



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira

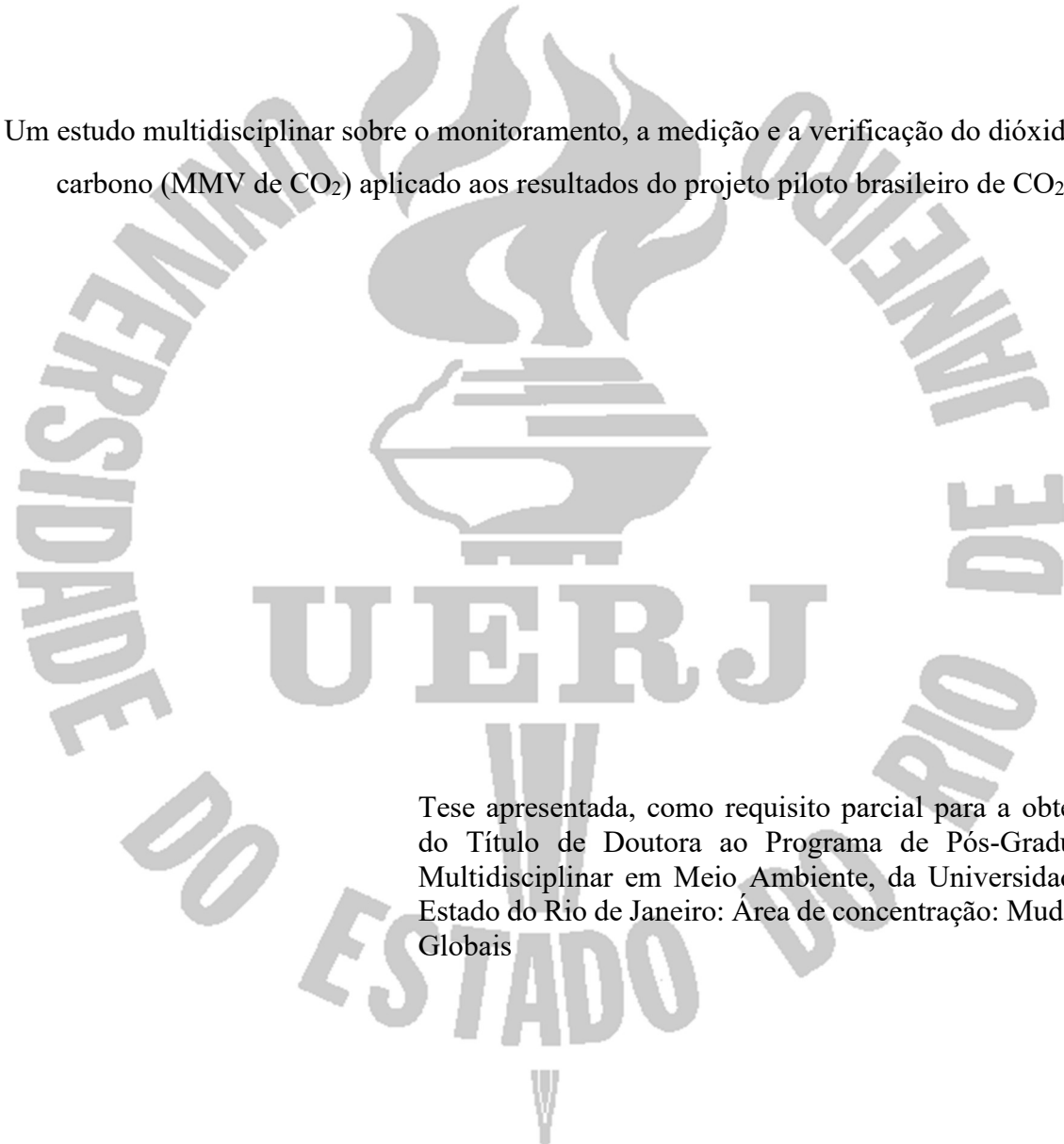
Um estudo multidisciplinar sobre o monitoramento, a medição e a verificação do dióxido de carbono (MMV de CO₂) aplicado aos resultados do projeto piloto brasileiro de CO₂

Rio de Janeiro

2015

Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira

Um estudo multidisciplinar sobre o monitoramento, a medição e a verificação do dióxido de carbono (MMV de CO₂) aplicado aos resultados do projeto piloto brasileiro de CO₂



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora ao Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro: Área de concentração: Mudanças Globais

Orientadora: Profa. Dra. Marinilza Bruno de Carvalho

Coorientador: Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa

Rio de Janeiro 2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

M838 Moreira, Andréa Cristina de Castro Araujo.
Um estudo multidisciplinar sobre o monitoramento, a medição e a verificação do dióxido de carbono (MMV de CO₂) aplicado aos resultados do projeto piloto brasileiro de CO₂ / Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira. – 2015.
284 f. : il.
Orientadora: Marilza Bruno de Carvalho.
Coorientador: Sergio Machado Corrêa.
Tese (Doutorado em Meio Ambiente). Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
1. Ar - Poluição - Teses. 2. Dióxido de Carbono – Teses. 3. Impacto ambiental – Teses. I. Carvalho, Marilza Bruno de. II. Corrêa, Sérgio Machado. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.
CDU 628.395

Autorizo para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira

Um estudo multidisciplinar sobre o monitoramento, a medição e a verificação do dióxido de carbono (MMV de CO₂) aplicado aos resultados do projeto piloto brasileiro de CO₂

Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora ao Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro: Área de concentração: Mudanças Globais.

Aprovado em 14 de dezembro de 2015.

Banca examinadora:

Profª. Dra. Marinilza Bruno de Carvalho (orientadora)
Instituto de Matemática e Estatística - UERJ

Prof. Dr. Sérgio Machado Corrêa (coorientador)
Faculdade de Tecnologia - UERJ

Dra. Ruth Epsztejn
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia-Inmetro

Profª. Dra. Simone Lorena Quiterio de Souza
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RJ

Prof. Dr. Antonio Carlos de Azevedo Ritto
Instituto de Matemática e Estatística - UERJ

Profª. Dra. Mônica Regina da Costa Marques
Instituto de Química - UERJ

DEDICATÓRIA

Para Lino, Diogo e Fernanda, todos juntos e ao mesmo tempo, pela inspiração, compreensão,
apoio e estímulo.

Às saudosas memórias de Augusto e Rosa, por seus belíssimos exemplos e ensinamentos
inesquecíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à PETROBRAS, por autorizar meu doutorado e por me propiciar o desafio de coordenar o projeto Piloto Brasileiro de MMV de CO₂, do qual emana esta tese. A Eduardo Barcelos Platte, gerente da Avaliação e Monitoramento Ambiental (AMA) do CENPES, e a Paulo Negrais Seabra, coordenador do então EMISSÕES, Programa Tecnológico do CENPES, pelo forte apoio gerencial; a ambos agradeço pelo suporte, em todas as fases deste trabalho.

Agradeço a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para esta tese e também para os resultados do projeto de MMV de CO₂.

Ao meu marido e aos meus filhos, Lino, Diogo e Fernanda, pelo apoio incondicional e essencial, pela paciência sem limites e, sobretudo, por acreditarem neste meu antigo e teimoso sonho, de tornar formal e acadêmica uma competência prática, de fato construída e conquistada no decorrer do tempo, na vivência e na concretude do atendimento às demandas da PETROBRÁS.

À Ana Paula Santana Musse e à Fátima Ferreira do Rosário, pesquisadoras do CENPES na área de CO₂, pela parceria, responsabilidade, altíssimo grau de compromisso e inquestionável qualidade de suas contribuições, não apenas ao projeto de MMV de CO₂, mas em todas as atividades conduzidas pelo nosso grupo de P&D&I.

A toda equipe do projeto, tanto técnica quanto administrativa; sobretudo, às equipes de campo, que atuaram incansavelmente nas campanhas de injeção de CO₂ da Fazenda Ressacada, por terem trabalhado conosco na condução e na execução dos experimentos em CO₂, pioneiros, à época do início destas atividades, no Brasil e na América Latina, gerando tecnologia e inovação. A Walter Nakaema, Andresa Oliva e Lia Bressan, pela pronta colaboração com gráficos e imagens de alta qualidade.

A Lee Spangler e à Laura Dobeck, da Universidade de Montana, pela inspiração, parceria e motivação, além, é claro, da valiosa orientação técnica aos trabalhos de pesquisa e de experimentação em CO₂.

A José Claudino Almeida e a Sílvia de Oliveira, pela valiosa colaboração técnica, construída em um longo caminho, de belos e desafiadores trabalhos em parceria na área de meio ambiente.

A Ismael Souza da Silva, pelo suporte na formatação e edição final do texto da tese. À Lays Figueiredo Evangelista, pela ajuda inicial na edição de imagens.

À Rogéria Moreno dos Santos e à Ivany Ferreira da Silva, do Apoio à Gestão da AMA, por seu valioso trabalho de “descomplicação” do nosso intenso dia-a-dia no CENPES.

À minha orientadora, Professora Marinilza Bruno de Carvalho, responsável pelo Núcleo de Inovação da UERJ (InovUerj), pelo seu espírito de liderança e perseverança, que inspiram seus alunos na busca de maiores e mais corajosos voos.

Ao Professor Sérgio Machado Corrêa e toda a banca examinadora, pelas valiosas sugestões e contribuições ao aprimoramento do texto final da tese.

Last but never least, ao querido Balu, meu *poodle* sênior, pela constância de sua sempre fiel, amiga e solidária companhia, tirando justas sonecas aos meus pés, na vigília durante longas e incontáveis madrugadas, dedicadas à escrita desta tese.

Sou profunda e imensamente grata a todos vocês!

Tudo parece impossível, até que seja feito.

Nelson Mandela

RESUMO

MOREIRA, Andréa Cristina de Castro Araujo. *Um Estudo Multidisciplinar sobre o Monitoramento, a Medição e a Verificação do Dióxido de Carbono (MMV de CO₂) Aplicado aos Resultados do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂*. 2015. 284 f. Tese (Doutorado Multidisciplinar em Meio Ambiente), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Esta tese apresenta e avalia os resultados da aplicação de duas tecnologias de detecção atmosférica de dióxido de carbono gasoso, para fins de Monitoramento, Medição e Verificação (MMV) de CO₂ em um laboratório de campo patrocinado pela PETROBRAS, onde foram conduzidos ensaios de vazamento controlado, emulando situações de escape do gás para a atmosfera (exsudação). Com este propósito, foi construída uma célula experimental na Fazenda da Ressacada, Campus da UFSC, e, em setembro de 2013, foi realizada uma campanha de injeção de CO₂, em condições controladas. Durante 12 dias, foi continuamente injetada no subsolo uma pequena quantidade mistura gasosa comercial, contendo CO₂ de grau alimentar, por meio de um poço vertical de 3m de profundidade. Ao longo da campanha, a máxima taxa de injeção praticada foi de 150g h⁻¹, sendo monitorados continuamente a pressão e o fluxo mássico de injeção. Os objetivos desta tese são: (1) apresentar e avaliar os resultados da análise das concentrações e fluxos atmosféricos turbulentos, obtidos pela aplicação da técnica de *Eddy Covariance*; as concentrações atmosféricas do CO₂, com o emprego da espectroscopia por absorção direta, juntamente com a medição da razão isotópica ¹³C/¹²C; (2) apresentar e discutir os resultados da modelagem de dispersão atmosférica do CO₂ exsudado, usando o modelo AERMOD 8.8.9. Com o emprego concomitante das técnicas de medição, foi percebido um aumento tênue dos níveis de CO₂ na atmosfera local, em comparação às concentrações de fundo, potencialmente vinculado ao experimento de injeção propriamente dito, a saber: concentração média variando de 410 a 450 ppmV, fluxos de -30 a + 20 μmols.s⁻¹.m⁻², razão isotópica média de -17 ppmil. Tais valores condizem com a baixa magnitude do vazamento praticado. Consistentemente, os resultados da modelagem atmosférica nas condições do experimento identificaram um aumento apenas marginal na concentração máxima ao nível do solo (menos de 20 ppmV de CO₂, na recepção da pluma ocorrendo dentro da célula); os cenários hipotéticos, elaborados para avaliação da dispersão atmosférica de exsudações de CO₂ em níveis mais altos (até 100 vezes o praticado) identificaram, coerentemente, um aumento global nas concentrações atmosféricas médias na área de domínio do modelo, porém sem riscos à saúde humana, uma vez que os valores estimados se apresentaram substancialmente menores do que os padrões de saúde ocupacional vigentes. Como benefícios diretos desta tese, destacam-se: (1) a natureza singular do experimento de campo, que propiciou a detecção de exsudações discretas de CO₂, em nível próximo à concentração local de fundo; (2) o pioneirismo no Brasil e na América Latina deste laboratório experimental de MMV de CO₂; (3) a multidisciplinaridade, tanto em termos das técnicas empregadas, quanto na própria análise dos resultados alcançados.

Palavras-chaves: Monitoramento. Medição e Verificação de Dióxido de Carbono. Sequestro Geológico de Carbono. Vazamento Controlado. Detecção Atmosférica. Exsudação.

ABSTRACT

MOREIRA, Andréa Cristina de Castro Araujo. *A Multidisciplinary Study on Carbon Dioxide Monitoring, Measurement and Verification (CO₂ MMV) Covering the Results of the Brazilian Pilot Project*. 2015. 284 f. Thesis (Multidisciplinary Doctorate in Environmental Sciences), Rio de Janeiro State University, Rio de Janeiro, 2015.

This dissertation presents and assesses the experimental results gathered throughout the deployment and testing of two sets of atmospheric detection techniques for the Monitoring, Measurement and Verification of carbon dioxide (CO₂ MMV), carried out on a field lab sponsored by PETROBRAS, at the Ressacada Farm, owned by the Federal University of Santa Catarina, UFSC. A short campaign was carried out in September 2013, in which discrete, very small volumes of commercial, food-grade gaseous CO₂ were injected into the ground at shallow levels, through a 3-m depth vertical well, and then let release in the atmosphere, thus enabling the simulation of a leak event. The field campaign was run continuously over 12 days, at a maximum CO₂ mass injection rate of ca 150g. h⁻¹. While the gas was injected, pressure and mass flow were also continuously monitored. The specific objectives of this thesis are: (1) to present and assess the results of the CO₂ atmospheric measurements, which were carried out by means of (a) an Eddy Covariance and a meteorological tower, for the measurement of turbulent atmospheric fluxes and atmospheric concentration monitoring; (b) CO₂ atmospheric concentration measurements resorting to direct absorption spectroscopy using a broadband light source spectral band in parallel with the monitoring of the isotopic ratio ¹³C/¹²C; (2) to present and assess the results of the dispersion modeling of the CO₂ seepage plume, using the atmospheric model AERMOD 8.8.9. The simultaneous use of both methodologies allowed the measurement of a subtle increase in the local CO₂ atmospheric levels, likely to be closely associated with the seepage experiment: average concentration ranging from 410 to 450 ppmV, atmospheric fluxes from -30 to + 20 μmols.s⁻¹.m⁻² and isotopic ratio within the vicinities of -17 ppmil. These figures are consistent with the modest magnitude of the leakage experiment. The modeling studies also portrayed consistent trends: a negligible increase in the maximum ground-level atmospheric concentrations (less than 20 ppmV, within the experimental cell boundaries for the base case). For the hypothetical scenarios, no potential risks to human health were forecasted, even for the 100 X the release rate case, while confronting the model outputs to the benchmarks retrieved from the occupational health standards, the maximum estimated concentrations were substantially lower than the limits currently in practice. The direct benefits of this thesis are: (1) the unique nature of the field study, that brought forth on field CO₂ seepage levels compatible with and similar to local background concentration levels and effluxes; (2) the pioneer and innovative initiative of the study : this is the First National Laboratory built and installed in Brazil, as well as in Latin America, specially designed to test CO₂ MMV technologies; (3) the multidisciplinary nature of the study, both in terms of experimentation techniques deployed on field, as well as in the comprehensive, consolidated analysis of the results achieved.

