma:

- Camada I2B – Em média esta camada apresentou vitrinita em quantidades significativas, em torno de 40%; também a inertinita é abundante, 28 a 30%, enquanto o grupo da liptinita é o menos freqüente com quantidades percentuais entre 7 e 8%. Por sua vez os minerais são abundantes, com teores em torno de 24%.
- Camada I1F – O grupo de macerais mais abundante é o da vitrinita, em média 30%, seguido pelo grupo da inertinita que varia de 26 a 30%; por outro lado, a liptinita também ocorre em quantidades significativas, de 13 a 16%, porém em comparação com os outros macerais, é o menos abundante. Os minerais ocorrem de 25 a 30%.

- Camada MB – Os macerais apresentam em média a seguinte distribuição: vitrinita de 42 a 50%, inertinita de 18 a 20% e liptinita de 6 a 7%. Os minerais são abundantes, variando de 26 a 31%. De modo geral a camada MB apresenta maiores teores em vitrinita e menores em liptinita em comparação com as outras camadas. No detalhe percebe-se que estes teores são bastante variáveis.

Quanto aos valores de rank dos carvões da Jazida de Charqueadas, os valores de reflectância encontrados (0,46 Rm% e 0,47 Rm% para as camadas I2B e I1F, respectivamente, e 0,51 Rm% para a camada MB) classificariam como carvão sub-betuminoso B as primeiras e carvão sub-betuminoso A a última. Por outro lado, os valores de poder calorífico entre 7271 e 7463 cal/g mostrados na tabela indicariam um *rank* de carvão alto volátil B. Se forem considerados somente os valores analíticos individualmente, ficará evidenciada uma discrepância entre os graus de carbonificação indicados. No entanto, outros fatores devem ser levados em consideração. Assim, uma correlação com os carvões das bacias vizinhas – Santa Rita, Leão, butiá – indicaria um grau de maturação intermediário entre os valores alcançados, ou seja, o de carvão sub-betuminoso A (Correa da Silva et. al, 1982 e 1984).

3.3.1. Critérios de seleção de áreas para projetos de ECBM

De um modo geral, uma área alvo desejável deve ser composta por uma camada de carvão espessa, com grandes quantidades de CH₄, com boa porosidade e permeabilidade sob uma camada selante com boa continuidade lateral e dobramento mínimo, em uma área tectonicamente estável, pois áreas com dobramentos e falhamentos estruturais podem conter escapes para o CO₂ e/ou CH₄ através de fraturas. A permeabilidade desejada deve ser da ordem de 1 a 5mD, para que haja fluxo de água através da camada de carvão

(Stevens et. al., 1998). De acordo com Stevens *et. al.* (1998b), os critérios para a seleção de área, de um modo mais detalhado, podem ser definidos como:

a) Reservatório isolado e homogêneo: existência de continuidade lateral e isolado verticalmente de outras camadas de carvão, o que ajuda na contenção do CO₂ e incentiva a migração lateral por estar contido entre camadas impermeáveis, como folhelho ou argilitos;

b) Estrutura simplificada: existência mínima de fraturas e dobramentos, que podem ser caminhos para a saída prematura do gás;

c) Permeabilidade adequada: permeabilidade moderada, entre 1 a 5mD. Valores abaixo disso podem ser aceitáveis se o carvão possuir injetividade e espessuras satisfatórias;

d) Profundidade: As pressões baixas de carvões rasos limitam a quantidade que eles podem armazenar. A tensão sobre carvões profundos pode diminuir sua permeabilidade abaixo dos limites aceitáveis;

e) Geometria: depósitos espessos e em pouca quantidade são melhores do que camadas múltiplas e finas;

f) Saturação de gás: carvões saturados com CH₄ são preferíveis do que os não-saturados. Do ponto de vista do CCS, carvões subsaturados ainda são considerados alvos válidos para a injeção de CO₂.

Pashin *et. al.* (2001, 2003) também desenvolveram critérios para seleção de áreas, dando ênfase para critérios estratigráficos, geologia estrutural, hidrogeologia e capacidade de sorção do carvão. Já a *EPA (United States Environmental Protection Agency)* determina limites para a injeção de CO₂, baseada em critérios ambientais do alvo da injeção. Aquíferos com menos de 3.000mg/L de sólidos dissolvidos não podem ser utilizados como alvos para disposição de gases, considerando-se a atividade de ECBM. Quando não houver ECBM, e o alvo for utilizado somente para

armazenamento, este limite vai até 10.000mg/L STD (sólidos totais dissolvidos).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais utilizados nos trabalhos de campo e laboratório, bem como os métodos em que se basearam as análises realizadas.

4.1. Trabalho de Campo - Porto Batista

As amostras de carvão utilizadas nesta tese foram originadas de sondagens executadas na cidade de Triunfo, no Rio Grande do Sul, durante a execução do Projeto Porto Batista, de parceria entre a Petrobras e o CEPAC/PUCRS (Figura 3.3a).

Para a seleção da área do Projeto, foram utilizados critérios determinantes para amostragem, produção e recuperação avançada de metano contido em camadas de carvão (CBM e/ou ECBM). Os critérios foram essencialmente geológicos, logísticos e econômicos (Relatório Cepac-Petrobras, 2010). Estes critérios envolveram parâmetros como recurso da Jazida, localização (proximidade ao Pólo Petroquímico), características geológicas das camadas de carvão (profundidade, espessura, composição petrográfica), boa quantidade de informações de trabalhos anteriores, pacote de rochas-selo (siltitos e argilitos) e logística (bons acessos e proximidade com Porto Alegre).

O trabalho de campo realizado em Porto Batista envolveu 15 (quinze) pesquisadores entre técnicos, professores e estudantes do CEPAC, representando um grande esforço durante o processo de amostragem do carvão na obtenção das amostras desta tese e também em outros projetos relacionados ao carvão mineral. Este foi, na época de sua execução, o projeto de maior logística realizado pelo CEPAC desde sua criação.

4.2. Seleção das Amostras

As amostras utilizadas para os ensaios de porosidade, permeabilidade e sorção de gases com imageamento foram selecionadas dentre as disponíveis do Projeto Porto Batista, que se encontram armazenadas em caixas de testemunhos de sondagem nas instalações do CEPAC. Estas amostras foram selecionadas de acordo com o conteúdo de gás encontrado durante os testes de dessorção de gases realizados subsequentes à perfuração, onde ainda no campo seriam analisadas e ter seu conteúdo de gás quantificado, para que uma correlação gás/petrologia pudesse ser considerada. Porém, devido aos baixos teores de gás contido encontrados nestas amostras, optou-se por fazer uma seleção de amostras de carvão de acordo com a análise visual das estruturas como cor, brilho e ocorrência de *cleats*. Por se tratarem de dados com contrato de sigilidade entre a Petrobras e o Cepac, os valores encontrados de gás natural no carvão não serão nesta tese descritos e discutidos. De qualquer maneira, os valores encontrados foram inferiores a $1\text{m}^3/\text{t}$, considerados baixos em comparação a jazidas onde o gás é explorado comercialmente (Gale & Feund, 2001).

Foram então coletadas amostras representativas das três camadas de carvão da Jazida de Charqueadas, MB, I1F e I2B, para realização da caracterização petrográfica e ensaios físico-químicos descritos nas respectivas seções do capítulo de resultados e discussões. A figura 4.1 apresenta um

diagrama da seção de sondagem com as três camadas de carvão encontradas na área do Projeto.

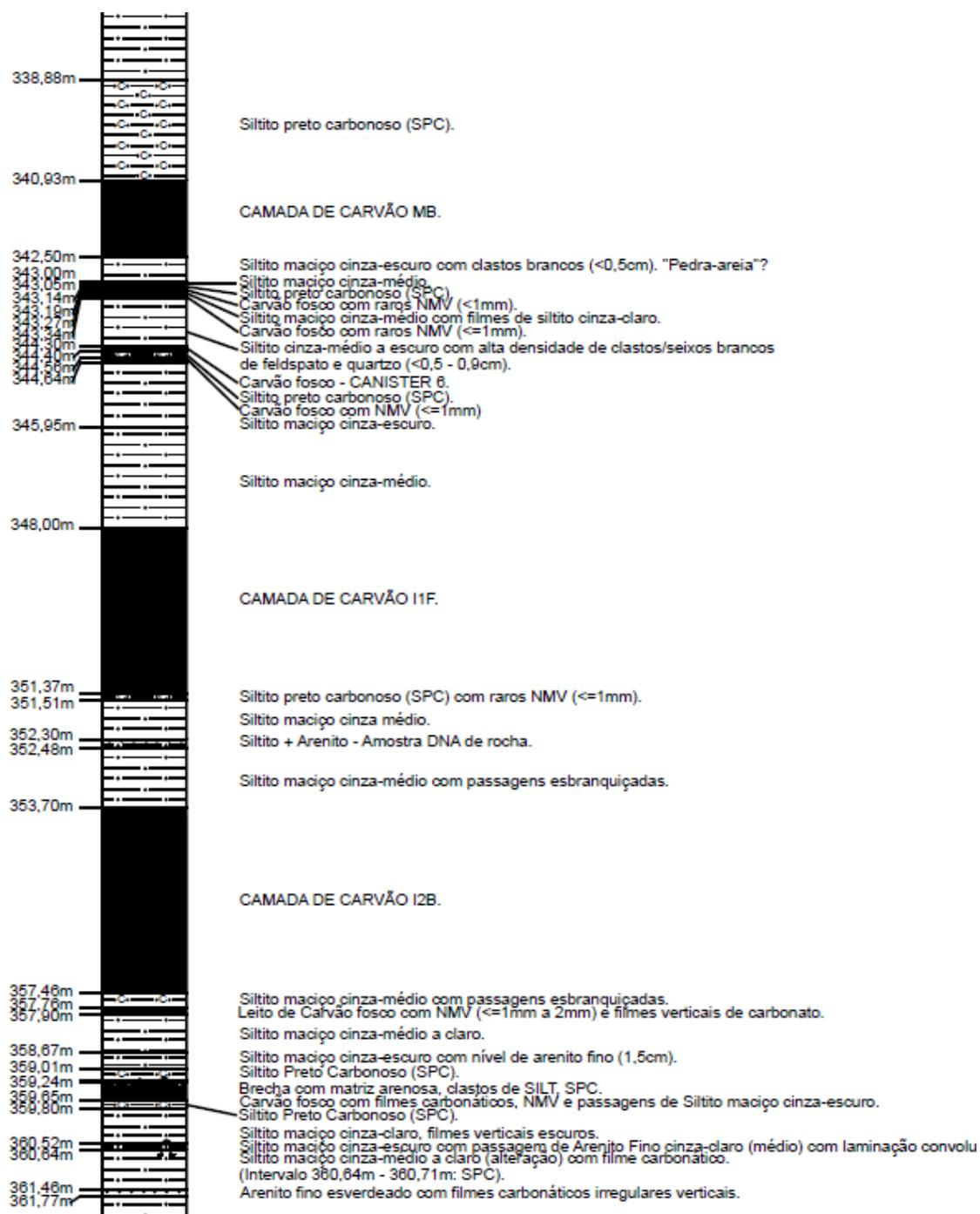


Figura 4.1: Seção com as três camadas de carvão (MB, I1F e I2B) que ocorrem na área de sondagem do Projeto Porto Batista, sua descrição macroscópica e respectivas profundidades (adaptado do Relatório Cepac-Petrobras, 2010).

A camada total MB tem aproximadamente 3,71m e foi descrita nos testemunhos de sondagem como sendo composta por carvão fosco com níveis de vitrênio de espessuras menores de 1mm a 20mm, e ocorrência esparsas de veios carbonáticos. Quanto ao carvão contido na camada, ou seja, quando são desconsiderados os níveis de silte deste pacote total e contados somente os níveis ricos em matéria orgânica (avaliação visual para identificação de carvão), a espessura da camada MB fica na ordem de somente 1,32m.

A camada total I1F possui cerca de 3,59m e foi similarmente descrita macroscopicamente como carvão fosco intercalado com camadas de siltito, com níveis menores de 1mm a 5mm de vitrênio, com raros níveis de siltito e filmes de carbonato. Considerando-se o carvão contido na camada, a espessura da camada I1F é da ordem de 2,84m.

A camada total I2B tem aproximadamente 3,72m e foi também descrita carvão fosco com intercalações de níveis siltosos, possuindo níveis milimétricos de vitrênio (menores que 1mm a 12mm) e filmes carbonáticos irregulares. A camada possui 3,04m de carvão contido.

Para as análises das amostras nas dependências do NETL, foram selecionadas amostras das duas camadas de interesse, I1F e I2B, e amostras de rocha através de análise visual, procurando-se estruturas (cleats, estruturas, brilho) evidenciando um maior conteúdo de carbono, e menos matéria mineral. A camada MB não foi considerada alvo para armazenamento de CO₂ principalmente pelo fato de ter pouco carvão contido em relação às camadas I1F e I2B. Foram deste modo selecionadas as amostras do Projeto denominadas C-13, C-14, C-25, C-28 e C-29 (tabela 4.1)

Tabela 4.1: Relação das amostras pré-selecionadas para os testes de permeabilidade, porosidade e fluxo de gases com imageamento (tomografia de raios-x).

Amostras	Profundidade aproximada (m)	Descrição macroscópica	Camada
C-13	350,2	Carvão fosco	I1F
C-14	350,5	Carvão fosco com níveis de vitrênio (1 a 3mm)	I1F
C-25	355,7	Carvão fosco com níveis de vitrênio (1 a 3mm) e ocorrência de filmes verticais de carbonatos	I1F
C-28	356,3	Carvão fosco com níveis de vitrênio (1 a 5mm) e ocorrência de filmes verticais de carbonatos	I2B
C-29	356,6	Carvão fosco com raros níveis de vitrênio (≥ 1 mm) e ocorrência de filmes verticais de carbonatos	I2B

As amostras foram descritas macroscopicamente no campo após a sua extração do furo de sondagem de acordo com a tabela 4.1.

4.3. Caracterização Petrográfica

Foram confeccionadas seções polidas para as amostras de carvão obtidas no projeto Porto Batista, para sua subsequente descrição microscópica. Estas seções foram confeccionadas no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), da PETROBRAS. O procedimento seguiu os métodos descritos por Stach et. al. (1975), através das etapas de secagem, moagem (com tamanho máximo

médio de 3mm), impregnação em resina sintética, formatação das seções (com aproximadamente 2,5cm de diâmetro por 1,5cm de altura) e polimento final. Para a descrição das seções polidas foi utilizado um microscópio da marca Carl Zeiss, modelo *Axio Imager*, sob luz natural e acoplado a uma unidade de luz ultravioleta.

As amostras de interesse foram então descritas de acordo com a norma ASTM – Designation D 2799 – 09 - ASTM International USA, a qual consiste na contagem de pontos sobre a seção polida, de iguais espaçamentos pré-definidos, contabilizando-se os pontos sob a classificação dos macerais (componentes orgânicos), que são: Vitritina, Inertinita e Liptinita. Também foram considerados os pontos incidentes sobre matéria mineral. Não foram contados os pontos que incidentes sobre o aglutinante da amostra (resina). As amostras foram descritas sob aumento de 50x, com incidência de luz normal e ultravioleta quando necessária para identificação de liptinitas. Foi utilizado óleo de imersão Immersol 518N, fornecido pelo fabricante do microscópio (Carl Zeiss), para a correta descrição das amostras de acordo com a Norma supracitada. Para a caracterização dos macerais das amostras, foram descritos ao menos 500 pontos de cada seção escolhida, com espaçamento variando entre 0,4 a 1,0mm.

4.4. Isotermas de adsorção

Com a finalidade de se conhecer a capacidade teórica de armazenamento de CO₂ e CH₄ nas amostras de carvão da Jazida de Charqueadas, foram selecionadas 8 (oito) amostras provenientes de canisters contendo carvão para análise no ERC-Energy Resources Consulting Pty Ltda, localizado em Coorparoo, Australia. As amostras das camadas de interesse foram as C-05, C-08 e C-10 referentes à camada I1F e C-16, C-18 e C-20 correspondentes à camada I2B.

As amostras recebidas pelo laboratório foram pulverizadas de acordo com a norma australiana AS1038.17-1989, sendo que para cada uma foi utilizado o volume de 125g e tamanho de grão menor do que 0,212mm. As amostras foram pesadas, levadas a equilíbrio de umidade, colocadas nas células de análise, pesadas novamente, embebidas com hélio para determinação do volume livre das células, drenadas (do gás hélio), para subsequente execução do experimento para determinação da isoterma de adsorção em atmosfera de CH₄ e CO₂.

4.5. Experimentos Realizados no NETL – DOE

Os dados teóricos obtidos através de isotermas de adsorção medidos a partir das amostras do carvão da Jazida de Charqueadas foram submetidos a caracterizações nos laboratórios do *National Energy Technology Laboratory* (NETL) nas cidades de Pittsburgh e Morgantown, Pennsylvania, EUA.

4.5.1. Porosidade e Permeabilidade

Análises de porosidade foram realizadas em Pittsburgh, usando-se um porosímetro TEMCO Helium HP-401 em amostras de 1,5” (8,81cm), e 6cm de comprimento. Os dados foram coletados e compilados por um computador e utilização do *software* “Smart Porosity” para processamento dos dados.

As amostras utilizadas para a determinação da porosidade foram as denominadas C-13 (correspondente à camada I1F), C-25 e C-29 (respectivas à camada I2B). A camada MB não foi considerada como alvo para o armazenamento de CO₂ neste estudo, por ser a camada que possui a menor quantidade (espessura) de carvão contido, na ordem de 1,32m, em comparação com as camadas I1F (com 2,84m) e I2B (com 3,04m). Foi

também considerado o fato desta camada (MB) poder ser considerada uma camada componente do pacote de rochas que atuariam como selo para a atividade de armazenamento de CO₂.

Para a determinação da permeabilidade das amostras de carvão pré-experimentação de injeção de CO₂, foi utilizado o aparato de medição Autolab1500, dotado de processamento de *software* fornecido ao NETL pela New England research Inc. (figura 4.2).

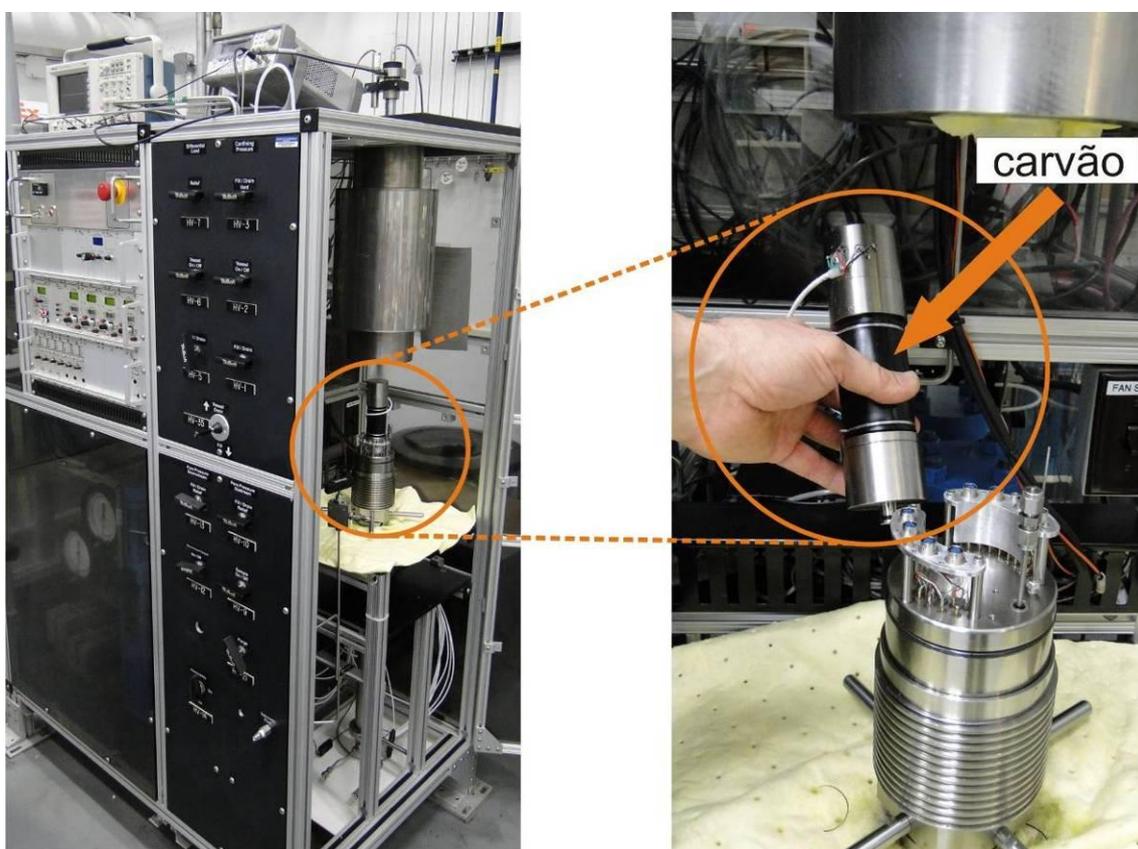


Figura 4.2: Aparato de fluxo Autolab 1500, utilizado para medição da permeabilidade das amostras de carvão.

Assim como para a determinação da porosidade, as amostras selecionadas para a determinação da permeabilidade foram as denominadas C-13 (correspondente à camada I1F), C-25 e C-29 (respectivas à camada I2B).

4.5.2. Preparação das Amostras para Ensaios de Adsorção e Tomografia de raios-X.

Devido à natureza friável do carvão, um procedimento específico de redimensionamento das amostras de carvão foi realizado nas instalações do NETL de Morgantown. As amostras de carvão, de diâmetro maior do que o desejado, foram primeiramente encapsuladas em uma resina líquida plástica, denominada *Castin' Craft Clear Liquid*, desenvolvida pela *Environmental Technology Inc.*, de Field Landing, California. As amostras foram envoltas neste material para posterior corte das amostras do tamanho desejado. Após a cura do material, as amostras foram submetidas ao corte em uma máquina de corte a água, modelo OMAX *JetMachining Center* OMAX 2626 (Figura 4.3). Foram então criados novos corpos de prova de diâmetro de 1,5" (3,81cm), cortados perpendicularmente ao plano de acamadamento, para posterior inserção no tomógrafo computadorizado (Figura 4.4). Foi então aplicada nova camada de epóxi nestas amostras, para proteção da degradação atmosférica e isolamento externo dos poros, para evitar escape de gases durante os ensaios subsequentes. Para finalizar a preparação, as amostras tiveram suas extremidades removidas através de serra mecânica, para gerar as superfícies de controle de pressão e entrada e saída dos gases durante o experimento no tomógrafo computadorizado.

4.5.3. Ensaio de injeção de CO₂

Para a realização do imageamento não destrutivo das amostras e ensaios de sorção de gases nas amostras de carvão foi utilizado um tomógrafo médico adaptado, modelo *Universal Systems* HD350-E, de 4ª. Geração (figura 4.4). Este tomógrafo possui capacidade de operação a 140kV e 400mA, com resolução máxima no plano x-y (perpendicular ao comprimento da amostra) de 0,25mm e 1mm ao longo do eixo da amostra. Este equipamento foi acoplado a

um sistema de fluxo especialmente desenvolvido no NETL, que permitiu a injeção do gás de interesse (CO_2) sob as pressões desejadas. As amostras que foram submetidas a estes testes foram expostas durante três semanas ao CO_2 em um recipiente de pressão interna controlada, conforme mostrado na figura 4.5. Este corpo de prova foi confinado com material específico para este tipo de experimento, designado *Buna-N Sleeve - Custom Advanced Connections*. O aparato constituído de *Buna-N* possui alta resistência à penetração do CO_2 , superior aos compostos de borracha existentes no mercado.

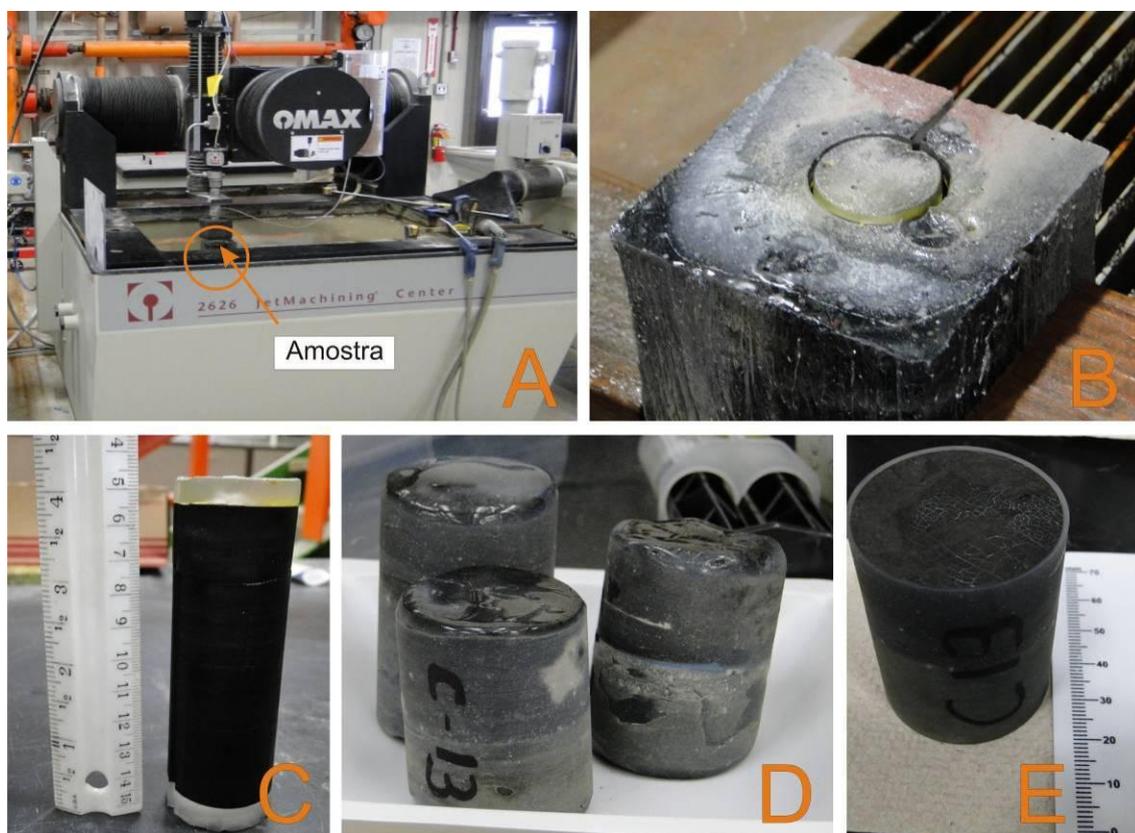


Figura 4.3: Processamento das amostras de carvão para ensaios no tomógrafo de raios-x. A: Aparato de corte a água; B: Amostra cortada previamente à remoção do corpo redimensionado; C: Nova amostra no diâmetro necessário de 1,5"; D: Corpos reamostrados em processo



Figura 4.4: Tomógrafo computadorizado utilizado no imageamento das amostras de carvão confinadas.

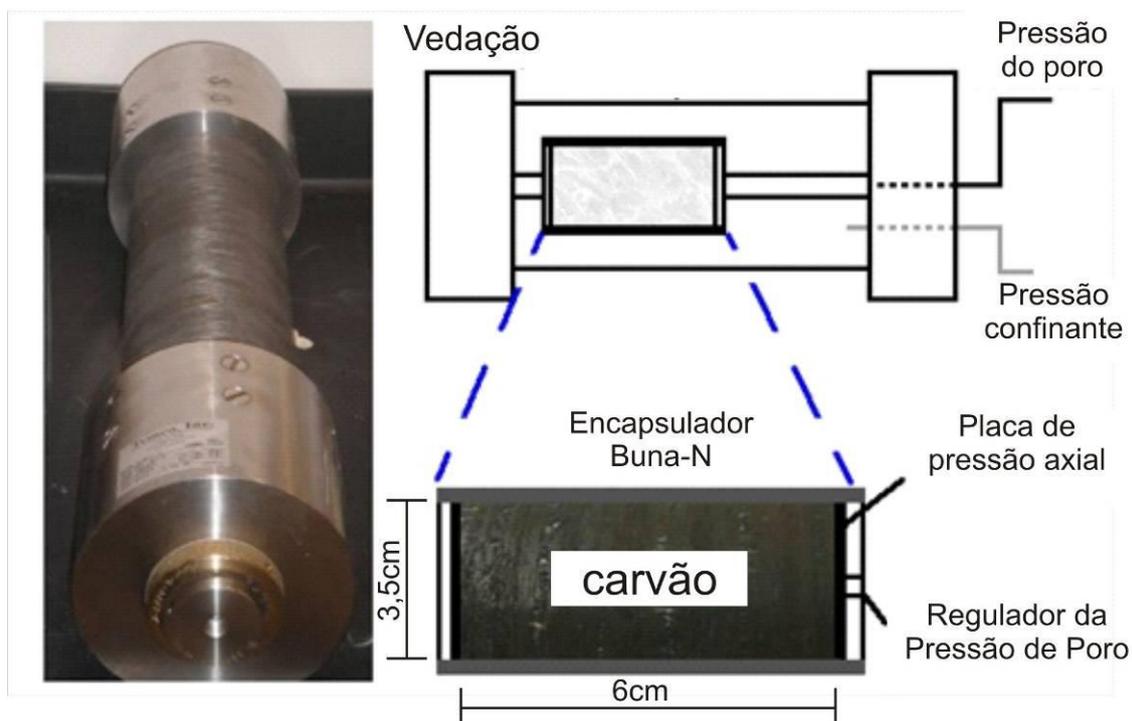


Figura 4.5: Aparato de confinamento da amostra de carvão (esquerda) e esquema simplificado do controle de pressão

Após a colocação do núcleo de carvão no scanner, uma bomba ISCO, de alta pressão (modelo 260D) foi utilizada para aplicação da força axial e

radial, simulando a pressão confinante do reservatório do carvão. A porção externa do encapsulador do carvão, por ser constituída de fibra de carbono, possibilitou a realização do imageamento do tomógrafo através de raios-x, fato que dificilmente ocorre em aparatos similares de aço ou alumínio, tradicionalmente utilizados em reatores de simulação deste tipo.

De forma a obter-se o conhecimento prévio visual das amostras, e também com o objetivo de selecionar as amostras que seriam submetidas aos testes de sorção de CO₂, as amostras C-13, C-14, C-25, C-28 e C-29 sofreram varreduras pré-experimentos no tomógrafo citado, com resolução (espaçamento entre as “fatias”) de 2mm.

Após os imageamentos prévios, foram selecionadas duas amostras para os testes de longa duração no tomógrafo com injeção de CO₂: C-14 e C-25. Tomou-se como critério principal a execução dos testes de pelo menos uma amostra de cada camada de interesse do Projeto Porto Batista, I1F e I2B. Devido à grande quantidade de amostras que o NETL analisa ininterruptamente, ao grande número de amostras aguardando para serem analisadas, e à duração de cada teste (preparo + pré-imageamento + teste de sorção duram mais de um mês), ficaram inviabilizadas as análises de mais amostras do Projeto em tempo hábil para processamento.

Após esta varredura prévia e selecionadas as porções que seriam submetidas aos experimentos, foram realizadas varreduras sob duas intensidades energéticas, 140keV e 80keV, em amostras de materiais de densidade conhecidos (alumínio, grafite e quartzo fundido), com o objetivo de se determinar a quantidade adsorvida de gás através da densidade das amostras testadas no tomógrafo. Com a posterior comparação dos resultados obtidos na varredura prévia destes materiais e a varredura sobre a amostra, chegou-se às densidades das amostras analisadas, e suas respectivas variações durante e após os experimentos. O procedimento detalhado deste tipo de experimento pode ser encontrado no trabalho de Jikich et. al. (2009).