Keywords: Carbon Dioxide Monitoring Measurement and Verification. Geological Carbon Sequestration. Controlled Release Experiment. Atmospheric Detection. Seepage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.3.1 -	Figura 1.3.1: Contribuição das diversas alternativas de abatimento das emissões de CO ₂ no âmbito do setor mundial, considerando-se os cenários 2DS (aumento de até 2° C na temperatura global média de superfície, limite inferior) e 6DS (aumento de até 6° C, limite superior). Livre tradução de <i>Energy Technology Perspectives</i> (Fonte: IEA, 2014).	34
Figura 1.4.1 -	Distribuição Geográfica dos Projetos Integrados de Escala Comercial LSIP's (ativos e em planejamento). (Global CCS Status, 2014)	37
Figura 1.4.2 -	Ano de entrada em operação ou data planejada para o início da operação, considerando-se os diversos projetos de larga escala, em diversos estágios de implementação, a saber: Operação, Planejamento Avançado (Execute), Planejamento Inicial (Define). Os projetos estão classificados por categoria de captura/armazenamento Fonte: Global CCS Status Report, 2004.	38
Figura 2.6.1 -	Desenho esquemático identificando os diferentes tamanhos dos “pacotes” de fluxos atmosféricos turbulentos dos quais é composto o fluxo do ar, em nível local. (Fonte: BURBA, 2007).	64
Figura 2.6.2 -	Desenho esquemático identificando a importância do fluxo turbulento como mecanismo de transporte mistura vertical de moléculas gasosas na atmosfera, em tempos distintos. (Fonte: BURBA, 2007).	64
Figura 2.6.3 -	Interpretação pictórica do <i>footprint</i> de uma configuração de ECS, dependendo de parâmetros básicos, como altura da torre meteorológica na qual os sensores primários estão instalados e distância vento acima. Livre tradução a partir do trabalho de BURBA (2007).	65
Figura 2.7.1.1 -	Ilustração da técnica de espectroscopia a laser, em uma arquitetura padrão. Fonte: Adaptado e traduzido de BERDEN (2009, 2000).	76
Figura 2.7.1.2 -	Ilustração da técnica de CRDS. Fonte: Nakaema (2010).	78

Figura 2.8.1 -	Desenho esquemático representando o vazamento inesperado e a exsudação do CO ₂ gasoso, a partir de um sítio de armazenamento geológico de carbono, Identificam-se neste esquema: (a) as camadas geológicas e atmosférica em conexão, quais sejam, a porção de superfície, a subsuperfície rasa, a atmosfera próxima; (b) uma torre de <i>Eddy Covariance</i> ; (c) a falha geológica permeável; (d) os mecanismos de espalhamento do CO ₂ no domínio local. Adaptado de: Oldenburg, 2004.	82
Figura 3.2.2.1 -	Localização do sítio experimental do Projeto Piloto Brasileiro de CO ₂ em perspectiva, em várias escalas.	88
Figura 3.3.1.1 -	Visão da célula experimental, ressaltando a área disponibilizada pela UFSC para o estudo, delimitada em amarelo. Destaque para o poço injetor de CO ₂ e para o prédio verde. Fonte: traduzido de MOREIRA (2015 c).	90
Figura 3.3.2.1 –	Visão da distribuição espacial em campo dos diversos trens de medição, utilizados no experimento, aí identificados. Destacam-se as malhas amostrais da geofísica (vermelho) e as câmaras de fluxo (amarelo, circunscrevendo o poço de injeção de CO ₂).	91
Figura 3.3.3.1	Valores horários médios do fluxo mássico e pressão de injeção de CO ₂ gasoso ao longo do experimento de 2013.	92
Figura 3.4.2.1 -	Visão panorâmica da instalação no campo da <i>Eddy Covariance</i> e da torre meteorológica. Detalhe da sede administrativa, ao fundo. Fonte: Memória Técnica do Projeto CENPES PT-158.01.11435.	96
Figura 3.4.2.2 -	Sensores meteorológicos e da <i>Eddy Covariance</i> , instalados em campo. Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).	97
Figura 3.4.2.3 -	(a) Vista de fundos do Analisador de Isótopos, instalado na sala disponibilizada para o projeto. Detalhe da conexão com a mangueira de poliestireno para coleta de amostra de ar ambiente; (b) Vista externa da mangueira de amostragem para coleta de ar ambiente, instalada na célula experimental, com a entrada de ar para alimentação das amostras de ar no equipamento. Fonte: traduzido de MOREIRA (2014 c).	98

Figura 3.4.2.4 -	Localização da Eddy Covariance (ECS) e sensores meteorológicos. Detalhe dos pontos de coleta de ar ambiente da amostragem por varredura do analisador de isótopos (IGA). Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).	99
Figura 3.4.2.5 -	Imagem local de satélite (<i>Google Maps</i>), com a localização dos pontos de amostragem do Analisador de Isótopos, da torre meteorológica e a <i>Eddy Covariance</i> . Destaque do poço injetor de CO ₂ utilizado na campanha de injeção de 2013, e o poço usado em 2012. Fonte: Memória Técnica do Projeto CENPES PT-158.01.11.435.	100
Figura 3.7.3.1 -	Detalhe do relevo na área de entorno da Fazenda Ressacada, sítio experimental, em destaque na figura, conforme processamento da área de domínio do modelo pelo AERMAP.	111
Figura 3.7.4.1 -	Rosa dos ventos do período 06/2012 a 10/2013, locado sobre o sítio experimental do Projeto de CO ₂	112
Figura 3.7.5.1 -	Imagem de satélite ilustrando a grande área de domínio do estudo com o AERMOD, explicitando a grade menos refinada. A área da fazenda experimental está designada pela sigla UFSC/CCA. Fonte: <i>Google Maps</i>	114
Figura 4.2.1.1 -	Série temporal de valores médios diários para a concentração atmosférica do CO ₂ , e respectivos desvios-padrão, obtidos com a <i>Eddy Covariance</i> , expressos em partes por milhão em volume (ppmV) para o período integral do estudo. Condições de <i>background</i> de 06 a 09/09/2013; injeção de CO ₂ de 10 a 21/09/2013; pós injeção de 22/09/2013 a 06/10/2013. Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).	125
Figura 4.2.1.2 -	Série temporal de valores médios diários para o fluxo molar atmosférico do CO ₂ , e respectivos desvios-padrão, medidos pela <i>Eddy Covariance</i> , e expressos em $\mu\text{mols.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, para o período integral. Condições de <i>background</i> de 06 a 09/09/2013; injeção de CO ₂ de 10 a 21/09/2013; pós injeção de 22/09/2013 a 06/10/2013. Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).	126

Figura 4.3.1.1 -	Série temporal de medidas médias horárias de concentração de CO ₂ (ppmV) e de razão isotópica (delta 13 C ppmil), medidas pelo analisador de isótopos, a partir de coletas de ar local, em vários pontos na célula experimental, durante a amostragem por varredura. Fonte: Traduzido de MOREIRA (2015 a).	132
Figura 4.3.1.2 -	Série temporal de medidas das médias horárias de concentração de CO ₂ (ppmV), e de razão isotópica (partes por mil), medidas pelo Analisador de Isótopos (Los Gatos), a partir de coletas de ar local, a partir de ponto fixo dentro da célula experimental (Janela do Prédio), buscando caracterizar as condições de fundo, para uma ciclo diário integral.	133
Figura 4.3.2.1 -	Diagrama de Keeling para amostras das bolhas de CO ₂ (colar 36 B, dia 21/09/13), diluídas em ar ambiente e lidas no analisador de isótopos.	135
Figura 4.4.1 -	Comparação das medidas de concentração de CO ₂ médias horárias, medidas pelo Analisador de Isótopos (CCIA, curva azul), varrendo os vários pontos do campo experimental, com a série de dados médios horários obtida a partir dos fluxos atmosféricos da <i>Eddy Covariance</i> (ECS, curva vermelha). A curva verde corresponde aos valores médios horários das razões isotópicas medidas pelo Analisador de Isótopos (CCIA), nos mesmos pontos de coleta de ar amostrados ao longo das amostragens por varredura, distribuídas na célula experimental.	141
Figura 4.5.1 -	Dados de ventos de superfície. À esquerda, rosa dos ventos elaborada sobre as medições em setembro/2013, com a torre meteorológica instalada no sítio experimental montado na Fazenda Ressacada. À direita, rosa dos ventos elaborada sobre um ano de dados do Aeroporto Hercílio (Nov/2012 a Nov/2013).	143
Figura 4.5.2 -	Parâmetros meteorológicos de superfície, obtidos da Estação Meteorológica instalada na Ressacada	144

Figura 4.6.4.1 -	Isolinhas de fluxo de CO ₂ (μmol/m ² /s) a partir do solo, medidos pela malha da equipe da PUC/RS, durante as etapas de pré-injeção (<i>background</i> , gráfico à esquerda) e no final da campanha de injeção (gráfico à direita). Observe-se o ponto de máxima anomalia medida, o colar 36B, que também correspondeu à máxima anomalia atmosférica, conforme os registros de medição do analisador de isótopos .	151
Figura 4.7.1.1 -	Isocurvas de máxima concentração horária de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso Base (BT1509), grade receptora maior.	155
Figura 4.7.1.2 -	Isocurvas de máxima concentração horária de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso Base (BT1509), grade receptora menor.	156
Figura 4.7.1.3 -	Isocurvas de máxima concentração horária de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309, grade maior. Maior valor= 14,69 ppmV.	157
Figura 4.7.1.4 -	Isocurvas de máxima concentração horária de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309, grade menor. Maior valor= 14,69 ppmV.	158
Figura 4.7.1.5 -	Isocurvas de máxima concentração horária de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309 X100 (Hipotético), grade receptora maior.	159
Figura 4.7.1.6 -	Isocurvas de máxima concentração horária máxima de CO ₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309 X100 (Hipotético), grade menor.	160
Figura 4.7.2.1 -	Rosas dos Ventos, elaboradas a partir dos dados de ventos de superfície coligidos da base de dados do Aeroporto Hercílio Luz, contemplando: (a) o dia 17/09/2013; (b) o dia 18/09/2013	165
Figura 4.7.2.2 -	Rosas dos Ventos elaboradas a partir dos dados de ventos de superfície coligidos da base de dados do Aeroporto Hercílio Luz, contemplando: (a) o dia 19 /09/2013; (b) o dia 21/09/2013	166
Figura 4.7.2.3 -	Altura da camada de mistura, estimada pelo AERMET para o período de injeção de CO ₂ em 2013.	167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.4.1 -	Projetos de CCS de Grande Escala	36
Tabela 2.3.1 -	Adequação dos métodos de MMV para os fins de detecção e quantificação de vazamento de CO ₂ a partir de um sítio de estocagem.	46
Tabela 2.3.2 -	Resumo dos métodos de MMV com foco na percepção de vazamento de CO ₂	47
Tabela 2.4.1 -	Projetos de Pesquisa e Desenvolvimento em Experimentos de Vazamento Controlado de CO ₂ , para fins de Avaliação de Tecnologias de MMV de CO ₂ considerados referências em nível mundial (<i>top benchmarkings</i>)	52
Tabela 2.5.1 -	Comparação entre os experimentos de vazamento controlado de CO ₂ entre os diversos laboratórios de campo	57
Tabela 2.6.1 -	Perfis de configuração para ECS.	60
Tabela 2.7.1.1	Valores típicos de razão isotópica para algumas tipologias de fontes.	75
Tabela 3.4.2.1	Informações de desempenho dos sensores atmosféricos e meteorológicos, constando do sistema <i>Eddy Covariance</i> - Torre Meteorológica.	101
Tabela 3.7.6.1 -	Receptores discretos de interesse	115
Tabela 3.7.8.1 -	Resumo Geral dos Cenários	119
Tabela 4.2.2.1 -	Parâmetros estatísticos para a série diária de concentração atmosférica de CO ₂ em ppmV.....	128
Tabela 4.2.2.2 -	Parâmetros estatísticos para a série diária de fluxo atmosférico de CO ₂ em $\mu\text{mols.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	129
Tabela 4.3.3.1 -	Parâmetros estatísticos para a série de concentração atmosférica de CO ₂ (ppmV), integralizados em base diária, medida pelo analisador de isótopos.Todos os parâmetros têm a dimensão de ppmV de CO ₂ .	137
Tabela 4.3.3.2 -	Parâmetros estatísticos para a série de Razão Isotópica DELTA 13C (em partes por mil), integralizados em base diária, medida pelo analisador de isótopos. Todos os parâmetros estatísticos têm a dimensão (‰ ou partes por mil).	138
Tabela 4.7.1.1 -	Resumo da saída do AERMOD para as máximas concentrações horárias em ppmV.	155

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
	Objetivos	23
	<u>Objetivo Geral</u>	23
	Objetivos Específicos	23
1	CONTEXTUALIZAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO PARA A MITIGACAO DAS MUDANÇAS CLIMÁTICAS	25
1.1	Influência antrópica no aquecimento global	25
1.2	O Gerenciamento do Carbono	28
1.3	O Sequestro Geológico de Carbono como Rota de Mitigação das Mudanças Climáticas	30
1.4	Atualização quanto aos projetos de sequestro de carbono de grande escala	34
2	REVISAO BIBLIOGRÁFICA: O MMV DE CO₂ E A IMPORTÂNCIA DA DETECÇÃO ATMOSFÉRICA	39
2.1	O MMV de CO₂ no Contexto do CGS	39
2.2	Objetivos Gerais do MMV de CO₂	42
2.3	Boas Práticas e Padrões Mínimos	43
2.4	<i>Benchmarkings</i> mundiais em escala de P&D: os Projetos experimentais de vazamento controlado de CO₂	49
2.5	Importância do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂: foco na detecção atmosférica	56
2.6	Arcabouço Teórico da Medição de Fluxos Atmosféricos Turbulentos	58
2.6.1	<u>Princípio de Detecção de CO₂ e Vapor d'água na Atmosfera</u>	68
2.6.2	<u>Aspectos relevantes em uma aplicação de <i>Eddy Covariance</i>, Limitações do Método e Incertezas</u>	69
2.7	Arcabouço Teórico da Técnica de Espectroscopia de Absorção a Laser e Análise Isotópica	71

2.7.1	<u>Medição da Razão Isotópica do Carbono, com Base em seus Isótopos Estáveis</u>	73
2.8	Arcabouço Teórico da Modelagem de Exsudação do CO₂	79
3	METODOLOGIAS EMPREGADAS E INFORMAÇÕES SOBRE O SÍTIO EXPERIMENTAL	85
3.1	Objetivos	85
3.2	O Projeto e o Sítio Experimental	85
3.2.1	<u>Breve Histórico do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂</u>	85
3.3	Panorâmica do Experimento de Injeção de CO₂	89
3.3.1	<u>Célula Experimental</u>	89
3.3.2	<u>Localização dos Trens de Medição</u>	90
3.3.3	<u>Massa de CO₂ injetada no experimento.</u>	91
3.4	Monitoramento Atmosférico de CO₂	94
3.4.1	<u>Objetivos</u>	94
3.4.2	<u>Infraestrutura disponível</u>	94
3.5	Metodologia de Medição Atmosférica com a <i>Eddy Covariance</i> e de Medição dos Parâmetros Meteorológicos pela Estação Local	101
3.5.1	<u>Aquisição e tratamento dos dados meteorológicos</u>	102
3.6	Metodologia de Medição Atmosférica com o Analisador de Isótopos	103
3.7	Metodologia Adotada na Modelagem de Dispersão Atmosférica	106
3.7.1	<u>Escolha do Modelo e Estrutura</u>	106
3.7.2	<u>Objetivo e Filosofia de Trabalho</u>	108
3.7.3	<u>Topografia Local</u>	110
3.7.4	<u>Dados Meteorológicos de Superfície e de Altitude</u>	111
3.7.5	<u>Área de Domínio da Modelagem no AERMOD</u>	113
3.7.6	<u>Receptores Discretos</u>	114
3.7.7	<u>Premissas Adotadas na Elaboração dos Cenários de Modelagem</u>	115
3.7.8	<u>Resumos dos Cenários de Modelagem Elaborados</u>	118
4	RESULTADOS DA DETECÇÃO ATMOSFÉRICA DO CO₂	121
4.1	Objetivos	121
4.2	<i>Eddy Covariance</i>-Fluxos e Concentrações Atmosféricas de CO₂	121

4.2.1	<u>Séries Temporais</u>	121
4.2.2	Estatística Descritiva de Concentrações e Fluxos Atmosféricos de CO ₂	127
4.3	Analizador de Isótopos: Resultados de Concentração Atmosférica e Razão Isotópica	130
4.3.1	<u>Séries temporais de concentração atmosférica de CO₂ e de razão isotópica</u>	130
4.3.2	Gráficos de Keeling ou <i>Keeling Plots</i>	133
4.3.3	<u>Estatística Descritiva</u>	135
4.4	Integração dos Resultados da <i>Eddy Covariance</i> e do Analisador de Isótopos	139
4.5	Dados Meteorológicos medidos na estação local do Projeto de CO₂.	142
4.6	Integração dos Resultados das Medições Atmosféricas com as Câmaras de Fluxo de CO₂ a Partir do Solo	145
4.6.1	<u>Contextualização</u>	145
4.6.2	<u>Análise Consolidada dos Resultados Experimentais</u>	146
4.6.4	<u>Considerações finais</u>	149
4.7	Resultados e Discussão da Modelagem de Dispersão Atmosférica ..	152
4.7.1	<u>Saídas do AERMOD</u>	153
4.7.2	<u>Concatenação dos Resultados Experimentais das Medições Atmosféricas e da Modelagem de Dispersão: Consolidação da Análise dos Resultados</u>	161
5	CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES FINAIS	168
5.1	CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES FINAIS	168
5.2	Conlusões	168
6	Obervações finais	169
	CONSIDERAÇÕES FINAIS QUANTO A MELHORIAS NO PROCESSO EXPERIMENTAL	174
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177
	APÊNDICE A - O sequestro geológico de carbono: tecnologias que o integram e desafios	200
	APÊNDICE B - O MMV de CO₂	217
	APÊNDICE C - Panorâmica sobre modelagem de dispersão atmosférica	238

APÊNDICE D - Artigos científicos publicados e submetidos	250
APÊNDICE E - Trabalhos apresentados em congressos internacionais	255
ANEXO A – Injeção de CO ₂ no subsolo e demais técnicas de monitoramento não atmosférico empregadas no experimento de 2013.	261
ANEXO B – Compilação dos parâmetros meteorológicos da região de Florianópolis relevantes para a dispersão atmosférica.	271

INTRODUÇÃO

A riqueza econômica e a pujança de uma sociedade guardam estreita vinculação com a disponibilidade de energia para seu consumo direto (STERN, 2011). Acredita-se que, desde os primórdios da estruturação da sociedade agrícola, o acesso às fontes de energia, de alguma forma, contribuiu determinadamente para moldar a trajetória evolutiva do homem social.