As amostras selecionadas foram submetidas ao experimento no tomógrafo de raios-x já descrito previamente, onde permaneceram sob estudo pelo período de três semanas cada. Durante esta análise, a pressão interna a que a amostra foi submetida variou de 200 a 600psi (1,38 a 4,14MPa), sendo que a pressão confinante esteve sempre maior do que a pressão do poro, controlada por mecanismo paralelo (Figura 4.5). Durante uma semana a amostra esteve submetida à pressão de 200psi, seguindo-se a pressão de 400psi por outra semana e finalmente a pressão de 600psi pela terceira semana, a fim de que houvesse tempo hábil para a adsorção de CO₂ pela amostra. Durante o experimento foram realizadas varreduras energéticas na amostra com espaçamento de 1mm, para determinação da adsorção do gás injetado através da variação da densidade.

Com o objetivo somente de investigação visual do carvão em uma escala menor, uma amostra foi confeccionada para inserção em um microtomógrafo localizado nas instalações do NETL em Pittsburgh. O aparato utilizado foi um tomógrafo adaptado, de modelo *Xradia MicroXCT-400 X-ray Scanner*, com capacidade de determinações de alto contraste de densidade, e resolução próxima a 1 micrón.

O procedimento de preparação das amostras (encapsulamento em resina e corte) foi idêntico ao realizada para amostragem dos experimentos no tomógrafo com injeção de CO₂, com a única diferença sendo o diâmetro das amostras, que para o microtomógrafo foram de aproximadamente 9,5mm de diâmetro (Figura 4.6). A amostra selecionada para este tipo de amostragem foi a denominada C-14, pelo fato de ter sido a primeira submetida ao ensaio de fluxo de CO₂ no tomógrafo de raios-x.

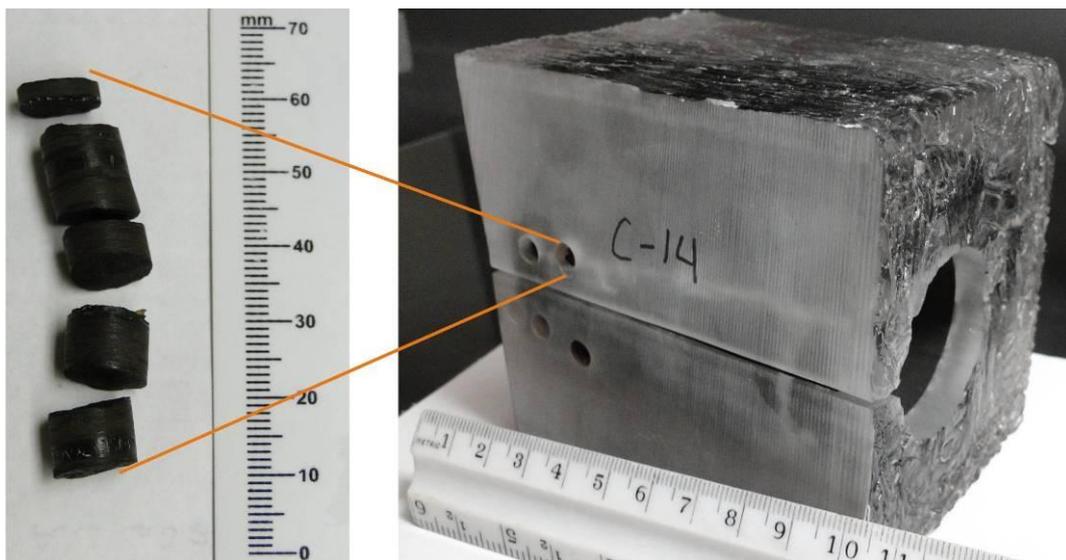


Figura 4.6: Bloco de resina contendo a amostra C-14, e as perfurações para extração de amostras para o microtomógrafo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão abordados e discutidos os resultados encontrados nessa pesquisa.

5.1. Análises Petrográficas

Para fins de comparação com as descrições petrográficas já realizadas na Jazida de Charqueadas, as amostras coletadas no Projeto Porto Batista foram submetidas a novas descrições no laboratório de Petrografia do CEPAC, sendo examinadas seções polidas das camadas totais - MB, I1F e I2B da Jazida de Charqueadas. Alguns pesquisadores como Corrêa da Silva (1984), Corrêa da Silva *et. al.* (1984) e Bortoluzzi *et. al.* (1984) já haviam descrito estas mesmas litologias em pontos diferentes da Jazida, conforme detalhado na Tabela 5.1, a seguir.

Conforme já mencionado nas referências bibliográficas, é compreensível a diferença nos valores descritos entre o trabalho atual e também entre os trabalhos anteriores da década de 1980. É comum uma jazida, e até mesmo uma camada de carvão, apresentar heterogeneidades em sua composição, uma vez que são formadas por materiais orgânicos de diferentes composições e concentrações, sedimentados em diferentes porções da bacia deposicional. Mesmo assim, os valores encontrados na descrição feita nas amostras do Projeto em estudo ficaram muito próximos ou idênticos a valores encontrados nos trabalhos anteriores.

Tabela 5.1: Descrições petrográficas das camadas de carvão da Jazida de Charqueadas em: A) Corrêa da Silva, 1984; B) Corrêa da Silva et. al., 1984; C) Bortoluzzi et. al., 1984; e em destaque, D) Em destaque, descrições realizadas com as amostras do Projeto Porto Batista.

Camadas	Vitrinita %				Inertinita %				Liptinita %				Matéria Mineral %			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
SR1/MB	50	42	37	53	13	20	19	18	9	7	13	11	28	31	31	18
SR2/I1F	30	31	30	31	28	26	28	30	6	13	6	15	36	30	36	24
SR3/I2B	32	40	35	41	24	29	19	28	5	7	4	7	39	24	42	24

A seguir serão apresentadas microfotografias das análises petrográficas das amostras do Projeto Porto Batista, realizadas no laboratório de microscopia do Cepac.

5.1.1. Caracterização da camada MB

A camada MB foi descrita microscopicamente com teores de vitrinita da ordem de 53%, inertinita em 18%, liptinita em 11% e 18% de matéria mineral. A vitrinita apresentou-se com muitas micro-fraturas, a liptinita foi encontrada em certas porções em grandes concentrações de cutinitas (figura 5.1) e a inertinita em diversas porções foi encontrada ainda com estruturas do material vegetal preservadas (Figuras 5.2 e 5.3).

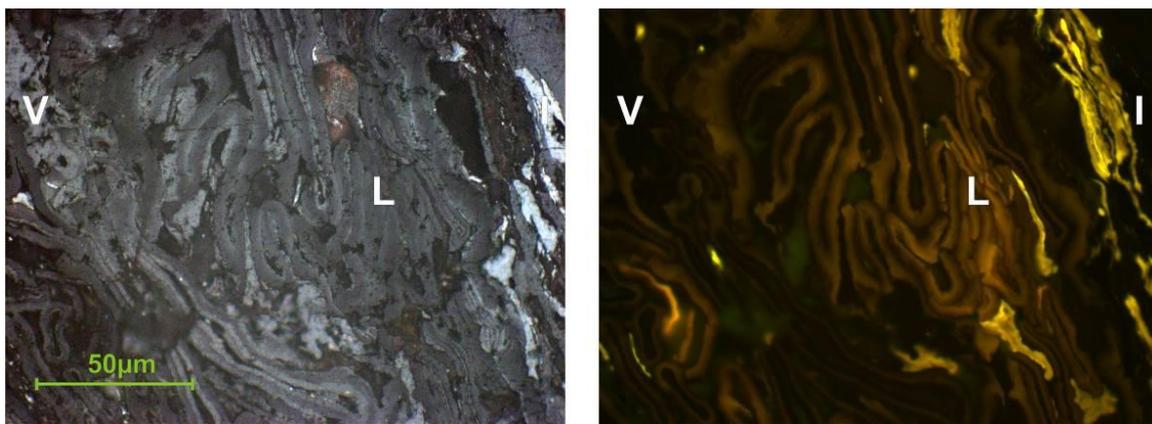


Figura 5.1: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência de concentrações de liptinita (cutinita) em locais específicos da seção polida.

(V=vitrinita; L=liptinita; I=inertinita)

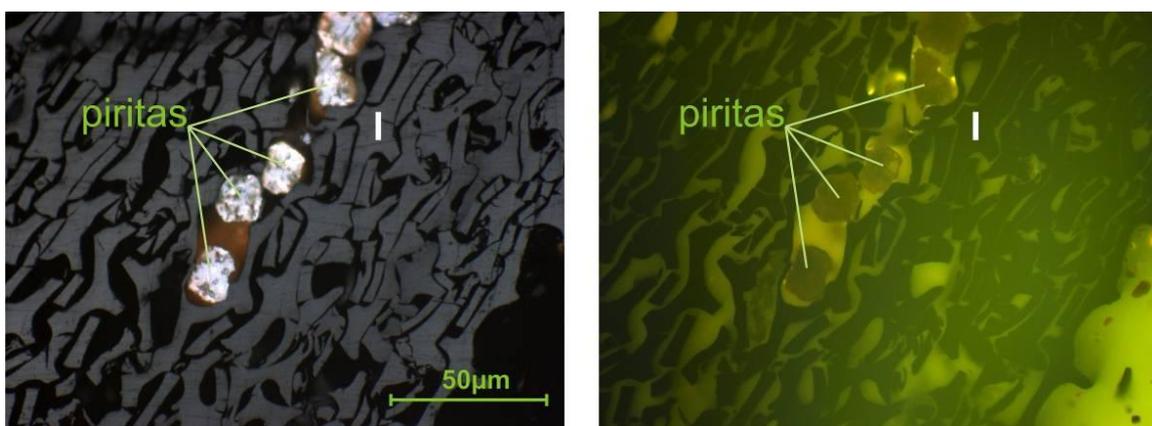


Figura 5.2: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita) mostrando ocorrência de concreções de pirita imersas em matriz formada por fragmentos preservados de tecido vegetal (I=inertinita).

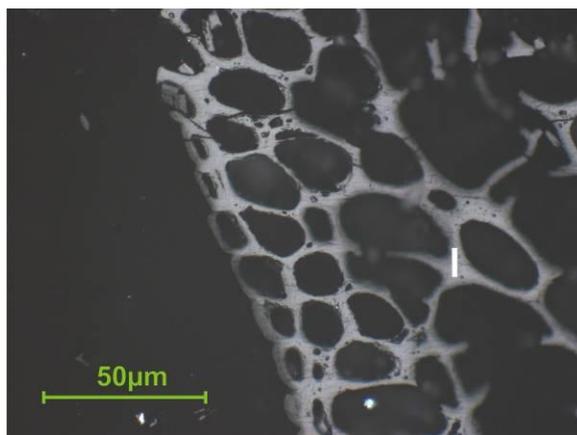


Figura 5.3: Fotomicrografia em luz natural de fragmento de carvão com boa preservação da estrutura vegetal. (I=inertinita)

5.1.2. Caracterização da camada I1F

A camada I1F possui um valor menor, em relação à camada MB, de macerais do grupo da vitrinita, com 31%. A inertinita foi encontrada em teores maiores, de cerca de 30%, assim como a liptinita (15%, maior em relação aos 11% da camada MB). Já a matéria mineral também foi encontrada em maior porcentagem, de 24%. A vitrinita apresentou-se com leve fluorescência em algumas regiões da seção polida, podendo indicar a existência de material rico em hidrogênio na matriz dos grãos de vitrinita, conforme descrito por Corrêa da Silva *et. al.* (1985). A liptinita por vezes apresentou indícios desta mesma impregnação, inclusive em luz natural (Figura 5.4). Assim como na camada MB, a inertinita reteve estruturas originais em algumas porções da seção polida (Figura 5.5) e a liptinita foi encontrada em grandes concentrações em setores específicos da seção (Figura 5.6).

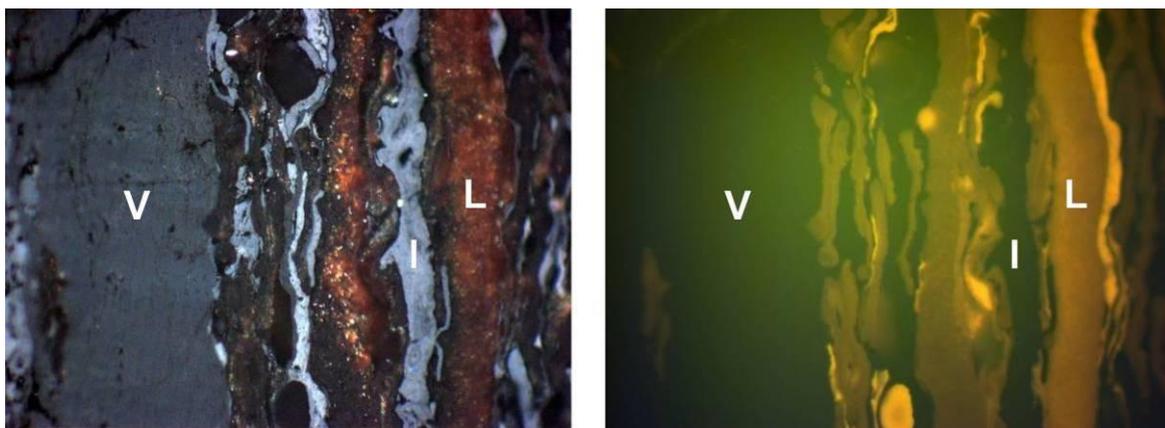


Figura 5.4: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência dos três principais macerais do carvão, sendo V=vitrinita; L=liptinita; I=inertinita.

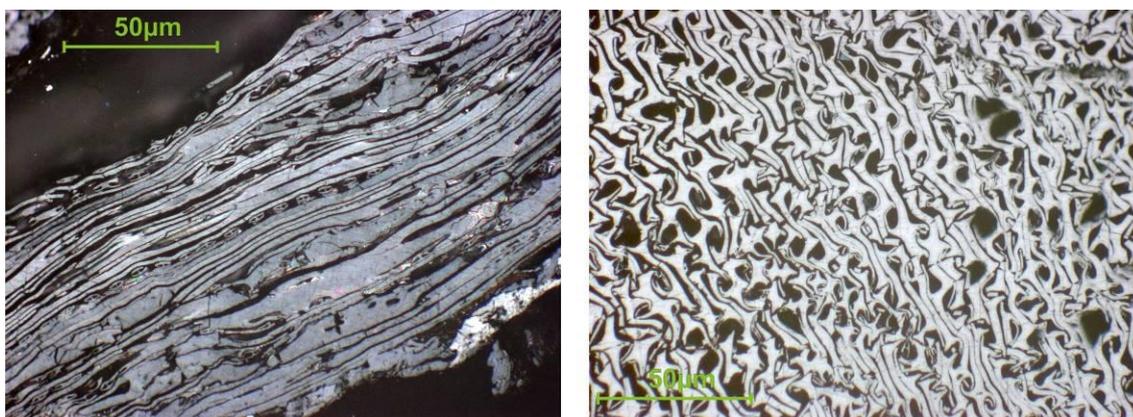


Figura 5.5: Fotomicrografia em luz natural de fragmentos com boa preservação da estrutura vegetal em matriz formada por inertinita (à direita) e bandas de vitrinita e liptinita (à esquerda) (V=vitrinita; I=inertinita).

5.1.3. Caracterização da camada I2B

As descrições petrográficas da camada I2B apontaram um teor de vitrinita intermediário entre as camadas MB e I1F, de 41%. O teor de inertinita foi similar ao da camada I1F, com 28%. A liptinita foi descrita como sendo de menores teores das três camadas, com 7%, e a matéria mineral na ordem de 24%, assim como a camada I1F. Assim como na camada I1F, a vitrinita por

vezes se mostrou indícios de fluorescência em algumas porções (Figura 5.7). A liptinita em sua maioria apresentou feições como nas camadas anteriores, e em alguns grãos foi encontrada em processo de fluidização dentro da vitrinita (Figura 5.8). A inertinita, assim como nas camadas anteriores, por vezes foi encontrada com preservação de estruturas originais do vegetal formador (Figura 5.9).

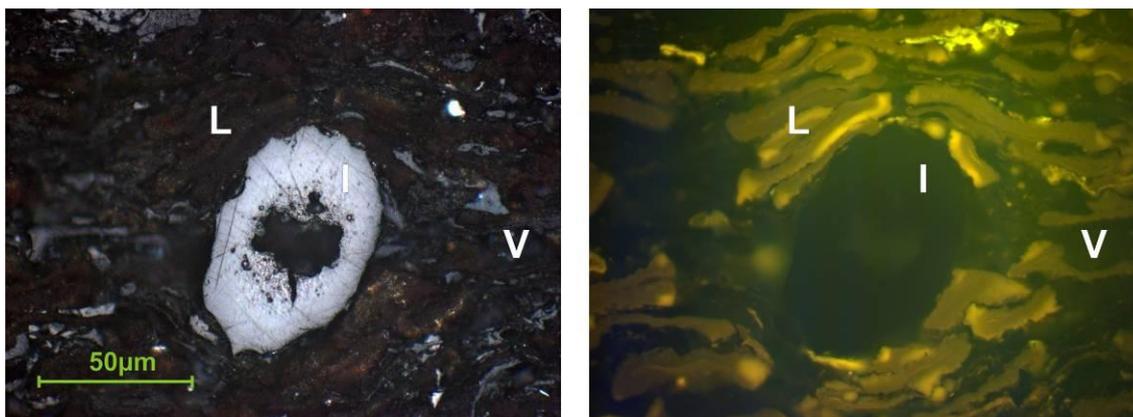


Figura 5.6: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando os macerais do carvão em matriz vitrinítica (V=vitrinita; L=liptinita; I=inertinita).

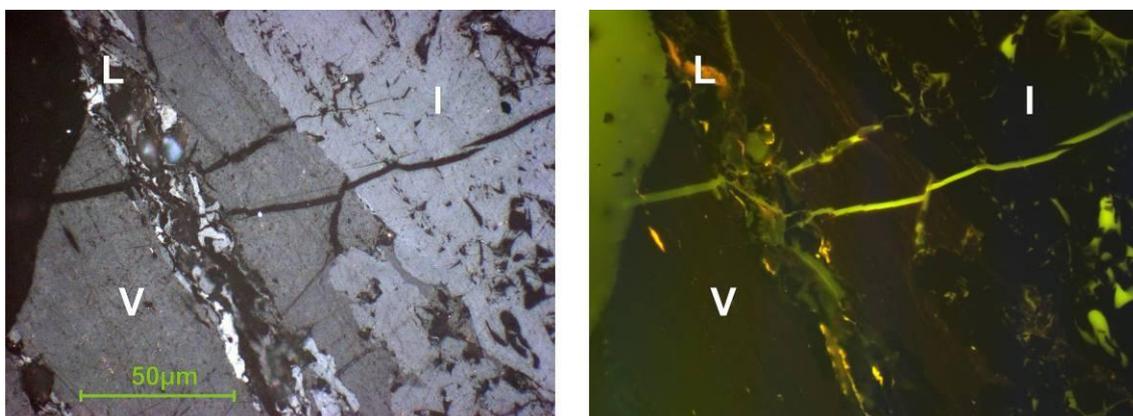


Figura 5.7: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando ocorrência dos três principais macerais do carvão, sendo V=vitrinita; L=liptinita; I=inertinita. Observa-se uma coloração em tons de marrom da vitrinita, sob luz ultravioleta, indicando a possível impregnação de componentes oleosos.

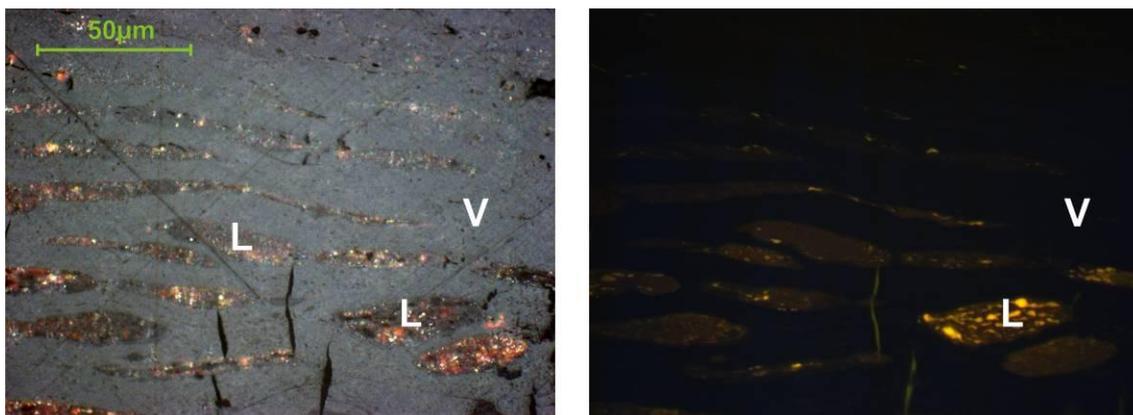


Figura 5.8: Fotomicrografia em luz natural (à esquerda) e luz ultravioleta (à direita), mostrando “bolsões” de liptinita em matriz de vitrinita. (V=vitrinita; L=liptinita).

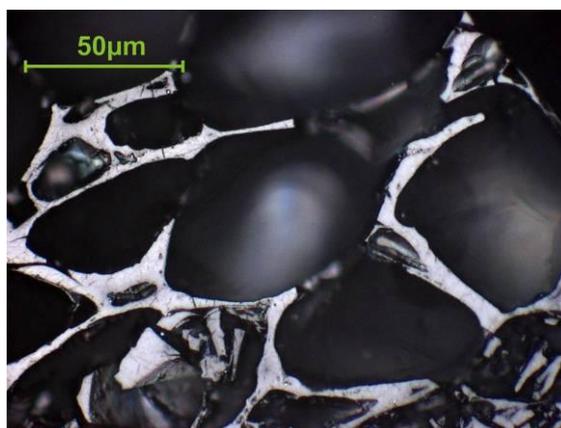


Figura 5.9: Fotomicrografia em luz natural de fragmentos com boa preservação da estrutura vegetal (I=inertinita).

5.2. Isotermas de adsorção

Para a realização das isotermas de adsorção foram aplicadas pressões crescentes nas amostras pulverizadas e medições de gás contido foram realizadas em 9 (nove) etapas (pontos) no experimento para as isotermas de CH_4 e em 7 (sete) etapas para as isotermas de CO_2 . O número de pontos analisados em cada experimento foi o mínimo necessário até se chegar às pressões de interesse, nos valores aproximados mostrados na tabela 5.2 a seguir (com pequenas variações entre as amostras):

Conforme mencionado no item 4.2, os resultados de campo de gás natural não forneceram uma base sólida para qualquer comparação dos resultados das isotermas e os valores encontrados na execução de análises in situ. Embora os estudos realizados nesta tese não tenham tido o objetivo de determinar as causas da pouca quantidade de gás nas amostras coletadas, esta situação poderia ser atribuída a uma evolução geológica da Bacia de Charqueadas. É possível que em algum momento de sua história geológica a bacia possa ter sofrido descompressão que proporcionou a liberação do gás presente no carvão.

Já os valores das isotermas de CO₂ serão comparados com os valores dos experimentos realizados no NETL (a seguir), estabelecendo uma comparação entre as análises de bancada (pulverizadas) e a realizada com amostras íntegras de carvão da Jazida de Charqueadas.

Tabela 5.2: Etapas da execução das isotermas de adsorção para CH₄ e CO₂, com suas respectivas pressões (em MPa e psi) aproximadas.

Pontos	Isoterma de CH ₄		Isoterma de CO ₂	
	Pressão		Pressão	
	MPa	psi	MPa	psi
1	0,26	38	0,21	30
2	0,51	74	0,52	75
3	1,03	150	1,01	146
4	1,53	221	1,50	219
5	2,04	296	2,03	294
6	3,01	436	2,99	433
7	4,02	583	5,01	726
8	6,08	882		
9	7,97	1155		

Para comparação dos resultados obtidos entre os experimentos das isotermas e o experimento de sorção de gases realizado no NETL, foi tomada a pressão de 221psi utilizado no cálculo das isotermas e a pressão de 200psi utilizada no experimento com o tomógrafo e injeção de CO₂, conforme ilustra a tabela 5.3.

Os resultados das isotermas para o CO₂ forneceram resultados de adsorção nos valores de 5,37 a 9,78cm³/g para a camada I1F, e valores similares para a camada I2B, entre 4,91 a 8,75cm³/g de carvão (tabela 5.3). Em comparação com estes valores das isotermas, os valores adsorvidos pela amostra de carvão submetida à injeção de CO₂ em ensaio de laboratório com corpo de amostra íntegro foram significativamente menores, de 0,011cm³/g para a amostra C-14, da camada I1F, e 0,004cm³/g de carvão na amostra C-25, da camada I2B.

Estes valores baixos de CO₂ adsorvido nas amostras, em relação às análises das isotermas podem ser explicados pela baixa permeabilidade das amostras (detalhadas no item 5.3.1), o que por consequência significa uma baixa área superficial para o CO₂ ser adsorvido.

Tabela 5.3: Tabela comparativa entre os valores obtidos nas isotermas de adsorção de CO₂ (executadas em laboratório australiano) e no experimento no NETL, e resultados das isotermas de CH₄.

Amostra	Camada	Isoterma de CO ₂	Teste de sorção de CO ₂	Isoterma de CH ₄
		cm ³ /g (P = 220psi / 1,5MPa)	cm ³ /g (P = 200psi / 1,4MPa)	cm ³ /g (P = 220psi / 1,5MPa)
C-05	I1F	8,34		1,96
C-08		9,78		2,35
C-10		5,37		0,97
C-14			0,011*	
C-16	I2B	4,91		1,17
C-18		8,75		1,92
C-20		7,94		2,02
C-25			0,004*	

*Obs.: Os cálculos dos valores de sorção de CO₂ serão demonstrados no capítulo 5.3.2.3.

Os valores das isotermas para adsorção de CH₄ variaram, na camada I1F, entre 0,97cm³/g a 2,25cm³/g, e de 1,17 cm³/g a 2,02 cm³/g de carvão na camada I2B. Os valores foram cerca de quatro vezes menores do que os valores de CO₂ adsorvidos na mesma amostra, evidenciando a maior afinidade físico-química do carvão na adsorção do CO₂ em relação ao CH₄.

Os gráficos a seguir (Figuras 5.10 e 5.11) ilustram os resultados de isotermas de CH₄ e CO₂ para os canisters da tabela 5.3. Os gráficos apresentam duas curvas cada um, sendo uma para a amostra considerada com base seca isenta de cinza, e a outra, tomada como comparativo neste trabalho para as amostras analisadas no tomógrafo de raios-x, com as amostras “as received”, ou seja, conforme recebidas para análise. As

isotermas das 6 (seis) amostras apresentaram comportamento similar, estando aqui demonstrados os resultados de uma isoterma de cada camada de interesse (I1F e I2B).

5.3. Experimentos Realizados nos EUA (NETL - DOE)

5.3.1. Análises de Permeabilidade e Porosidade

Para determinação da porosidade e permeabilidade das amostras da Jazida de Charqueadas foram utilizadas as amostras C-13, C-25 e C-29. Devido aos resultados mostrarem uma muito baixa permeabilidade das amostras, métodos considerados tradicionais aplicados no NETL (*flow through*) não produziram resultados conforme esperados de permeabilidade na casa dos mili-Darcys, ou não puderam atingir fluxo algum através das amostras. Por outro lado, métodos não-tradicionais utilizados no NETL de medidas (*pulse decay*, *pressure ramp* ou *pressure sine wave*) necessitaram de uma variação da pressão menor, e foram satisfatórios para geração de valores de permeabilidade.

A amostra C-13 (camada I1F), de diâmetro 3,8cm e comprimento de 4,7cm, apresentou uma porosidade de 1,6%, e cerca de 140nD (nano Darcys) de permeabilidade. Esta amostra teve sua permeabilidade medida somente pelo método *pulse decay*. Visualmente esta amostra (C-13) aparentava ser composta, em boa parte, por silte, o que poderia ter ocasionado esta baixa medida de permeabilidade em relação a um carvão com bom sistema de *cleats* disponíveis. A amostra foi então seccionada em duas outras amostras menores. Um destes pedaços menores visualmente demonstrava estruturas similares a fraturas (ou *cleats*) em suas extremidades. Esta amostra foi então escolhida para novas medidas de permeabilidade, resultando num valor de

260nD, maior do que o valor anterior medido (140nD), mas dentro da mesma ordem de grandeza.

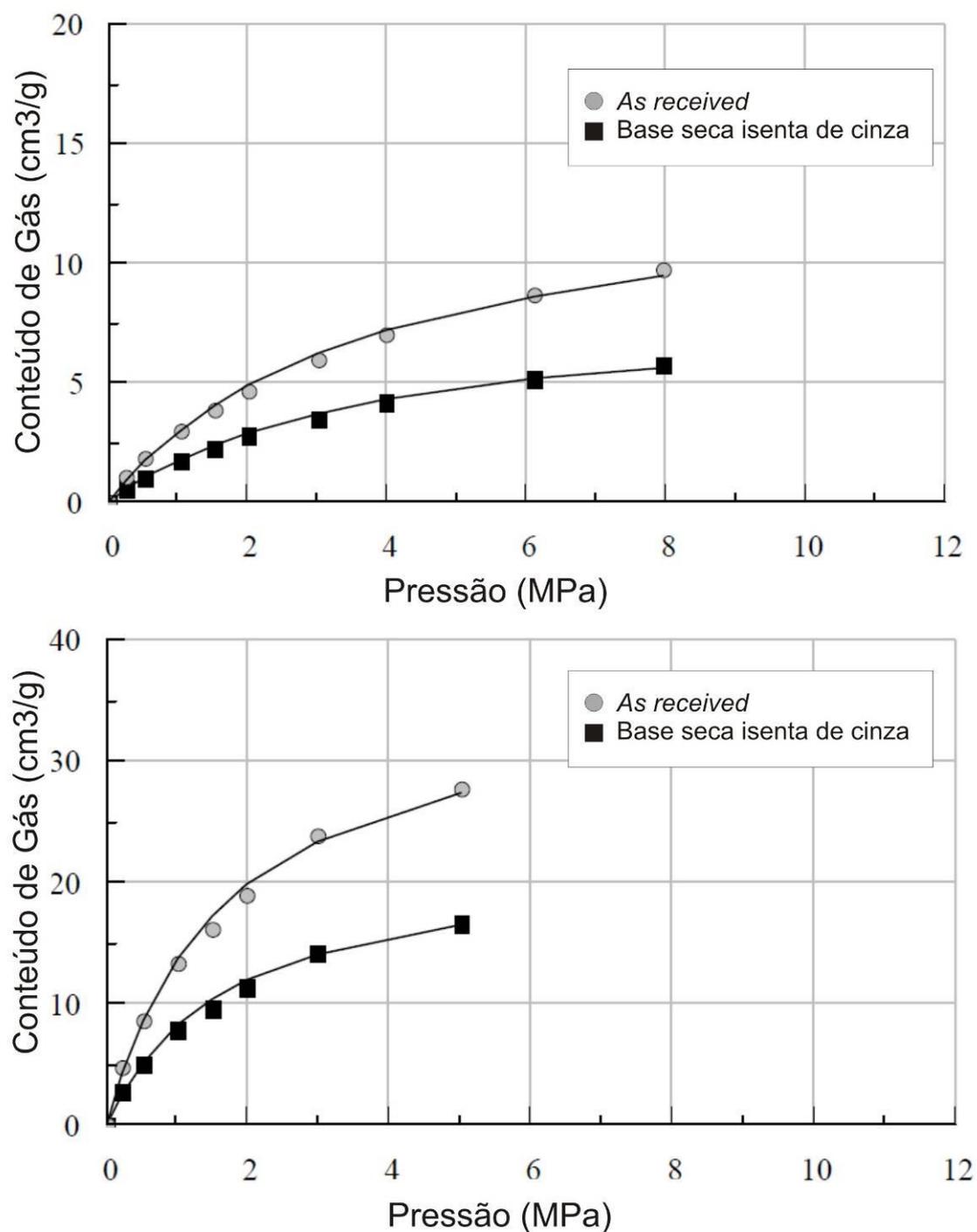


Figura 5.10: Isotermas de adsorção para CH₄ (acima) e CO₂ (abaixo) da amostra C-08.

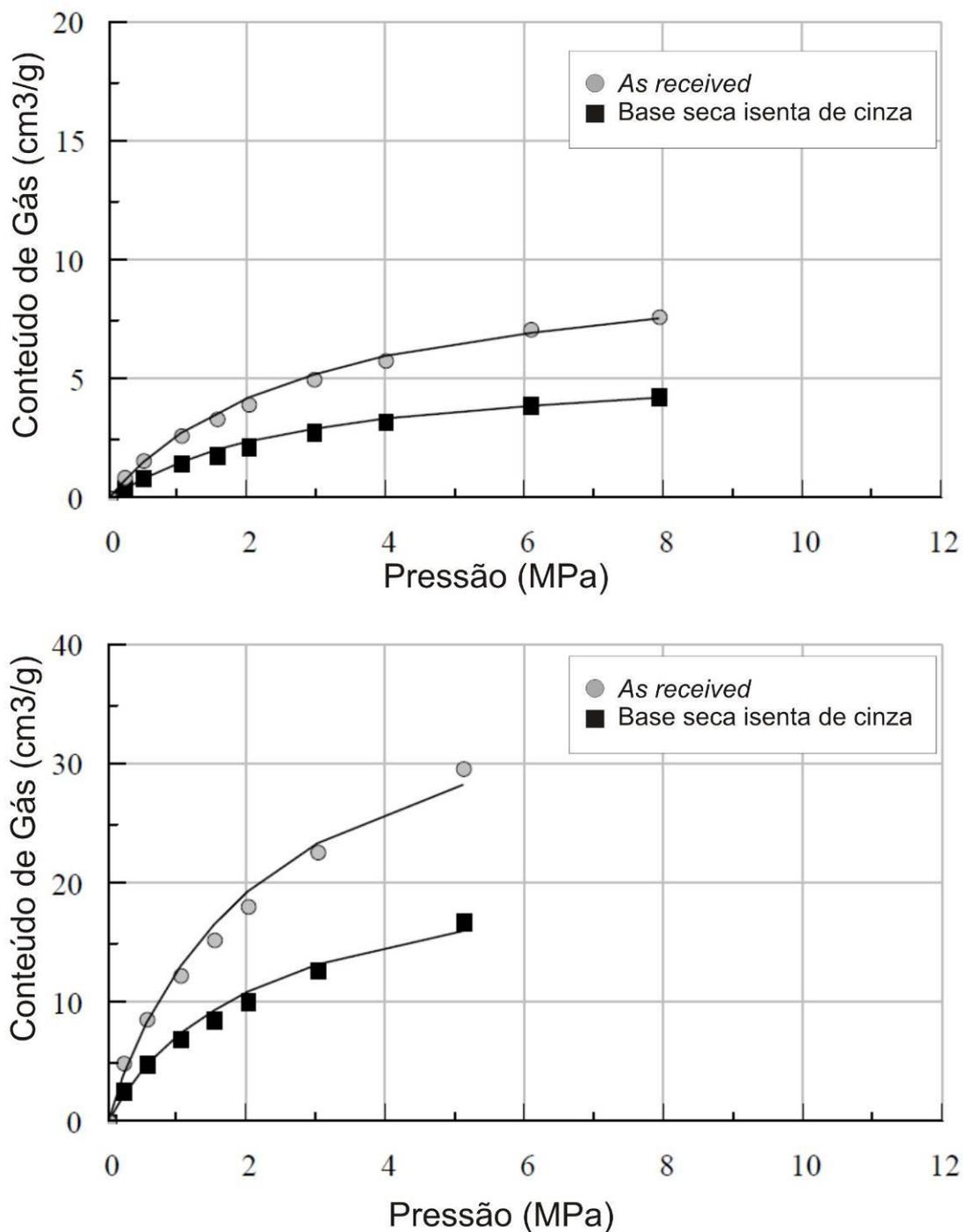


Figura 5.11: Isotermas de adsorção para CH₄ (acima) e CO₂ (abaixo) da amostra C-18.

A amostra C-25 (pertencente à camada I2B), de diâmetro 3,8cm e comprimento de 6,1cm possuía *cleats* aparentes em suas extremidades, o que levou a expectativa de maiores valores de permeabilidade. Os três métodos utilizados para medição da permeabilidade - *pulse decay*, *pressure ramp* e *sine*

wave - obtiveram valores de permeabilidade de 640nD, 730nD e 340nD, respectivamente. Apesar da diferença nos valores encontrados, foi confirmada a ordem de grandeza da permeabilidade da amostra testada, sendo esta de centenas de nano-Darcys, um pouco acima da permeabilidade encontrada para a amostra anterior (C-13). A porosidade medida nesta amostra foi de 4,3%, também maior do que a encontrada na amostra C-13 (1,6%). Um fato importante notado neste experimento foi que, após o teste de permeabilidade, a porosidade foi novamente medida, sendo encontrado um valor de 3,4%, 0,9% menor do que o valor pré-teste. Isto corrobora o conceito de que as deformações do carvão possuem um comportamento não-elástico, não se recuperando totalmente após a remoção da pressão.

A terceira amostra submetida à medição de porosidade e permeabilidade, C-29, não obteve resultados. Esta amostra foi submetida à pressão dos testes por 12 horas, e nenhum sinal de fluxo foi detectado no aparato de medição. A permeabilidade, portanto, é tão baixa que não pôde ser medida pelos mesmos métodos utilizados nas outras amostras, estando estimada abaixo da faixa dos nano-Darcys.

As análises de porosidade apontam o carvão estudado como sendo de porosidade considerada normal, de acordo com comparativos a outros carvões em estudos teóricos sobre CBM e/ou ECBM (Karacan, 2001; Pashin et. al., 2003; Jikish et. al., 2007).

As análises de permeabilidade apontam o carvão analisado da Jazida de Charquedas como sendo de muito baixa permeabilidade. Em termos de comparação com carvões que possam produzir em escala comercial gás natural, outros dados como conteúdo de gás e profundidade devem ser avaliados, mas uma boa referência foi apontada por Busch et. al. (2004), que determinam uma permeabilidade no intervalo de 5mD a 10mD (miliDarcys) como um mínimo em termos econômicos para projetos de produção de gás.

5.3.2. Imageamento – Tomografias de Raios-X

A seguir serão apresentadas as imagens obtidas nas varreduras pré-experimento e as varreduras no experimento realizadas nas amostras do Projeto Porto Batista.

5.3.2.1. *Imageamentos pré-experimentos*

As amostras denominadas C-13, C-14, C-25, C-28 e C-29 foram submetidas a varreduras no tomógrafo de raios-x, previamente à seleção das amostras que seriam submetidas ao CO₂, com espaçamento entre os tomos de 2mm, e resolução de 0,25mmx0,25mm. A figura 5.12 apresenta os resultados destes imageamentos. As amostras foram manipuladas em sua coloração para melhor visualização das diferenças de densidade. Na imagem 5.16, as áreas mais claras representam porções de maior densidade, e as áreas mais escuras representam locais onde a densidade é menor.

Os resultados visuais obtidos no imageamento prévio levam a uma interpretação de que as amostras C-13 e C-14 (ambas da camada I1F) provêm de um carvão com estruturas mais uniformes e maciças. Já as imagens das amostras C-25, C-28 e C-29 apresentam estruturas de fraturas ou *cleats* visíveis, conforme a figura 5.3.2.1a. Estas fraturas estão nas imagens como setores mais claros do que a matriz circundante, representando locais de maior densidade. Isto indica que as fraturas encontram-se preenchidas por material de mais alta densidade do que o carvão, provavelmente carbonato de cálcio.

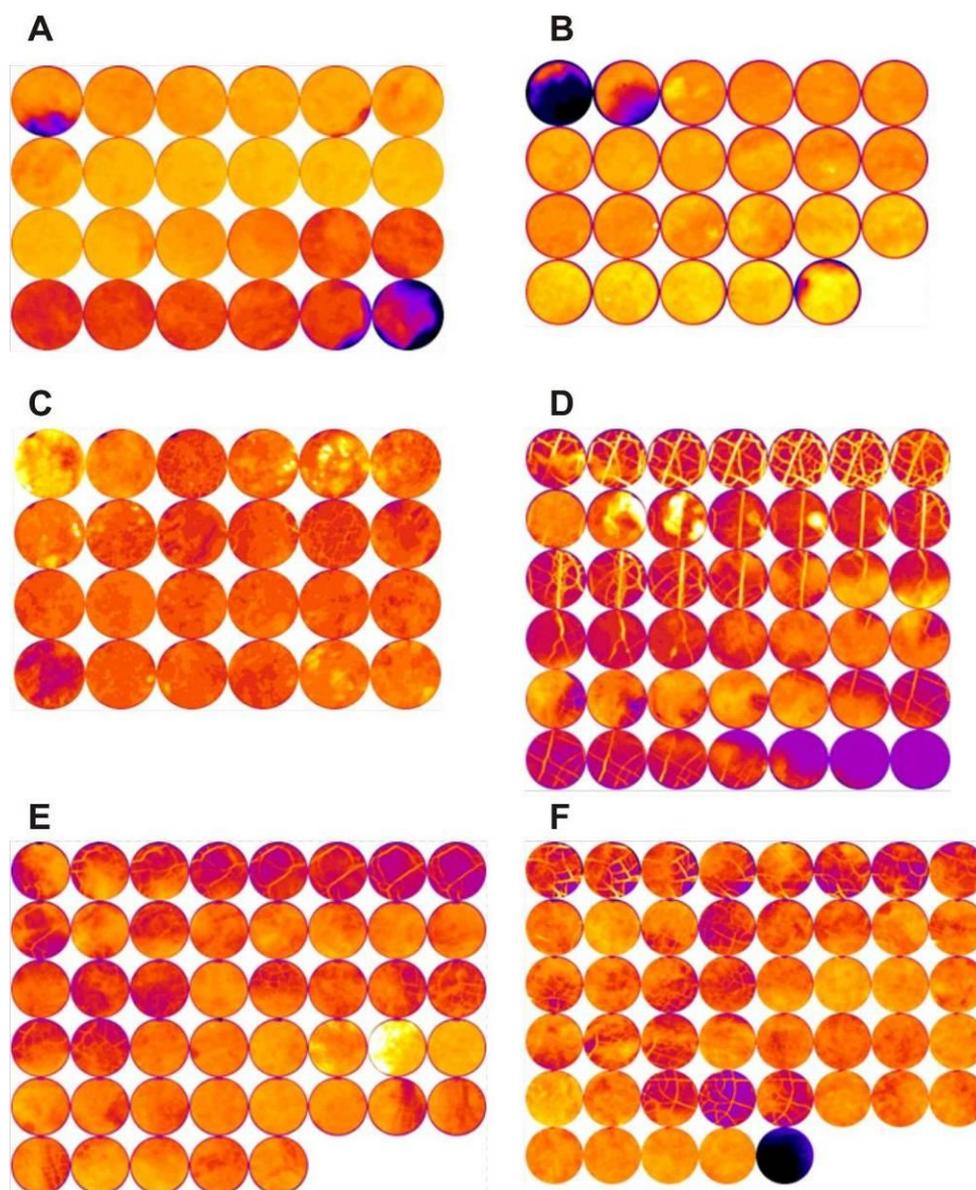


Figura 5.2: Imageamento das amostras C-13 (A e B), C-14 (C), C-25 (D), C-28 (E) e C-29(F).

Por conterem estruturas visíveis com maior ocorrência de fraturas, as amostras selecionadas para o teste de longa duração no tomógrafo de raios-x com injeção de CO_2 foram a C-14 da camada I1F, e a amostra C-25 da camada I2B.

5.3.2.2. Testes de sorção em amostra confinada (tomógrafo)

Para fins de conhecimento da densidade das amostras pré-injeção de CO_2 , foram determinados os valores das densidades das duas seções submetidas ao experimento (Figura 5.12).

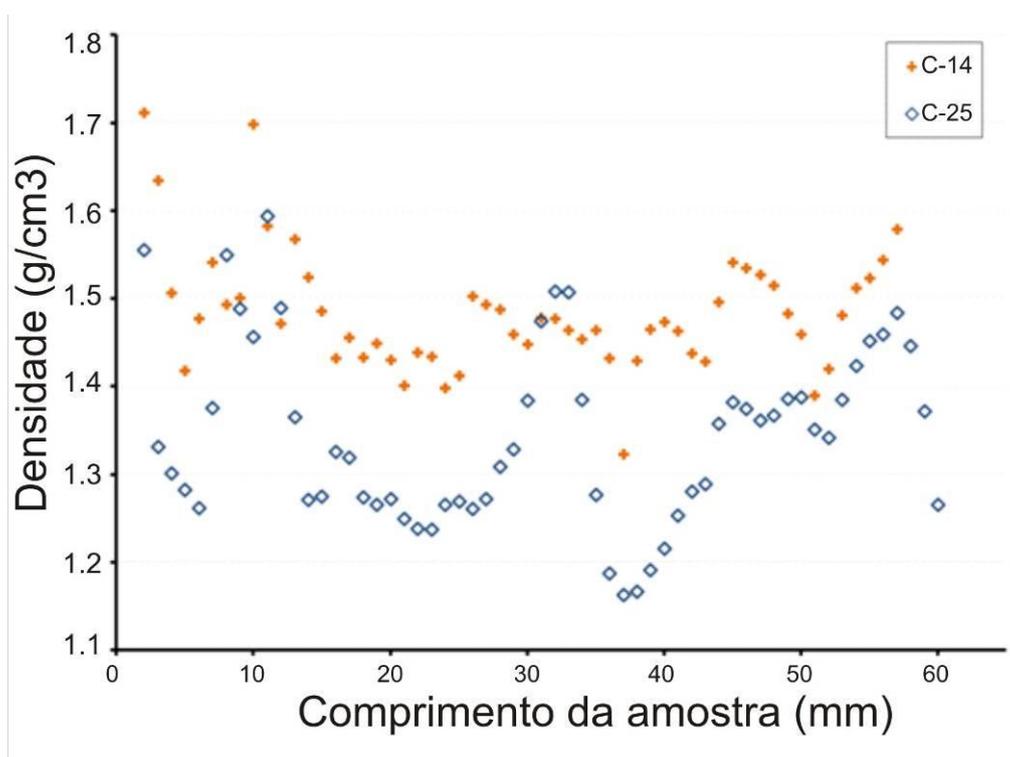


Figura 5.12: Densidade das amostras C-14 (cruz laranja) e C-25 (losango azul) ao longo dos corpos de prova submetidos ao teste de sorção de CO_2 .

As amostras C-14 e C-25 foram submetidas ao teste de sorção, ficando por um período de três semanas expostas a pressões crescentes de injeção de CO_2 , de 200, 400 a 600psi. É importante ressaltar que as amostras foram retiradas de profundidades originais de cerca de 350 e 355m, e que a pressão esperada para esta profundidade é da ordem de 490psi. As amostras foram, portanto, expostas desde a pressão atmosférica a uma pressão superior à encontrada na camada onde se encontravam.

Conforme visualizado na figura 5.13, a taxa máxima de adsorção de CO_2 ocorreu no início do experimento, a uma pressão confinante de 200psi. Esta taxa diminuiu à medida que a pressão foi aumentada a 400 e 600psi. Durante todo o experimento, a pressão confinante foi mantida em 200psi superior à pressão do poro.

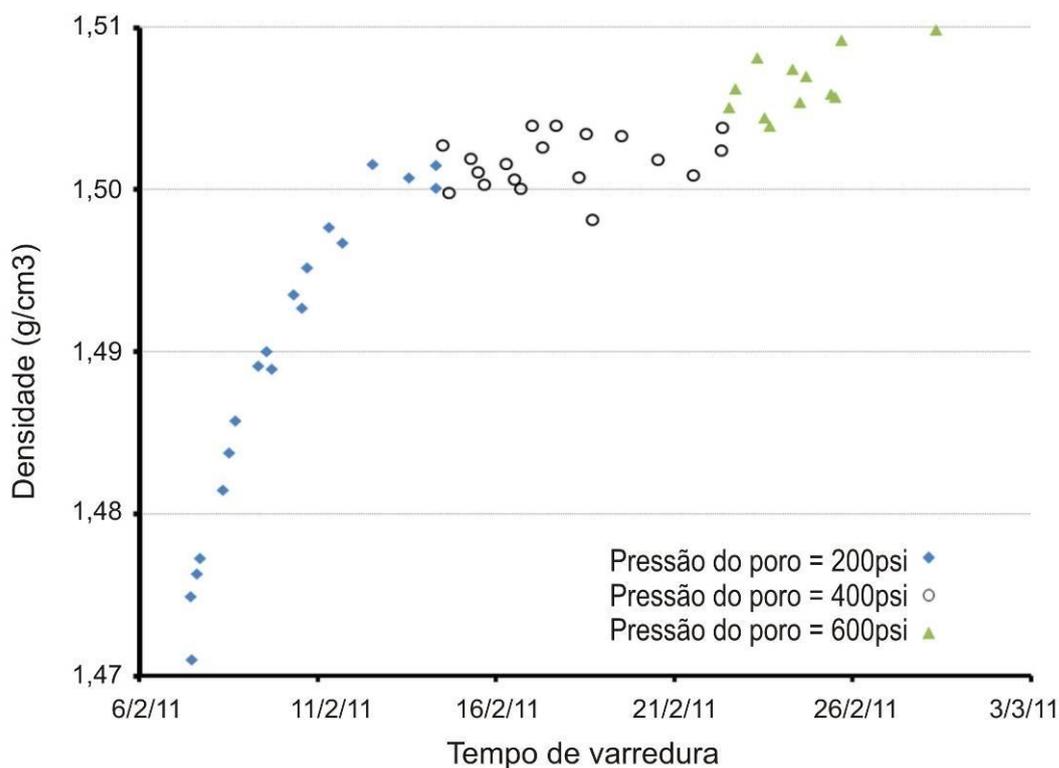


Figura 5.13: Gráfico mostrando a variação da densidade, relacionada ao CO_2 adsorvido pela amostra C-14 nas pressões de poro de 200, 400 e 600psi.

O experimento foi repetido para a amostra C-25, tendo seu resultado mostrado no gráfico da figura 5.14. Embora esta amostra tenha apresentado um maior número de fraturas mineralizadas, que seriam possíveis caminhos para o CO_2 migrar na estrutura interna do carvão, a quantidade de CO_2 adsorvido pela amostra foi similar ao observado na amostra C-14. Isto se torna um fato que reforça a tese de que fraturas (ou *cleats*) estão preenchidas por carbonato de cálcio, impossibilitando o fluxo de gases ou fluidos, deixando a permeabilidade bastante baixa, conforme resultados dos testes já apresentados.

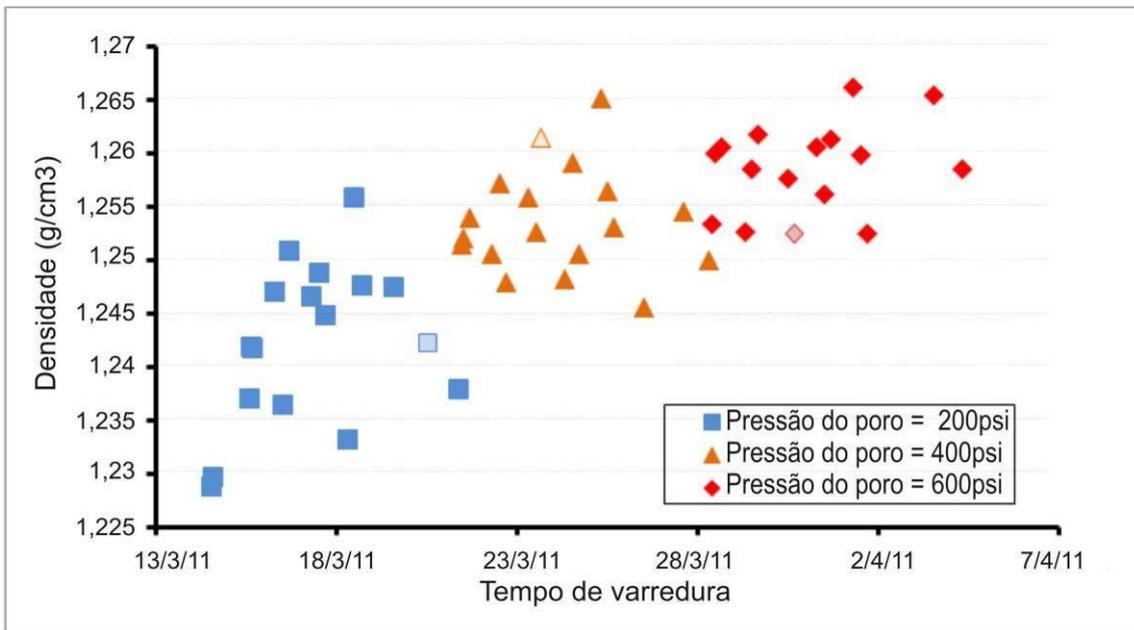


Figura 5.14: Gráfico mostrando a variação de densidade da amostra relacionada ao CO₂ adsorvido pela amostra C-25 nas pressões de poro de 200, 400 e 600psi.

5.3.2.3. Cálculos para quantificação do CO₂ adsorvido

A seguir são demonstrados os dados utilizados na quantificação do CO₂ adsorvido pelas amostras C-14 e C-25 nos testes de sorção.

Amostra C-14

Dimensões da amostra:

Diâmetro 1,5" = 3,81cm

Comprimento = 5,7cm

Volume = 64,985cm³

Tabela 5.4: Características físicas da amostra (densidade e massa), e quantitativos de gás adsorvido nas pressões de 200, 400 e 600psi.

Pressão (psi)	Densidade do carvão (g/cm ³)	Massa do corpo de prova (g)	CO ₂ adsorvido (g)	CO ₂ /g de carvão (g)
0 (inicial)	1,4710	95,5929	-	-
200	1,4998	97,4645	1,8716	0,01958
400	1,5038	97,7244	2,1315	0,02230
600	1,5098	98,1143	2,5214	0,02638

Amostra C-25

Dimensões da amostra:

Diâmetro 1,5" = 3,81cm

Comprimento = 6,06cm

Volume = 68,7896cm³

Com estes cálculos e com os valores já demonstrados na tabela 5.3, é possível se fazer uma extrapolação e calcular-se os volumes de CO₂ passíveis de armazenamento para a Jazida de Charqueadas (quantificada por Bastiani *et. al.*, 2011), baseando-se na capacidade teórica fornecida pelas isotermas de adsorção, e nos valores obtidos nos ensaios de sorção realizados em Pittsburgh, conforme detalhado na tabela 5.5 a seguir:

Tabela 5.5: Características físicas da amostra (densidade e massa), e quantitativos de gás adsorvido nas pressões de 200, 400 e 600psi.

Pressão (psi)	Densidade (g/cm ³)	Massa (g)	CO ₂ adsorvido (g)	CO ₂ /g de carvão (g)
0 (inicial)	1,342	92,3156	não medido	não medido
200	1,352	93,0035	0,6879	0,00697
400	1,362	93,6914	1,3758	0,01394
600	1,369	94,2142	1,8986	0,01924

Tabela 5.6: Cálculos para capacidade de armazenamento de CO₂ na Jazida de Charqueadas, de acordo com os valores das isotermas de adsorção e os testes de sorção.

Amostra	Camada	Isoterma de CO ₂	Teste de sorção de CO ₂	Capacidade de armazenamento* de CO ₂ (m ³ /t)
		cm ₃ /g (P = 220psi / 1,5MPa)	cm ₃ /g (P = 200psi / 1,4MPa)	
C-05	I1F	8,34	não medido	7,017
C-14			0,011*	0,009
C-16	I2B	4,91		4,438
C-25			0,004*	0,004

* Recursos da Jazida de Charqueadas: 1,745 bilhões de toneladas de Carvão, sendo 841,4 milhões de toneladas na camada I1F e 903,9 milhões de toneladas na camada I2B (Bastiani *et. al.*, 2011).

A comparação feita na tabela 5.6 demonstra claramente a grande diferença entre os valores de armazenamento de CO₂ calculados através dos dados obtidos nas isotermas e os dados obtidos nos testes de sorção realizados nos EUA, com amostras íntegras. Para a camada I1F os valores obtidos nas isotermas foram cerca de 780 vezes maiores do que os obtidos

com a amostra íntegra, enquanto que para a camada I2B o valor foi cerca de 1.110 vezes maior.

5.3.2.4. *Microtomografia*

Para fins de análise visual da micro-estrutura do carvão em sua forma bruta, um microtomógrafo de alta resolução foi utilizado em uma porção da amostra C-14, conforme demonstrado na figura 5.16.

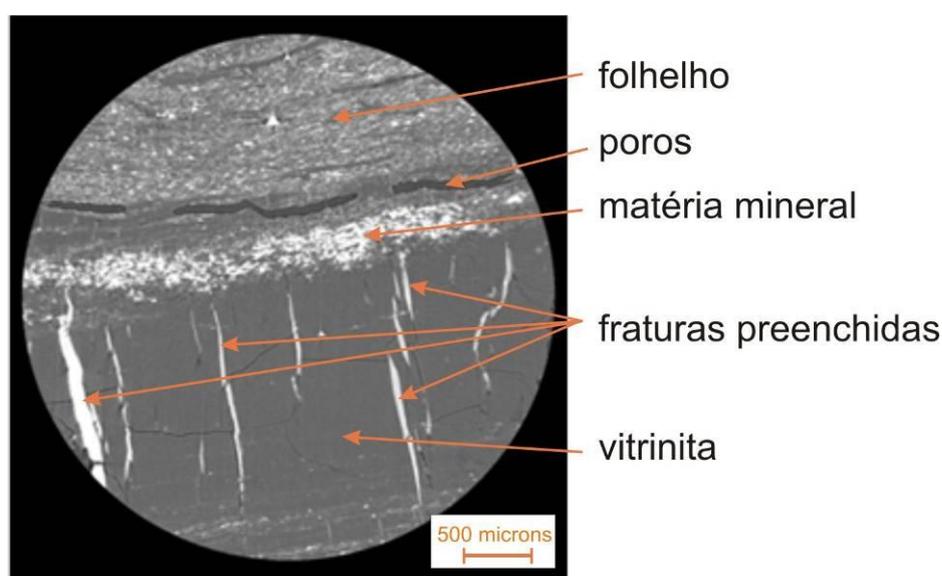


Figura 5.16: Microtomografia de sub-corte da amostra C-14.

Embora a amostra C-14 visualmente aparenta ser de textura uniforme, ou seja, com poucos *cleats* aparentes, e de mesmo comportamento no imageamento no tomógrafo de raios-X, uma análise de alta resolução como esta microtomografia mostra que existem significativas variações em sua estrutura interna. A porção superior da imagem 5.16 é típica de folhelhos carbonosos, com alternância dos macerais em camadas. As porções escuras alongadas no meio da imagem separam esta região superior da porção inferior da imagem, formada por uma mistura de matéria mineral (ao centro) e mais abaixo uma porção mais rica em vitrinita fraturada. As porções mais claras da imagem são representativas das fraturas deste carvão preenchidas por

material de maior densidade, formado por carbonato de cálcio, conforme análise de difratometria de raios-x executados em amostras de carvão na mesma jazida (CEPAC, 2010). Desta forma, microfaturas que poderiam atuar como condutos para o fluxo de gás, aumentando a porosidade e permeabilidade do carvão, agem de forma contrária, pelo fato de estarem preenchidas e impedindo o fluxo.

6. CONCLUSÕES

Os trabalhos realizados nesta tese levam às seguintes conclusões:

1. A caracterização petrográfica dos pontos amostrados na Jazida de Charqueadas apontou composição similar à determinada nos trabalhos prévios realizados em outros pontos da Jazida de Charqueadas, com porcentagens aproximadas de macerais;
2. As isotermas de adsorção indicaram valores potenciais de gás natural contido no carvão da Jazida maiores do que os valores encontrados nas medições de campo, uma vez que foram realizadas em amostras pulverizadas. Uma análise de isoterma de adsorção não considera a permeabilidade da amostra, fator crucial no processo de transporte de gases, que limita a sorção em amostras íntegras, ou seja, analisadas por métodos não-destrutivos;
3. O carvão estudado possui, quando levadas em conta atividades de CBM, ECBM e CCS, porosidades consideradas normais (da ordem de 1 a 5%). Já em relação à permeabilidade, quanto às mesmas atividades mencionadas, esta é considerada muito baixa (centenas de nanoDarcys), principalmente em relação à permeabilidade considerada ideal ou mínima para estas atividades (da ordem de miliDarcys).

4. As medições de porosidade, permeabilidade e reação do carvão (baixa adsorção) perante o fluxo de CO₂ realizadas no NETL demonstraram uma baixa indicação de sucesso em uma operação de injeção com armazenamento de CO₂ na Jazida de Charqueadas, ao menos no que diz respeito à área estudada na Jazida de Charqueadas;

5. Os resultados do imageamento prévio ao experimento de sorção de CO₂ apontam para a existência de um material de alta densidade nas fraturas (*cleats*) do carvão, o que explica os resultados de baixas permeabilidades medidos nas amostras, e por consequência baixa sorção de CO₂;

6. A realização dos testes nos corpos íntegros de carvão aponta para uma maior taxa de sorção de CO₂ durante a etapa inicial do experimento, ou seja, de 0 a 200psi, enquanto que durante a injeção de CO₂ sob as pressões de 400 e 600 a taxa diminuiu, tendendo a uma estabilização. Este comportamento pode ser explicado pela ausência de CO₂ nos corpos das amostras, tendo estas adsorvido o gás em sua extremidade exposta ao experimento. Como a permeabilidade dos corpos de amostra analisados foi considerada muito baixa, esta sorção limitou-se ao início do experimento, sendo controlada pelas características físicas do corpo de teste (fraturas preenchidas por carbonato e baixa permeabilidade);

7. Os testes de sorção demonstraram o que era esperado após os testes de permeabilidade e imageamento prévio ao experimento de sorção de CO₂: uma grande diferença entre os valores de armazenamento de CO₂ calculados através dos dados obtidos nas isotermas e os dados obtidos nos testes de sorção realizados nos EUA, com amostras íntegras. Para a amostra da camada I1F os valores obtidos nas isotermas foram cerca de 780 vezes maiores do que os obtidos com a amostra íntegra, enquanto que para a amostra da camada I2B o valor foi cerca de 1.110 vezes maior. Estes resultados reforçam a importância da realização de vários testes para mesmas amostras, com caracterização de bancada, campo e experimentos próximos às condições de reservatório.

8. A análise através de microtomografia corrobora este comportamento de baixa permeabilidade e sorção de CO₂, apontando materiais de alta densidade preenchendo as fraturas, o que diminui por consequência a permeabilidade do carvão e a adsorção de gases;

9. Apesar dos resultados das isotermas de adsorção terem indicado uma significativa quantidade possível para adsorção de CO₂, os resultados das análises de permeabilidade, imageamento prévio e microtomografia (que apontaram a existência de um material de alta densidade preenchendo as fraturas) e principalmente os testes de sorção realizados nas amostras apontam como sendo difícil o fluxo de fluídos, e portanto a sorção de CO₂ nos carvões da Jazida de Charqueadas.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar o mapeamento e amostragem das camadas de carvão *offshore* no País, a fim de que se tenha uma melhor estimativa do potencial das jazidas e estimativas de capacidade de armazenamento de CO₂;

Realizar experimentos laboratoriais como os executados nesta tese, para que, na ausência de experimentos de campo, se obtenham dados mais próximos à realidade do que somente dados de bancada;

Criar mais projetos para injeção de CO₂ e produção de metano nas camadas de carvão brasileiras, para que se tenha um comparativo entre os dados de laboratório e operações em escala piloto (com testes de injetividade);

Executar novas perfurações para estudos similares aos de Porto Batista, para obtenção de mais dados sobre a quantidade de gás contido nas camadas de carvão das jazidas brasileiras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARRI, L. E.; Yee, D.; Morgan, W. D.; Jeansonne, M. W. Modeling coalbed Methane Production with Binary Gas Sorption. In: **Proceedings of the Rocky Mountain Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers**. Casper, WY, EUA. SPE Paper 24363, pgs 459-472. 18 a 21 de Maio de 1992.

AUSTRALIAN STANDARD 1038: Coal and Coke - Analysis and Testing: As 1038.17-1989: Determination of Moisture-Holding Capacity (Equilibrium Moisture) of Higher Rank Coal. Standards Australia, 1989.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. **Energy Conversion and Management**. Vol. 43, Pgs. 87-102. 2002.