Dada a essencialidade da energia, de início, primária e primordialmente para a garantia da sobrevivência da espécie humana e, com a consolidação de hábitos e práticas arraigadas de consumo, como um fator diferencial para a qualidade de vida em geral, a análise do binômio Energia X Evolução propiciou as bases iniciais para a elaboração da clássica teoria do neoevolucionismo (WHITE, 1959). Na visão do autor, a tecnologia é identificada como o arcabouço provedor de soluções para a sociedade, desde o contexto literal, pré-histórico, de garantia da sobrevivência do homem, até sua versão conotativa, contemporânea. WHITE diferencia as sociedades, prioritariamente e de forma semiquantitativa, pelo uso eficiente da energia acumulada, gerada e consumida, estabelecendo indicadores ou patamares, que mensuram o grau de avanço ou evolução da tecnologia. Tais artefatos acabam servindo como fatores de hierarquização, provendo uma classificação indireta para a própria sociedade em si.

Coerentemente com a teoria daquele autor, que serve ao propósito de parametrizar os hábitos e as práticas dominantes em uma típica sociedade de consumo, observa-se, no complexo e voraz mercado mundial de energia, que totaliza, nos dias de hoje, um consumo nominal global bruto de aproximadamente 12 bilhões de toneladas-equivalente de petróleo, historicamente, uma inequívoca e encorajada vocação para o crescimento. Em termos mundiais, a demanda por energia primária, predominantemente suprida pelo segmento da energia fóssil, cresceu cerca de 50 vezes desde o Século XIX e praticamente dobrou na primeira década do Século XXI, em comparação aos patamares registrados no início da década de 70 (ETP, 2014, 2010).

Segundo as mesmas fontes, a curva de evolução de demanda energética, bem como seu aumento em magnitude e grau de complexidade, é um reflexo de diversos fatores condicionantes, como o crescimento da população mundial, o aumento de consumo específico, o crescimento econômico. Tais fatores, em última instância, têm como desdobramento direto a expansão do próprio mercado de energia. Constata-se também que é marcante, sobretudo nos últimos 30 anos, a contribuição das economias emergentes (como China, Coreia do Sul, Índia e outros), com expectativas de maiores inserções destas economias nos prognósticos de crescimento da matriz energética mundial.

Ainda no mercado global corrente, domina majoritariamente o suprimento de energia primária pelas fontes de natureza fóssil (petróleo, gás natural, gás combustível, carvão e correlatos), respondendo por cerca de 81% do montante global, o que corresponde a cerca de 67% das emissões atmosféricas totais dos Gases de Efeito Estufa (GEE) ou, do inglês, *Greenhouse Gases* - GHG) (IEA, 2012 a, 2012b). Ainda segundo os especialistas, as análises e prognósticos estratégicos, contextualizadas nos estudos de perspectivas e tendências do mercado futuro (ETP, 2014, 2010), por uma questão realista de escala, viabilidade técnico-econômica e segurança energética, prevêm a permanência das fontes fósseis como supridoras dominantes das demandas mundiais por energia, minimamente, nos próximos 50 anos e, conservadoramente, nos próximos 100 anos.

Dentre os desafios estratégicos e logísticos inerentes ao segmento fóssil, ressaltam-se, sobretudo, as questões de mitigação das mudanças climáticas. Neste contexto, em nível mundial, as fontes de energia de natureza fóssil contribuem com mais de 56% das emissões de CO₂ (dióxido de carbono), o GEE com marcante contribuição antrópica (USEPA, 2004; IPCC, 2013; 2007, dentre outras fontes).

Tendo em vista a relevância dos combustíveis fósseis na matriz de energia, e seu peso no balanço de emissões de CO₂, fez-se imperioso o estabelecimento, pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), de um detalhado *portfolio* de ações estratégicas de comando, controle e gestão, alcunhado de “Gerenciamento de Carbono”, a ser implantado, em um horizonte de médio ou longo prazo, com vistas à estabilização das concentrações atmosféricas dos GEE, dentro de níveis aceitáveis tais que se minimize o risco de aquecimento planetário e de descontrole do equilíbrio climático. Dentre as medidas preconizadas neste *portfolio*, destaca-se o Sequestro Geológico de Carbono, cuja proposta é abater diretamente as emissões atmosféricas de CO₂ via seu armazenamento em camadas geológicas profundas, em condições supercríticas.

Segundo BENSON (2004), nas últimas décadas, tem sido notório o crescimento do interesse científico voltado para uma melhor compreensão da dinâmica de migração de fluidos ao longo de falhas geológicas, e, em especial, à dinâmica de migração de substâncias gasosas, como evidencia, em seu levantamento, a intensificação da produção tecnológica e acadêmica, com lastro em trabalhos de experimentação a céu aberto. Conforme consubstanciam as referências citadas pela autora, exemplos diversos vêm de áreas como a exploração geotermal, a análise de risco ambiental e, mais recentemente, o armazenamento geológico do CO₂.

Ainda segundo a autora, o interesse científico acerca do sequestro geológico de carbono experimentou, nos últimos 20 a 30 anos, um crescimento substancial em nível mundial, justificado pela consolidação do conhecimento científico relativo às questões do aquecimento global e à vinculação de estreito nexos causais com a contribuição das atividades humanas, dentre as quais se destaca, de forma marcante, a participação das emissões atmosféricas associadas à produção e ao uso das energias de natureza fóssil.

A literatura registra e detalha as implicações que lhe são potencialmente correlatas, de caráter ambiental global e climatológico, dentre os quais se incluem não somente os aspectos de impactos à saúde do homem, como também à qualidade da água subterrânea, à mineralogia dos solos, à concentração de CO₂ na atmosfera, à saúde dos ecossistemas e, enfim, à toda a gama de aspectos e impactos na qualidade ambiental de forma geral, associados à intensificação das emissões dos Gases de Efeito Estufa. Nesta categoria, especial atenção é dedicada aos impactos atribuídos ao CO₂, dada a incontestável vinculação da exacerbação de suas concentrações atmosféricas planetárias globais com as atividades antrópicas.

A presente tese está estruturada da forma detalhada a seguir. Em seu Capítulo 1, é apresentada uma contextualização quanto à importância do sequestro geológico de carbono como estratégia de abatimento de emissões de CO₂, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas. No Capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica relativa às técnicas de Monitoramento, Medição e Verificação de CO₂ (MMV), cujo desenvolvimento e testagem têm por justificativa e foco sua aplicação em projetos de grande escala, garantindo a segurança do armazenamento geológico de carbono e a minimização do risco do CCGS. A ênfase é dada à importância das técnicas de detecção atmosférica empregadas em campo, cujo arcabouço teórico é incluído na revisão, além de uma breve compilação quanto à fundamentação da modelagem atmosférica da exsudação do dióxido de carbono gasoso. No Capítulo 3, são apresentadas as metodologias de medição atmosférica, aplicadas à detecção do CO₂ em nível local, contemplando os fluxos turbulentos (possibilitada pelo uso da *Eddy Covariance*), as concentrações atmosféricas e razões isotópicas (pelo uso combinado da espectroscopia a laser e a análise isotópica) e, finalmente, a modelagem da dispersão atmosférica das exsudações (vazamentos) de CO₂. Além disto, é apresentada uma panorâmica de informações relativas ao sítio experimental da Fazenda Ressacada, onde foi instalado, sob o patrocínio integral da PETROBRÁS, o Laboratório de Campo, correspondendo à primeira fase do Projeto Piloto Brasileiro de MMV de CO₂. No Capítulo 4, são apresentados, discutidos e analisados, de forma integrada, os resultados experimentais da testagem das duas metodologias

de detecção do CO₂ atmosférico, anteriormente citadas, que foram aplicadas em campo, durante a campanha de injeção de CO₂ naquele sítio, bem como os resultados da modelagem de dispersão atmosférica. No Capítulo 5, são apresentadas as conclusões deste estudo. No Capítulo 6, são apresentadas as sugestões de melhoria, visando ao aprimoramento contínuo das práticas e técnicas de medição. O Apêndice A resume uma compilação panorâmica sobre o sequestro geológico de carbono, identificando as tecnologias que o integram. No Apêndice B, é apresentado em detalhe o MMV de CO₂ e técnicas gerais que integram o mapeamento da dinâmica de CO₂ em variados cenários e contextos. O Apêndice C apresenta uma compilação sobre a modelagem atmosférica, contextualizando suas contribuições no âmbito do CCGS. O Apêndice D apresenta os três artigos científicos, que são produtos desta tese. No Apêndice E, são apresentados os três trabalhos em congresso internacional. O Anexo A sumaria a técnica usada no sítio para prover a injeção do CO₂ gasoso no subsolo, bem como todas as demais metodologias não atmosféricas, simultaneamente empregadas no Laboratório de Campo da Fazenda Ressacada, no experimento de 2013, contemplando a geofísica, as câmaras de fluxo do solo e a qualidade da água subterrânea. E, finalmente, o Anexo B traz uma compilação relativa às informações sobre os parâmetros meteorológicos da região de Florianópolis, relevantes para esta tese, publicamente disponíveis, a partir da Base METAR, para o Aeroporto Hercílio Luz.

Objetivos

Objetivo geral

Apresentar e analisar, de forma consolidada, os resultados experimentais obtidos pela aplicação em campo das técnicas de detecção do CO₂ na atmosfera (*Eddy Covariance Correlation*; espectroscopia de absorção a laser, em paralelo com a análise dos isótopos estáveis do CO₂), juntamente como os resultados do estudo de modelagem de dispersão do vazamento atmosférico (exsudação) do CO₂, com base no modelo gaussiano.

Objetivos específicos

- Apresentar a metodologia, e analisar os resultados de sua aplicação, de detecção atmosférica de CO₂, propiciada pelo emprego em campo de um sistema de medição e

monitoramento dos fluxos turbulentos e da concentração atmosférica local de CO₂, viabilizados, a partir da operação simultânea de um sistema comercial, denominado de *Eddy Covariance Correlation*, com uma estação meteorológica de superfície, instalada no sítio experimental.

- Apresentar a metodologia, e analisar os resultados e sua aplicação, de medição da concentração atmosférica do CO₂ e de seus isótopos estáveis, possibilitada pelo emprego em campo da técnica de espectroscopia de absorção a laser, adotando-se para tanto um monitor comercial de CO₂ e de razão isotópica.
- Apresentar a metodologia, e analisar os resultados do estudo de modelagem de dispersão atmosférica, utilizando-se o modelo gaussiano AERMOD, aplicado sobre a massa de CO₂ injetado no subsolo, contemplando dois cenários: o caso base (condições similares às do experimento de campo) e o cenário hipotético (aumento da taxa de injeção do gás).
- Analisar, de forma consolidada, a concatenação dos resultados experimentais, emanados das duas técnicas de medição atmosférica, cuja interpretação é enriquecida com os resultados da modelagem de dispersão, e também com uma visão geral dos resultados obtidos com as câmaras de fluxo de CO₂ a partir do solo, cujas medições em campo foram conduzidas pela equipe da PUC-RS, e cujos resultados foram importantes para otimizar a dinâmica da busca dos pontos de máximas exsudações medidas.

1 CONTEXTUALIZAÇÃO DA IMPORTÂNCIA DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CARBONO PARA A MITIGAÇÃO DAS MUDANÇAS CLIMÁTICAS

1.1 Influência antrópica no aquecimento global

Tem amplo respaldo na literatura a hipótese de que a intensificação das emissões dos gases de efeito estufa, por influência do homem, contribui predominantemente para o aquecimento planetário. É aceito que o aumento substancial dos níveis medidos de concentrações atmosféricas globais de CO₂, cerca de 40% maiores do que os valores históricos, referentes à Era Pré-industrial (CRUTZEN, 2006), correlaciona-se direta e estreitamente com a intensificação do uso de energia de natureza eminentemente fóssil.

Segundo as avaliações recentemente apresentadas nos últimos relatórios do Painel Intergovernamental sobre as Mudanças Climáticas (IPCC, 2014, 2014a), evidenciou-se, mais uma vez, a tendência de aumento das emissões antrópicas de dióxido de carbono: cerca de 30% superior ao montante do inventário anteriormente publicado. Apesar do histórico, amplamente divulgado nas diversas mídias, de amplos debates em fóruns de discussões globais, ocorrendo desde 1992 (*Earth Summit*, Rio de Janeiro) até os dias de hoje (COP 21, Paris, 2015), e dos esforços ensejados, sob a liderança do IPCC, da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC, *United Nations Framework Convention on Climate Change*) e seus colaboradores, no sentido da mitigação das emissões atmosféricas, tal constatação reforça os prognósticos pessimistas, publicados na extensa série de documentação técnica alusiva ao tema, iniciada nos anos 90, quanto ao risco concreto de aquecimento global.

Segundo essas fontes e referências que as respaldam, é amplo e reconhecido o consenso quanto ao risco de desequilíbrio do clima planetário, por influência humana. Há consenso também quanto aonexo causal direto com o aumento do consumo energético associado aos combustíveis fósseis.

Evidências científicas, que dão suporte à diagnose e compreensão de tal fenômeno, são, dentre outras: (1) a elevação da temperatura média de superfície do globo na faixa de 0,4 a 0,7°C, constatada a partir da década de 70, destacando-se os trabalhos de MANN (1999), que identificaram um aumento considerado estatisticamente significativo para a temperatura média global, tomando-se por base registros instrumentais de temperatura a partir de 1900, comparativamente a registros paleontológicos retrocedendo cerca de mil anos, confirmando um

aquecimento planetário anômalo, correlacionado com a era industrial e o aumento do consumo de derivados de origem fóssil; (2) o aumento medido de aproximadamente 36% no nível nas concentrações atmosféricas do CO₂, entre o período pré-industrial (cerca de 280 ppmv) até os dias de hoje (cerca de 380 ppmv), destacando-se os registros do Observatório de Mauna Loa no Havaí, a partir de 1959 (KEELING & WHORF, 2005); (3) o derretimento das geleiras e, concomitantemente, (4) a elevação dos níveis dos oceanos, devido ao aquecimento do sistema atmosfera-oceano, que ocorre desde 1950 a taxas sem precedentes; (5) a intensificação de eventos climáticos extremos (furacões, inundações, extremos de temperatura, desertificação etc).

Os estudos que justificam este fato científico têm sustentação nos seguintes pilares: (1) a física dos gases responsáveis pela absorção de energia; (2) o balanço radiativo da terra; (3) a série de temperatura média observada na superfície terrestre, nos últimos 150 anos e inferidas nos últimos 800.000 anos; (4) as concentrações de GEE na atmosfera da Terra, medidas a partir de 1958 e inferidas nos últimos 800.000 anos; (5) as avaliações obtidas a partir de simulações usando os Modelos de Circulação Global (MCG) ou, do Inglês, *Global Circulation Models* (GCM).

Dentre as muitas publicações da literatura técnica sobre o tema, destacam-se os trabalhos de especialistas do calibre de HOUGHTON (2001), HULME (2014), COLLINS (2015), JONES (2015) e SCHNEIDER (2008), que fornecem provas científicas das alterações na dinâmica do clima da Terra, com alto grau de vinculação com as contribuições antropogênicas. Segundo as previsões destes especialistas, se não forem tomadas, de forma urgente, medidas de controle eficazes, há riscos concretos e plausíveis de intensificação de eventos climáticos extremos, com desdobramentos catastróficos para a sociedade humana como um todo.

Contata-se que, dentre todos os GEE, a contribuição mais significativa para o aquecimento planetário, estreitamente vinculada às atividades de origem antrópica, é a do dióxido de carbono. Já em 2007, o quarto relatório elaborado pelo IPCC concluiu que as emissões originadas das atividades humanas seriam responsáveis pelo aquecimento do clima global com uma probabilidade superior a 90% (IPCC, 2007). Assim sendo, é considerado fato científico estabelecido que a interferência humana, através da intensificação das emissões atmosféricas dos Gases de Efeito Estufa, contribui para a perturbação da homeostase climática no curto prazo, alterando o clima planetário através do desequilíbrio dos mecanismos de

aprisionamento de calor, o que redundará no aquecimento global, conforme endossam as evidências resumidamente apresentadas.

Segundo o último relatório, *Fifth Assessment Report, AR5*, divulgado em 2014 (IPCC, 2014a), os prognósticos são ainda mais pessimistas. Apesar dos acordos internacionais celebrados nos sucessivos fóruns de discussão global, as emissões antrópicas de GEE continuaram aumentando substancialmente até os dias de hoje.

Na visão do IPCC e especialistas, com base nos resultados apresentados, é inequívoca a contribuição humana às mudanças observadas em nível global, havendo riscos quantificáveis de ruptura do equilíbrio climático planetário, conforme sugerem os cenários prognósticos de modelagem do clima planetário (IPCC, 2014a). Assim sendo, as recomendações apresentadas no AR5 enfatizam fortemente a necessidade urgente de tomada de ação, visando a desacelerar o ritmo das mudanças climáticas.

Desta mesma referência, para o ano de 2100, as simulações com o Modelo Climático Global, realizadas com base em quatro cenários de emissões distintos, com concentrações de CO₂ prescritas variando de cerca de 420 ppm até pouco mais de 900 ppm, previu aumentos da temperatura média global superiores a 1,5° C em todas as simulações, abrangendo todos os cenários, quando comparadas aos níveis pré-industriais.

Permanece, portanto, o desafio de controle e de abatimento das emissões dos gases de efeito estufa de origem antrópica. Dada a relevância da problemática ambiental e os riscos extremos de desequilíbrio planetário, faz-se imprescindível a implantação das medidas de comando e controle, preconizadas pelo IPCC e colaboradores, que visam, em última instância, a redução de impactos nos sistemas naturais, vinculados às atividades de natureza antrópica, por meio de uma política de descarbonização progressiva da matriz energética. Com foco centrado nas questões sobre as mudanças climáticas especificamente, norteado pela reconhecida vinculação entre consumo de combustíveis de origem fóssil e aumento das emissões de dióxido de carbono (CO₂), foi concebida a estratégia do Gerenciamento de Carbono – visando à mitigação deste problema de escala global, minimizando, assim, a contribuição humana ao aquecimento planetário - apresentada na revisão bibliográfica.

A premência de se implantarem medidas efetivas para a mitigação das alterações climáticas é, portanto, reforçada. Na visão histórica de BENSON (2004), há que se viabilizar a implantação, em larga escala, de uma estratégia de gestão multifacetada, se realmente a sociedade se propuser, de fato, a enfrentar o desafio da redução das emissões de CO₂ de forma realista.

1.2 O Gerenciamento do Carbono

Sob a liderança do IPCC, vêm sendo conduzidos estudos que buscam, dentre outros objetivos, avaliar o impacto e a contribuição das atividades humanas na intensificação das emissões dos gases de efeito estufa (GEE), o que permite definir com maior grau de certeza os patamares de controle de emissões que se fazem necessários.

Ainda segundo o IPCC, se atribui ao CO₂ cerca de metade dos efeitos de aquecimento global, no cenário atual, sendo prevalente a contribuição antrópica em comparação às demais fontes. Em grandes números, as emissões antrópicas mundiais de GEE, procedentes do setor energético, são da ordem de 34 Gtons CO₂ eq, dentre as quais se destaca, em nível mundial, o setor de geração de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis (contribuindo com cerca de 40%); os demais processos industriais de larga escala, como refino e produção de petróleo, metalurgia, produção de aço, cimento, etc. participam com cerca de 25% das emissões. É importante observar que os inventários oficiais vêm apontando o crescimento dos montantes absolutos: segundo a IEA (2013), em 2012, as emissões do setor energético contabilizaram 33,8 Giga toneladas de CO₂ (ou 33,8 Gt), considerado o maior volume histórico de emissões do segmento à época.

Portanto, são plenamente justificados os alertas dos estudiosos das ciências climáticas (IPCC, 2014, 2007a), recomendando a adoção de rigorosas medidas de controle, a serem implantadas no médio ao longo prazo. Como, por exemplo, a redução nos níveis de emissão de GEE na faixa de 50 a 80% até 2050, como salvaguarda a aumentos substanciais de temperatura planetária. Segundo eles, aumentos de temperatura global média de superfície, na faixa de 2,0 a 2,4°C, teriam implicações catastróficas no clima do planeta e seriam o gatilho para severas mudanças climáticas. Dados os registros recentes de intensificação das emissões antrópicas, publicados pelo IPCC, está atualmente em amadurecimento a construção de uma estratégia mais rigorosa e eficaz de coibição das emissões de CO₂, emanadas do amplo debate recentemente viabilizado pela COP 21 (FCCC, 2015), sob o endosso dos agentes e lideranças ambientais, em nível mundial.

Tendo como meta concreta a estabilização das concentrações atmosféricas dos GEE, e constituindo o arcabouço da estratégia de Gerenciamento de Carbono, são apresentadas, a seguir, as principais medidas de gestão e controle das emissões, contemplando três vertentes fundamentais:

1. **Promover políticas e práticas visando a minimizar as emissões atmosféricas de CO₂** através da descarbonização progressiva da matriz de energia, em paralelo com a redução da intensidade de geração e de uso dos serviços gerais de energia (incluindo energia de natureza fóssil, energia elétrica, biomassa, renováveis, etc); disponibilizar combustíveis mais limpos, de mais baixo teor de carbono (como gás natural, biocombustíveis, etc, ao invés de carvão); promover amplamente políticas de gestão da energia, no âmbito da geração e da utilização, através da implementação de forma geral e abrangente do conceito de integração energética, inicialmente no âmbito das plantas industriais, priorizadas por segmento produtivo; de forma gradual e, no mais longo prazo, promover a integração energética entre os diversos segmentos e setores industriais, serviços e consumidores intermediários e finais; maximizar de forma segura a participação de fontes de baixa ou nenhuma geração de CO₂, como energia nuclear e energias renováveis (solar, eólica, marés, etc).

2. **Intensificar mecanismos e processos que contribuam efetivamente para a redução do desmatamento e para o sequestro indireto de CO₂**, como plantio de florestas, viabilizar melhorias nas técnicas de manejo e no próprio uso do solo, intensificação da fixação através dos oceanos (algas, fitoplâncton, nanoplâncton) e demais rotas naturais, que permitam maximizar intrinsecamente a fixação do Carbono, diminuindo suas emissões atmosféricas.

3. **Desenvolver e implantar processos de captura de CO₂ a partir das emissões oriundas de fontes industriais** (combustão, processos químicos, produção de gás natural, etc) e promover o seu armazenamento, através do Sequestro Geológico de Carbono (ou sequestro direto) em áreas especialmente designadas para este fim.

Destaca-se que a extensão da adoção de cada rota, ou uso combinado de algumas vertentes tecnológicas, dependerá, dentre outros fatores, do estabelecimento de patamares concretos de redução de emissões a serem praticados, da disponibilidade de tecnologia e de recursos/fontes de energia para tanto, dos custos envolvidos, bem como da concepção de políticas de fomento e subsídio, além dos aspectos ambientais e sociais, como riscos e impactos. Ressalva-se também que a importância de disponibilizar estratégias e tecnologias de controle ou de mitigação do aquecimento global por contribuição das atividades humanas se torna mais premente e justificada quanto maiores as expectativas de rigor crescente das legislações ambientais, contemplando as emissões de poluentes regulamentados e também dos poluentes globais, como é o caso dos GEE, associados às mudanças climáticas.

Adicionalmente, as projeções de crescimento para o mercado de energia nos próximos 20 anos apontam para um aumento de, pelo menos, 40%, o que tem impactos diretos nas emissões (ETP, 2014, 2010). Neste cenário, destacam-se os países emergentes, cujas economias vêm apresentando expressivo crescimento nos últimos 30 anos.

Sabe-se e aceita-se que nenhuma opção tecnológica isoladamente poderá prover a redução de emissões de CO₂ necessária à mitigação das mudanças climáticas; some-se a isto o fato de que uma fonte de incerteza, no cenário atual e à luz dos conhecimentos acumulados até hoje, ainda reside na determinação de quais patamares de redução de emissões devam ser praticados, com o intuito de garantir inequivocamente a minimização efetiva ou, idealmente, a anulação do impacto ao clima global associado à contribuição humana.

Portanto, hoje, é consenso que as estratégias de mitigação devam ser implementadas de forma gradativa e concomitante, sob uma sólida política de subsídio e fomento, dentro de uma ótica de manutenção do crescimento econômico dos países como meta prioritária.

Muitas destas iniciativas, incluindo o investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação Tecnológica (P&D&I), estão em um processo de elaboração, maturação e implantação.

Ressalve-se que a adesão a esta plataforma de ações, por parte de algumas importantes *majors* (companhias de petróleo de líderes do mercado, como Shell, BP) ou NOC's (*National Oil Companies*), companhias de petróleo estatais, com forte liderança nas tecnologias de ponta (como é o caso da STATOIL), assim como a PETROBRAS, ocorreu de forma espontânea, pelo entendimento de que não haveria prognóstico de permanência no futuro mercado de energia para o segmento petrolífero, caso tais práticas não fossem internalizadas (ETP, 2010).

1.3 O Sequestro Geológico de Carbono como Rota de Mitigação das Mudanças Climáticas

No portfólio de ações para mitigação das Mudanças Climáticas, apresentado anteriormente, evidencia-se o Sequestro Geológico de Carbono (IPCC, 2007b,2005) como a estratégia preferencial para promover de forma segura e expedita, drásticas reduções de emissões atmosféricas para fins de controle das emissões do CO₂ como o gás de efeito estufa prioritário (IEA, 2013); (CCP, 2009, 2005).

Em uma nítida mudança de paradigma, o setor produtivo, que, historicamente, era taxado de avesso ou reativo aos avanços do processo de regulamentação ambiental, uma vez que o aumento da pressão regulatória se desdobrava, na visão prevalecente à época, em

internalização de custos, perda de competitividade e até mesmo entrave ao desenvolvimento econômico, vive, no cenário corrente, de busca de soluções sustentáveis, uma outra era, devido à nova dinâmica de forças. Em uma nova relação de mercado, premida pela pressão crescente dos grupos sociais, sobretudo no que se refere à percepção e consciência do peso das questões ambientais e de mudanças globais, que, literalmente, moldam uma nova relação produção/consumo/meio ambiente/sociedade, o setor produtivo, alavancado pelo segmento de geração de energia, destacando-se a atuação da indústria do petróleo, vislumbra agora a sustentabilidade ambiental como uma oportunidade de negócio.

O sequestro direto de Carbono se refere a toda a vasta e complexa gama de tecnologias de ponta, com o intuito de retirar o CO₂ das emissões e impedi-lo permanentemente de ser emanado à atmosfera. Trata-se do desenvolvimento e a implantação de tecnologias que contribuem diretamente para a minimização das emissões de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis. Esta vertente tecnologicamente inovadora do Gerenciamento de Carbono tem sido alvo de notoriedade nas duas últimas décadas.

Compreende os processos de captura do CO₂, emitido a partir dos processos industriais e das plantas de produção de energia, sua concentração e separação, transporte e armazenamento em local destinado à estocagem definitiva. Esta vertente, endossada pela indústria de petróleo e preconizada pelo IPCC (2014, 2005) viabiliza e justifica a continuidade da participação dos combustíveis fósseis na matriz energética mundial, ao longo do processo de transição para outras modalidades energéticas de natureza não fóssil a serem implantadas.

Uma visão mais detalhada, pormenorizando as diferentes tecnologias e etapas do CCGS, é apresentada no Apêndice A desta tese.

Em linhas gerais, o CCGS é uma estratégia tecnológica para redução das emissões de GEE, com ênfase na contribuição do CO₂ emanado de industriais (gás exausto ou de processo) ou da produção de petróleo e gás (gás natural).

O CCGS compreende três etapas distintas, porém intrinsecamente concatenadas: a captura do CO₂, presente nas correntes de misturas gasosas emanadas das fontes de emissão, antes ou depois de processos de combustão; o transporte do CO₂ concentrado das fontes até o local de destinação final; e o armazenamento geológico de longo prazo, também chamado de estocagem de CO₂, em formações como campos exaustos de produção de óleo e gás natural, aquíferos salinos profundos ou camadas profundas e não mineráveis de carvão, para fins de sequestro ou estocagem.

Ressalve-se que o CCGS é apontado como a opção de mitigação preferencial pela indústria do petróleo e energia, por ser tratar de uma solução tecnológica robusta, com alto grau de eficácia e por propiciar um abatimento de emissões bastante significativo: na faixa de 20% dos abatimentos almejados de CO₂ no horizonte 2000-2050, conforme evidencia a Figura 1.3.1. O CCGS possibilita, em um cenário de aumento das restrições do arcabouço de regulamentação ambiental, a manutenção da matriz energética.

Os estudos mais recentes de perspectivas e cenários tecnológicos liderados pela IEA (2013, 2012a, 2012b) não apenas ratificam as recomendações explicitadas em trabalhos anteriores (IEA 2011, 2010, 2009), que endossam o CCGS como a opção tecnológica mais adequada e confiável para promover, no curto e médio prazos, substanciais reduções das emissões de CO₂, contribuindo estrategicamente para a mitigação das mudanças climáticas. Esses agentes de liderança tecnológica alertam também para a premência de ações de controle no curtíssimo prazo, haja visto o crescimento contínuo das emissões associadas ao consumo de energia.

Para a consecução das metas de abatimento de emissões preconizadas pelo IPCC, um grande número de projetos comerciais de armazenamento geológico de carbono, integrados e de larga escala, devem ser viabilizados (Global CCS Status 2014).

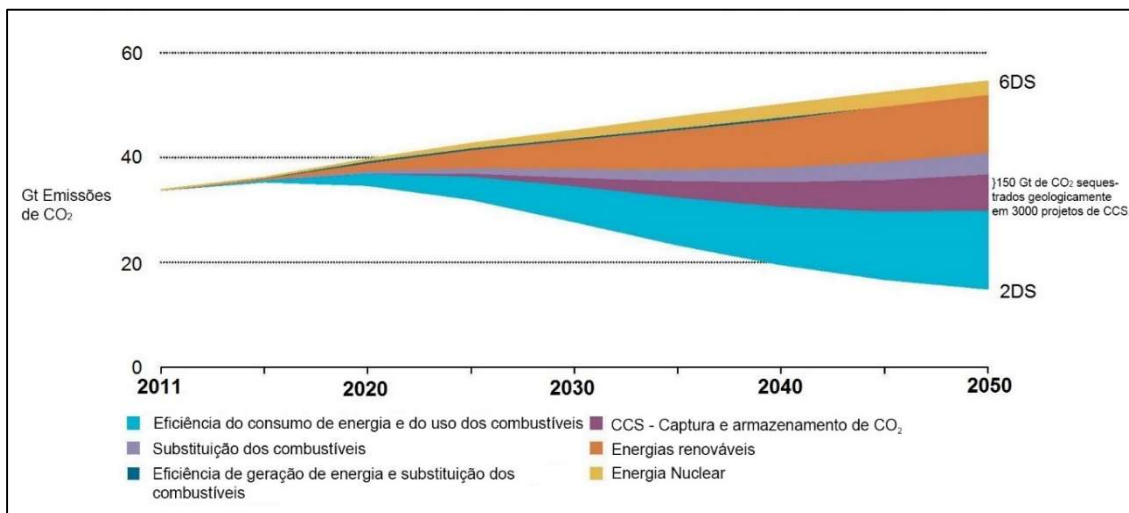
No entanto, ainda há importantes desafios, de naturezas diversas, a serem superados, conforme relatam importantes autores, como DIXON (2015), BOYD (2015), WILSON (2008), BAKER (2007), LOGAN (2007) e STEENEVELDT (2006), além de boas práticas preconizadas nas publicações de NETL (2012, 2009), para que, efetivamente, o CCGS seja estabelecido de forma ampla, em escala mundial. Atualmente, uma das etapas críticas do processo é garantir a permanência efetiva e a contenção do gás na formação geológica que o recebe para fins de sequestro (sumidouro, *sink*), com riscos mínimos, quantificáveis de que o gás possa escapar do reservatório de armazenamento e impactar os aquíferos subterrâneos rasos ou migrar de volta para a atmosfera. (IEAGHG, 2012), (NETL, 2012), (PLASYNSKI, 2011), (CCP2, 2005)

De acordo com as avaliações publicadas nas análises elaboradas pela IEA nos levantamentos periódicos contemplando tendências em tecnologias na área de geração de energia, *Energy Technology Perspectives*, ETP (2014, 2011, 2010), a implantação eficaz de alternativas de energia menos intensivas em carbono, coerentemente com o preconizado pelo IPCC em sua filosofia de Gerenciamento de Carbono, pode redundar em níveis de emissão em 2050 compatíveis com a metade das emissões contabilizadas em 2005; neste estudo, as

contribuições do CCGS, em termos de abatimento, são da ordem de 14 % até 20% . A Figura 1.3.1 resume as contribuições de diversas rotas de tecnologias de abatimento de emissões de CO₂, para o cenário de máximo *Business as Usual* (BAU), e um aumento de temperatura de 2° C até 2050. Neste caso, o CCGS pode propiciar uma redução de 14% das emissões-equivalentes de CO₂.

Permanecem vigentes, ainda nos dias de hoje, as indicações encaminhadas pelo *Carbon Sequestration Leadership Forum* (CSLF), no histórico encontro de Hokkaido, Japão, em Junho de 2008, no sentido de expandir globalmente o número de projetos de CCGS de larga escala. Nesta ocasião, os representantes do G8 se comprometeram a investir na implantação de 20(vinte) projetos de demonstração, para viabilizar as metas de mitigação então acordadas; no entanto, tais metas não foram atingidas, uma vez que as medidas de gestão e controle preconizadas não foram efetivadas a contento, no prazo almejado. Ressalve-se que há um efeito de magnificação de escala dos processos de abatimento necessários, em função do descumprimento das metas de redução dentro das respectivas janelas temporais, dado o sinergismo entre as variáveis que tem relevância nos mecanismos de aquecimento global (*feedbacks* positivos) (IPCC, 2014, 20007, 2005). Na avaliação de BASAVA-RHEDI (2012), a implicação direta principal do aumento das emissões acumuladas no período de 2008-2012 foi a de elevar o número de projetos necessários. Para atingir os patamares anteriormente acordados, são necessários 100 (cem) projetos de CCGS implantados até 2020 e um número superior a 3.000 (três mil) projetos operacionais até 2050.