BASTIANI, G. ; Carvalho, J. A.; Grigorieff, A.; Ketzer, J. M.; Heemann, R. UCG Studies in Charqueadas Coal Deposit. 2001. Relatório Interno Copelmi-CEPAC/PUCRS.

BELL, G. J.; Rakop, K. C. Hysteresis of Methane/Coal Sorption Isotherms. In Proceedings of the 61st Annual Technical Conference and Exhibition of the Society

of Petroleum Engineers, New Orleans, LA, EUA. 5 a 8 de Outubro de 1986, SPE Paper No. 15454.

BORTOLUZZI, C. A. ; Correa da Silva, Z.C. ; Cazzulo-Klepzig, M. ; Dias-Fabício, M. E. ; Guerra-Sommer, M. ; Marques-Toigo, M. ; Silva Filho, B. C. P. P. F. *Geology Of Santa Rita Coal Basin, RS, Brazil.. International Journal of Coal Geology*, v. 3, n. 4, p. 387-400, 1982.

BUSCH, A.; Gensterblum, Y.; Krooss, B. M. e Littke, R. Methane and Carbon Dioxide Adsorption-Diffusion Experiments on Coal: Upscaling and Modeling. **International Journal of Coal Geology** 60. Pgs 151 a 168. 2004. Elsevier.

BUSTIN, R.M.; Clarkson, C. R. Geological Controls on Coalbed Methane Reservoir Capacity and Gas Content. **International Journal of Coal Geology**, Vol 38, 3-26. 1998.

BYRER, C. W.; Guthrie, H. D.. Carbon dioxide storage potential in coalbeds: A near term consideration for the fossil energy industry. In: **Proceedings of the 23rd International Conference on Coal Utilization & Fuel Systems**, Clearwater, FL. Pgs 593-600. 9 a 13 de Março de 1998.

CEPAC-PUCRS. Relatório do Projeto Piloto para Avaliar o Potencial de CBM (*coalbed methane*) em camadas de carvão para produção de metano – Jazida de Charqueadas, RS, Bacia do Paraná. Porto Alegre, 2010.

CERVIK, J. Behavior of Coal-Gas Reservoirs; Bureau of Mines Technical Progress Report 10, EUA – Department of Interior. 1969.

CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Roadmap Tecnológico para Produção, Uso Limpo e Eficiente do Carvão Mineral Nacional – Horizontes em 2022 e 2035. Documento para utilização em Oficina da equipe técnica de estudo. Março de 2012.

CHOI, J., Do, D.D., and Do, H.D. Surface diffusion of adsorbed molecules in porous media: Monolayer, multilayer, and capillary condensation regimes, **Industrial and Engineering Chemistry Research**. Vol. 40, Pgs. 4005-4031. 2001.

CLARKSON, C.R. and Bustin, R.M. The Effect of Pore Structure and Gas Pressure Upon the Transport Properties of Coal: A Laboratory and Modeling Study. Isotherms and Pore Volume Distributions. **Fuel**, V. 78, pgs. 1333-1344. 1999.

CLARKSON, C. R.; Bustin, R. M. Binary Gas Adsorption/Desorption isotherms: Effects of Moisture and coal Composition upon component Selectivity. In: **Proceedings of the International coalbed Methane Symposium**, University of Alabama, Tuscaloosa, AL, EUA. Pgs 91-115. 3 a 7 de Maio de 1999.

CLAYTON, J.L. Geochemistry of coalbed gas – A review. **International Journal of Coal Geology**, Vol 35, 159-173. 1998.

COOK, P. J.; Rigg, A.; Bradshaw, Putting it back where it came from: Is geological disposal of carbon dioxide an option for Australia. **APPEA Journal**. Vol. 40, 654-666. 2000.

CORREA DA SILVA, Z. C., Paim, P. S. G., Alves, R. G., Araujo, C. V., Henz, G. I. Caracterização Petroológica e Tecnológica das Camadas de Carvão da Jazida de Charqueadas, Rio Grande do Sul. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, 1984.

CORREA DA SILVA, Z.C. Características Petrográficas e Palinológicas do Perfil das Camadas de Carvão Na Sondagem P4, Bacia Carbonífera Santa Rita, RS. In: XXXII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA., 1982. Salvador, Bahia.

CORREA DA SILVA, Z.C. Environments Of Deposition And Facies Changes In Charqueadas - Santa Rita Coalfield Rs, Southern Brazil.. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE GEOLOGIA Y ESTRATIGRAFIA DEL CARBONIFERO, 1985. MADRI, ESPANHA.

CORREA DA SILVA, Z.C. Petrography and facies analysis of Santa Rita coal measures, RS, South Brazil.. In: 33 Congresso Brasileiro de Geologia, 1984, Rio de Janeiro. Anais, 1984. v. 3. p. 1326-1333

CORREA DA SILVA, Z. C., Hagemann, H. W., Oüttmann, W., Wolf, M. Propriedades Petrográficas e Geoquímicas de Alguns Carvões Sul-Brasileiros.. In: II Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 1985. Florianópolis, SC.

CORREA DA SILVA, Z.C. The formation of coal deposits in South Brazil. In: 7nt International Gondwana Symposium, 1991, São Paulo, Brasil. Proceedings, 1988. p. 233-252.

CORREA DA SILVA, Z.C. The Rank Evaluation Of the Brazilian Gondwana Coals On The Basis Of Different Chemical And Physical Parameters.. International Journal of Coal Geology, v. 13, n. 1, p. 21-39, 1989.

CORREA DA SILVA, Z.C.; WOLF, M. . O poder refletor como parâmetro para determinação do grau de carbonificação dos carvões gonduânicos do Brasil.. Pesquisas em Geociências (UFRGS), v. 13, p. 35-42, 1980

CORREA DA SILVA, Z.C.; Marques-Toigo, M. . On The Origin Of Gondwana South Brazilian Coal Measures.. COMUN. SERVICO GEOLOGICO DE PORTUGAL, v. 70, n. 2, p. 151-160, 1984

CROSDALE, P.J., Basil Beamish, B.; Valix, M. Coalbed methane sorption related to coal composition. **International Journal of Coal Geology**, Vol. 35, 147-158. 1998.

CUNHA, P. C. R.; Santarosa, C. S. Desenvolvimento Tecnológico em Sequestro de Carbono na Petrobras. In: Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global. UFPR. Curitiba, 2006. V.1, p. 266-273.

DEEVI, S. C.; Suuberg, E. M. Physical Changes. Accompanying Drying of Western US Lignites. **Fuel** vol. 66, pgs 454 a 460. 1987.

DEUL, M. Direct Method is the Most Reliable Indicator for Determination of CH₄ content in Coal Core Samples Extracted by Drilling; Personal Communication, August 26, 2003. In: White et.al., 2005.

DIAMOND, W.P.; Schatzel, S.J. Measuring the gas content of coal: A review. **International Coal Geology**. v. 35, 311-331. 1998.

DOOLEY, J. J.; Edmonds, J. A.; Wise, M. A. Greenhouse Gas Control Technologies. **Elsevier Science**, Ltd.: Oxford, Inglaterra. 1999; Pgs. 857-861.

DOOLEY, J. J.; Kim, S. H.; Runci, P. J. The Role of Carbon Capture, Sequestration and Emissions Trading in Achieving Shortterm Carbon Emissions Reductions. In Proceedings of the Fifth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Cairns, Austrália, 13 a 16 de Agosto de 2000.

DRYDEN, I. G. C., Chemical Constitution and Reaction of Coal. **Chemistry of Coal Utilization, Supplementary**. Vol. Ed. H. H. Lowry, Ed., John Wiley and Sons, New York. P. 232-295. 1963.

EVERY R.L. and L. Dell'oso, 1972: "A New Technique for the Removal of Methane from Coal"; **CIM Bulletin**. p. 143-150. 1972.

EUA, Department of Energy of USA. Carbon Sequestration Research and Development; Report. Office of Science, Office of Fossil Energy. 1999.

GALE, J.; Feund, P. Coal Bed Methane Enhancement with CO₂ Sequestration Worldwide Potential. *Environmental Geosciences*, vol. 8, p. 210-217. 2001.

GAN, H.; Nandi, S.P.; Walker, P.L. Jr. Nature of the porosity in American coals. **Fuel**. Vol. 51, pgs 272-277. 1972.

GASH, B. W. Measurement of "Rock Properties" in Coal for Coalbed Methane Production. In Proceedings of the 66th Annual Technical Conference and Exhibition

of the Society of Petroleum Engineers, Dallas, EUA. 06 a 09 de Outubro de 1991; SPE Paper N. 22909. Pgs. 221-230.

GASH, B. W.; et al. The Effects of Cleat Orientation and Confining Pressure and Cleat Porosity, Permeability, and Relative Permeability in Coal. In Proceedings of the SPWLA/SCA Symposium, Oklahoma City, EUA. 15 a 16 de Junho de 1992.

GENTZIS, T. Subsurface sequestration of carbon dioxide - an overview from an Alberta (Canada) perspective. **International Journal of Coal Geology**. Vol. 43, pgs 287-305. Maio de 2000.

GRAY, I. Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1-The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams. **SPE Reservoir Engineering**. Vol. 2, n. 1 – pgs 28-34. 1987.

GREGG, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic press. New York, 1982.

Gunter, W. D.; Chalaturnyk, R. J.; Scott, J. D. Monitoring of Aquifer Disposal of CO₂: Experience from Underground Gas Storage and Enhanced Oil Recovery. In Greenhouse Gas Control Technologies; Eliasson, B., Riemer, P. W. F., Wokaun, A., Eds.; Permagon Press: Amsterdam, Holanda. 1999; Pgs. 151-156.

GUERRA-SOMMER, M.; Marques-Toigo, M.; Corrêa da Silva, Z. C. Original biomass and coal deposition in southern Brazil (Lower Permian, Paraná Basin). **Bulletin Soc. Géol.**, France, 1991, n°2, pg 227-237

HALL, PJ, Brown, SD, and Calo, JM. The pore structure of the Argonne Coals as Interpreted from contrast matching small angle neutron scattering. **Fuel**. Vol. 79: Pgs. 1327-1332. 2000.

HALL, F. E.; Zhou, C.; Gasem, K. A. M. Adsorption of Pure Methane, Nitrogen and Carbon Dioxide and Their Binary Mixtures on Wet Fruitland Coal. In.: **Proceedings of the Eastern Regional Conference & Exhibition of the society of Petroleum Engineers**, Charleston, WV, EUA. SPE Paper 29194, pgs 329-344. 8 a 10 de Novembro de 1994.

HAMELINCK, C. N., faaij, A. P., Ruijg, G. J., Jansen, D., Pagnier, H. J. M., Van Bergen, F. Wolf, K. H. A. A., Barzandji, O. H., Bruining, H., Schereurs, H. **Potential for CO₂ sequestration and enhanced coalbed methane production in the Netherlands**. Novem BV (Netherlands Agency for Energy and the Environment). 2000. Disponível em: <<http://nws.chem.uu.nl/publica/Publicaties2001/e2001-07.pdf>>. Acesso em: 18 de Novembro de 2011.

HARPALANI, S.; Schraufnagel, R. A., Shrinkage of Coal Matrix with Release of Gas and its Impact on Permeability of Coal. **Fuel**, V. 69, N. 5, pgs. 551-556. 1990.

HARPALANI, S.; Zhao, X. An Investigation of the Effect of Gas Desorption on Coal Permeability. In **Proceedings of the Coalbed Methane Symposium, University of Alabama, Tuscaloosa, AL, EUA**. Ps. 57,64. 17 a 20 de Abril, 1989.

HARPALANI, S. and Chen, G. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal, **Geotechnical and Geological Engineering**, Vol. 15, Pgs. 303–325. 1997.

HSIEH, S. T.; Duda, J. L. Probing coal structure with organic vapour sorption. **Fuel** Vol. . 66, Pgs. 170-178. 1987.

IEA. Energy Technology Perspectives 2010, OECD/IEA, Paris, France. 2010.

IPCC: Climate Change 2007: The 4th assessment report to the intergovernmental panel on climate change, disponível no endereço eletrônico <http://www.ipcc.ch>

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry. Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units; Butterworth: Londres, 1972.

JIKICH, S.; McLendon, R.; Seshadri, K.; Irdi, G.; Smith, D. H. Carbon Dioxide Transport and Sorption Behavior in Confined Coal Cores for Enhanced Coalbed Methane and CO₂ Sequestration. SPE 109915. 2007 Annual Technical Conference and Exhibition, Anaheim, California, EUA. 2007.

JIKICH, S.; McLendon, R.; Seshadri, K.; Irdi, G.; Smith, D. H. Carbon Dioxide Transport and Sorption Behavior in Confined Coal Cores for Carbon Sequestration. SPE Reservoir Evaluation & Engineering. 2009. Society of Petroleum Engineers, EUA.

JIKICH, S.; Permeability Variations in an Upper Freeport Coal Core due to Changes in Effective Stress and Sorption. 2009 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, EUA. 2009.

JONES, A. H.; Bell, G. J.; Schraufnagel, R. A. Geology and Coalbed Methane Resources of the Northern San Juan Basin, Colorado and New Mexico; Fassett, J. E., Ed.; **Rocky Mountain Association of Geologists Guide Book**; Rocky Mountain Association of Geologists: Boulder, Colorado – EUA. Pgs., 169-181. 1988.

JOUBERT, J. I.; Grein, C. T. ; Bienstock, D. Effect of moisture on the methane capacity of American coals. **Fuel** Vol. 53, 186-190. 1974.

KALKREUTH, W.; Holz, M.; Casagrande, J.; Cruz, R.; Oliveira, T.; Kern, M.; Levandowski, J.; Rolim, S. O Potencial de Coalbed Methane (CBM) na jazida da Santa Terezinha – modelagem 3D e avaliação do poço de exploração CBM001-ST-RS. **Revista Brasileira de Geociências**. N. 38, pgs 3-17. Junho de 2008.

KARACAN C. O., Okandan E. Adsorption and gas transport in coal microstructure: Investigation and evaluation by quantitative X-ray CT imaging. **Fuel**, 2001, 80: 509-520.

KARACAN C. O.; Mitchell, G. D. Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology*. Vol. 53, Março de 2003. Pgs. 201-217.

KARACAN, C.O. Heterogeneous sorption and swelling in confined and stressed coal during CO₂ injection. **Energy Fuels**. Vol. 17, Pgs. 1595-1608. 2003.

KEY, M. Occupational Diseases, A Guide to Their Recognition; U. S. Department of Health, Education, and Welfare: Washington, DC, EUA. 1977

KETZER, J. M. M. Redução das Emissões de Gases Causadores do Efeito Estufa através da Captura e Armazenamento Geológico de CO₂. In: Carbono: Desenvolvimento Tecnológico, Aplicação e Mercado Global. UFPR. Curitiba, 200. V.1, p. 266-273.

KING, G. R.; Ertekin, T.; Schwerer, F. C. Numerical simulation of the transient behavior of coal-seam degasification wells SPE Form. Eval. P. 165– 183. 1986.

KING, G.R.; Ertekin, T. State of the Art in Modeling of Unconventional Gas Recovery. In Proceedings of the SPE Joint Rocky Mountain Regional / low Permeability Reservoirs Symposium and Exhibition, Denver, CO, EUA. **SPE Paper 18947**, p. 173-191. 6 a 8 de Março de 1989.

KING, J. G.; Wilkins, E.T. The Internal Structure of Coal. In Proceedings of the British Coal utilization - Conference on Ultrafine Structure of Coals and Cokes. Londres, P. 46-56. 1994.

KOLESAR, J. E., Ertekin, T., and Obut, S. T., "The unsteady-state nature of sorption and diffusion phenomena in the micropore structure of coal: Part 2: Solution", SPE Formation Evaluation. P. 81-8. 1990.

KUUSKRAA V. A., Boyer, C. M. Jr., Kelafant, J. A.. Hunt for quality basins goes abroad. **Oil Gas Journal**. V. 90, N. 40, p. 49-54. 1992.

LAMBERSON, M. N., and R. M. Bustin. Coalbed methane characteristics of Gates Formation coals, northern British Columbia: effect of maceral composition: **AAPG Bulletin**, v. 77, p. 2062-2076. 1993.

LARSEN, J. W. Polymeric Nature of Coals: Some Consequences and Some Unknowns. In **Proceedings of the International Conference on Coal Science**, San Francisco, EUA. pgs 1 a 18. 2001.

LEE, Y. H. Methane Recovery from Coalbeds: Effects of Monolayer Capacity and Pore Structure on Gas Content. Dissertação de Mestrado. University of New Mexico, Albuquerque, NM, EUA. 1982.

LEVINE, J.R.; Ayers, W. B., Kaiser, W. R. Coalbed Methane Depositional, Hydrologic and Petrologic controls., Short course n. 13. Annual Convention, American Association of Petroleum Geologists, 1992.

LEVINE, J. R. Influences of Coal Composition on Coal Seam Reservoir Quality: A review. *In: Proceedings of the symposium on coalbed methane research and development in Australia*; Beamish, B. B., Gamson, P. D., James Cook University, Townsville, Australia. P. 1 a 17. 19 a 21 de Novembro de 1992.

LEVY, J. H.; Day, S. J.; Killingley, J. S. Methane capacities of bowen basin coals related to coal properties. **Fuel** n. 76, Pgs. 813-819. 1997.

MAVOR, M. J.; Owen, L. B.; Pratt, T. J. Measurement and Evaluation of Coal Sorption Isotherm Data. In Proceedings of the 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, EUA, 23 a 16 de Setembro de 1990; SPE Paper No. 20728. Pgs 157-170.

MAVOR, M.J.; Close, J.C.; Pratt, T.J. Western Cretaceous Coal Seam Project: Summary of the completion Optimization and Assessment Laboratory (COAL) Site. Report GRI 91/0377, 1991.

MEISSNER, F. F. Hydrocarbon Source Rocks of the Greater Rocky Mountain Region. Ed. **Rocky Mountain Association of Geologists**: Denver, CO, EUA. P. 401-431. 1984.

METCALFE, R. S., Yee, D., Seidle, J. P.; Puri, R. Review of Reserach Efforts in Coalbed Methane Recovery. *In*: Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Asia-Pacific Conference, Perth, Western Australia. **SPE** Paper N. 23025, p. 727-740. 4 a 7 de Novembro de 1991.

NANDI, S. P.; Walker, P. L. Jr., The diffusion of nitrogen and carbon dioxide from coals of various rank. **Fuel** V. 43(5), p. 385-93 . 1964.

PACALA, S.; Socolow, R. Solving the Climate Change Problem for the next 50 years with Current Technologies. **Science**, vol 305, no. 5686, pgs. 968-972. Agosto de 2004.

PASHIN, J. C., and McIntyre, M. R. Temperature-pressure conditions in coalbed methane reservoirs of the Black Warrior basin, Alabama, U.S.A: implications for

carbon sequestration and enhanced coalbed methane recovery: **International Journal of Coal Geology**, v. 54, p. 167-183. 2003,

PASHIN, J. C.; Carrol, R. E.; Groshong, R. H., Jr.; Raymond. Geologic Screening Criteria for Sequestration of CO₂ in Coal: Quantifying Potential of the Black Warrior Coalbed Methane Fairway, Alabama; Technical Progress Report, USDOE, NETL Contract No. DE-FC-00NT40927, 2003.

PASHIN, J. C. Enhanced Coalbed Methane Recovery through Sequestration of Carbon Dioxide: Potential for a Market-Based Environmental Solution in the Black Warrior Basin of Alabama. In: **Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration**, NETL Publication DOE/NETL-2001/1144. 2001.

PARKASH, S.; Chakrabartty, S. K. Microporosity in Alberta Plains coals, **International Journal of Coal Geology**. V. 6, Ed. 1, p. 55-70. Abril de 1986.

PITMAN, J.K., Pashin, J.C., Hatch, J.R., e Goldhaber, M.B. Origin of minerals in joint cleat systems of the Pottsville Formation, Black Warrior basin, Alabama: Implications for coalbed methane generation and production: **American Association of Petroleum Geologists Bulletin**. V. 87, p. 713–731. 2003.

PURI, R.; Yee, D. Enhanced Coalbed Methane Recovery. In Proceedings of the 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, New Orleans, EUA. 23 a 26 de Setembro de 1990. **SPE** Paper No. 20732. Pgs. 193-202.

PURI, R.; Seidle, J. P. Measurement of stress- dependant permeability in coal and its influence on coalbed methane production. **In situ**, Vol. 16(3), p. 183-202. 1992.

REUCROFT, P. J.; Patel, H. Gas-induced swelling in coal. **Fuel** vol. 65, p. 816 a 820. 1986.

RICE, D. D.; Law, B. E.; Clayton, J. L. Coalbed Gas – An undeveloped resource. In the Future of Energy Gases. U.S. Geological Survey Professional paper n. 1570, US Government Printing Office: Washington DC. P. 389-404. 1993.

ROPER, M. K.; Cheng, C.; Varnon, J.; Pope, G.; Sepehrnoori, K. Interpretation of a CO₂ WAG Injectivity Test in the San Andres Formation Using a Compositional Simulator. In Proceedings of the SPE/DOE Eight Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, OK, EUA. 22 a 24 de Abril de 1992; SPE Paper No. 24163. Pgs. 65-77.

SCHMIDT, C.; Beecy, David. Carbon Sequestration Technology Roadmap – Pathways to Sustainable Use of Fossil Energy. National Energy Technology Laboratory, Office of Fossil Energy. EUA, 2002.

SCHNEIDER, RL. L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R. A.; Daemon, R. e Nogueira, A. A. Revisão Estratigráfica da Bacia do Paraná. XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, Anais. !: 41-65. 1974.

SCOTT, A. R. Composition and Origin of Coalbed Gases from Selected Basins in the United States. In: Proceedings of the International Coalbed Methane Symposium, Tuscaloosa, AL, EUA., p. 207-222. 17 a 21 de Maio, 1993

SEIDLE, J. P.; Sigdestad, C. A.; Raterman, K. T.; Negahban, S. Characterization of Enhanced Coalbed Methane Recovery Injection Wells. In Proceedings of the Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, EUA. 5 a 8 de Outubro de 1997; SPE Paper No. 38861. Pgs. 171-176

SEIDLE, J. P.; Jeansonne, M. W.; Erickson, D. J. Application of Matchstick Geometry To Stress Dependent Permeability in Coals. In: Proceedings of the The SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Casper, WY, EUA. 18 a 21 de Maio de 1992; SPE Paper No. 24361, Pgs. 432-444.

SEIDLE, J. P. Reservoir Engineering Aspects of CO₂ Sequestration in Coals. In Proceedings of the Gas Technology Symposium, Calgary, Alberta, Canadá, 3 a 5 de Abril de 2000, SPE/CERI Paper No. 59788. Pgs. 657-666.

SENEL, G.; Guruz, G.; Yucel, H. Characterization of pore structure of Turkish coals. **Energy Fuels**. V. 15. P. 331–338. 2001.

SHARKEY, A. G. Jr.; McCartney, J. T. Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Vol. Elliot, M. A., Ed.; Wiley: New York. P. 159-283. 1981.

SOMERTON, W. H.; Soylemezoglu, I. M.; Dudley, R. C. Effect of Stress on Permeability of Coal: Permeabilities of Three Types of Bituminous Coals under Several Stress Conditions that Simulated Possible States of Stress in Underground Environments to Depths of 2000 ft, Final Report, University of California, Berkeley, EUA. 1974.

STACH, E. Mackowsky, M. T.; Teichmüller, M.; Taylor, G. H., Chandra, D.; Teichmüller, R. Textbook of Coal Petrology, 2a. Edição. Gebrüder Borntraeger, Stuttgart – Berlin. 535 p. 1975.

STANTON, R. FLORES, R.; WARWICK, P.D.; GLUSKOTER, H. STRICKER, G.D. Coalbed Sequestration of Carbon Dioxide: First National Conference on Carbon Sequestration. 14 a 17 de Maio, Department of Energy / National Energy Technology Laboratory, CD-ROM Proceedings. Paper 3A.3. 12pgs. 2001. Acessado em http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/01/carbon_seq/3a3.pdf, em 15/07/2010.

STEIDL P. F. Coal as a Reservoir, in A guide to coal-bed methane reservoir engineering, Gas Research Institute, Reference No. GRI-94/0397. 1996.

STEIDL, Peter. A guide to coalbed methane reservoir engineering: Chapter 2 – Coal as a reservoir. GRI-94/0397, Gas Research Institute, Chicago, Illinois, EUA. 1996.

STEVENS, S. H.; Kuuskraa, V. A.; Spector, D.; Riemer, P. CO₂ Sequestration in Deep Coal Seams: Pilot Results and Worldwide Potential. In: Proceedings of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Interlake, Suíça, 30 de Agosto a 02 de Setembro de 1998; Pgs. 175-180.

STEVENS, S. H.; Spector, D.; Riemer, P. Enhanced Coalbed Methane Recovery Using CO₂ Injection: Worldwide Resource and CO₂ Sequestration Potential. In Proceedings of the International Oil & Gas Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers. Pequim, Beijing, China, 02 a 06 de Novembro de 1998, SPE Paper No. 48881.

TAYLOR, G. H.; Teichmüller, M.; Davis, A.; Diessel, C. F. K.; littke, R. & Robert, P. Organic Petrology. A New Handbook Incorporating some Revised Parts of Stach's Textbook of Coal Petrology. 1998. Gebrüder Borntraeger. Berlin, Alemanha.

Teichmüller, M., Teichmüller, R., Stach's Texbook of Coal Petrology, 2a. Edição. Editora Gebruder Bornträger, Berlin Capítulo 2. 1975.

THOMAS, J.J.; Damberger, H. H. Internal surface area, moisture content and porosity of Illinois coals: variations with coal rank. Illinois State Geology . Survey. Circ. 493. P. 1-40. 1976.

TODA, Y. Densities of coal measured in various liquids. 1972. **Fuel** 51, Londres, 108-112.

TISSOT, B. P.; Welte, D. H.; Petroleum Formation and Occurrence . 2a. ed.; Springer Werlag, Berlin, 699 pgs. 1984.

VAN KREVELEN., D. W. Coal: Topology—Chemistry—Physics—Constitution. Elsevier, Amsterdam. Pgs. 373–381. 1961.

VOGH, J. W.; Thomson, J. S.; Anderson, R. P. Identification of Injected Storage Gas, National Institute for Petroleum and Energy Research. Report GRI900337, 1990.

WALKER, P.L., Verma, S.K., Rivera-Utrilla, J. and Davis, A. Densities, Porosities and Surface Areas of Coal Macerals as Measured by Their Interaction with Gases, Vapours and Liquids. **Fuel**, v. 67. P. 1615-1623. 1988.

WHITE, C. M.; Smith, D. H.; Jones, K. L.; Goodman, A.; Jikish, S. A. LaCount, R. B.; Dubose, S. B.; Ozdemir, E. Morsi, B. I.; Schroeder, K. T. Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coalbed methane recovery – a review . **Energy & Fuels - An American Chemical Society Journal**. Vol. 19, n. 3. Maio/Junho de 2005.

YEE, D., Seidle, J.P., and Hanson, W.B. Gas sorption on coal and measurement of gas content, in Hydrocarbons from Coal: American Association of Petroleum Geologists. **Studies in Geology Series** v. 38. P. 203-218. 1993.

ANEXO 1 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CH₄ E CO₂



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C03		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	99.07 [0.21841]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.394
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	10.4	Analysis date	03-May-10
Equilibrium Moisture (%)	9.1	Test Gas	Methane

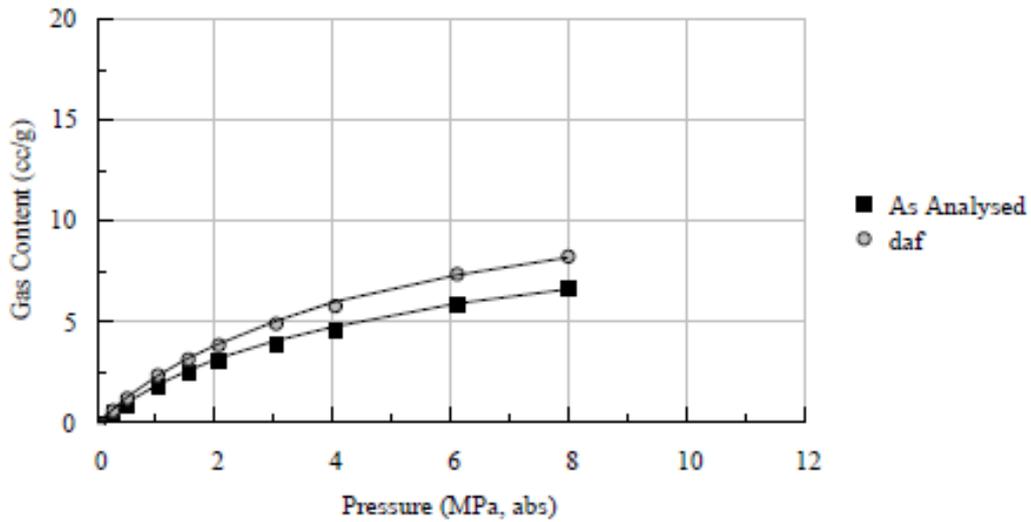
Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)			at 60°F, 14.7 psia		
Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.265	0.56	0.70	38	18	22
0.507	1.04	1.29	74	33	41
1.032	1.93	2.40	150	61	76
1.526	2.55	3.17	221	80	100
2.041	3.11	3.86	296	98	122
3.008	3.98	4.95	436	126	156
4.018	4.71	5.86	583	149	185
6.082	5.95	7.39	882	188	233
7.967	6.67	8.29	1155	211	262

Langmuir Isotherm Coefficients

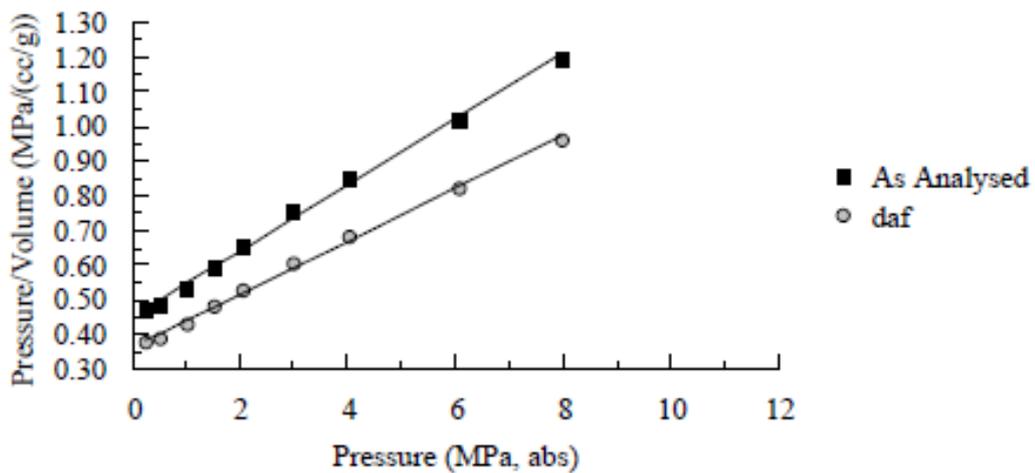
	P (MPa, labs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	4.75	10.53	689	332
daf	4.75	13.09	689	413

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C03
Analysis Temperature 25.0 °C