Figura 1.3.1: Contribuição das diversas alternativas de abatimento das emissões de CO₂ no âmbito do setor mundial, considerando-se os cenários 2DS (aumento de até 2°C na temperatura global média de superfície, limite inferior) e 6DS (aumento de até 6°C, limite superior).



Fonte: Livre tradução de *Energy Technology Perspectives* (2014).

No entanto, se as novas políticas de gestão de carbono preconizadas não forem eficazmente estabelecidas, segundo o IPCC, as emissões globais de CO₂ eq devem aumentar em até 130% até 2050, o que significará um aumento de temperatura global mundial entre 4 a 7°C, com implicações catastróficas em termos de equilíbrio climático planetário, que devem obviamente ser evitadas, para preservação da vida no planeta.

1.4 Atualização quanto aos projetos de sequestro de carbono de grande escala

Em termos de localização no globo, a Figura 1.4.1 ilustra a distribuição geográfica dos projetos de CCGS de grande escala para os casos já em operação e os planejados até o ano 2016.

De acordo com as informações mais atuais, consolidadas no relatório *The Global Status of CCS* (Global CCS Institute, 2014), há 15(quinze) projetos de CCGS integrados de larga escala¹, do Inglês, *Large Scale Integrated Projects* (LSIP's) hoje em operação em nível mundial,

¹ Segundo o Global CCS Institute, os Projetos de CCGS Integrados de Escala Comercial, do Inglês, *Large -scale Integrated Projects* ou LSIP's são aqueles que demonstram toda a cadeia produtiva do CCGS, ou seja, envolvem processos de captura, o transporte e a estocagem de CO₂ em um montante equivalente a não menos do que 800.000 toneladas de CO₂ por ano (para uma térmica a carvão) ou não menos do que 400.000 toneladas de CO₂ por ano

que correspondem a um abatimento de cerca de 30 Mt ano de CO₂ (ou 30 MTA CO₂ ou ainda Mtpa), identificados na Tabela 1.4.1. Além destes, no curto prazo, estão previstos para entrar brevemente em operação mais 07 (sete) projetos.

Estes 22 (vinte e dois) projetos em operação atualmente ou em construção representam uma capacidade de captura de aproximadamente 40 milhões de toneladas por ano (Mtpa). Comparativamente aos patamares de 10 anos passados, correspondem ao dobro do montante de emissões abatidas de CO₂.

Estão previstos mais 11 (onze) projetos da categoria LSIP, que se encontram atualmente no estágio de planejamento avançado (DEFINIÇÃO), cuja capacidade de abatimento provida total será da ordem de 15 Mtpa.

Adicionalmente, mais 12 Projetos LSIP, atualmente em sua fase inicial de planejamento (AVALIAÇÃO ou IDENTIFICAÇÃO) que corresponderão a uma capacidade de abatimento adicional de 25 Mtpa.

Conforme resume a Tabela 1.4.1, de acordo como os prognósticos mais otimistas de continuidade de investimentos na área, este montante pode aumentar em cerca de 50% com a entrada em operação de mais 12 (doze) novos projetos em fase de planejamento/detalhamento. A Figura 1.4.2 estratifica os projetos comerciais por área geográfica e por fase (planejamento inicial, avançado e operação), ampliando um pouco a visão do horizonte de planejamento, até 2020, e destacando as regiões do globo com maior número de iniciativas.

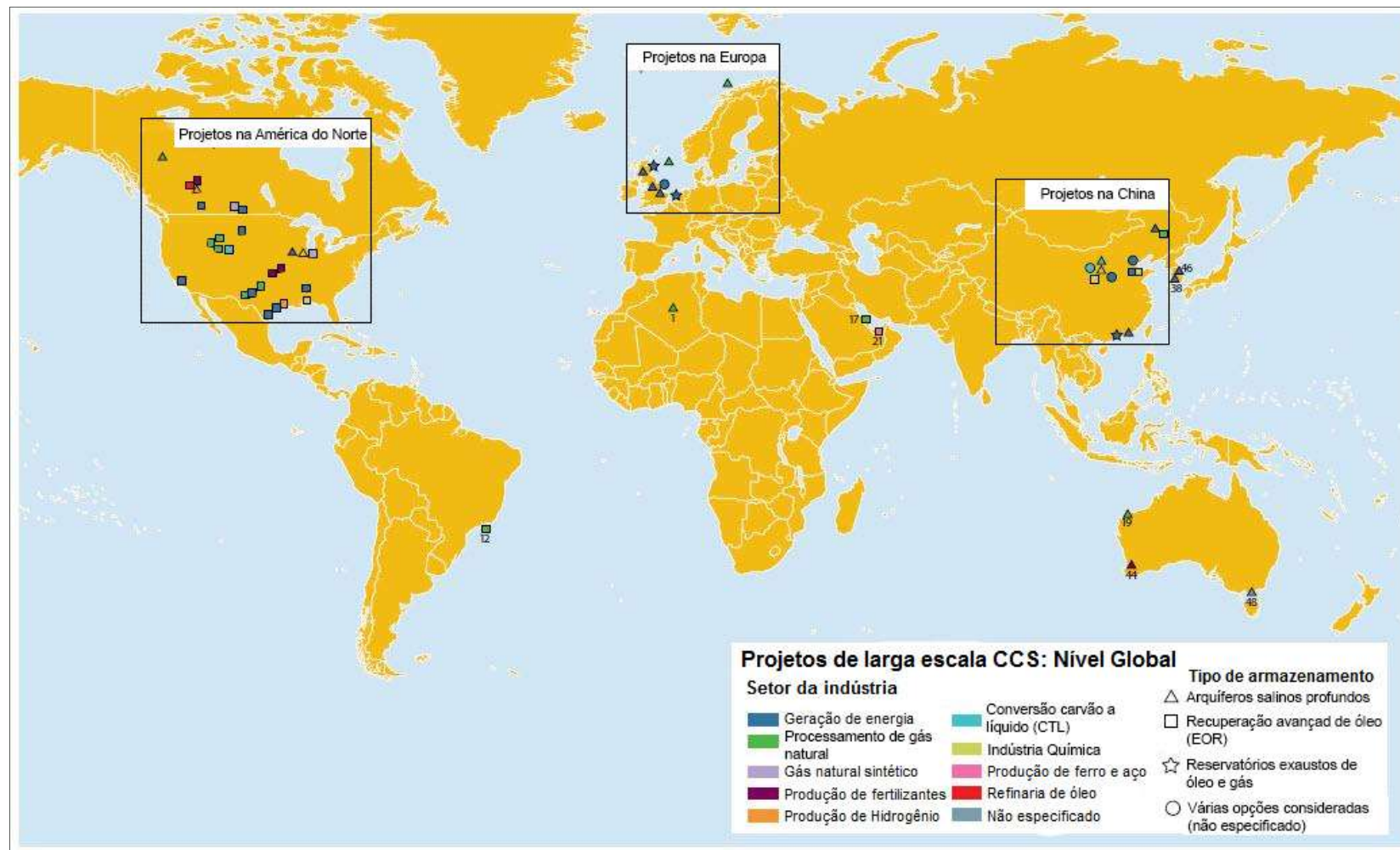
(para qualquer outra planta industrial de altas emissões de CO₂). Nesta última categoria, estão incluídas as térmicas a gás natural.

Tabela 1.4.1: Projetos de CCS de Grande Escala.

PROJETOS de CCGS INTEGRADOS DE ESCALA COMERCIAL	PAÍS Operadora	PROCESSO DE CAPTURA	CO ₂ ARMAZENADO (Mtpa)	Tipo de Armazenamento	Data de operação / Previsão de entrada
HOJE EM OPERACAO					
Val Verde Natural Gas Plants	EUA Exxon Mobil	Pre Combustão (Processamento de gás natural)	1,3	EOR	1972
Kock Nitrogen Enid Fertilizer Plant	EUA Enid	Separação de Processo Industrial	0,7	EOR	1982
Shute Creek Gas Processing Facility	EUA Exxon Mobil	Pre Combustão (Processamento de GN)	7	EOR	1986
Sleipner CO ₂ Injection	Noruega STATOIL HYDRO	Pre Combustão (Processamento de GN)	1	Aquifero Salino Profundo	1996
Great Plains Synfuels Plant and Weyburn-Midale Project	Canada/EUA Dakota Gasification	Pre Combustão (Gaseificação)	3	EOR com MMV	2000
In Salah CO ₂ Storage	Algeria British Petroleum (BP)	Pre Combustão (Processamento de GN)	1	Aquifero Salino Profundo	2004
Snøhvit CO ₂ Injection	Noruega STATOIL HYDRO	Pre Combustão (Processamento de GN)	0,7	Aquifero Salino Profundo	2008
Century Plant	EUA Oxy Sandridge	Pre Combustão (Processamento de GN)	8,4	EOR	2010
Air Products Steam Methane Reformer EOR Project	EUA	Pre Combustão (Gaseificação)	1	EOR	2013
PETROBRAS Projeto de CCS do Campo de Lula	BRASIL	Pre Combustão (Processamento de GN)	0,7	EOR	2013
Coffeyville Gasification plant	EUA	Separação de Processo Industrial	1	EOR	2013
Lost Cabin Gas Plant	EUA Conoco Philips	Pre Combustão (Processamento de GN)	1	EOR	2013
Boundary Dam Integrated CCS Demonstration Project	Canada Saska Power	Pos Combustão (Térmica)	1	EOR	2014
Uthmaniyah CO ₂ -EOR Project	Arábia Saudita	Pre Combustão (Processamento de GN)	0,8	EOR	2015
QUEST	Canada	Pre-combustão (Gaseificação)	1,08	Aquifero Salino Profundo	2015
ATUALMENTE EM PLANEJAMENTO					
Illinois Industrial Carbon Capture and Sequestration (ICCS) Project	EUA ADM	Separação Industrial (Produção de etanol)	1	Aquifero Salino Profundo	2016
Kemper County IGCC Project	EUA Mississippi Power	Pre-combustão (Gaseificação)	3,5	EOR	2016
ACTL with Agrium CO ₂ Capture	Canada	Pre-combustão (Separação Industrial-fertilizantes)	0,6	EOR	2016
Gorgon Carbon Dioxide Injection Project	Australia Chevron	Pre Combustão (Processamento de GN)	3,4	Aquifero Salino Profundo	2016
ACTL with North West Sturgeon Refinery CO ₂ Stream	Canada	Pre-combustão (Gaseificação)	1,2	EOR	2016
Total de abatimento de CO ₂ Mtpa (em operacao)			29,68		
Total de abatimento de CO ₂ Mtpa (em planejamento, curto prazo)			9,7		
Total de Abatimento Mtpa CO ₂ (operacao+ planejamento)			39,38		

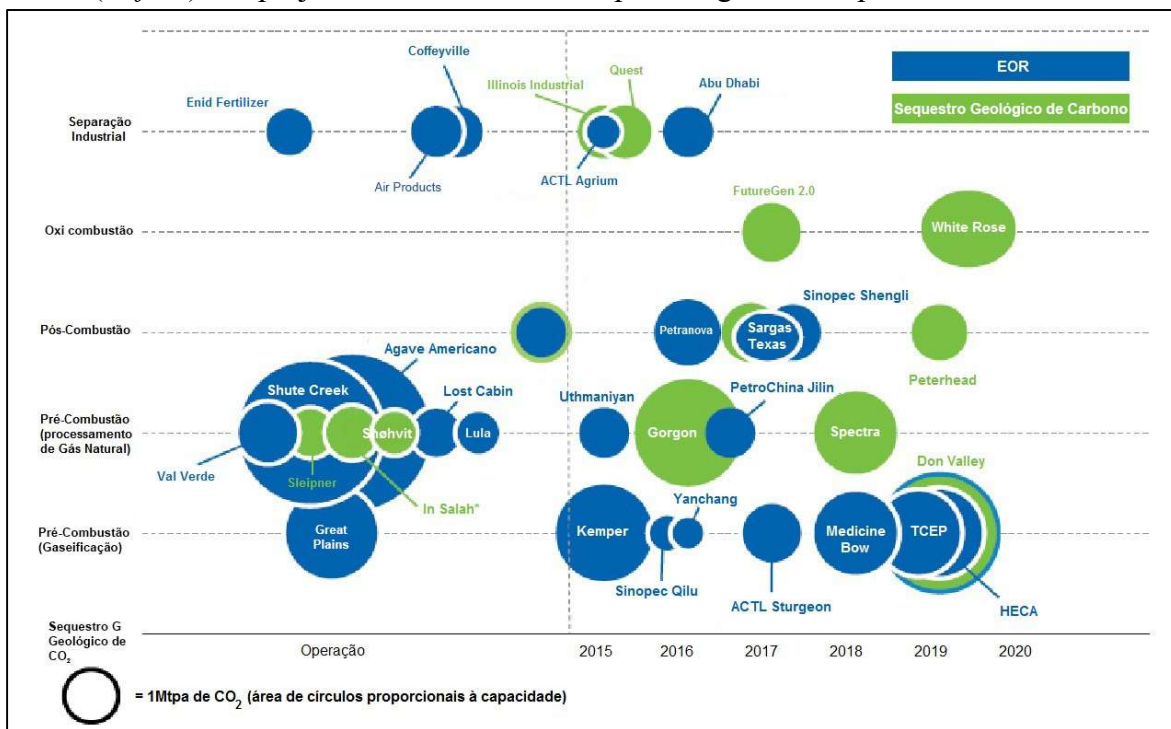
Elaboração própria a partir de *GLOBAL CCS STATUS REPORT* (2014), (2013) (2011), *SBC ENERGY INSTITUTE* (2012).

Figura 1.4.1: Distribuição Geográfica dos Projetos Integrados de Escala Comercial LSIP's (ativos e em planejamento).



Fonte: traduzido de *Global CCS Status Report* (2014).

Figura 1.4.2: Ano de entrada em operação ou data planejada para o início da operação, considerando-se os diversos projetos de larga escala, em diversos estágios de implementação, a saber: Operação, Planejamento Avançado (*Execute*), Planejamento Inicial (*Define*). Os projetos estão classificados por categoria de captura/armazenamento.



Fonte: traduzido de *Global CCS Status Report* (2014).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: O MMV DE CO₂ E A IMPORTÂNCIA DA DETECÇÃO ATMOSFÉRICA

2.1 O MMV de CO₂ no Contexto do CGS

No portfólio de ações proposto nos documentos históricos do IPCC (2013, 2007, 2005) para mitigação das Mudanças Climáticas, ratifica-se o Sequestro Geológico de Carbono como a estratégia tecnológica, de caráter transversal e multipropósito (BENSON, 2004), capaz de promover de forma segura e expedita drásticas reduções de emissões atmosféricas de CO₂, no curto ao médio prazo, como o gás de efeito estufa de origem antrópica prioritário.

No entanto, ratifica-se também que há diversos desafios a superar, de natureza eminentemente tecnológica, conforme as amplas discussões entre especialistas em recentes fóruns científicos de relevância internacional (IEAGHG 2015, 2013), e referências aí contidas, mas também de natureza subjetiva, como a questão emblemática da percepção pública, descrita por BOYD (2015, 2013), bem como nos relatos de FEITZ (2014), SLOVIC (1987), nos amplos debates apresentados na página de *CCS Communities* (2015), e outros exemplos emanados da literatura cinza.

Para a garantia do armazenamento geológico, conforme o planejado e de acordo com as boas práticas, é condição *sine qua* que sejam implantadas as técnicas e metodologias de MMV (Monitoramento, Medição e Verificação) do CO₂, na área eleita ou candidata para abrigar o sítio de armazenamento geológico, como garantia e requisito para a minimização do risco associado ao seqüestro geológico de carbono.

Segundo PLASYNSKI (2011), para que um projeto de CCGS possa cumprir com sua finalidade precípua, qualquer que seja a escala e em qualquer etapa de seu ciclo de vida ou fase do empreendimento, desde o planejamento inicial até o fechamento do sítio, as atividades associadas ao M&V são cruciais para a garantia de confiabilidade e custo-eficácia do armazenamento geológico. Aquele autor endossa as recomendações e as boas práticas preconizadas pelo *National Energy Technology Laboratory* (NETL) (2012, 2009), e alerta, dado o nível de maturidade tecnológica baixo do CCGS, para a importância de se adotarem práticas mais robustas e confiáveis possíveis, visando a garantir o cumprimento dos requisitos de MMV (Monitoramento, Medição e Verificação), MVA (*Monitoring,*

Verification and Accounting) e SMV (*Safety, Monitoring and Verification*), que devem ser implantados no sítio eleito para a estocagem do CO₂. O que se busca, em essência, é garantir a confiabilidade e eficácia do armazenamento, minimizando os riscos de escape, à luz das melhores práticas e técnicas de detecção de CO₂ disponíveis

O MMV de CO₂ se constitui em uma estratégia tecnológica visando à gestão do risco em projetos de armazenamento geológico para fins de seqüestro direto do CO₂. Abarcando uma gama de técnicas de detecção, medição e modelagem de natureza altamente transversal e multidisciplinar, o aprimoramento e a evolução das tecnologias disponíveis objetiva propiciar, em última análise, a detecção em tempo real de eventuais problemas ou riscos, aqui contextualizados como vazamentos, escapes ou exsudações do gás para a atmosfera em nível de traço, distinguindo-os daqueles níveis locais considerados normais. Segundo DIXON (2015b), esta capacidade ou competência de detecção em tal nível de sutileza, reconhecidamente desafiadora e complexa, é identificada pelo termo por ele alcunhado de monitoramento de atribuição (*attribution monitoring*). O desenvolvimento de *knowhow* e a melhoria contínua das metodologias e aparatos de medição, catalisada pela busca de limites de detecção cada vez mais baixos, contribuirão certamente para aumentar a eficácia do armazenamento geológico e, por desdobramento, melhorar a percepção e a aceitação pública (BOYD, 2015), (NETL, 2012, 2009) (IEAGHG 2012).