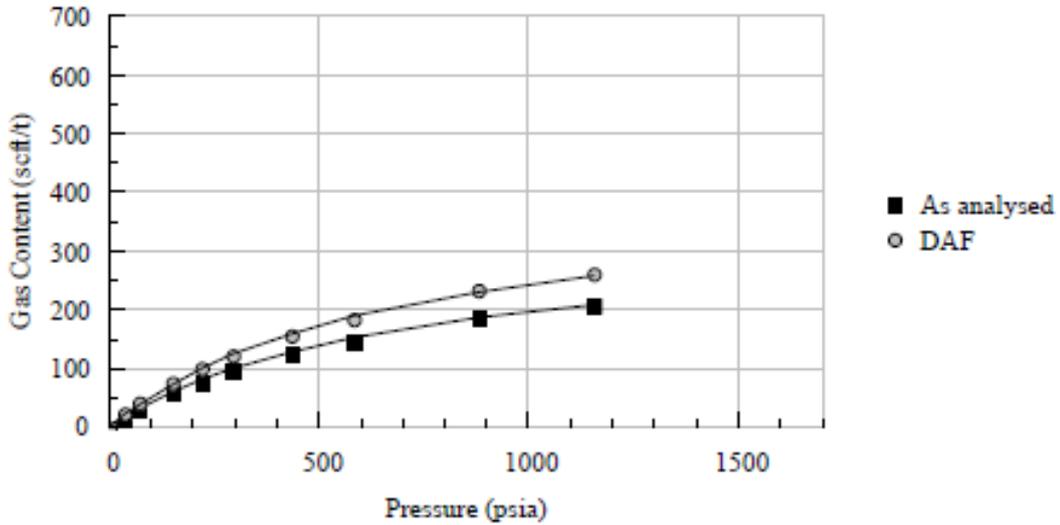
$V = 10.53 P / (P + 4.75)$ (As analysed) $V = 13.09 P / (P + 4.75)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C03
Analysis Temperature 25.0 °C



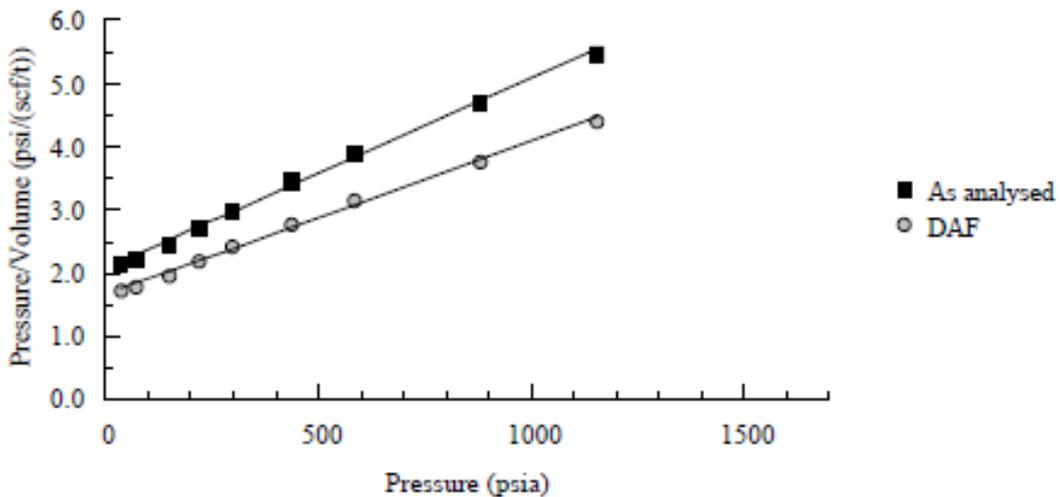
$P/V = 0.095 P + 0.451$; $r^2 = 0.997$ (As analysed)
 $P/V = 0.076 P + 0.363$; $r^2 = 0.997$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C03
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 332 P / (P + 689)$ (As analysed) $V = 413 P / (P + 689)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C03
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00301 P + 2.074$; $r^2 = 0.997$ (As analysed)
 $P/V = 0.00242 P + 1.668$; $r^2 = 0.997$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C04		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	118.24 [0.26067]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.748
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	45.9	Analysis date	03-May-10
Equilibrium Moisture (%)	6.9	Test Gas	Methane

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

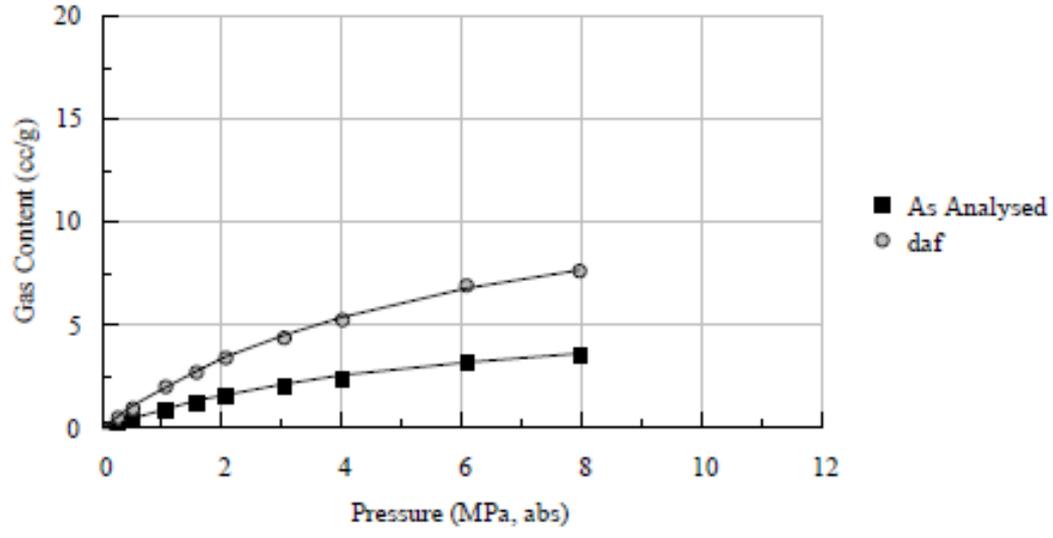
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.266	0.29	0.61	39	9	19
0.509	0.49	1.03	74	15	32
1.036	0.96	2.04	150	30	64
1.551	1.32	2.79	225	42	88
2.040	1.62	3.43	296	51	108
3.014	2.09	4.42	437	66	139
4.006	2.49	5.28	581	79	167
6.055	3.28	6.93	878	103	219
7.947	3.63	7.69	1153	115	243

Langmuir Isotherm Coefficients

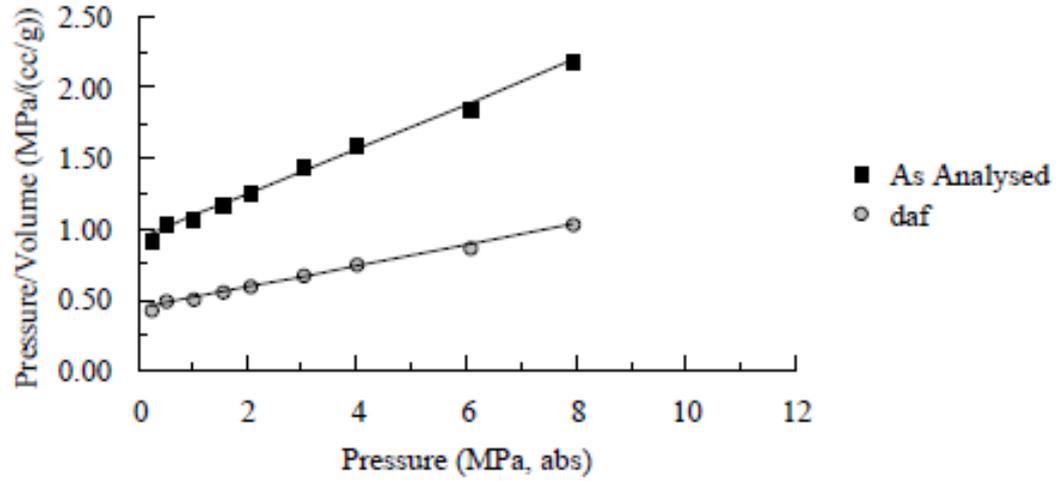
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	5.87	6.30	851	199
daf	5.87	13.34	851	421

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C04
Analysis Temperature 25.0 °C



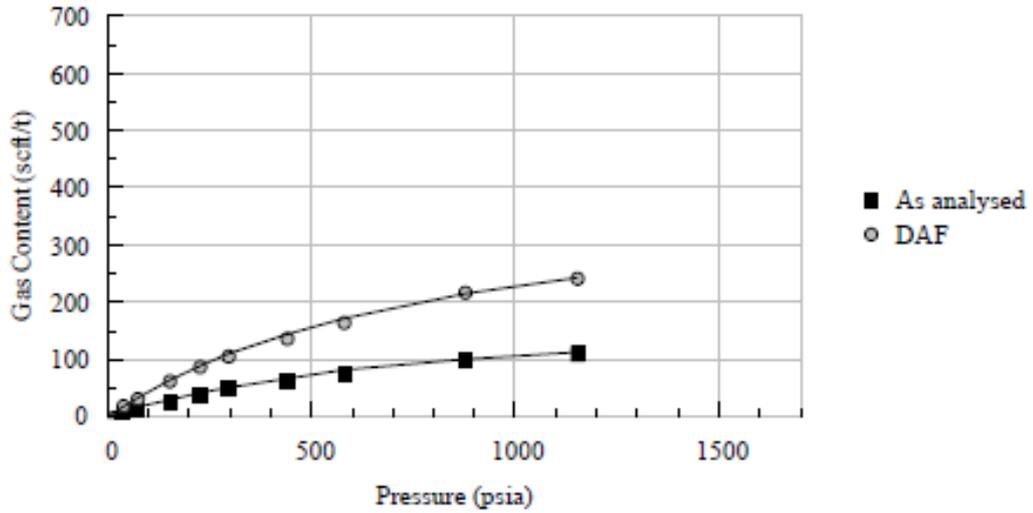
$V = 6.30 P / (P + 5.87)$ (As analysed) $V = 13.34 P / (P + 5.87)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C04
Analysis Temperature 25.0 °C



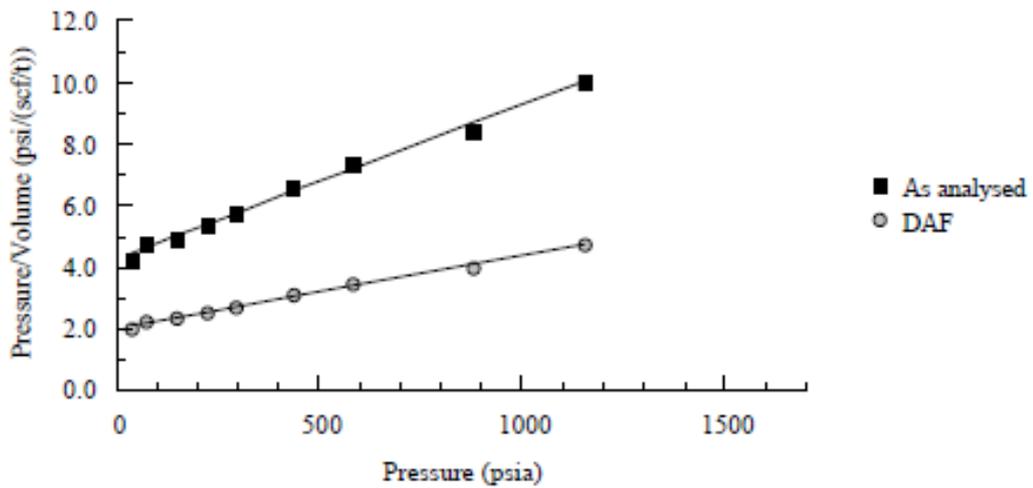
$P/V = 0.159 P + 0.931$; $r^2 = 0.994$ (As analysed)
 $P/V = 0.075 P + 0.440$; $r^2 = 0.994$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C04
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 199 P / (P + 851)$ (As analysed) $V = 421 P / (P + 851)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C04
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00503 P + 4.280$; $r^2 = 0.994$ (As analysed)
 $P/V = 0.00237 P + 2.022$; $r^2 = 0.994$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C05		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	109.11 [0.24055]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.685
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	42.2	Analysis date	05-May-10
Equilibrium Moisture (%)	6.6	Test Gas	Methane

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

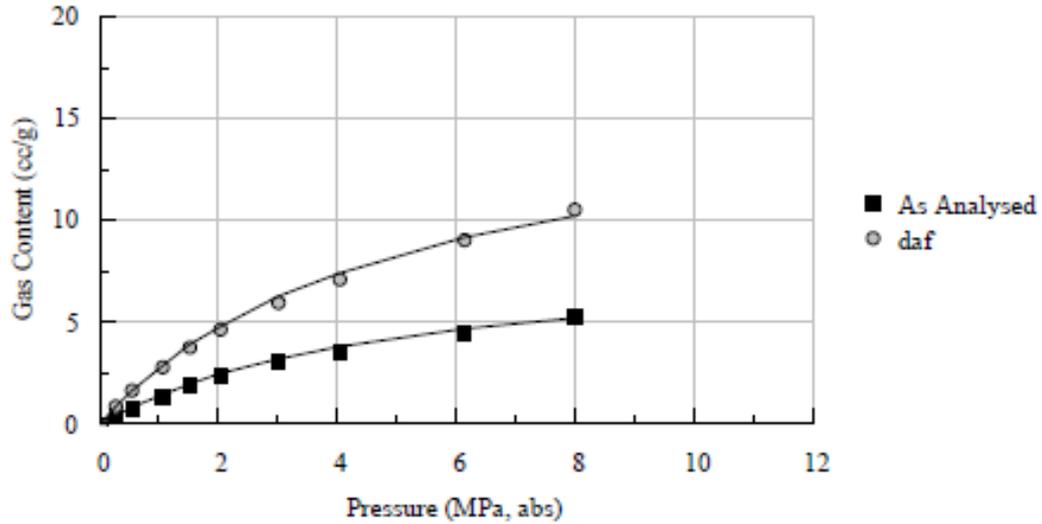
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.269	0.47	0.92	39	15	29
0.544	0.87	1.70	79	28	54
1.043	1.47	2.86	151	46	90
1.517	1.96	3.83	220	62	121
2.030	2.41	4.71	294	76	149
3.000	3.07	5.99	435	97	189
4.023	3.68	7.18	584	116	227
6.131	4.65	9.06	889	147	286
7.963	5.42	10.57	1155	171	334

Langmuir Isotherm Coefficients

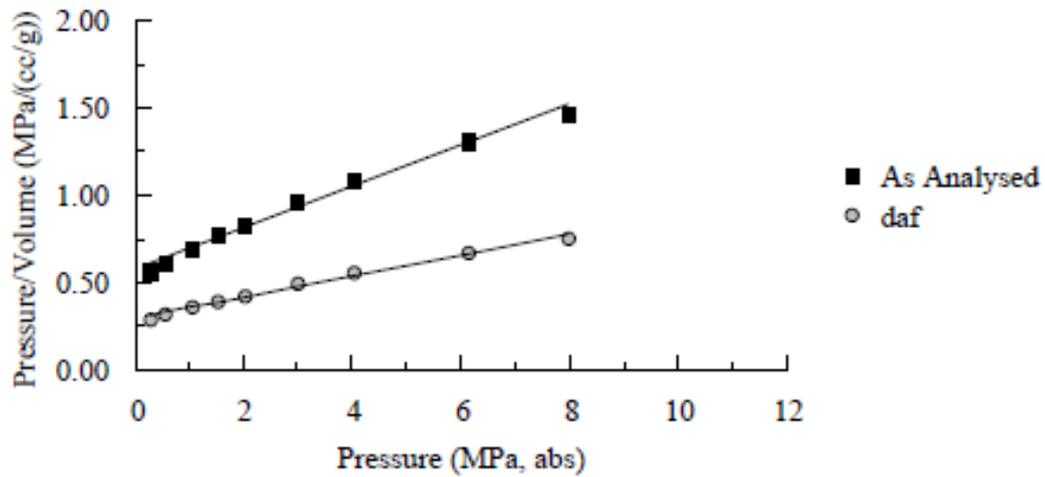
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	4.96	8.50	719	268
daf	4.96	16.57	719	523

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C05
Analysis Temperature 25.0 °C



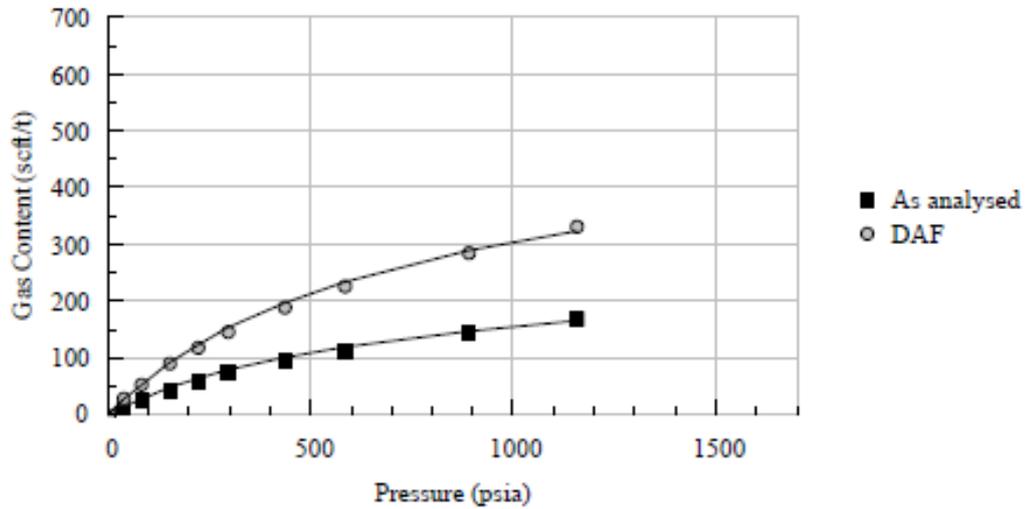
$V = 8.50 P / (P + 4.96)$ (As analysed) $V = 16.57 P / (P + 4.96)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C05
Analysis Temperature 25.0 °C



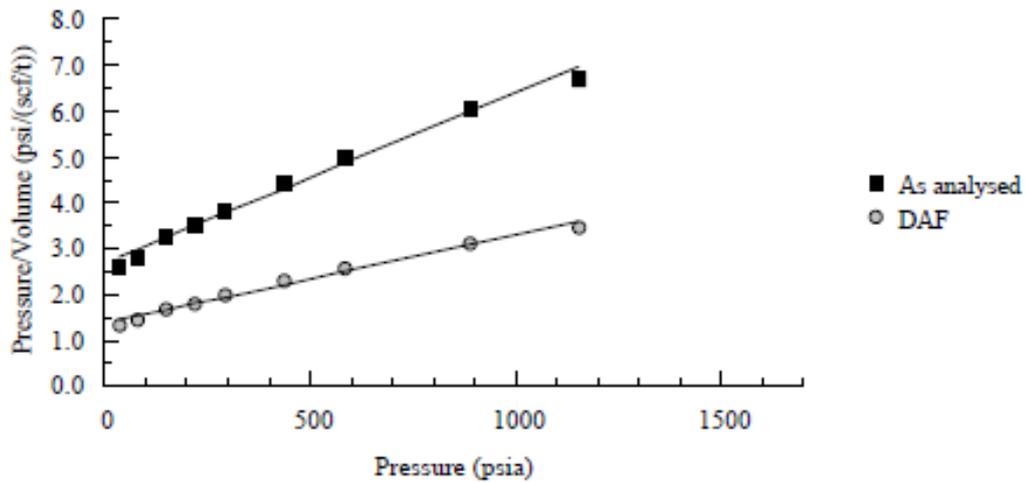
$P/V = 0.118 P + 0.584$; $r^2 = 0.989$ (As analysed)
 $P/V = 0.060 P + 0.299$; $r^2 = 0.989$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C05
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 268 P / (P + 719)$ (As analysed) $V = 523 P / (P + 719)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C05
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00373 P + 2.683$; $r^2 = 0.989$ (As analysed)
 $P/V = 0.00191 P + 1.376$; $r^2 = 0.989$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C08		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	99.89 [0.22022]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.601
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	33.7	Analysis date	05-May-10
Equilibrium Moisture (%)	6.3	Test Gas	Methane

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

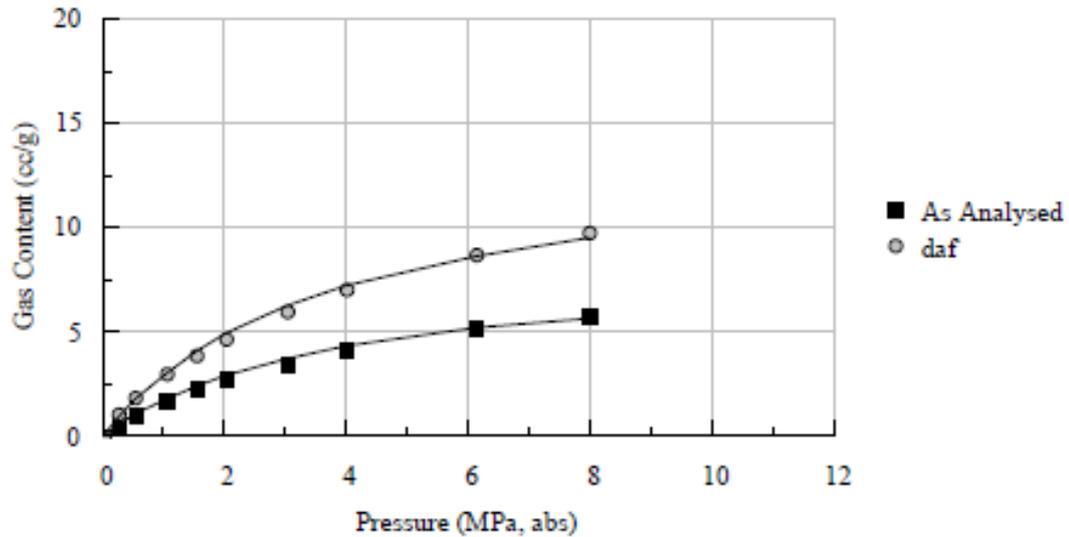
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.262	0.64	1.07	38	20	34
0.537	1.13	1.88	78	36	59
1.034	1.82	3.03	150	57	96
1.525	2.35	3.91	221	74	124
2.022	2.81	4.68	293	89	148
3.011	3.59	5.99	437	113	189
4.007	4.24	7.07	581	134	223
6.113	5.23	8.72	887	165	275
7.965	5.86	9.77	1155	185	308

Langmuir Isotherm Coefficients

	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	3.64	8.30	528	262
daf	3.64	13.84	528	437

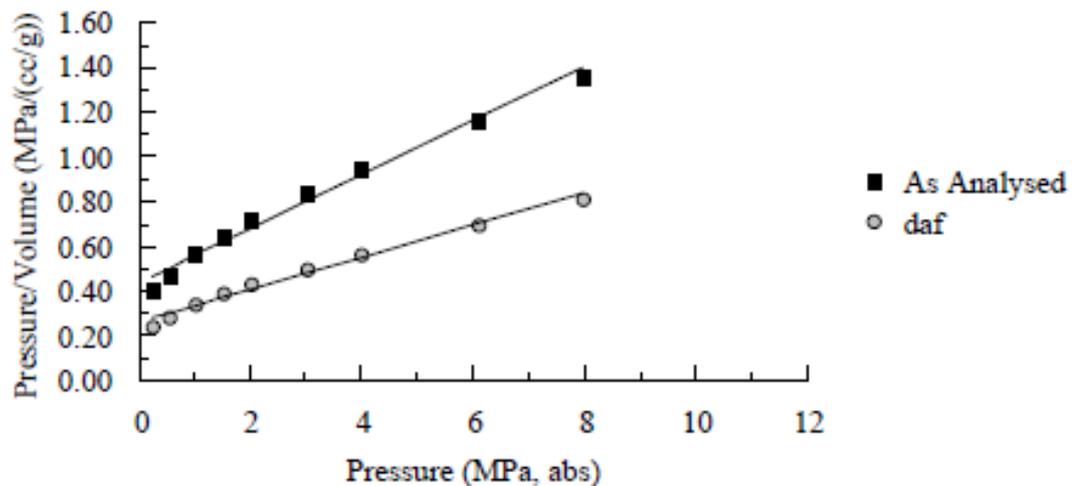
Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C08
Analysis Temperature 25.0 °C



$$V = 8.30 P / (P + 3.64) \quad (\text{As analysed})$$

$$V = 13.84 P / (P + 3.64) \quad (\text{daf})$$

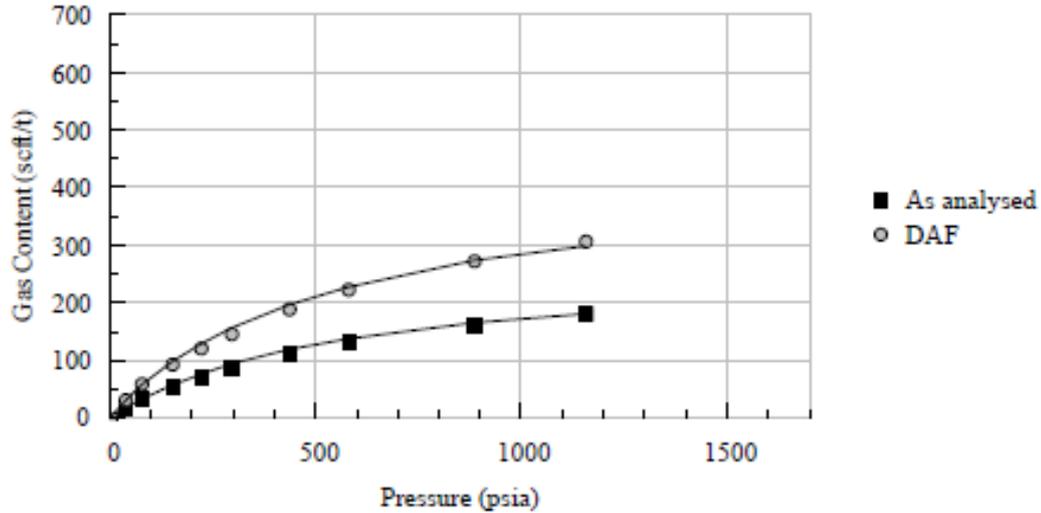
Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C08
Analysis Temperature 25.0 °C



$$P/V = 0.120 P + 0.438; \quad r^2 = 0.987 \quad (\text{As analysed})$$

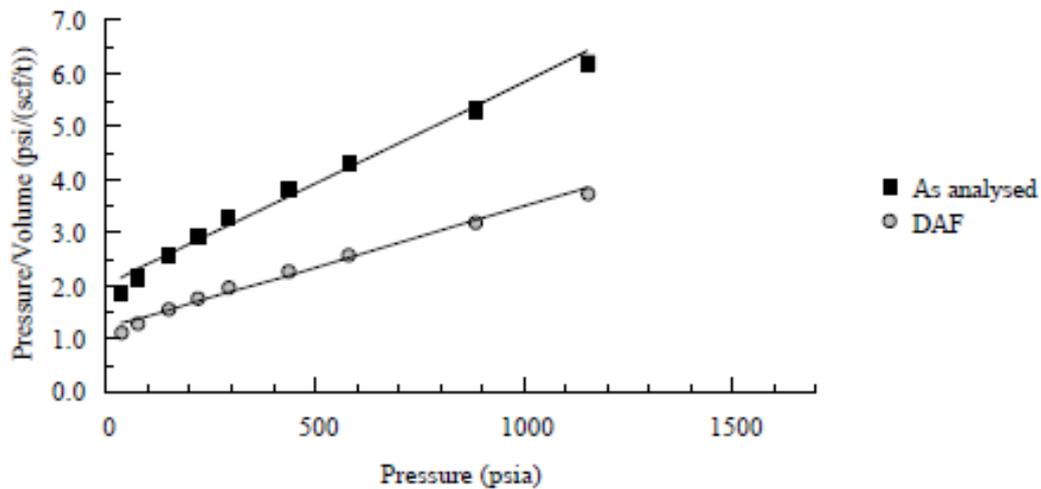
$$P/V = 0.072 P + 0.263; \quad r^2 = 0.987 \quad (\text{daf})$$

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C08
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 262 P / (P + 528)$ (As analysed) $V = 437 P / (P + 528)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C08
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00382 P + 2.014$; $r^2 = 0.987$ (As analysed)
 $P/V = 0.00229 P + 1.208$; $r^2 = 0.987$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C10		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	101.94 [0.22474]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.980
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	64.3	Analysis date	05-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>6.0</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Methane</u>

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

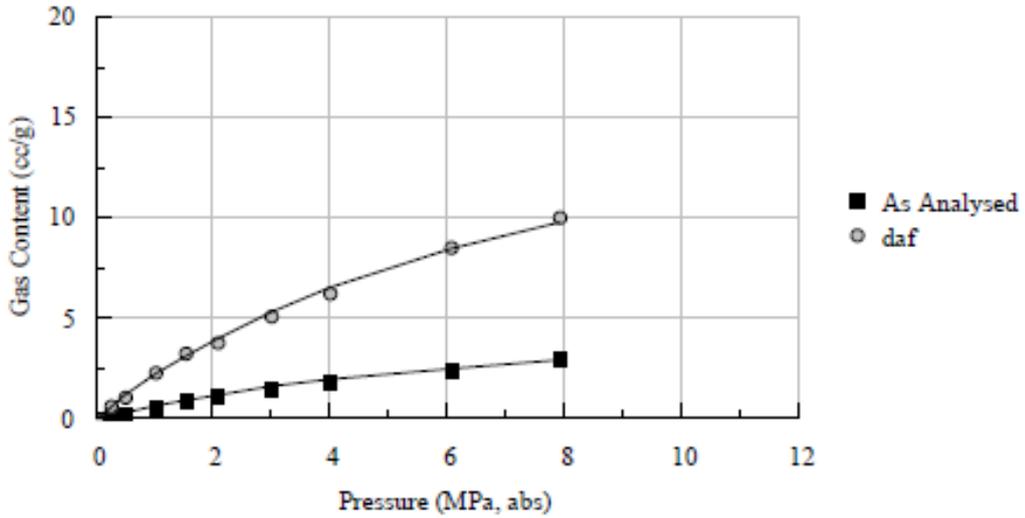
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.251	0.18	0.62	36	6	19
0.507	0.33	1.12	73	10	35
1.032	0.68	2.29	150	21	72
1.526	0.97	3.25	221	30	102
2.067	1.15	3.86	300	36	122
3.007	1.53	5.13	436	48	162
4.002	1.87	6.28	580	59	198
6.064	2.54	8.55	880	80	270
7.903	3.00	10.07	1146	95	318

Langmuir Isotherm Coefficients

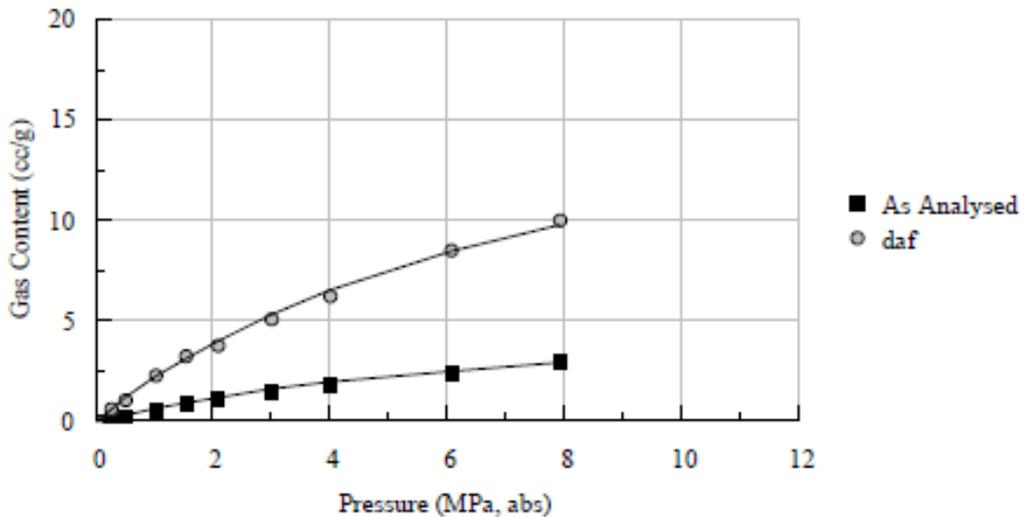
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	8.39	6.02	1217	190
daf	8.39	20.24	1217	639

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C10
Analysis Temperature 25.0 °C



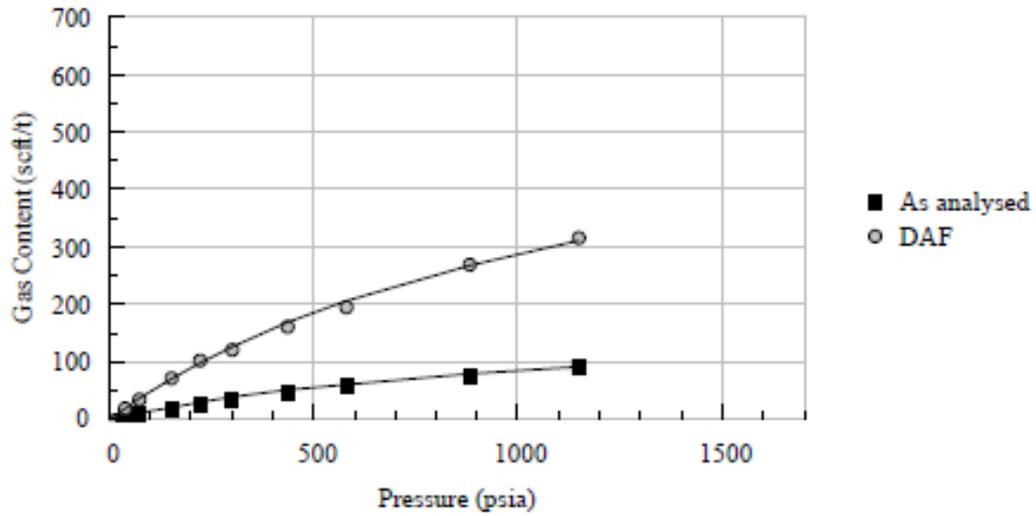
$V = 6.02 P / (P + 8.39)$ (As analysed) $V = 20.24 P / (P + 8.39)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C10
Analysis Temperature 25.0 °C



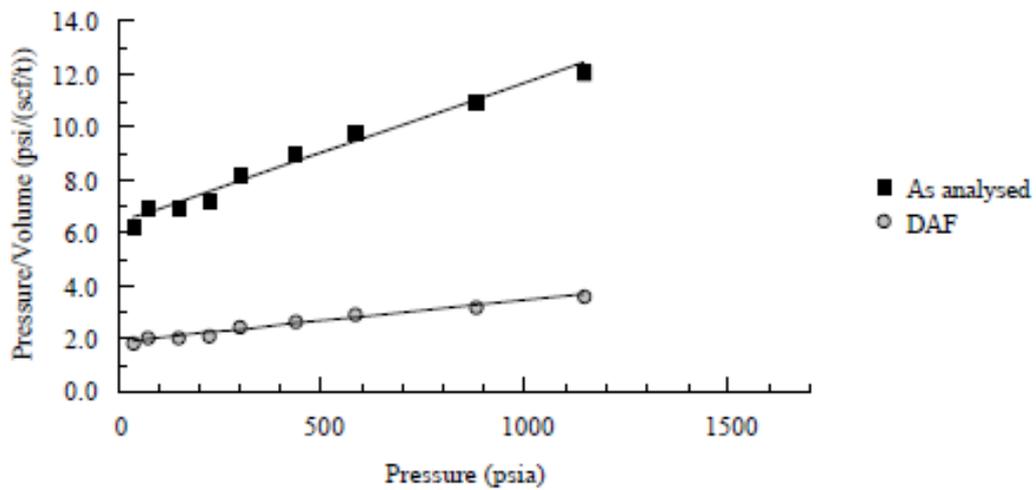
$V = 6.02 P / (P + 8.39)$ (As analysed) $V = 20.24 P / (P + 8.39)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C10
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 190 P / (P + 1217)$ (As analysed) $V = 639 P / (P + 1217)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C10
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00526 P + 6.406$; $r^2 = 0.977$ (As analysed)
 $P/V = 0.00157 P + 1.906$; $r^2 = 0.977$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C14		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	120.60 [0.26588]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.892
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	58.7	Analysis date	05-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>5.3</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Methane</u>

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

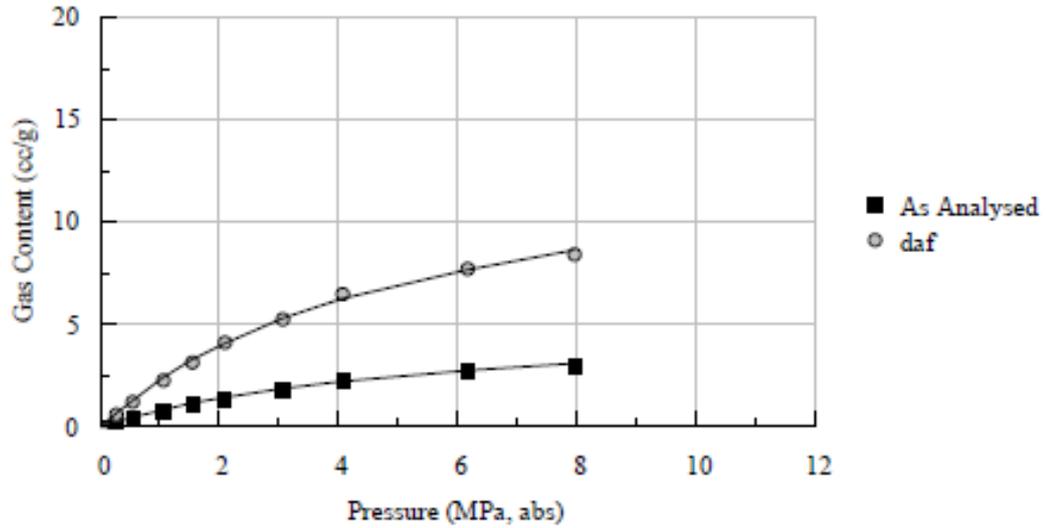
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.261	0.24	0.67	38	8	21
0.519	0.47	1.30	75	15	41
1.035	0.84	2.32	150	26	73
1.539	1.17	3.24	223	37	102
2.090	1.49	4.12	303	47	130
3.048	1.91	5.29	442	60	167
4.051	2.36	6.54	588	74	206
6.150	2.79	7.74	892	88	244
7.957	3.05	8.45	1154	96	267

Langmuir Isotherm Coefficients

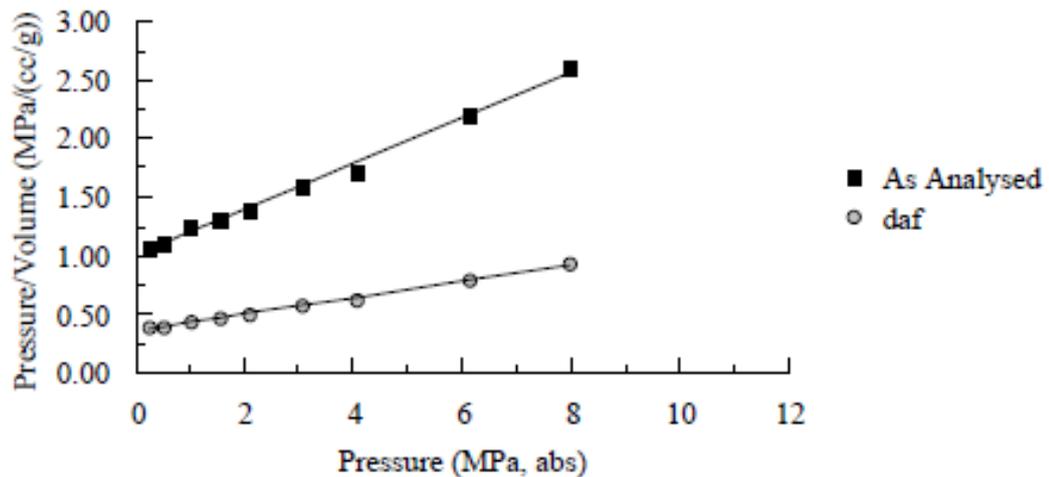
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	5.12	5.10	743	161
daf	5.12	14.13	743	446

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
 C14
 Analysis Temperature 25.0 °C



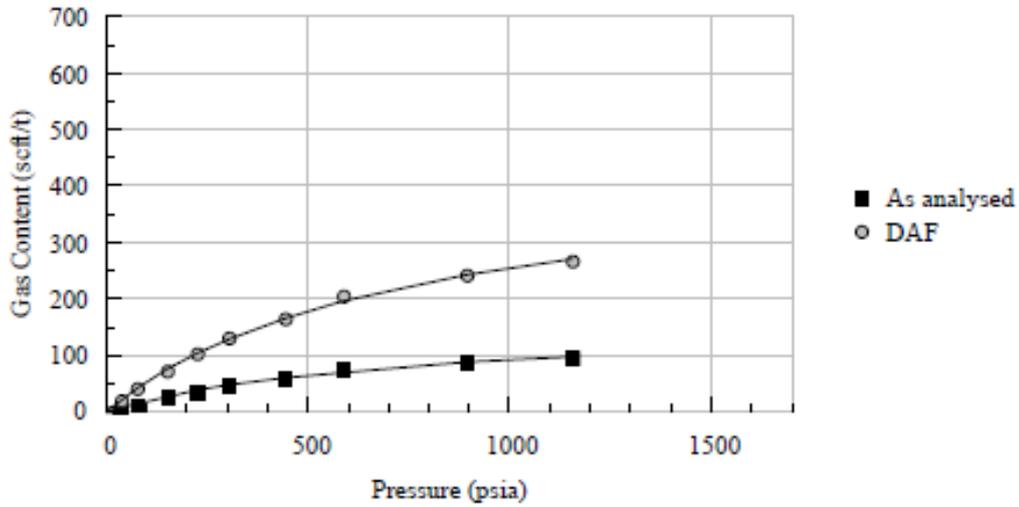
$V = 5.10 P / (P + 5.12)$ (As analysed) $V = 14.13 P / (P + 5.12)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
 C14
 Analysis Temperature 25.0 °C



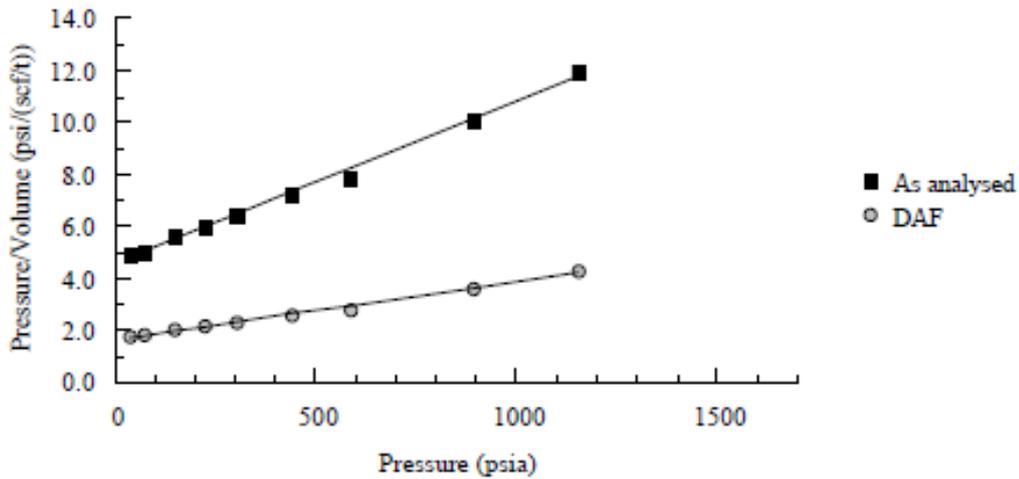
$P/V = 0.196 P + 1.005$; $r^2 = 0.995$ (As analysed)
 $P/V = 0.071 P + 0.363$; $r^2 = 0.995$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C14
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 161 P / (P + 743)$ (As analysed) $V = 446 P / (P + 743)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C14
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00621 P + 4.618$; $r^2 = 0.995$ (As analysed)
 $P/V = 0.00224 P + 1.666$; $r^2 = 0.995$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C18		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	84.38 [0.18603]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.677
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	36.4	Analysis date	28-May-10
Equilibrium Moisture (%)	7.3	Test Gas	Methane

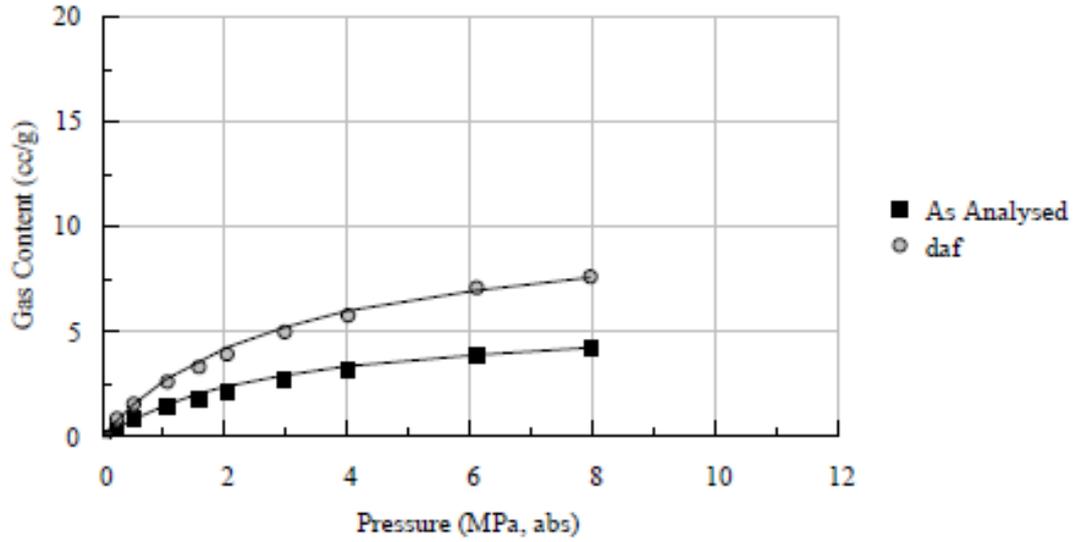
Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture
at 20°C; 101.1kPa (1 atm) at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.236	0.52	0.92	34	16	29
0.516	0.91	1.62	75	29	51
1.048	1.52	2.69	152	48	85
1.554	1.92	3.41	225	61	108
2.017	2.25	4.00	293	71	126
2.976	2.83	5.02	432	89	158
4.008	3.28	5.82	581	103	184
6.103	4.01	7.13	885	127	225
7.938	4.34	7.71	1151	137	243

Langmuir Isotherm Coefficients

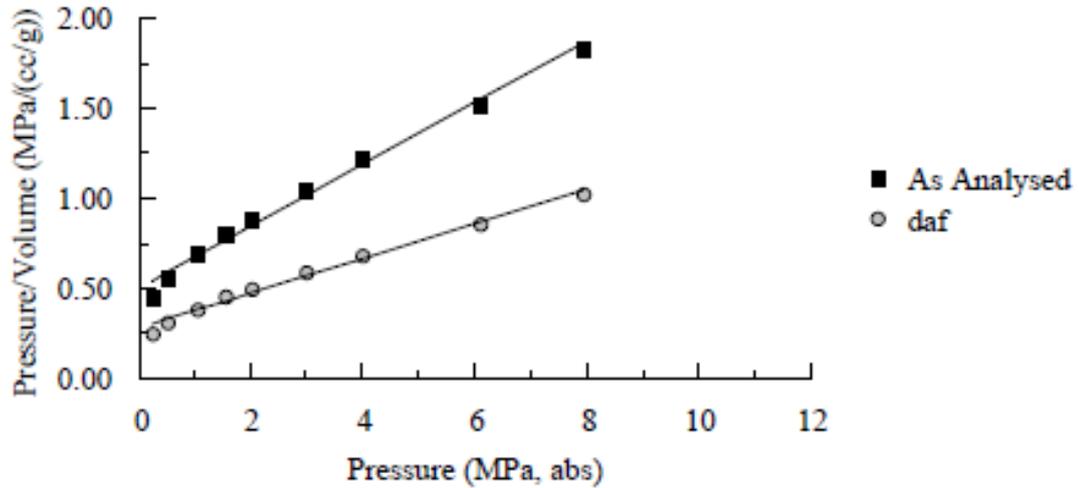
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.92	5.83	424	184
daf	2.92	10.35	424	327

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
 C18
 Analysis Temperature 25.0 °C



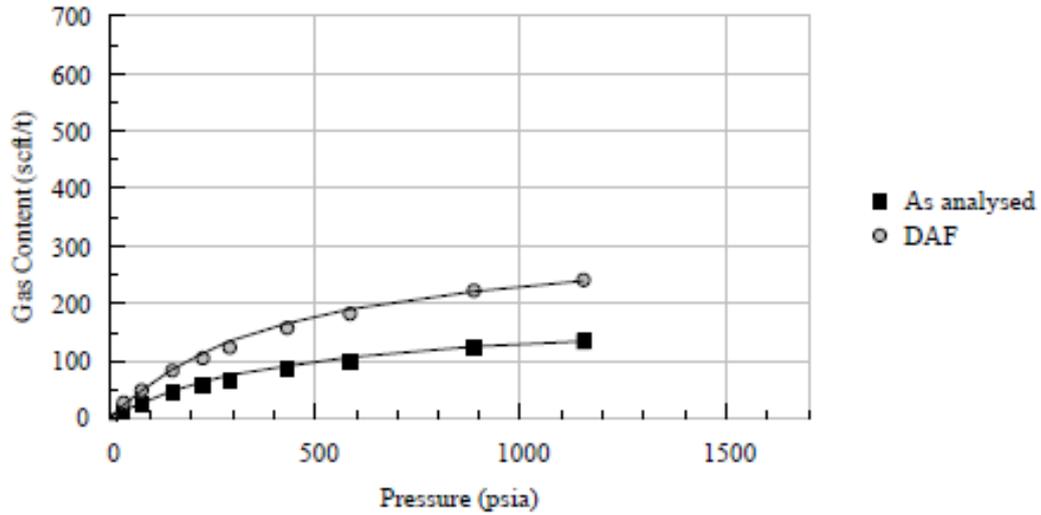
$V = 5.83 P / (P + 2.92)$ (As analysed) $V = 10.35 P / (P + 2.92)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
 C18
 Analysis Temperature 25.0 °C



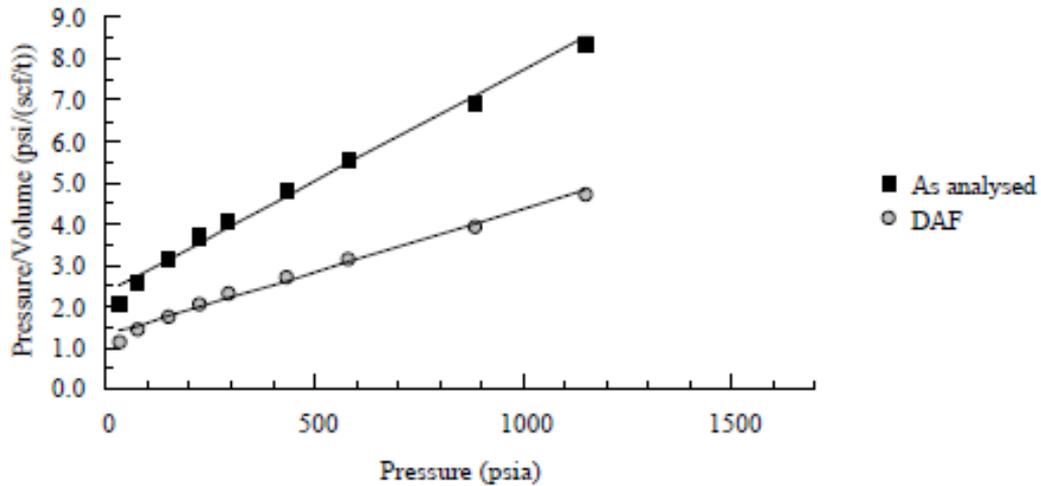
$P/V = 0.172 P + 0.502$; $r^2 = 0.989$ (As analysed)
 $P/V = 0.097 P + 0.282$; $r^2 = 0.989$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C18
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 184 P / (P + 424)$ (As analysed) $V = 327 P / (P + 424)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C18
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00544 P + 2.305; \quad r^2 = 0.989$ (As analysed)
 $P/V = 0.00306 P + 1.298; \quad r^2 = 0.989$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS
--------	---------------

Sample Details	C20
----------------	-----

Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	89.58 [0.19749]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.663
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	38.3	Analysis date	28-May-10
Equilibrium Moisture (%)	7.1	Test Gas	Methane

Methane Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

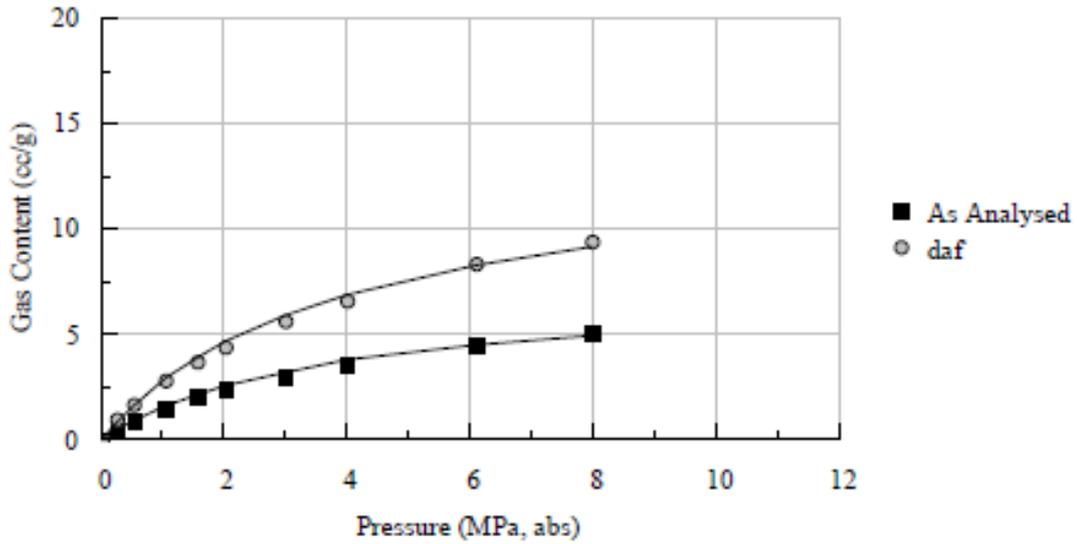
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.244	0.56	1.03	35	18	32
0.519	0.91	1.68	75	29	53
1.048	1.57	2.87	152	50	91
1.554	2.02	3.71	225	64	117
2.024	2.41	4.42	294	76	140
2.983	3.07	5.63	433	97	178
4.006	3.63	6.66	581	115	210
6.104	4.59	8.41	885	145	266
7.983	5.16	9.46	1158	163	299

Langmuir Isotherm Coefficients

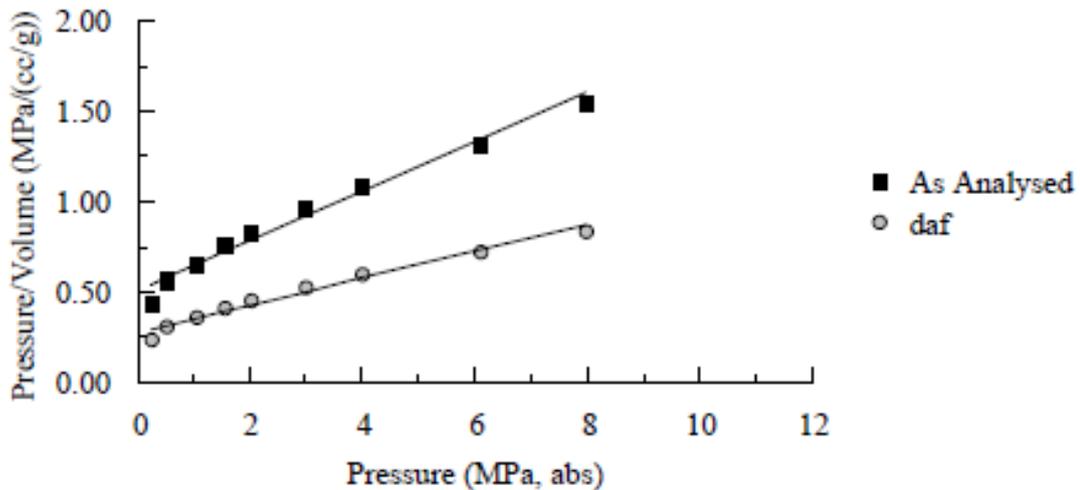
	P (MPa, labs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	3.75	7.32	544	231
daf	3.75	13.41	544	423

Methane Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
 C20
 Analysis Temperature 25.0 °C



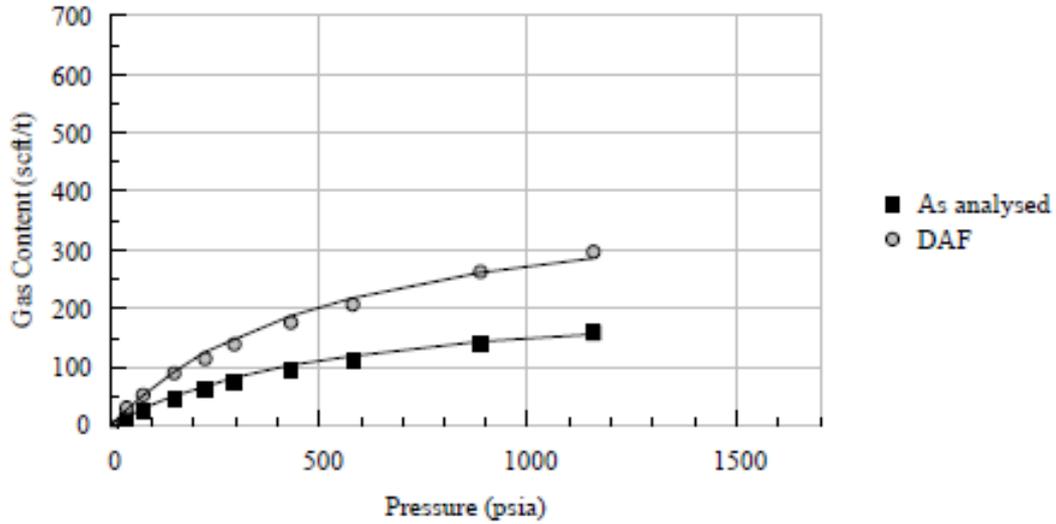
$V = 7.32 P / (P + 3.75)$ (As analysed) $V = 13.41 P / (P + 3.75)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
 C20
 Analysis Temperature 25.0 °C



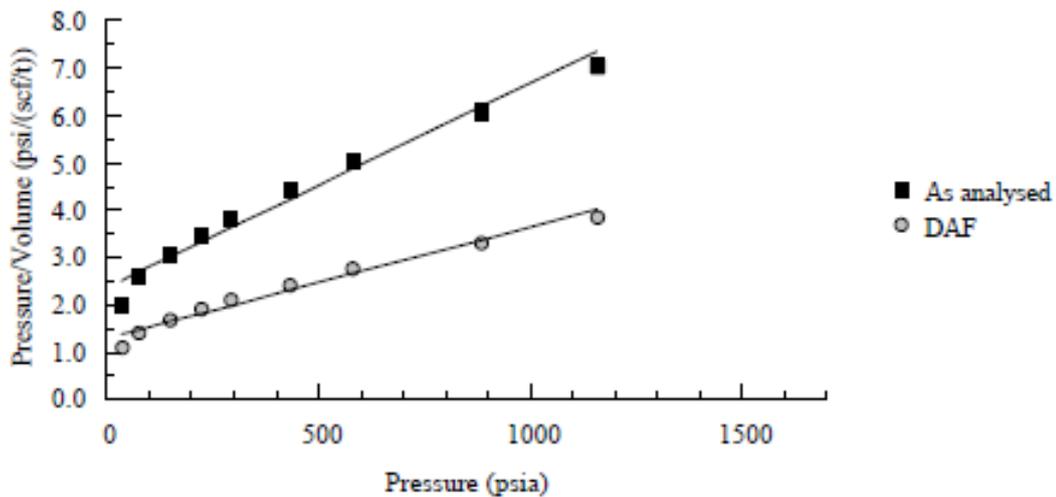
$P/V = 0.137 P + 0.512$; $r^2 = 0.977$ (As analysed)
 $P/V = 0.075 P + 0.280$; $r^2 = 0.977$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C20
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 231 P / (P + 544)$ (As analysed) $V = 423 P / (P + 544)$ (daf)

Methane Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C20
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00433 P + 2.355; \quad r^2 = 0.977$ (As analysed)
 $P/V = 0.00236 P + 1.285; \quad r^2 = 0.977$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C03		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	70.46 [0.15534]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.420
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	10.7	Analysis date	26-May-10
Equilibrium Moisture (%)	8.8	Test Gas	Carbon Dioxide

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

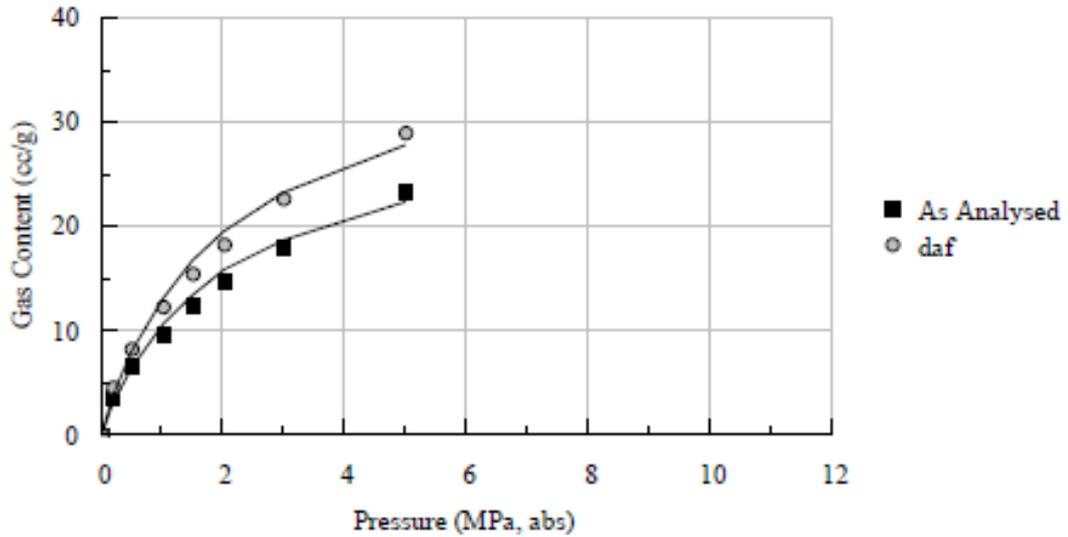
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.210	3.72	4.63	30	117	146
0.516	6.73	8.36	75	212	264
1.009	9.99	12.42	146	315	392
1.495	12.49	15.53	217	394	490
2.030	14.80	18.39	294	467	580
2.985	18.22	22.64	433	575	714
5.006	23.41	29.10	726	739	918

Langmuir Isotherm Coefficients

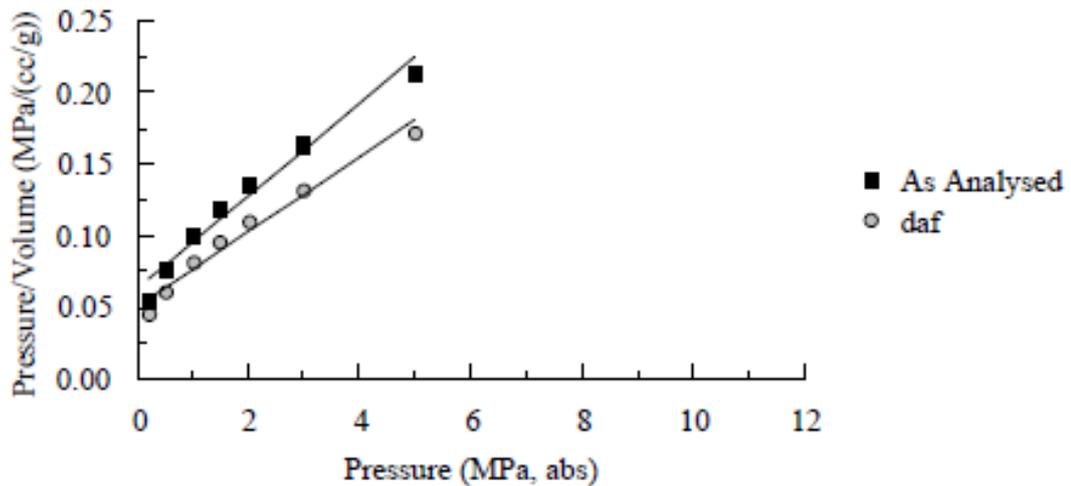
	P (MPa, labs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	1.96	31.05	284	980
daf	1.96	38.59	284	1218