De forma genérica, os focos principais do MMV são a vigilância permanente da integridade do sítio de estocagem e a garantia de sua operacionalidade conforme o previsto e projetado. A rigor, dada a necessidade de garantia da permanência do CO₂ no sítio de injeção, que deverá ser seu destino final no muito longo prazo, ou seja, de forma compatível com a janela de tempo geológico (séculos, milhares de anos), e da premissa e do compromisso de minimização de riscos associados ao processo de CCS como um todo, é imprescindível a vigilância permanente e o acompanhamento da dinâmica do gás, desde sua injeção em camadas profundas geológicas até seu eventual (e indesejável) escape para a atmosfera.

Por premissa, um sítio de armazenamento geológico de carbono **não vaza** (FEITZ, 2014), pois, por pressuposto, **não pode** fazê-lo. No entanto, o monitoramento do vazamento de CO₂, ou seu escape para a atmosfera, rigorosamente denominado exsudação (LEWICKI, 2005), deve obrigatoriamente ser conduzido em base rotineira. Duas são as justificativas para tanto:

(a) para fins demonstração de cumprimento de regulamentação, de modo que os mercados de carbono oficiais estabelecidos, as partes interessadas e também a sociedade em geral possam verificar se, de fato, o CO₂ permanece verdadeiramente onde esperado, ou seja, armazenado em camadas geológicas profundas; (b) o monitoramento de garantia, *assurance monitoring*, que engloba uma complexa variedade de situações, cenários e condições ambientais, com o objetivo de avaliar de perto a dinâmica do CO₂ armazenado, dentro do ciclo de vida da operação de injeção, que, porém, pode muito bem estender ao longo de escalas de tempo maiores (FEITZ, 2014), (IPCC, 2005).

Ainda nos dias de hoje, uma das etapas críticas para o sucesso, e a plena implantação do CCGS em larga escala, é a questão da segurança do armazenamento geológico de CO₂. O MMV é considerado, até a presente data, uma lacuna tecnológica de alta relevância e prioridade, demandando expressivos investimentos, sobretudo no que se refere ao refinamento dos limites de detecção das tecnologias, bem como a confiabilidade geral dos sinais detectados e respostas das técnicas em análise (GLOBAL CCS, 2014).

A estratégia de aceleração de desenvolvimento na área, chancelada por seus reconhecidos fóruns periódicos de discussão (IEAGHG, 2015, 2014), (GHGT, 2014), dentre inúmeros outros, tem possibilitado o encontro e as sinergias, em nível mundial, entre as lideranças técnicas e os especialistas nesta área, bem como nas demais áreas tecnológicas afins, tendo como benefícios o aumento da maturidade tecnológica e, por desdobramento, uma melhoria da percepção pública do CCGS como rota mitigatória das Mudanças Climáticas.

Na visão de JENKINS (2015), assim como na de FEITZ (2014), dentre outros autores, uma das atribuições mais nobres do M&V transcende seus complexos aspectos técnicos, quando propicia a prestação de contas à sociedade (*assurance monitoring*, já comentada), quanto à segurança, confiabilidade e eficiência do CCGS como estratégia de controle de emissões de dióxido de carbono. Também segundo estes autores, é primordial que o monitoramento cumpra com o objetivo de demonstrar que, efetivamente, o CO₂ está contido (sequestrado), em conformidade com o arcabouço legal e que não há impactos ambientais associados ao armazenamento.

Desta forma, no mais longo prazo, pode-se almejar a efetiva aceitação por parte da sociedade do "pacote tecnológico integrado" de CCGS e seu estabelecimento como rota tecnológica efetiva, rápida e custo eficaz, para controle das emissões de CO₂ e mitigação das mudanças climáticas.

2.2 Objetivos Gerais do MMV de CO₂

São objetivos gerais do MMV (NETL, 2009), (IPCC, 2005):

- promover e aprofundar o conhecimento do processo de armazenamento geológico de carbono como um todo e ratificar, segundo métricas de desempenho estabelecidas, a efetividade do mesmo, em termos de emissões evitadas;
- compreender de forma detalhada a dinâmica e as interações do CO₂ com os fluidos e sólidos constituintes do sítio geológico de destino;
- avaliar de forma crítica os riscos associados ao armazenamento geológico do CO₂, o impacto ambiental, o impacto à saúde humana e à segurança, em geral, relativos a eventos de escape atmosférico do CO₂ armazenado
- avaliar, implementar e monitorar alternativas ou opções de remediação, caso necessárias, no evento de vazamento ou escape atmosférico
- estabelecer as bases técnicas de dados experimentais para eventuais discussões de caráter legal, alusivas a impasses jurídicos contemplando assuntos diversos (como, por exemplo, impactos ambientais, qualidade da água subterrânea, implicações na produtividade agrícola, eventos sísmicos etc)

Os objetivos de um programa de monitoramento mudam, a depender da fase e do ciclo de vida do Projeto de CCGS ao qual está associado o programa de MMV em questão. Em linhas gerais, segundo o Manual de Boas Práticas do NETL (2009), com o endosso das indicações em publicação mais recente (NETL, 2012), as etapas de armazenamento e os requisitos do MMV estão ilustrados na Figura 2.4.1 e na Tabela 2.4.1 .

2.3 Boas Práticas e Padrões Mínimos

Para os projetos comerciais de armazenamento de carbono, já existe atualmente, em nível mundial, uma base consolidada de regulamentação e de boas práticas, com lastro em requisitos mínimos e padrões de desempenho, contemplando os aspectos mais relevantes do ciclo de vida do CGS.

Na etapa de caracterização do *site*, importantes recomendações estão consolidadas em manuais de boas práticas ou recomendações técnicas (EC, 2011), (NETL, 2010), (DNV, 2010), (WRI, 2008), (GEOSEQ, 2004), dentre outras.

Nos recentes trabalhos de DIXON (2015, 2015a), com foco na fase operacional do MMV de CO₂, é feito um detalhado levantamento das fontes de regulamentação, com apresentação de críticas e sugestão de melhorias. O autor propõe, visando, ao mesmo tempo, otimizar o prazo de execução de estudos de monitoramento para quantificação de vazamentos falso positivos e diminuir os custos operacionais do MMV, o conceito do “Monitoramento por Atribuição” (*attribution monitoring*), conforme detalha em seus trabalhos aqui referenciados.

No que se refere às tratativas no âmbito da regulamentação, destacam-se os acordos, celebrados entre os agentes regulamentares locais e as operadoras de *sites* comerciais, estabelecidos com base em requisitos de acompanhamento e de prestação de contas periódicos.

A Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (UNFCCC) disponibiliza, em sua página, protocolos recomendados para a quantificação das emissões atmosféricas de CO₂, para todas as etapas contempladas, desde a captura até a estocagem final, cabendo aos agentes ambientais e respectivos legisladores em esfera federal estabelecer seus próprios arcabouços regulatórios.

A USEPA (2013), em seu *Greenhousegas Accounting Protocol* estipula os parâmetros considerados válidos nos EUA.

Segundo as entidades de referência técnica na área, como o IPCC, o NETL, a USEPA, alguns critérios de natureza macro devem nortear a seleção final de tecnologias ou ferramentas de MMV, pois ajudam a definir/ delimitar o escopo do monitoramento, em função da adequabilidade, praticidade e exequibilidade de emprego no site em questão, identificados na seqüência.

No que tange às discussões alusivas às métricas de desempenho do MMV de CO₂ para o CCGS, em uma visão panorâmica e não exaustiva do assunto, o arcabouço de recomendações técnicas e de propostas de regulamentação, hoje existente em âmbito mundial, tem algum nível de similaridade, com base no senso comum.

Tomando-se por base os projetos comerciais na União Europeia, cujo arcabouço regulatório é um dos mais rigorosos, as normas preconizam o MMV, em projetos comerciais em andamento (ATIVOS), para o estabelecimento de:

- imageamento da pluma de CO₂ no reservatório;
- monitoramento do riscos de escape, em áreas ou pontos de maior potencial de vazamento. Em caso de vazamento, prover a detecção e quantificação;
- demonstração do atendimento aos padrões de desempenho acordados; em caso contrário, registrar os desvios e as ações corretivas necessárias. Neste quesito, estão contempladas, inclusive, as incertezas analíticas das técnicas de monitoramento aplicadas a todos os compartimentos que devem ser reportadas e não podem exceder a 7,5% da faixa requerida, acordada entre partes;
- penalização: no caso de desvios não corrigidos, as emissões incorridas são abatidas dos créditos de carbono atribuídos ao projeto de CCGS em avaliação.

Da lista de tópicos anteriormente apresentada, o segundo item alude diretamente ao monitoramento do escape atmosférico. E tem como vertentes principais a detecção do escape, com lastro nas técnicas de subsuperfície aqui discutidas, e a quantificação do mesmo. Ressalve-se que esta última vertente é uma das mais complexas, cuja discussão até hoje é assunto tema de congressos (a exemplo, IEA GHG *Meeting*, Bozeman 2012), e para a qual, de fato, a base científica ainda se encontra em um processo de amadurecimento.

Segundo LEUNING (2008), dentre os desafios do MMV no âmbito do CCGS, o maior e o mais complexo problema é a quantificação do vazamento atmosférico (escape, exsudação). Trata-se de uma tarefa árdua, pela própria natureza da dinâmica atmosférica: os mecanismos de convecção e mistura turbulenta diluem e reduzem a concentração final das emissões de CO₂, diminuindo o sinal ou a assinatura da fonte específica em questão,

tornando-a menos evidente, comparativamente ao *background*, cuja ordem de variação pode ser substancial (de décimos ou algumas unidades porcentuais até dezenas de por cento), além das questões de ciclos diários, sazonais, climatológicos etc.

Recente publicação da IEAGHG (2012 c) aborda os diversos aspectos do MMV e suas múltiplas técnicas, bem como algumas implicações relativas às questões de nível de sensibilidade e incertezas, requisitos de monitoramento da linha base (*baseline monitoring*).

A Tabela 2.3.1, retirada desta publicação, resume algumas características e feições essenciais das técnicas disponíveis comercialmente, à luz de tais discussões. Resumidas aí as principais tecnologias compreendidas no arcabouço do MMV de CO₂.

A Tabela 2.3.2, procedente da mesma referência, apresenta as características e as adequabilidades às diversas tarefas requeridas no MMV, nas diferentes fases de um projeto de armazenamento.

Deve ser ressaltado que, no caso do Laboratório de Campo instalado na Fazenda Ressacada, por se tratar de uma iniciativa de P&D, contemplando a testagem de metodologias experimentais e, portanto, ainda em uma etapa preliminar, tais métricas de desempenho, a rigor, não se aplicam. Devem ser vistas como recomendações para etapas futuras, em projetos de maior escala e maior maturidade tecnológica.

Tabela 2.3.1: Adequação dos métodos de MMV para o0073 fins de detecção e quantificação de vazamento de CO₂ a partir de um sítio de estocagem

Monitoramento Atmosférico

ATMOSFERA	Método	<i>Long Open Path</i> (IP Diode Lasers)	<i>Short Open Path</i> (IR Diode Laser)	<i>Short Closed Path</i> (NDIR, IR)	<i>Eddy Covariance</i>
Quantificação do Vazamento					
Taxa de Vazamento	Baixa (100 g/d)				
	Intermediária (100 kg/d)	Análise caso a caso			
	Alta (100 t/d)				
Tipo de Vazamento	Difuso	Análise caso a caso	Depende do contraste com <i>background</i>	Análise caso a caso	
	Pontos dispersos				
	Chaminé (Localizado)				

Fonte: traduzido e adaptado de IEA GHG 2012 *CO₂ Leakage Quantification*, 01/2012

Código de cores:

verde: método recomendável;

amarelo: método com desempenho mediano;

branco: não se aplica.

Tabela 2.3.2 Resumo dos métodos de MMV com foco na percepção de vazamento de CO₂.

Atividade	Método	Pré-Injeção	Operação	Pós-Injeção	Comentários
Detecção de Vazamento	Ecosistema				Adequado em áreas rurais; amostragem de gases necessária para checar causa de stress. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.
	<i>Long Path Lasers</i> / <i>Open Diode Lasers</i>				Adequado para o monitoramento de longo prazo sem assistência ou necessidade de mão de obra. Cobertura espacial na escala de 10 a 100 m ² . Otimização da localização no site é mandatória. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.
	<i>Eddy Covariance</i>				Grande cobertura espacial (escala de dezenas de km ²). Requer altas taxas de vazamento para maior precisão. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.
	Sensoriamento Remoto				Baseado no <i>stress</i> da vegetação, variação térmica ou absorção direta. Necessário fazer coleta de solo para checar causas. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.
Quantificação de Vazamento	Química de Superfície Rasa				Análise do solo combinada com medições de fluxo. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.
	Short Closed Path (NDIR)				Adequado para monitoramento de exsudações localizadas (<i>hot spots</i>), ex: cabeça de poço. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e variabilidade do <i>background</i> requeridos.

Atividade	Método	Pré-Injeção	Operação	Pós-Injeção	Comentários
	<i>Short Path Lasers</i> <i>Open Diode Lasers</i>				Podem ser empregados múltiplos exemplares, criando uma rede de monitoramento local no site. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e <i>variabilidade</i> do background requeridos.
	<i>Long Path Lasers</i> <i>Open Diode Lasers</i>				Mais sensíveis ao CH ₄ , o que os torna potencialmente adequados ao monitoramento de projetos de EOR/CO ₂ . Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e <i>variabilidade</i> do background requeridos.
	<i>Eddy Covariance</i>				Muito provável que seja necessária alta taxa de vazamento. Pode cobrir área extensa. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e <i>variabilidade</i> do background requeridos.
	Sensoriamento Remoto				Oferece potencial para monitoramento de pós-fechamento do site. Há necessidade de desenvolvimento dos métodos. Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e <i>variabilidade</i> do background requeridos.
Redução de Incerteza	Análise Isotópica				Monitoramento da linha base (<i>baseline monitoring</i>) e <i>variabilidade</i> do background requeridos.
	Traçadores				O uso de, p ex, PFC's ao CO ₂ injetado tem como benefício esclarecer a origem do CO ₂ .
	Meteorologia de Superfície, de Altitude				Importante pois propicia considera efeitos climatológicos e aspectos de circulação do vento na análise da dinâmica do CO ₂ .

Fonte: traduzido e adaptado de IEA GHG (2012 c) .

Código de cores:

AZUL = método recomendável; AMARELO= método com desempenho mediano;

VERDE = metodo não recomendado à quantificação.

2.4 Benchmarkings mundiais em escala de P&D: os Projetos Experimentais de vazamento controlado de CO₂

De acordo com JONES (2015), já decorridos 10 anos da publicação do primeiro Relatório Especial do IPCC sobre Sequestro Geológico de Carbono (IPCC, 2005), vem se intensificando substancialmente o volume de trabalhos de pesquisa sobre os impactos dos vazamentos de CO₂ em subsuperfície, sobretudo na área continental (*onshore*). Segundo o artigo de revisão do autor, e referências contidas no texto, as observações experimentais se valem dos resultados de testes de injeção de CO₂ (experimentos de vazamento controlado de CO₂), avaliação de análogos naturais (vulcões, *geisers*, áreas de exsudações geotermiais etc), bem como incorporam resultados de estudos de modelagem.

Os estudos experimentais são conduzidos em laboratórios de campo, normalmente para viabilizar a implementação, teste e validação de técnicas de monitoramento (MMV) na área de seqüestro geológico de carbono. Até a data atual, foram seis os Projetos de P&D, historicamente considerados *top bechmarkings* na área de vazamento controlado de CO₂, para fins de aplicação, testagem e avaliação de múltiplas técnicas de MMV de CO₂. Destes destaca-se o ZERT (*Zero Emissions Research Technology*), Montana, EUA, que iniciou as suas operações em 2006.

Na visão de JENKINS (2015), embora a avaliação de impacto ambiental pelo CO₂ não seja a tônica que explicitamente norteia a concepção filosófica e a condução desses trabalhos em campo, os resultados coligidos também servem ao propósito de avaliar as eventuais perturbações decorrentes de um “excesso” de CO₂ no compartimento ambiental estudado. Tal é o caso dos trabalhos de JONHSON (2012), KEITH (2009), BELLANTE (2013), dentre outros, que contribuíram com diferentes técnicas e abordagens, com foco na percepção de alterações na saúde das plantas, vinculadas ao impacto pelo CO₂.

A Tabela 2.4.1 resume as principais informações alusivas a estas iniciativas, detalha o foco dos trabalhos dos cinco projetos de P&D hoje em andamento, suas respectivas instituições partícipes, o tempo em atividade, bem como as principais tecnologias empregadas. Esta tabela, elaborada a partir de publicações e de material de divulgação específico de cada projeto, apresenta uma panorâmica quanto a estudos desta natureza, com foco em P&D em MMV de CO₂, destacando-se as técnicas de detecção de escape atmosférico (exsudação), e explicitando o arcabouço instrumental, adotado em cada caso. Nesta tabela, consta também um apanhado sobre as atividades sob a chancela do Projeto

Multicliente, em escala de demonstração - o CO₂ *FIELD LAB*, considerado uma das iniciativas de topo na área de MMV de CO₂.