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C03
Analysis Temperature 25.0 °C



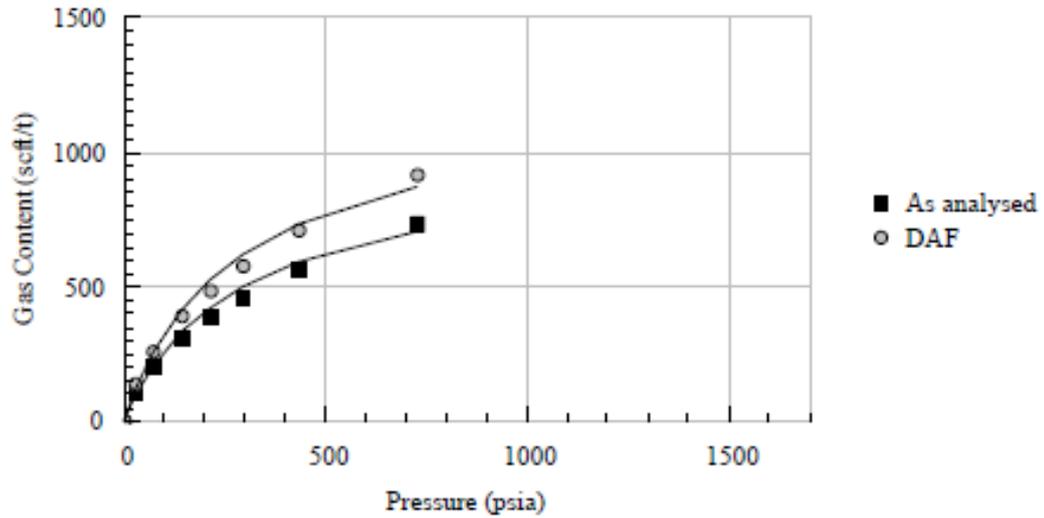
$V = 31.05 P / (P + 1.96)$ (As analysed) $V = 38.59 P / (P + 1.96)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C03
Analysis Temperature 25.0 °C



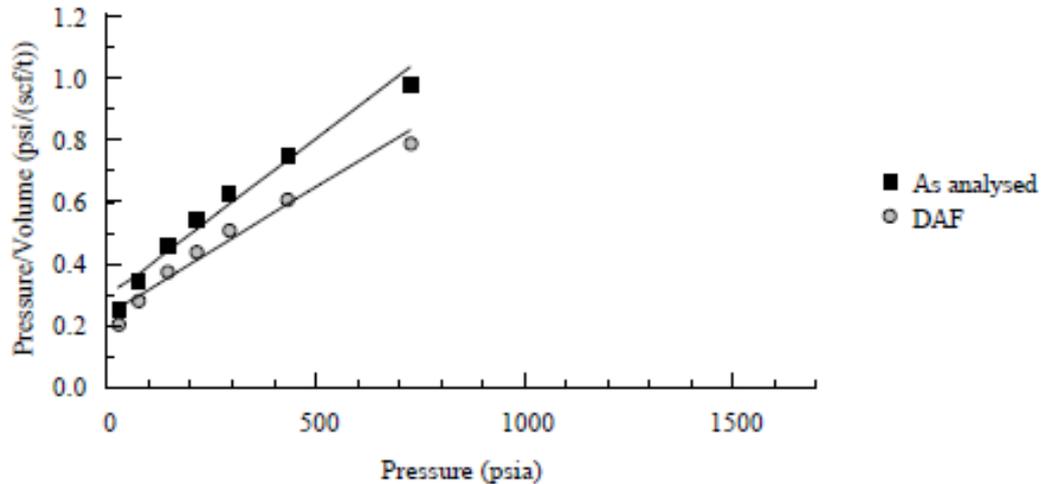
$P/V = 0.032 P + 0.063$; $r^2 = 0.971$ (As analysed)
 $P/V = 0.026 P + 0.051$; $r^2 = 0.971$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C03
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 980 P / (P + 284)$ (As analysed) $V = 1218 P / (P + 284)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C03
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00102 P + 0.290$; $r^2 = 0.971$ (As analysed)
 $P/V = 0.00082 P + 0.233$; $r^2 = 0.971$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C04		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	92.47 [0.20386]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.787
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	46.2	Analysis date	26-May-10
Equilibrium Moisture (%)	6.6	Test Gas	Carbon Dioxide

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

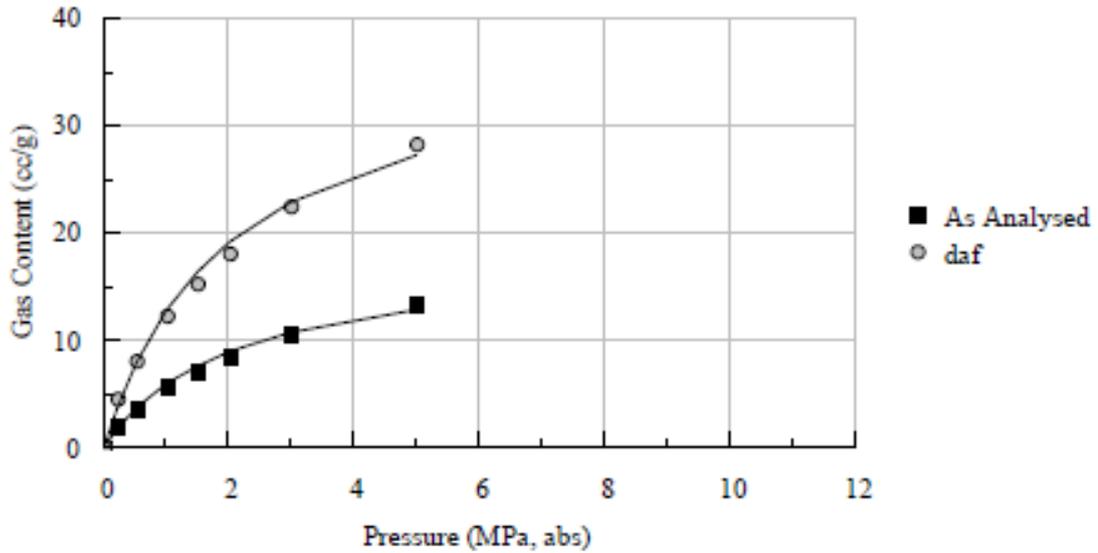
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.224	2.17	4.59	33	68	145
0.533	3.86	8.17	77	122	258
1.024	5.81	12.30	148	183	388
1.504	7.21	15.27	218	228	482
2.034	8.60	18.21	295	271	575
2.996	10.62	22.48	435	335	709
5.004	13.35	28.27	726	421	892

Langmuir Isotherm Coefficients

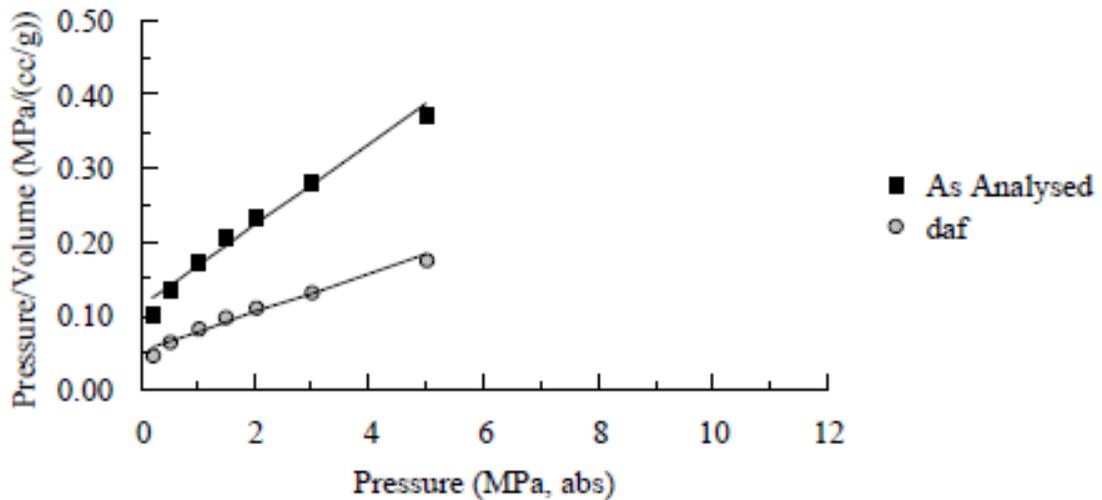
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.02	18.08	293	571
daf	2.02	38.28	293	1208

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C04
Analysis Temperature 25.0 °C



$V = 18.08 P / (P + 2.02)$ (As analysed) $V = 38.28 P / (P + 2.02)$ (daf)

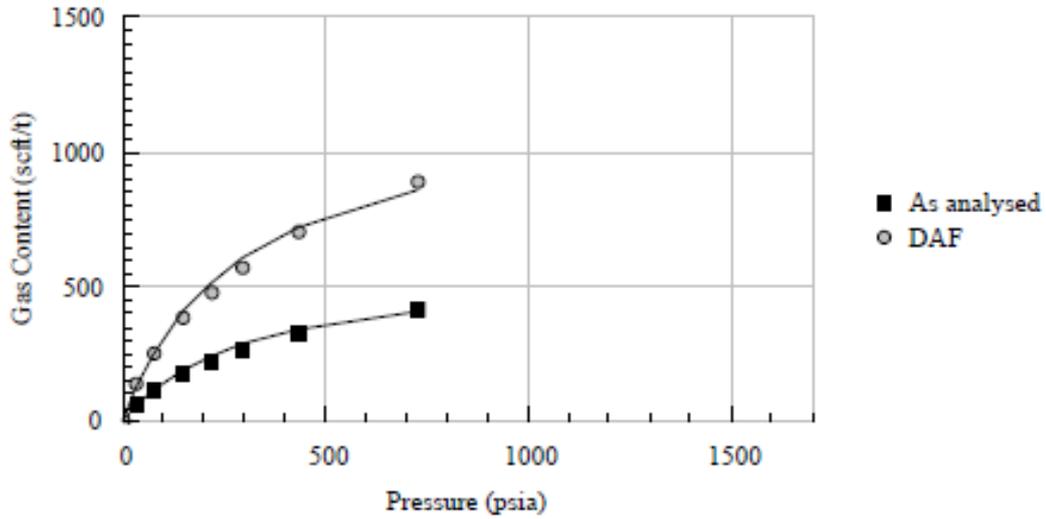
Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C04
Analysis Temperature 25.0 °C



$P/V = 0.055 P + 0.112$; $r^2 = 0.979$ (As analysed)

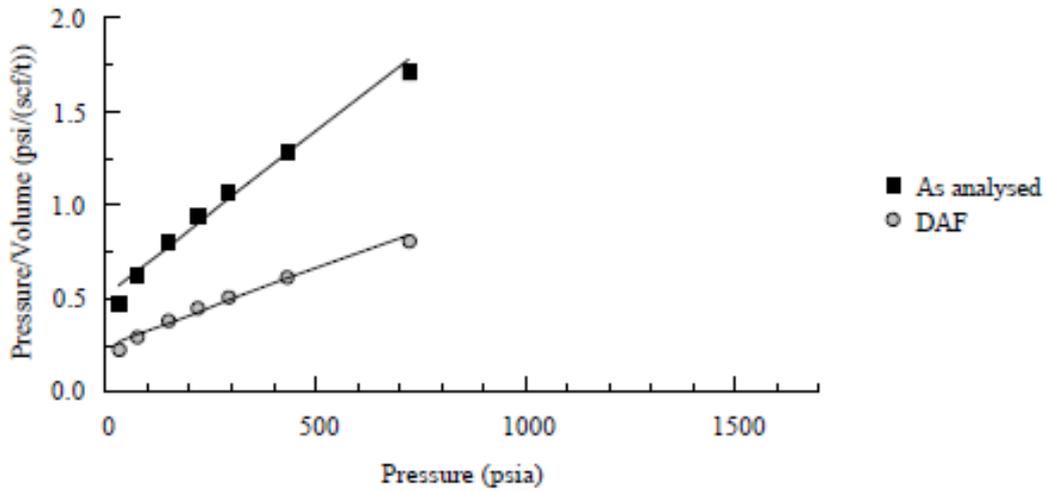
$P/V = 0.026 P + 0.053$; $r^2 = 0.979$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
C04
Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 571 P / (P + 293)$ (As analysed) $V = 1208 P / (P + 293)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
C04
Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00175 P + 0.514$; $r^2 = 0.979$ (As analysed)
 $P/V = 0.00083 P + 0.243$; $r^2 = 0.979$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C05		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	103.29 [0.22772]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.725
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	42.5	Analysis date	09-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>6.2</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Carbon Dioxide</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

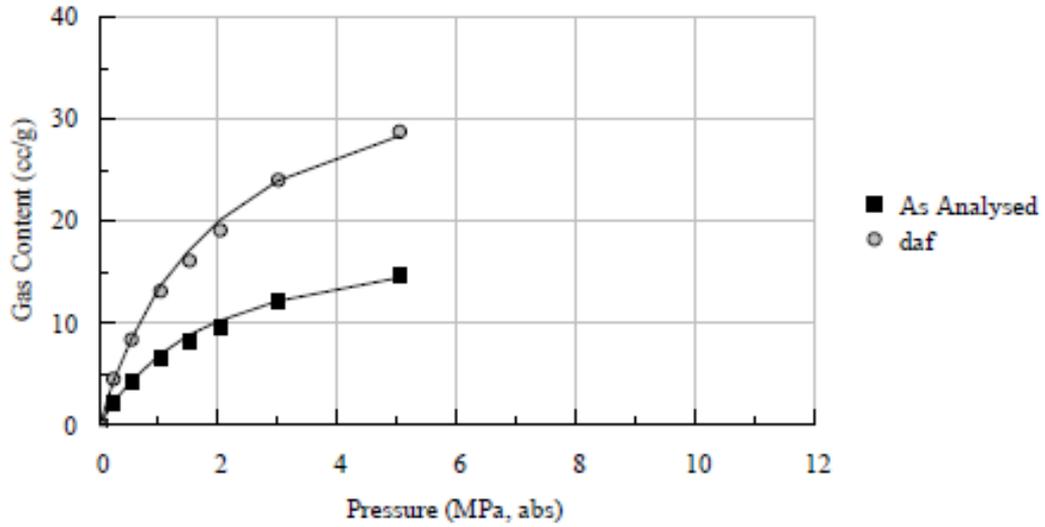
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.231	2.41	4.69	33	76	148
0.525	4.40	8.58	76	139	271
1.017	6.75	13.16	148	213	415
1.493	8.34	16.25	217	263	513
2.006	9.83	19.16	291	310	605
3.002	12.35	24.07	435	390	759
5.034	14.80	28.85	730	467	910

Langmuir Isotherm Coefficients

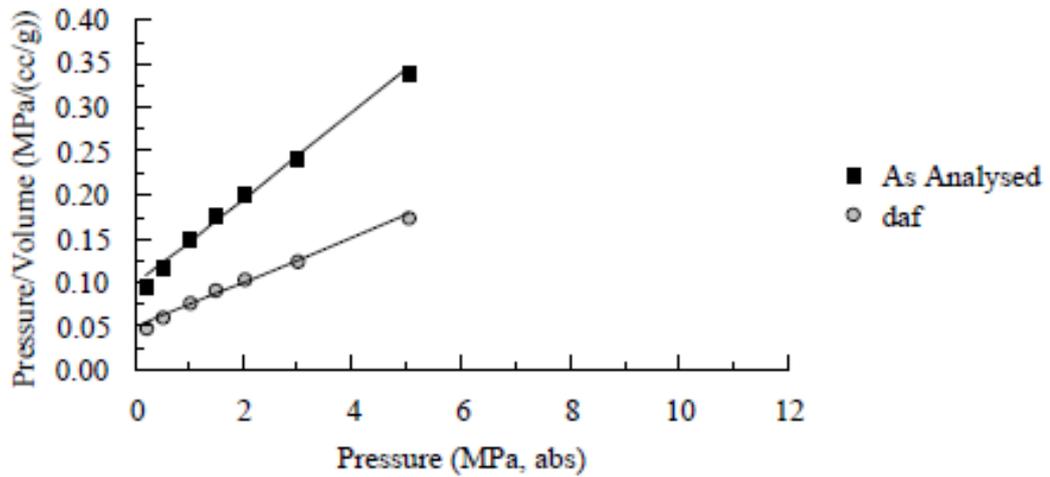
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	1.93	20.15	280	636
<u>daf</u>	<u>1.93</u>	<u>39.26</u>	<u>280</u>	<u>1239</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C05
Analysis Temperature 25.0 °C



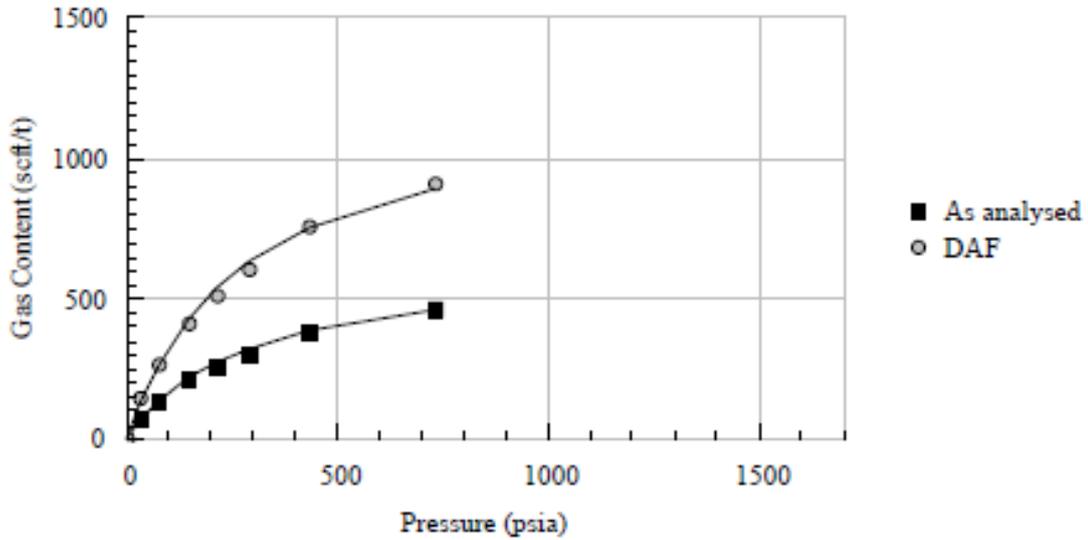
$V = 20.15 P / (P + 1.93)$ (As analysed) $V = 39.26 P / (P + 1.93)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C05
Analysis Temperature 25.0 °C



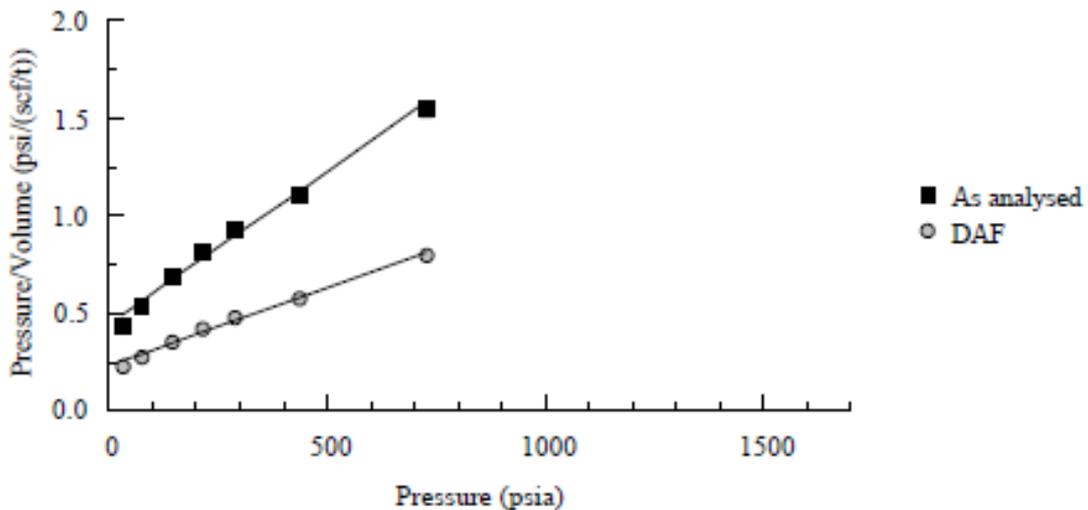
$P/V = 0.050 P + 0.096$; $r^2 = 0.991$ (As analysed)
 $P/V = 0.025 P + 0.049$; $r^2 = 0.991$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C05
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 636 P / (P + 280)$ (As analysed) $V = 1239 P / (P + 280)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C05
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00157 P + 0.441$; $r^2 = 0.991$ (As analysed)
 $P/V = 0.00081 P + 0.226$; $r^2 = 0.991$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C08		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	93.91 [0.20704]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.624
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	34.0	Analysis date	09-May-10
Equilibrium Moisture (%)	6.1	Test Gas	Carbon Dioxide

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

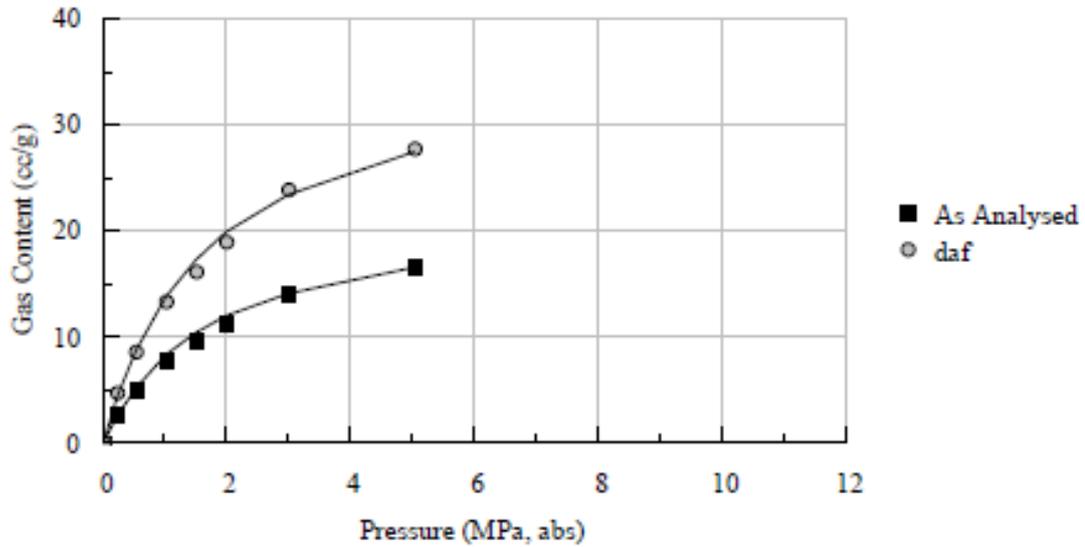
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.221	2.90	4.84	32	92	153
0.524	5.25	8.76	76	166	276
1.016	8.04	13.41	147	254	423
1.502	9.78	16.29	218	309	514
2.003	11.43	19.06	291	361	601
3.002	14.34	23.90	435	453	754
5.032	16.73	27.88	730	528	880

Langmuir Isotherm Coefficients

	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	1.70	22.07	246	696
daf	1.70	36.78	246	1161

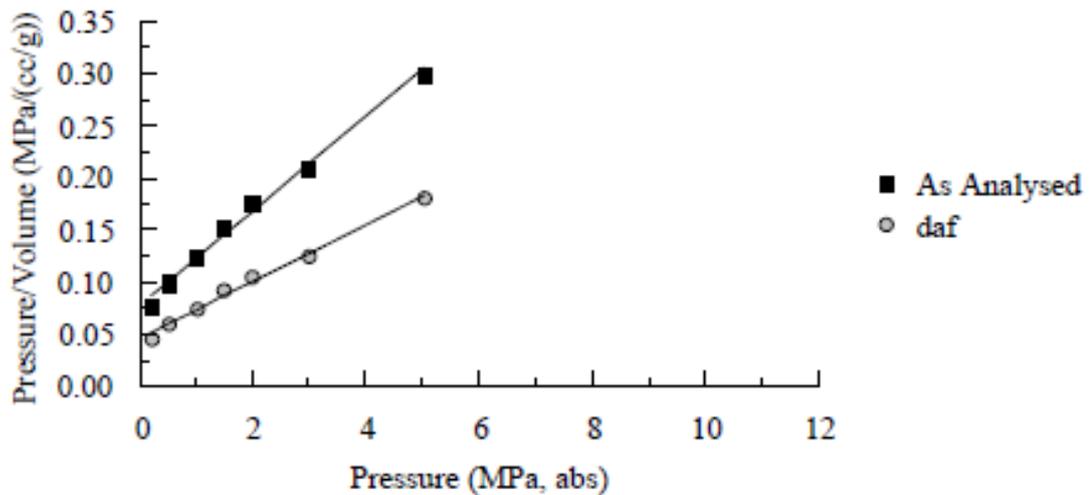
Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C08
Analysis Temperature 25.0 °C



$V = 22.07 P / (P + 1.70)$ (As analysed)

$V = 36.78 P / (P + 1.70)$ (daf)

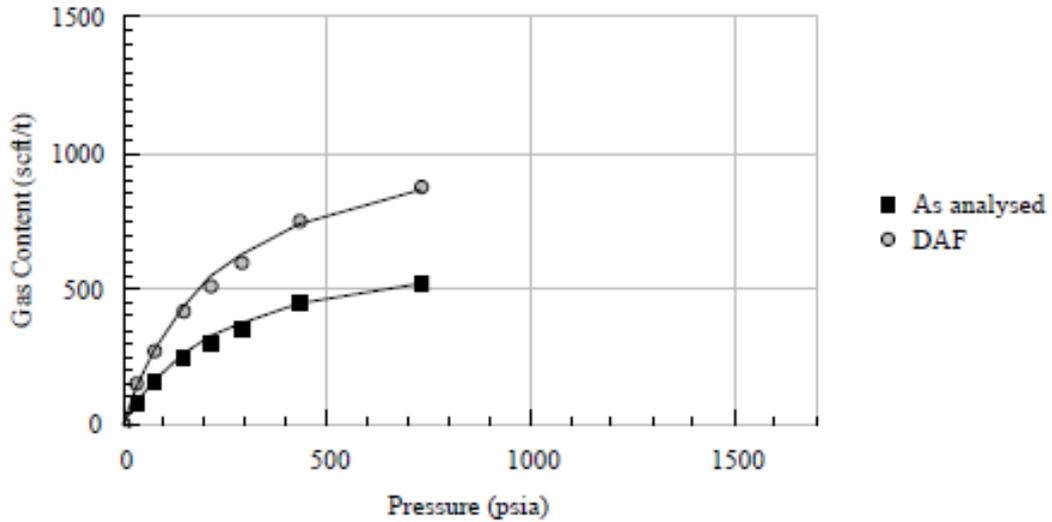
Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C08
Analysis Temperature 25.0 °C



$P/V = 0.045 P + 0.077$; $r^2 = 0.992$ (As analysed)

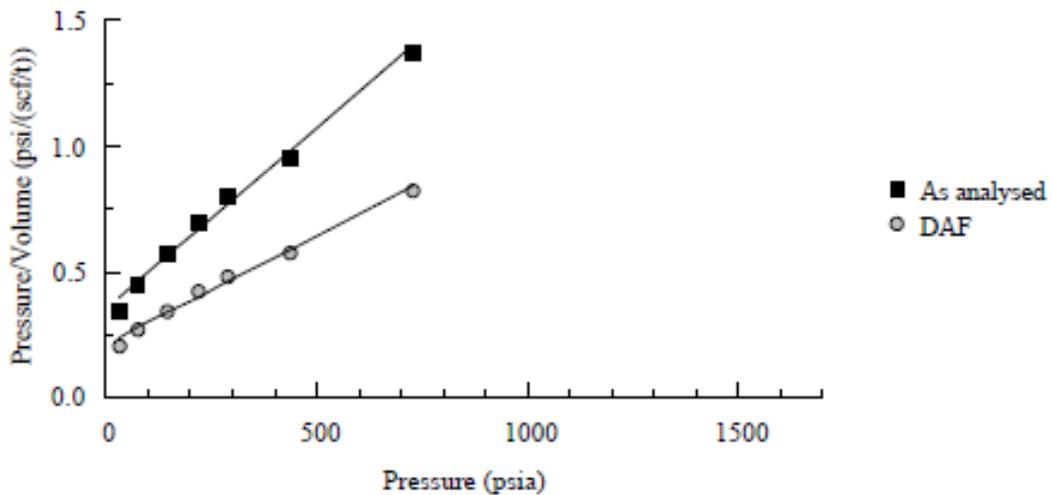
$P/V = 0.027 P + 0.046$; $r^2 = 0.992$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C08
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 696 P / (P + 246)$ (As analysed) $V = 1161 P / (P + 246)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C08
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00144 P + 0.354$; $r^2 = 0.992$ (As analysed)
 $P/V = 0.00086 P + 0.212$; $r^2 = 0.992$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C10		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	96.74 [0.21328]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	2.013
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	64.2	Analysis date	09-May-10
Equilibrium Moisture (%)	5.9	Test Gas	Carbon Dioxide

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

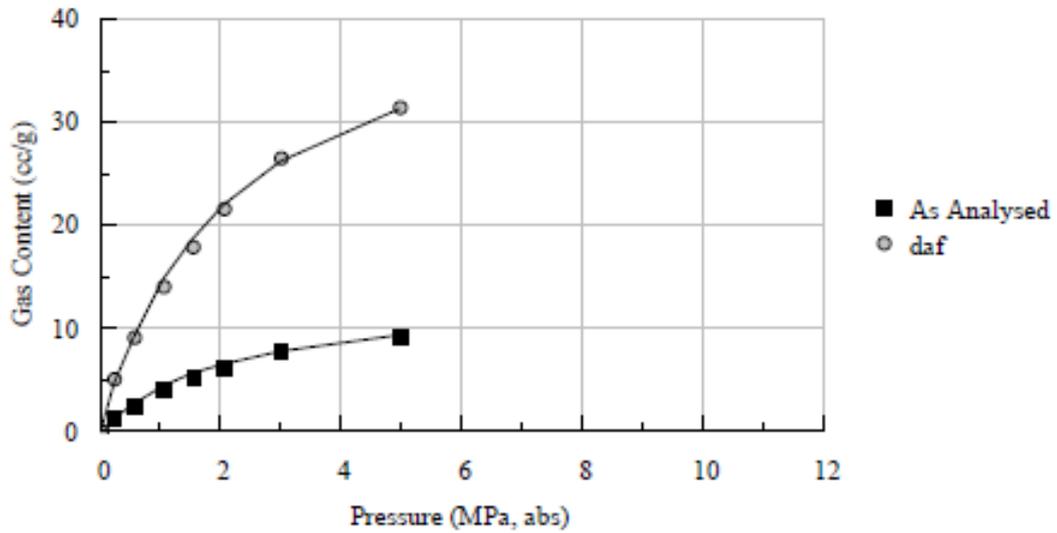
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.240	1.55	5.18	35	49	164
0.549	2.74	9.15	80	86	289
1.036	4.24	14.18	150	134	448
1.525	5.37	17.93	221	169	566
2.048	6.47	21.63	297	204	683
3.000	7.94	26.54	435	251	837
4.967	9.44	31.56	720	298	996