A tônica de todos os trabalhos apresentados, em destaque especial às avaliações no compartimento atmosfera, notórias pela alta sensibilidade, em função da alta diluição e dinâmica muito rápida deste compartimento, é de testar e pesquisar os aspectos de detectabilidade e sensibilidade dos métodos empregados. Na essência, as ferramentas de medição buscam detectar o vazamento de CO₂ (escape) diretamente (por meio da medição de fluxo para atmosfera; por meio da medição do aumento das concentrações de *background* atmosférico) e indiretamente (através da alteração de propriedades indicativas nos diversos compartimentos monitorados ou, ainda, por meio da resposta de certos indicadores biológicos, como plantas e microorganismos).

Pode-se dizer, em uma abordagem simplista e em última instância, que as principais vantagens dos experimentos de vazamento controlado de CO₂ são:

(1) possibilitar a infraestrutura experimental para a avaliação de novas, futuras tecnologias de monitoramento;

(2) o conhecimento das taxas de escape praticadas no tempo e seu uso como parâmetro de controle experimental;

(3) a emulação de múltiplos cenários de escape, com os benefícios decorrentes:

- a. estabelecer limites de detecção para as diversas metodologias e técnicas;
- b. estabelecer limites de escape ou fluxos de CO₂, e as correspondentes e eventuais intercorrências ambientais, em termos de impactos percebidos e respostas do meio a diferentes níveis de concentração de CO₂ medidos;
- c. possibilitar o estabelecimento de uma base prática para avaliação crítica das técnicas de monitoramento de profundidade rasa (*near surface*) e, com isto, aumentar a compreensão e o entendimento à respeito da dinâmica e de aspectos do transporte do CO₂ em nível raso;
- d. validar modelos de transporte do CO₂;
- e. estudar a geoquímica de aquíferos rasos

(4) a escala reduzida, em comparação aos projetos comerciais, com benefícios de custos operacionais mínimos, de investimentos reduzidos e de menores níveis de complexidade;

(5) possibilidade de implantação efetiva de múltiplas técnicas, escalonadas no tempo, à conveniência do andamento dos trabalhos de campo;

(6) a partir do controle das condições de injeção do CO₂, avaliar o padrão de perturbação ou impacto na ecologia local (plantas, microorganismos etc), categorizado em função da intensidade de emissões praticadas.

Tabela 2.4.1: Projetos de Pesquisa e Desenvolvimento em Experimentos de Vazamento Controlado de CO₂, para fins de Avaliação de Tecnologias de MMV de CO₂, considerados referências em nível mundial (*top benchmarkings*):

PROJETO	ZERT (Montana State University)	GINNINDERRA (Geosciences Austrália)	VRØGUM Denmark Technical University (DTU)	ASGARD (Nottingham University)	BIOFORSK GRIMSRUD (BIOCHAR)	CO₂ FIELD LAB SINTEF
Características						
Compartimento avaliados, aspecto(s) focal(ais) do estudo	Atmosfera, água, solo, superfície, subsuperfície, <i>stress</i> botânico, traçadores	Atmosfera, solo	Água, solo	<i>stress</i> botânico	<i>stress</i> botânico	Atmosfera, subsuperfície, superfície
País	Estados Unidos	Australia	Dinamarca	Inglaterra	Noruega	Noruega
Descrição	Laboratório de campo para testagem de metodologias de MMV de CO ₂					Escala de demonstração; projeto multiclente; associação entre Noruega, França, Reino Unido
Tempo de Operação (anos)	06	02	01	06	02	02
Número de Instituições Partícipes da iniciativa	19	04	02	07	03	11

PROJETO	ZERT (Montana State University)	GINNINDERRA (Geosciences Austrália)	VRØGUM Denmark Technical University (DTU)	ASGARD (Nottingham University)	BIOFORSK GRIMSRUD (BIOCHAR)	CO₂ FIELD LAB SINTEF
Características						
Compartimento avaliados, aspecto(s) focal(ais) do estudo	Atmosfera, água, solo, superfície, subsuperfície, <i>stress</i> botânico, traçadores	Atmosfera, solo	Água, solo	<i>stress</i> botânico	<i>stress</i> botânico	Atmosfera, subsuperfície, superfície
ATMOSFERA	Eddy Covariance Open Path Laser DFB CRDS Distributed Feedback Laser	Eddy Covariance Medição de fluxos turbulentos de CH ₄ e CO ₂ ; Scanned CRDS* (CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O & ISOTOPE 13C) Rede de Tomografia atmosférica	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA	LIDAR Raman Eddy Covariance Quantum Cascade Laser Boreal Laser
QUALIDADE DA ÁGUA	Aniões: Cromatografia iônica Metais: ICP-MS pH, condutividade, POR, OD, Temperatura e alcalinidade, com base no protocolo <i>National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data</i> (Capítulo A6. <i>Field Measurements</i>)	NÃO SE APLICA	Metais: ICP-MS pH Alcalinidade	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA

PROJETO	ZERT (Montana State University)	GINNINDERRA (Geosciences Austrália)	VRØGUM Denmark Technical University (DTU)	ASGARD (Nottingham University)	BIOFORSK GRIMSRUD (BIOCHAR)	CO₂ FIELD LAB SINTEF
Características						
Compartimento avaliados, aspecto(s) focal(ais) do estudo	Atmosfera, água, solo, superfície, subsuperfície, <i>stress</i> botânico, traçadores	Atmosfera, solo	Água, solo	<i>stress</i> botânico	<i>stress</i> botânico	Atmosfera, subsuperfície, superfície
ANÁLISE ISOTÓPICA E GASES DISSOLVIDOS NA ÁGUA	Amostragem de água em poços de monitoramento, para análise de isótopos de C visando a avaliação de fluxos de CO ₂ .	Amostragem de gás dissolvido em amostras de água, coletadas em poços de monitoramento.	Amostragem de gás dissolvido em água, amostras coletadas em poços de monitoramento multinível.	Análise de isótopos de gases dissolvidos na água, com medição de concentração de isótopos estáveis de C e O e gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe)		Análise de gases dissolvidos em água e isótopos, coletas em poços de monitoramento.
SUBSUPERFÍCIE (GEOFÍSICA)	Geofísica/Método Geométrico – Técnica de Imageamento Elétrico 2D	NÃO SE APLICA	Geofísica/Método Geométrico – Técnica de Imageamento Elétrico 3D	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA	Geofísica/ Método Geométrico/Sísmica/ GPR
SOLO	Medição do fluxo de CO ₂ com câmaras de acumulação (West Systems).	Medição do fluxo de CO ₂ com câmaras de fluxo em injeção em duto horizontal.				Análise de fluxo de CO ₂ através de duas ferramentas, estática e móvel.

PROJETO	ZERT (Montana State University)	GINNINDERRA (Geosciences Austrália)	VRØGUM Denmark Technical University (DTU)	ASGARD (Nottingham University)	BIOFORSK GRIMSRUD (BIOCHAR)	CO₂ FIELD LAB SINTEF
Características						
Compartimento avaliados, aspecto(s) focal(ais) do estudo	Atmosfera, água, solo, superfície, subsuperfície, <i>stress</i> botânico, traçadores	Atmosfera, solo	Água, solo	<i>stress</i> botânico	<i>stress</i> botânico	Atmosfera, subsuperfície, superfície
<i>STRESS</i> BOTÂNICO	Estudos de caracterização espectral de dosséis de gramíneas, por meio de coleta de dados radiométricos <i>in-situ</i> .	NÃO SE APLICA	NÃO SE APLICA	monitoramento espectral, para avaliar efeitos do CO ₂ no <i>stress</i> de plantas; identificação de provável rota de escape de CO ₂ através do solo.	Avaliação do impacto e efeitos do CO ₂ no solo, propiciado por interações solo-planta-microbiota, via espectrometria NMR, NIR (IR próximo)/MIR (IR médio)	NÃO SE APLICA

Fonte: adaptado de MOREIRA et al (2014 a), a partir de SPANGLER (2012).

2.5 Importância do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂: foco na detecção atmosférica

A Tabela 2.5.1 resume a comparação entre o experimento do Projeto Piloto de CO₂, cuja lógica e cujos resultados da detecção atmosférica de CO₂ são o objeto principal de avaliação desta tese, contra os outros três experimentos similares, considerados referências em nível internacional (*benchmarkings*).

Ressalvem-se duas evidências importantes, a partir da observação desta tabela:

- (1) a preocupação que norteou a tônica destes experimentos, atribuindo alto peso ao mapeamento do escape de CO₂ de volta à atmosfera, haja vista a diversidade de aparatos de detecção atmosférica, conforme a Tabela 2.4.1, apresentada anteriormente;
- (2) a discrepância de magnitude da massa de CO₂ injetada no experimento do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂, conduzido na campanha da Ressacada (menos de 5 kg.d⁻¹) comparativamente aos projetos *benchmarkings* (de mais de 100 a 450 kg.d⁻¹), impondo dificuldades, no caso brasileiro, da percepção do CO₂ acima do nível de concentração de fundo (*background*);
- (3) de fato, e a despeito das dificuldades técnicas, o experimento brasileiro teve duas importantes contribuições: possibilitou toda uma desafiadora lógica de detecção ambiental de CO₂ em concentrações muito baixas, compatíveis com a variabilidade natural da concentração local de fundo e, portanto, minimizou impactos decrrentes da própria experimentação (ambientais, de emissão de G.E.E., prejuízo à saúde humana etc).

Tabela 2.5.1: Comparação entre os experimentos de vazamento controlado de CO₂ entre os diversos laboratórios de campo.

Sítio Experimental	ZERT	Guinninderra	CO ₂ Field Lab	Ressacada
País	Estados Unidos (Bozeman)	Australia	Noruega	Brasil (Florianópolis)
Propósito do Projeto	CO ₂ M&V <i>Stress</i> botânico	CO ₂ M&V <i>Stress</i> botânico	CO ₂ M&V	CO ₂ M&V
<i>Status</i>	Concluídas as atividades em 2014	Ativo	Ativo	Ativo
Taxa de injeção de CO ₂ (kg d ⁻¹)	100-300	144-288	120-420	2,2-4,5
Características principais do poço de injeção	70 m (L), horizontal	82 m (L), horizontal	Inclinação de 45°	1" (Φ) Vertical
Profundidade de injeção (m)	1,2-2,5	2	20	3
<i>Breakthrough</i> do CO ₂ na superfície (em dias)	< 1	<1	1	3 a 5

Fonte: traduzido e adaptado de FEITZ (2014) e SPANGLER (2012).

O sítio experimental do ZERT foi estabelecido em Bozeman, Montana, em 2006, com o objetivo de propiciar a testagem de múltiplas tecnologias de medição de CO₂ (SPANGLER, 2010, 2009). A injeção de CO₂ no subsolo era viabilizada através de poço horizontal, composto por um tubulão de 70 m de comprimento e 1" de diâmetro interno, dividido em seis seções separadas por obturadores (*packers*), bastante comuns na produção de óleo *offshore*, que podiam operar em separado ou conjuntamente. O poço de injeção fivava a menos de 2m abaixo do nível do solo.

Guinniderra é um laboratório localizado na Austrália, cuja concepção para a infraestrutura de injeção replicou, literalmente, o padrão adotado no ZERT (FEITZ, 2014, 2014b). O nível de profundidade da injeção do CO₂ no subsolo é raso (próximo aos 2m de profundidade), e os aparatos de detecção ambiental têm algum grau de diferenciamento.

O CO₂ *Field Lab*, coordenado pelo SINTEF, fica na Noruega e segue a mesma tônica de trabalhos dos demais (JONES, 2014). Em termos de feições físicas, as mais importantes

diferenças com relação aos demais pilotos são a injeção mais profunda (20 m) e o poço inclinado.

À semelhança do experimento da Ressacada, todos os três pilotos buscam expressar o vazamento atmosférico de CO₂ (exsudação) por meio do monitoramento atmosférico padrão (*Eddy Covariance* e analisadores de isótopos estáveis). O experimento da Austrália conta com um alto nível de sofisticação, incorporando, nas campanhas de injeção mais recentes, técnicas de detecção de maior varredura espacial (rede de tomografia aérea e, mais recentemente, drones).

Observando-se a tabela, é evidente a discrepância entre as taxas de injeção do CO₂ praticada. No estudo da Ressacada em 2013, o montante de CO₂ injetado foi duas ordens de grandeza mais baixo do que os demais laboratórios.

Este fato tornou o sinal do CO₂ vazado muito pouco distinto das oscilações da dinâmica do CO₂ não antropogênico local, fato que dificultou a detecção do CO₂, que escapou para a atmosfera, a partir do gás injetado no subsolo durante o experimento. O resultado de tão baixa injeção foi um monitoramento atmosférico altamente desafiador, como ilustram os resultados experimentais apresentados e analisados na presente tese, assim como a modelagem de dispersão.

2.6 Arcabouço Teórico da Medição de Fluxos Atmosféricos Turbulentos

A técnica em questão é conhecida por *Eddy Covariance* ou *Eddy Correlation* ou *Eddy Flux*.

As bases teóricas deste método foram desenvolvidas nas décadas de 40 e 50, nas publicações de MONTGOMERY (1948), SWINBANK (1951), OBUKHOV (1951), visando à medição das trocas de calor, massa e momento, ocorrendo na camada limite planetária, ou seja, entre a superfície e a atmosfera próxima, onde a turbulência é máxima.

Segundo FOKEN (2012), alguns pressupostos básicos (como, idealmente, a superfície em questão, onde ocorrem as trocas, sendo homogênea, plana e horizontal), estabelecem as condições de contorno para o uso ótimo da técnica. Tais circunstâncias propiciam a descrição simplificada do transporte líquido entre a superfície e a atmosfera como uma grandeza unidimensional. Nestas condições, a densidade do fluxo vertical pode ser aproximada pela covariância entre as flutuações turbulentas da componente vertical do vento e a variável de interesse.

Trata-se de uma técnica estatística robusta e de uso consagrado em estudos clássicos em meteorologia, sendo há muito reconhecida e plenamente estabelecida na literatura na medição e cálculo de fluxos verticais turbulentos, (GOULDEN, 1996), (BALDOCCHI, 2001, 2003), (LEUNIG, 2008), (LEWICKI, 2009c, 2005a), (BURBA, 2013, 2012, 2007). No entanto, o descompasso entre a instrumentação disponível à época e a sofisticação numérica do arcabouço metodológico desta técnica provocou um atraso substancial, praticamente de 20 anos, represando sua plena aplicação em estudos experimentais e em campo.

Historicamente, dominavam, nas aplicações rotineiras da técnica, os estudos de micrometeorologia, que, até os anos 70, se limitavam à avaliação de feições e aspectos fundamentais da turbulência atmosférica, relativamente a superfícies planas e homogêneas. O advento do anemômetro sônico nos anos 80 (ZHANG, 1986), (FOKEN, 1995), ampliou a janela operacional das aplicações com a *Eddy Covariance*, permitindo a medição contínua dos parâmetros atmosféricos de relevância.

Mais recentemente, a técnica vem encontrando amplo emprego em estudos diversos em campos multidisciplinares. Como é o interesse direto desta Tese, no MMV de CO₂, por exemplo, em projetos de CCGS estabelecidos ou em laboratórios de campo para testagem e validação metodológica (LEUNIG, 2008), (OLDENBURG 2005, 2003 a), (MILES, 2003). A literatura técnica registra uma fartura de aplicações em áreas diversas, como oceanografia (KONDO, 2012), ciências agrárias, ecossistemas e hidrologia, irrigação e agricultura de precisão (EUGSTER, 2014), (MAUDER, 2013, 2007), (STURM, 2012); no monitoramento do escape de gases a partir de áreas de aterramento sanitário e de resíduos (*landfill, landfarming*) e também na detecção e localização de escape gasoso, no monitoramento de emissões de metano, emanadas do derretimento do *permafrost*, de alta relevância para estudos de impacto pelas mudanças climáticas (JACKOWICZ-KORCZY, 2010); em aplicações urbanas (SPARKS, 2010) ou industriais, para fins de licenciamento, regulamentação etc. Em aplicações para a modelagem atmosférica, a técnica é extensivamente usada no ajuste fino e na validação de modelos climatológicos de escala planetária (GCM), sendo também empregada em estudos de sensoriamento remoto, por satélites ou aeronaves, bem como em aplicações de mesoescala, como, por exemplo, a previsão de tempo, ou estudos dos ecossistemas, utilizando modelos biogeoquímicos ou ecológicos.

Este método tem ampla aplicação na medição de fluxos gasosos na camada planetária turbulenta, fornecendo as taxas de emissão e de consumo de gases-traço presentes no ar, seus fluxos de momento, de calor sensível e de calor latente (importantes para cálculos de evapotranspiração), integrando todos estes parâmetros em domínios (áreas) de magnitudes variadas, em função das especificidades do estudo em questão.

A Tabela 2.6.1 resume, com base nas informações disponibilizadas pelo fabricante, três alternativas de configurações possíveis para um sistema ECS. Vale observar que uma configuração mais simples pode ser convertida em uma mais sofisticada por meio da incorporação de maior número de sensores específicos.