Langmuir Isotherm Coefficients

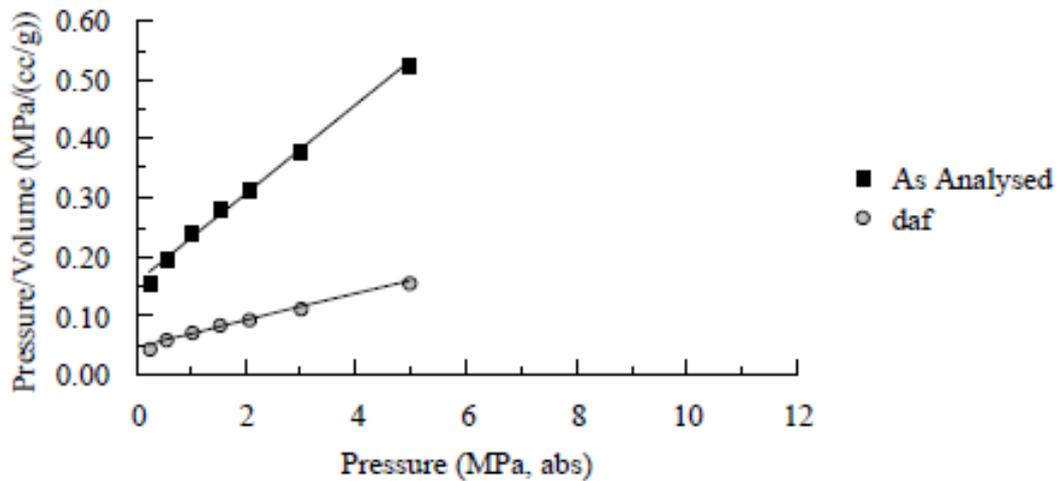
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.07	13.25	301	418
daf	2.07	44.28	301	1397

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C10
Analysis Temperature 25.0 °C



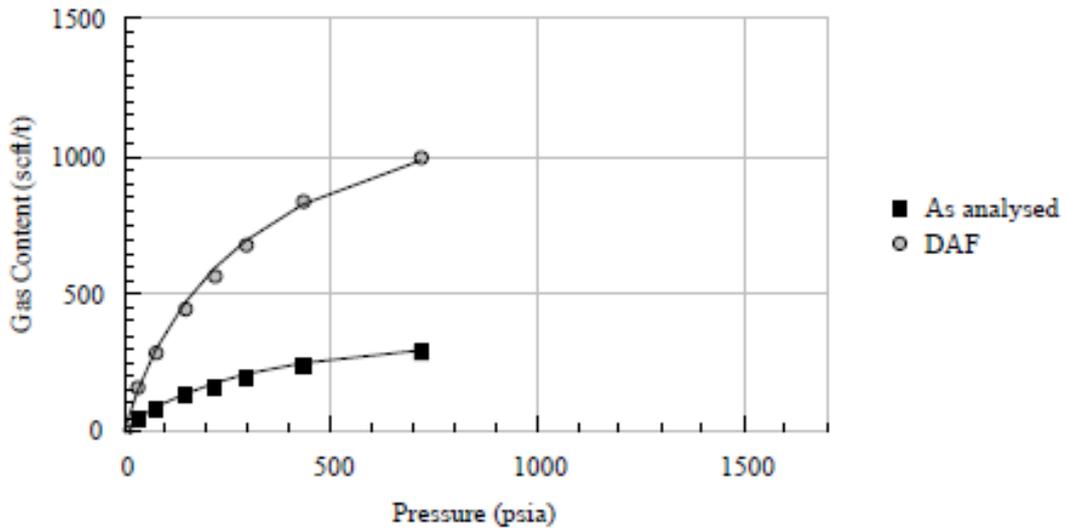
$V = 13.25 P / (P + 2.07)$ (As analysed) $V = 44.28 P / (P + 2.07)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C10
Analysis Temperature 25.0 °C



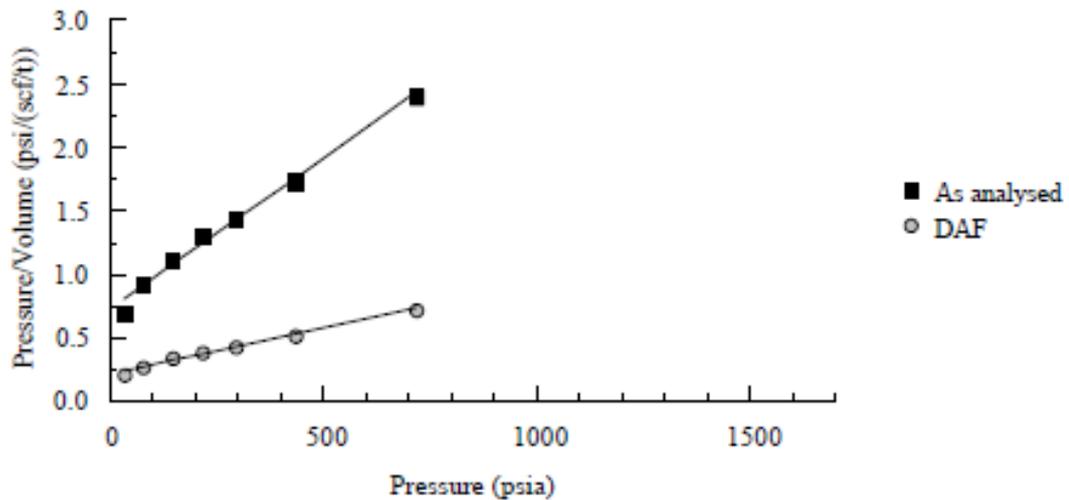
$P/V = 0.075 P + 0.156$; $r^2 = 0.992$ (As analysed)
 $P/V = 0.023 P + 0.047$; $r^2 = 0.992$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
C10
Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 418 P / (P + 301)$ (As analysed) $V = 1397 P / (P + 301)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
C10
Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00239 P + 0.719$; $r^2 = 0.992$ (As analysed)
 $P/V = 0.00072 P + 0.215$; $r^2 = 0.992$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C14		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	101.80 [0.22443]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	2.012
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	58.6	Analysis date	09-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>5.3</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Carbon Dioxide</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

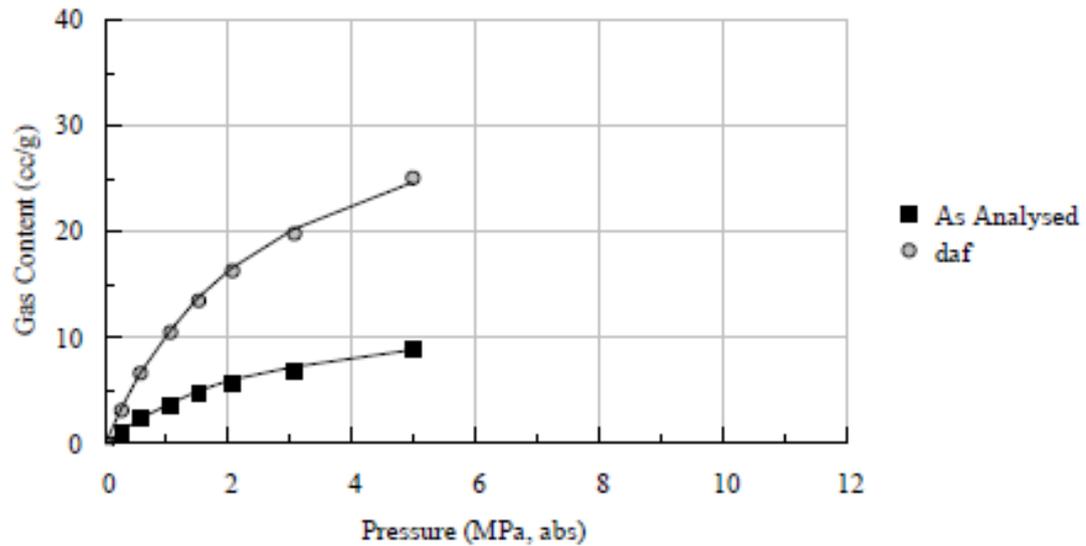
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.251	1.20	3.33	36	38	105
0.553	2.46	6.82	80	78	215
1.034	3.84	10.66	150	121	336
1.519	4.91	13.62	220	155	430
2.058	5.93	16.44	299	187	519
3.062	7.16	19.87	444	226	627
4.981	9.05	25.10	722	286	792

Langmuir Isotherm Coefficients

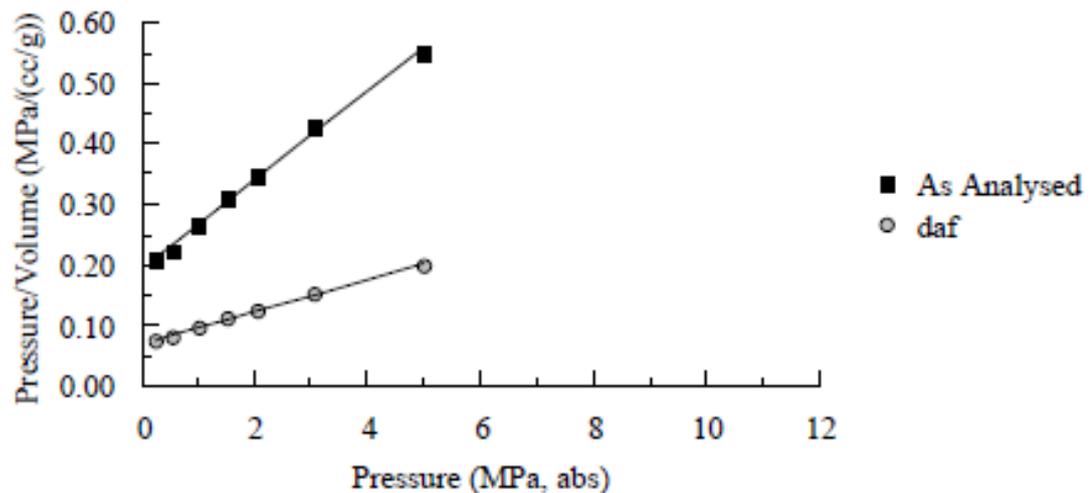
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.62	13.61	380	429
<u>daf</u>	<u>2.62</u>	<u>37.74</u>	<u>380</u>	<u>1191</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C14
Analysis Temperature 25.0 °C



$$V = 13.61 P / (P + 2.62) \quad (\text{As analysed}) \quad V = 37.74 P / (P + 2.62) \quad (\text{daf})$$

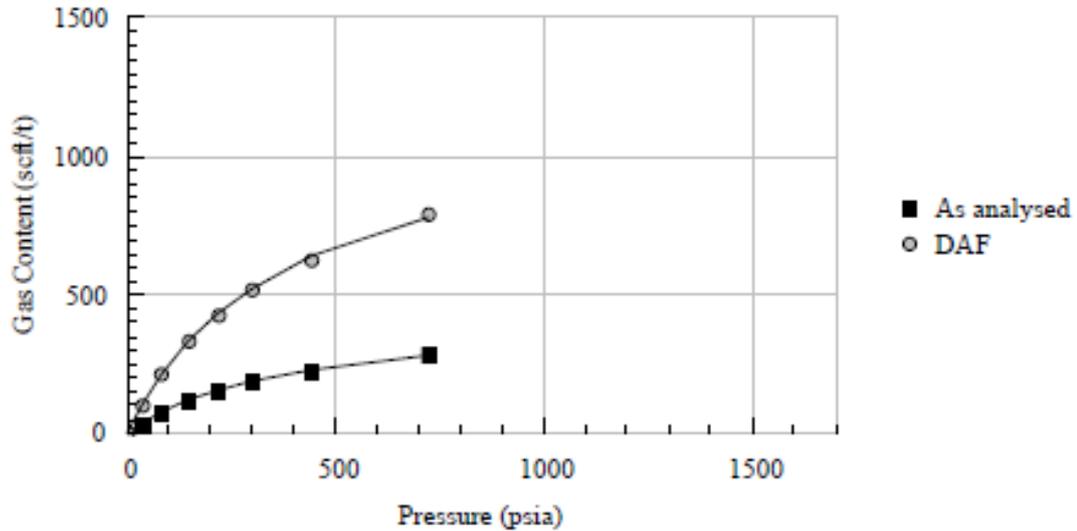
Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C14
Analysis Temperature 25.0 °C



$$P/V = 0.073 P + 0.193; \quad r^2 = 0.997 \quad (\text{As analysed})$$

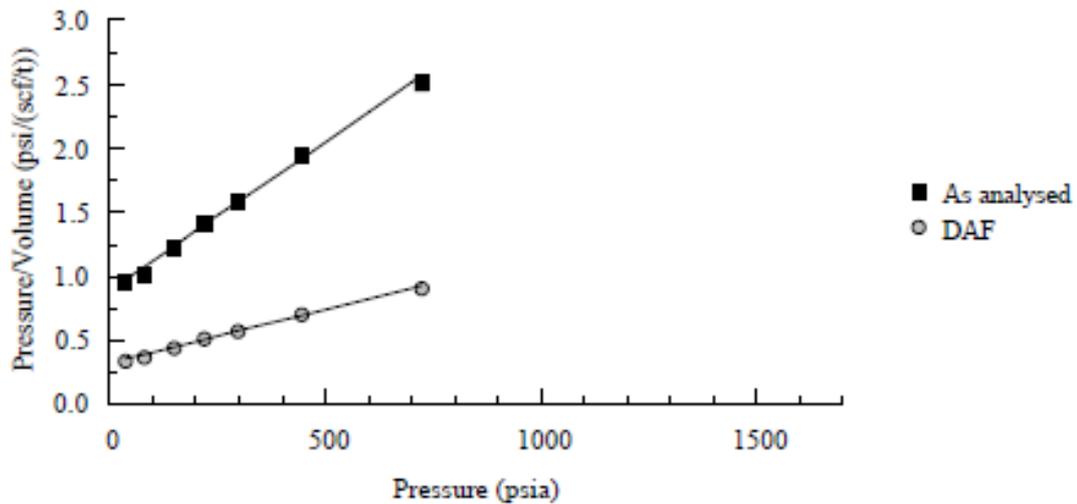
$$P/V = 0.026 P + 0.069; \quad r^2 = 0.997 \quad (\text{daf})$$

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
 C14
 Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 429 P / (P + 380)$ (As analysed) $V = 1191 P / (P + 380)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
 C14
 Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00233 P + 0.886$; $r^2 = 0.997$ (As analysed)
 $P/V = 0.00084 P + 0.319$; $r^2 = 0.997$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C18		
Sample Properties			
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	93.41 [0.20593]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.671
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	36.4	Analysis date	10-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>6.8</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Carbon Dioxide</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

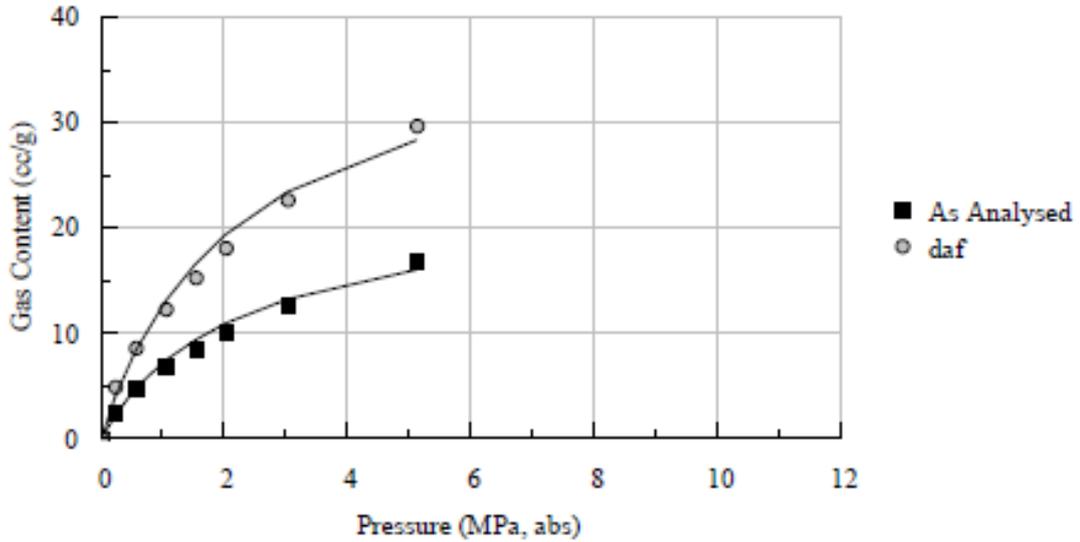
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.241	2.79	4.92	35	88	155
0.574	4.94	8.70	83	156	274
1.048	7.06	12.43	152	223	392
1.520	8.75	15.41	220	276	486
2.028	10.33	18.20	294	326	574
3.020	12.90	22.72	438	407	717
5.124	16.87	29.71	743	532	938

Langmuir Isotherm Coefficients

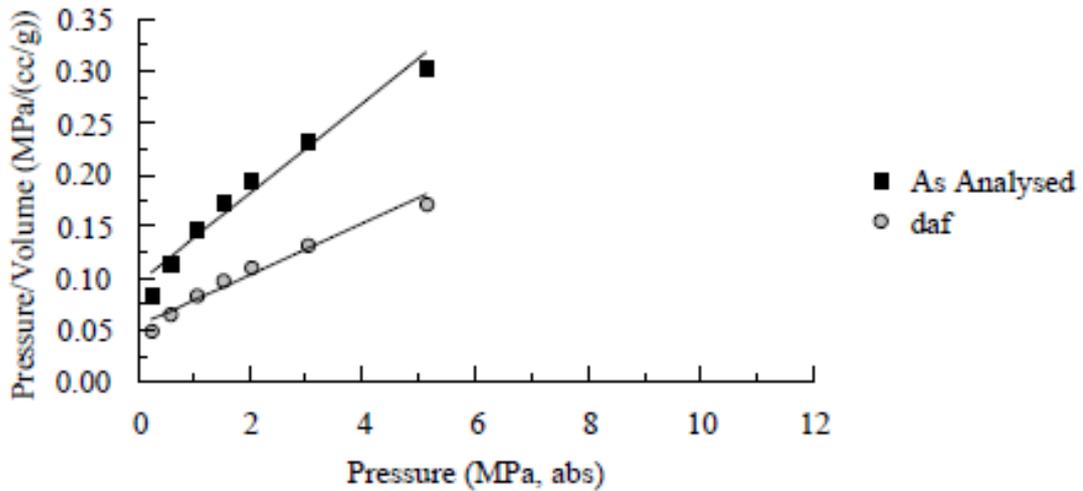
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.19	22.93	317	724
<u>daf</u>	<u>2.19</u>	<u>40.39</u>	<u>317</u>	<u>1275</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C18
Analysis Temperature 25.0 °C



$V = 22.93 P / (P + 2.19)$ (As analysed) $V = 40.39 P / (P + 2.19)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C18
Analysis Temperature 25.0 °C

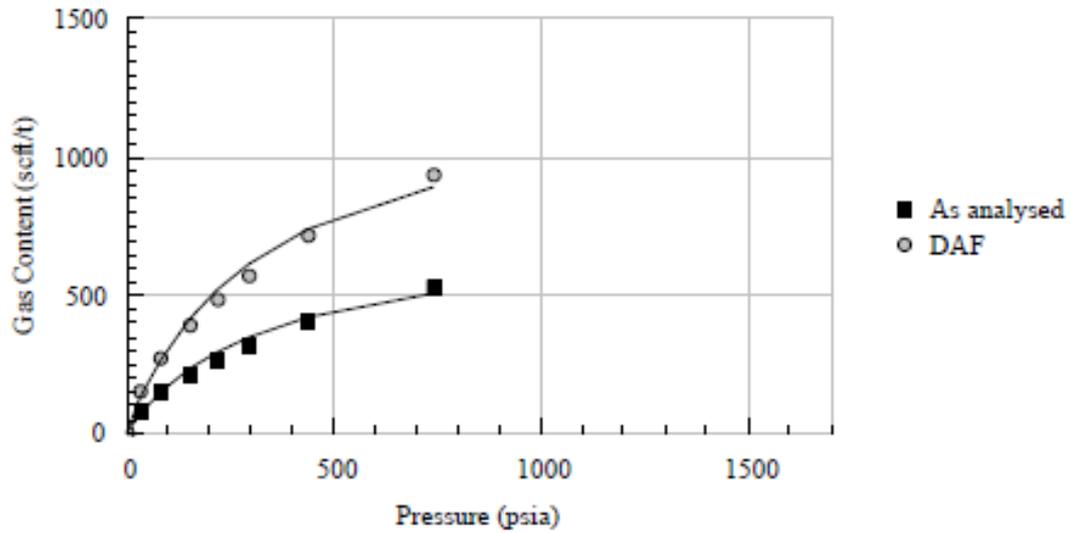


$P/V = 0.044 P + 0.095$; $r^2 = 0.968$ (As analysed)
 $P/V = 0.025 P + 0.054$; $r^2 = 0.968$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
C18



Analysis Temperature 77.0 °F

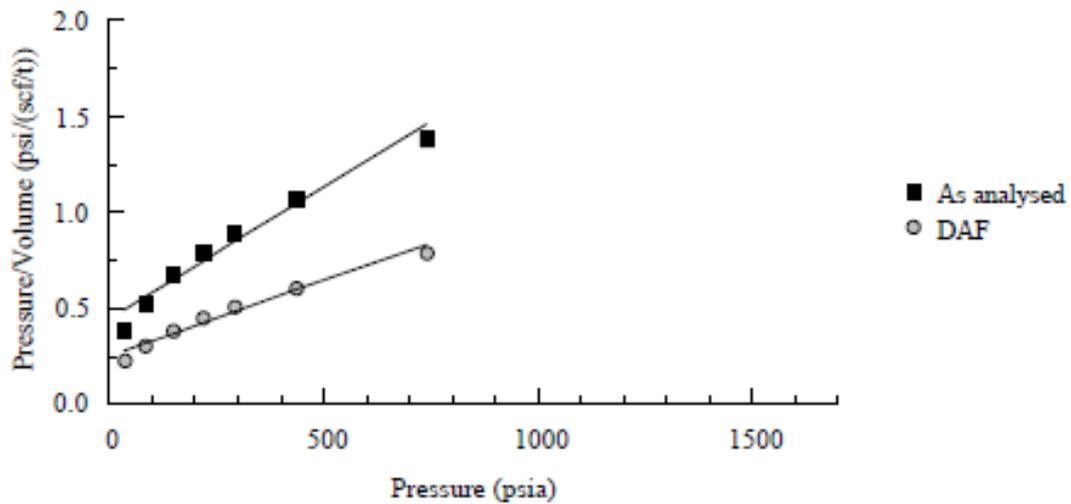


$V = 724 P / (P + 317)$ (As analysed) $V = 1275 P / (P + 317)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
C18



Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00138 P + 0.439$; $r^2 = 0.968$ (As analysed)
 $P/V = 0.00078 P + 0.249$; $r^2 = 0.968$ (daf)



Client	CEPAC / PUCRS		
Sample Details	C20		
	Sample Properties		
Inherent Moisture (% ad)	n.d.	Isotherm Sample Mass (g) [lb]	98.60 [0.21738]
Ash (% ad)	n.d.	Particle Size (mm) [US mesh]	-0.212 [70]
Volatile Matter (% ad)	n.d.	Helium density (g/cc)	1.673
Fixed Carbon (% ad)	n.d.	Test Temperature (°C) [°F]	25.0 [77.0]
Ash (% eq. moist)	38.4	Analysis date	22-May-10
<u>Equilibrium Moisture (%)</u>	<u>6.8</u>	<u>Test Gas</u>	<u>Carbon Dioxide</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption at Equilibrium Moisture

at 20°C; 101.1kPa (1 atm)

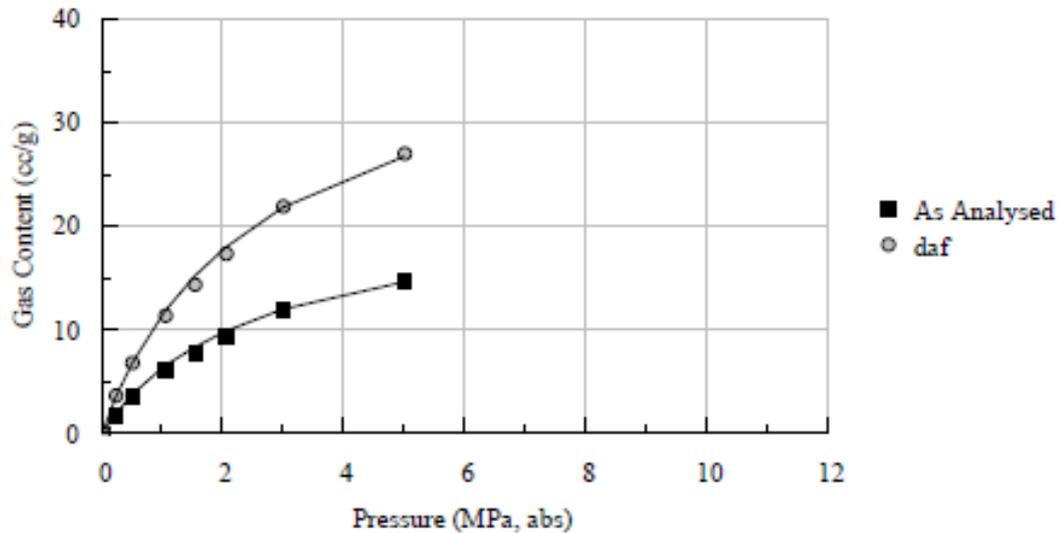
at 60°F, 14.7 psia

Pressure (MPa) (absolute)	Gas Content (cc/g) (as analysed)	Gas Content (cc/g) (daf)	Pressure (psia)	Gas Content (scf/t) (as analysed)	Gas Content (scf/t) (daf)
0.241	2.10	3.83	35	66	121
0.510	3.82	6.97	74	120	220
1.061	6.26	11.42	154	197	360
1.539	7.94	14.48	223	250	457
2.053	9.53	17.40	298	301	549
3.006	12.05	21.99	436	380	694
5.007	14.89	27.16	726	470	857

Langmuir Isotherm Coefficients

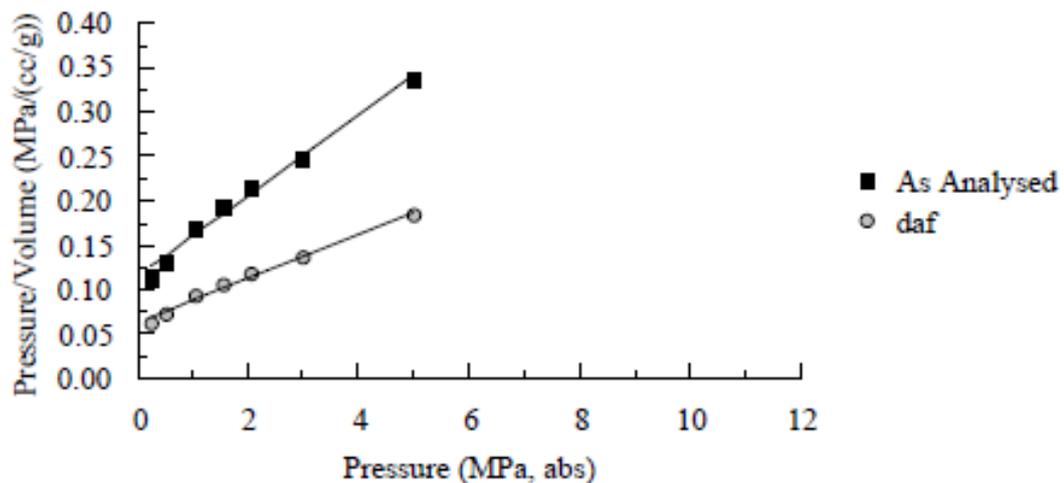
	P (MPa, abs)	V (cc/g)	P (psia)	V (scf/t)
As analysed	2.53	22.02	367	695
<u>daf</u>	<u>2.53</u>	<u>40.17</u>	<u>367</u>	<u>1268</u>

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (20 °C, 101.3 kPa)
C20
Analysis Temperature 25.0 °C



$$V = 22.02 P / (P + 2.53) \quad (\text{As analysed}) \quad V = 40.17 P / (P + 2.53) \quad (\text{daf})$$

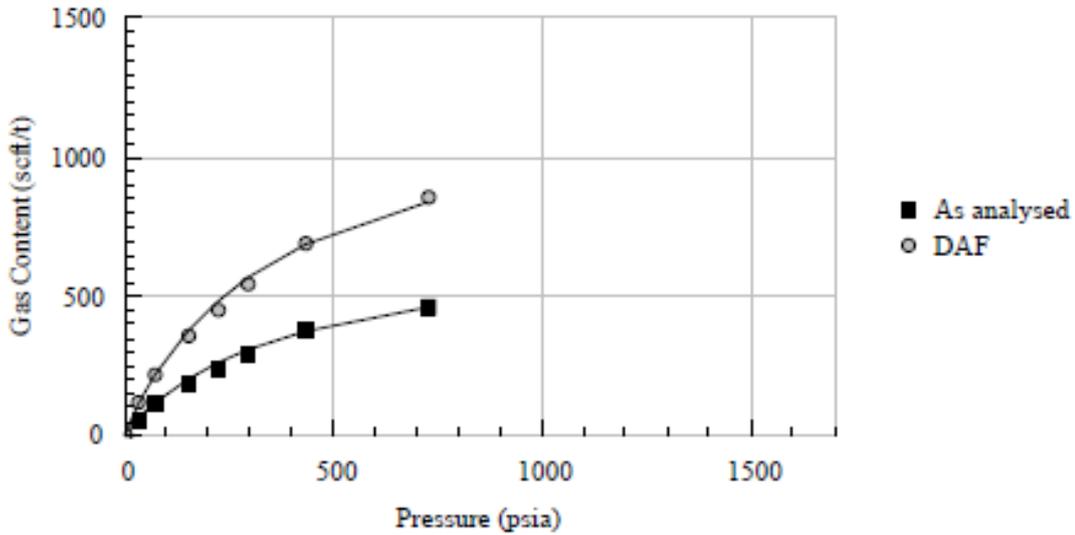
Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (20 °C, 101.3 kPa)
C20
Analysis Temperature 25.0 °C



$$P/V = 0.045 P + 0.115; \quad r^2 = 0.990 \quad (\text{As analysed})$$

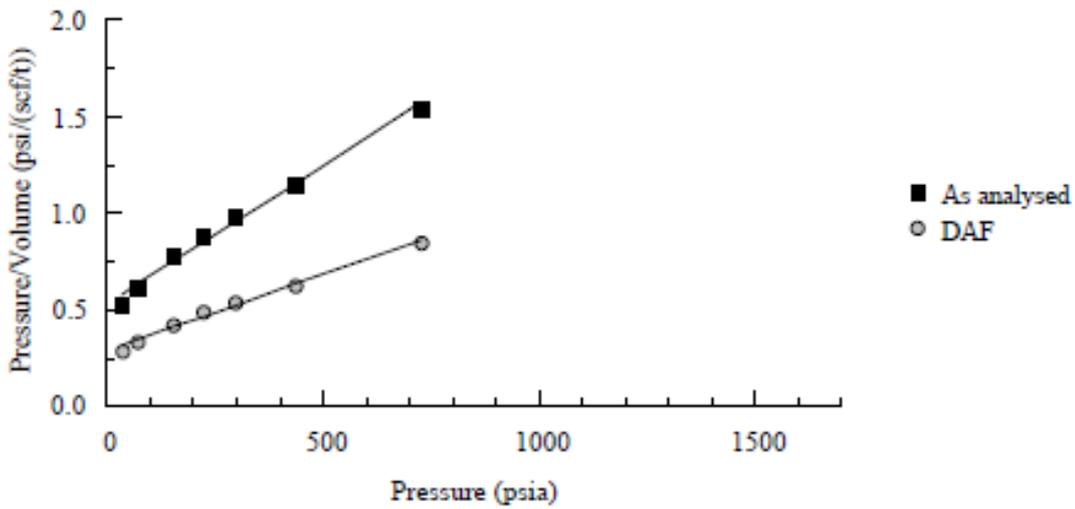
$$P/V = 0.025 P + 0.063; \quad r^2 = 0.990 \quad (\text{daf})$$

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Isotherm (60 °F, 14.7 psia)
C20
Analysis Temperature 77.0 °F



$V = 695 P / (P + 367)$ (As analysed) $V = 1268 P / (P + 367)$ (daf)

Carbon Dioxide Absolute Adsorption Langmuir Plot (60 °F, 14.7 psia)
C20
Analysis Temperature 77.0 °F



$P/V = 0.00144 P + 0.528$; $r^2 = 0.990$ (As analysed)
 $P/V = 0.00079 P + 0.289$; $r^2 = 0.990$ (daf)