Tabela 2.6.1: Perfis de configuração para ECS.

Básica	Padrão	Plena
Resultados: fluxo do GEE + H ₂ O	Resultados: fluxo do GEE +H ₂ O + parâmetros meteorológicos de superfície	Resultados: fluxo do GEE + H ₂ O + parâmetros meteorológicos de superfície
Anemômetro sônico 3D: medição das 3 componentes do vento (u,v,w) + Temperatura Sônica (Ts)	Anemômetro sônico 3D (u, v, w) + Ts	Anemômetro sônico 3D (u, v, w) + Ts
Concentração do GEE [GEE]	[GEE]	[GEE]
Concentração de H ₂ O [H ₂ O]	[H ₂ O]	[H ₂ O]
	Temperatura do ar (Tar) Umidade relativa (UR) Pressão atmosférica (P) direção do vento Precipitação úmida (Ch)	Tar UR P direção do vento Ch perfil de [GEE] radiação solar

Fonte: traduzido e adaptado de <http://www.campbellsci.com>, acesso em dezembro/2013.

Estações de configuração básica têm aplicação em levantamentos de campo para fins regulatórios, de monitoramento, de inventário, e, eventualmente, em aplicações industriais e em áreas agrícolas. Conforme a tabela ilustra, um aspecto negativo é a ausência de registro dos dados meteorológicos locais de superfície, o que pode dificultar bastante a interpretação e a análise dos dados experimentais gerados pelo aparato.

As estações de configuração padrão, como é o caso do sistema adquirido para uso no Projeto Piloto Brasileiro de CO₂, instalado na Ressacada, são as de uso mais corriqueiro, com aplicações em estudos de fluxo, no monitoramento atmosférico, em projetos de pesquisa e desenvolvimento e outros.

As estações de configuração plena, logicamente, correspondem a um nível maior de sofisticação, incluindo um arcabouço diversificado de sensores, que permitem criar um perfil vertical da concentração de gás (CO₂, CH₄, H₂O), e também avaliar o balanço radiativo, a partir da estratificação da radiação solar (em radiação líquida, difusa, incidente de onda curta, fotossinteticamente ativa, fluxo de calor latente e calor sensível), além dos corriqueiros parâmetros meteorológicos de superfície.

Todas as configurações incluem a detecção de vapor d'água, CO₂, CH₄, N₂O e outros componentes-traço. Os fluxos desses gases atmosféricos são caracterizados acima do nível da superfície do solo e do espelho d'água, dos dosséis, de áreas urbanizadas ou industriais, a partir de um ponto fixo de medição, tanto em estações permanentes quanto em estruturas de monitoramento móveis.

Pode-se constatar que, independentemente do grau de sofisticação, as variáveis requeridas, em toda e qualquer configuração comercialmente disponível, são aquelas que descrevem o transporte turbulento: as 3 componentes da velocidade do vento (u , v e w), a temperatura sônica (T_s), a concentração dos gases de interesse e a concentração de vapor d'água.

O objetivo final é sempre estimar as taxas de troca líquida de espécies gasosas em nível de traço entre os compartimentos, como, por exemplo, na avaliação dos fluxos de Gases de Efeito Estufa entre ecossistemas naturais, áreas cultivadas, e também nos estudos de quantificação de taxas de emissão entre atmosfera- oceano, atmosfera- solo, solo-oceano etc.

O processamento matemático dos dados envolve cálculos estatísticos não triviais, necessários para computar os fluxos turbulentos de calor, momento e troca gasosa (vapor d'água, dióxido de carbono, metano e os demais gases-traço importantes para o balanço radiativo-convectivo planetário). Em hipótese alguma se trata de um método *turn-key*. De

fato, uma das maiores dificuldades para a aplicação da ECS em larga escala reside no fato de requerer, por parte do usuário, algum nível de conhecimento específico e alguma habilidade com processadores matemáticos e estatísticos, segundo EUGEN (2013). Infelizmente também, até os dias de hoje, não se consolidou uma metodologia uniforme e padrão, para ser adotada por todos os usuários, em todas as configurações funcionais.

No trabalho de BURBA (2007) é poposta uma abordagem inicial que tem encontrado endosso por muitos usuários de aplicações comerciais. Outra fonte de discussão metodológica relevante é o extenso trabalho técnico organizado por AUBINET (2012), que desmembra as discussões por tópicos técnicos relevantes.

Enfatiza-se que premissa é a turbulência atmosférica, fundamentalmente, para toda e qualquer aplicação da ECS. O pressuposto básico é que o transporte entre a superfície planetária, no nível da camada limite, e a atmosfera ocorre, exclusivamente, por meio de fluxos convectivos, turbulentos. Estas pequenas turbulências de micro escala, ou escala localizada, são denominadas na literatura de *eddies*, ou redemoinhos.

As Figuras 2.6.1 a 2.6.3 ilustram aspectos relevantes da aplicação desta metodologia.

A Figura 2.6.1 é uma interpretação pictórica do conceito estabelecido por KAIMAL(1994) e incorporado na abordagem de BURBA (2007). O foco primário é, em última instância, a análise de série de dados escalares e vetoriais de alta frequência de vento e concentração de gases, gerando valores de fluxos calculados destes parâmetros.

Em uma visão muito simplificada, pode-se descrever o fluxo de gás como o número de moléculas que atravessam uma unidade de superfície na unidade de tempo. A mesma abordagem pode ser adotada na estimativa da troca de calor (fluxo de calor sensível ou latente), de momento, de umidade, de concentração de gás traço. A metodologia da ECS calcula o fluxo de qualquer variável (por exemplo, CO₂ atmosférico) como a covariância entre a concentração e o movimento de convecção (velocidade vertical do ar).

Observando-se a ilustração desta abordagem, representada esquematicamente na Figura 2.6.2, pode-se perceber, por exemplo, em um determinado intervalo de tempo, a variável “Fluxo 1” movendo-se um volume de ar com um baixo número de moléculas com a velocidade V1. No mesmo local, em um dado momento mais tarde, pode-se perceber a variável “Fluxo 2” movendo-se para cima com velocidade V2. O fluxo líquido ao longo deste tempo e a direção (para cima / baixo), com fluxo positivo (fonte) ou negativo (sumidouro), pode ser determinado em função dos diferentes números de moléculas (isto é, a sua concentração em dado volume de ar) que se movem com velocidades diferentes,

através da área de interesse, a partir da torre meteorológica utilizada nas medições. Valores positivos para os fluxos ascendentes, ou seja, do solo para a atmosfera; analogamente, os fluxos negativos são descendentes.

A Figura 2.6.3 ilustra a questão da representatividade espacial do sistema ECS, com base no levantamento do *footprint*, que depende, basicamente, de parâmetros físicos (como altura da torre meteorológica na qual o sensor está instalado) e na distância vento acima, com relação ao sensor.

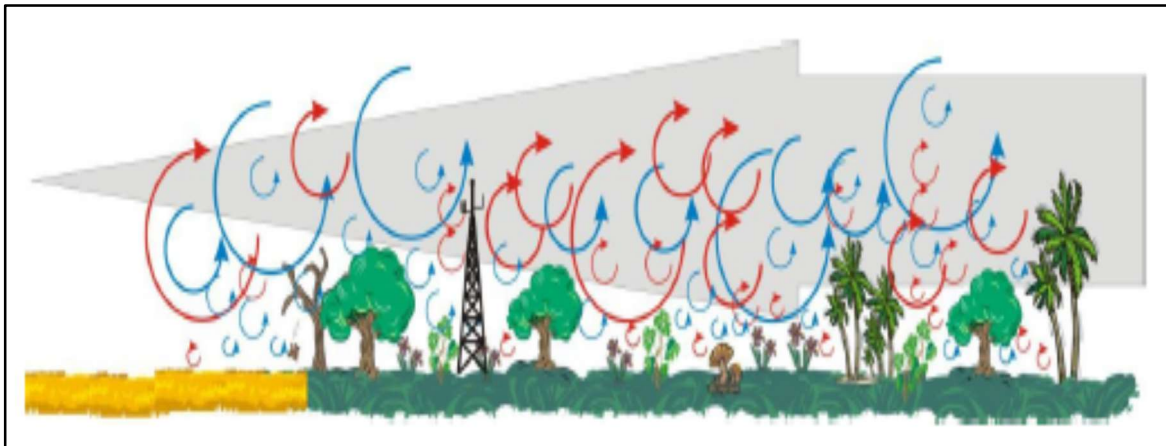
Descritos na sequência, alguns parâmetros importantes em de Eddy Covariance são NEE (*net ecosystem exchange*), *flux footprint* (ou *atmospheric flux print* ou somente *footprint*) e *fetch*.

Fartamente descrita na literatura específica é a Troca Líquida com o Ecossistema ou Fluxo Líquido (FLE ou, do inglês, NEE), cujas dimensões podem ser $\text{mmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ou $\mu\text{mols.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, variável que contabiliza o armazenamento abaixo da altura do dossel, correspondendo à cota entre o nível do solo até a altura do sensor.

Segundo BURBA (2001, 2008, 2010), VESALA (2008) e demais referências aí contidas, o *footprint* (ver Figura 2.6.3) se refere à área do ambiente ou ecossistema sendo monitorada, localizada a montante à torre atmosférica. Esta definição é essencial nas etapas de instalação do sistema de *Eddy Covariance*, bem como na operação dos sensores, pois designa a área vento acima que é “percebida” pelos instrumentos medindo os fluxos verticais turbulentos (momento e calor). *Fetch* designa, normalmente, a distância até a torre meteorológica, associada ao *footprint* da configuração em uso.

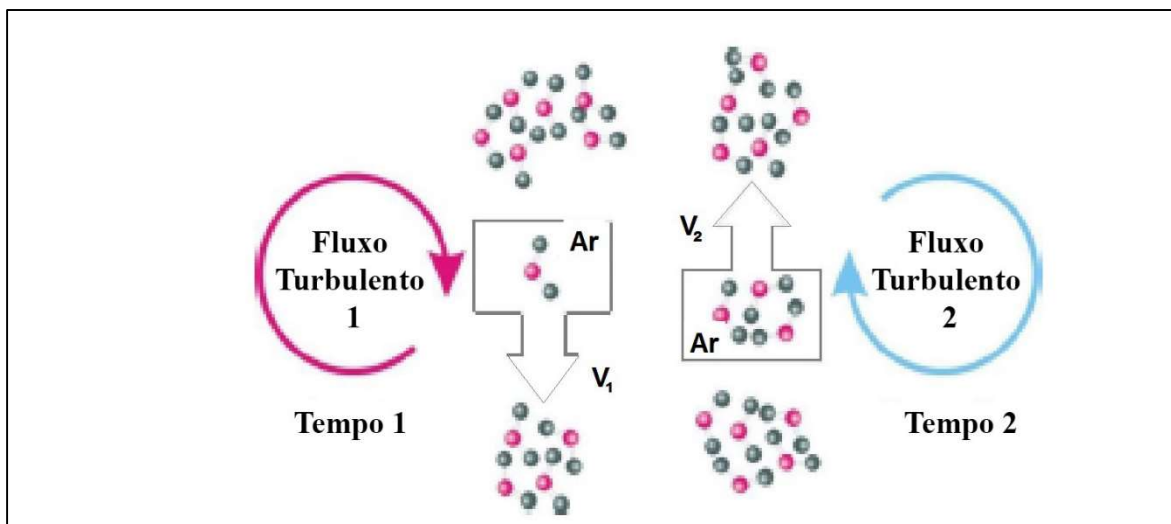
Fatores como altura da torre, rugosidade/ heterogeneidade do terreno e estabilidade atmosférica afetam, de forma determinante, as características básicas do *footprint*, como tamanho, forma etc. Assim sendo, é essencial um estudo preliminar da área de aplicação da ECS, incluindo a dinâmica meteorológica local. Os trabalhos de BARCZA (2009), CHEN (2012) e ZHAO (2014) abordam detalhadamente, embora em diferentes cenários, aplicações e níveis de sofisticação, a importante questão de representatividade espacial das medições com a técnica.

Figura 2.6.1: Desenho esquemático identificando os diferentes tamanhos dos “pacotes” de fluxos atmosféricos turbulentos dos quais é composto o fluxo do ar, em nível local.



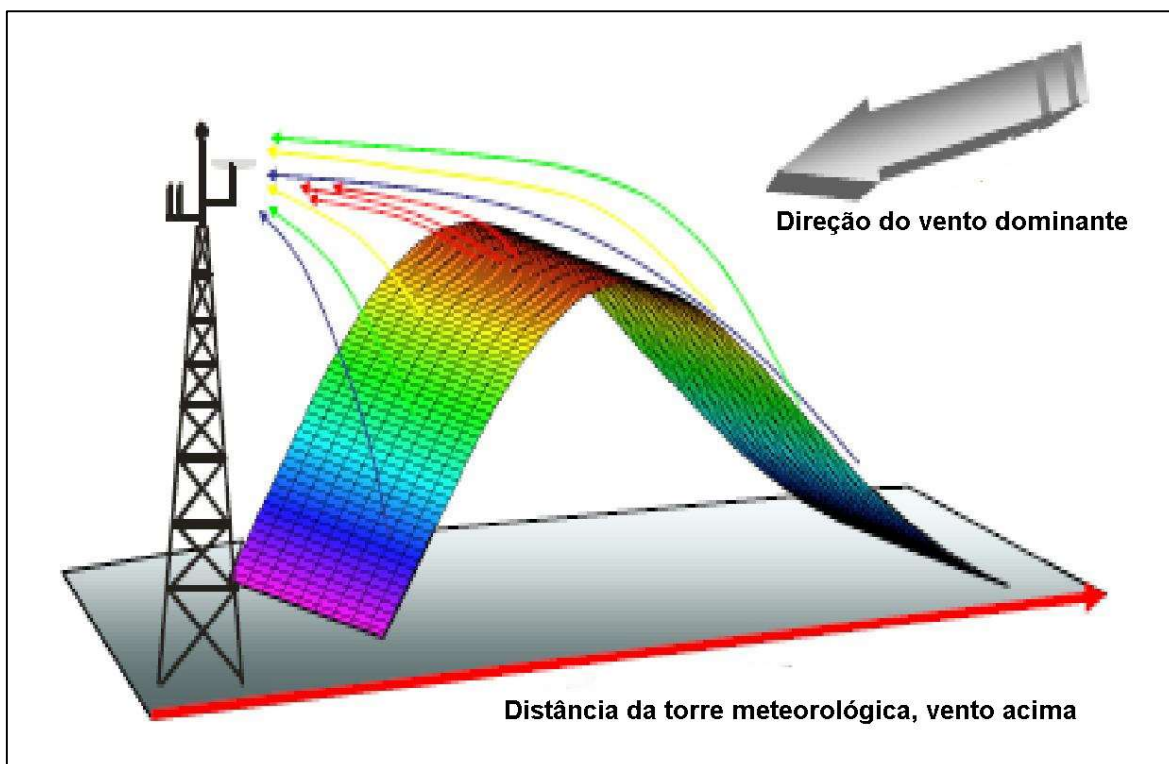
Fonte: BURBA (2007).

Figura 2.6.2: Desenho esquemático identificando a importância do fluxo turbulento como mecanismo de transporte mistura vertical de moléculas gasosas na atmosfera, em tempos distintos.



Fonte: livre tradução de BURBA (2007).

Figura 2.6.3: Interpretação pictórica do *footprint* de uma configuração de ECS, dependendo de parâmetros básicos, como altura da torre meteorológica na qual os sensores primários estão instalados e distância vento acima.



Fonte: livre tradução de BURBA (2007).

De forma simplificada, o fluxo do o ar, objeto primário da análise do método em questão, pode ser parametrizado ou modelado como um fluxo horizontal, composto por numerosos vórtices rotatórios ou turbilhões (*eddies*), de tamanhos diversos. As componentes de fluxo destes turbilhões têm componentes horizontais (u) e verticais (v). A torre meteorológica na qual normalmente se instala o aplicativo mede as componentes verticais.

O fluxo atmosférico é parametrizado computando-se a covariância entre os desvios entre os valores instantâneos com relação à média, relativos às variáveis:

- (a) velocidade do vento (w' , instantâneo) e média(\bar{w})
- (b) concentração do gás ou razão de mistura (s' , instantâneo), média(\bar{s}), multiplicados pela densidade do ar média (ρd).

Segundo FOKEN (2012), os campos de vento tridimensionais e a distribuição espacial-temporal de outras variáveis de interesse, como, por exemplo, a concentração de gases-traço atmosféricos, a temperatura, o momento, são decompostos em seus respectivos

valores médios, computando-se também os desvios ou flutuações destas distribuições, relativamente às suas respectivas médias. A covariância é calculada entre as flutuações relativas da componente vertical do vento e a concentração do gás. O fluxo medido é proporcional à covariância.

Em condições de turbulência atmosférica, a estimativa dos fluxos verticais turbulentos pode ser feita adotando-se o princípio da decomposição de Reynolds e uma variável genérica (ζ), tem-se que esta pode ser decomposta da seguinte forma:

- (a) uma componente média, no tempo ($\bar{\zeta}$) e
- (b) uma componente flutuante (ζ')

Portanto, satisfeitas tais condições, teoricamente qualquer variável pode ser descrita da seguinte forma:

$$\zeta = \bar{\zeta} + \zeta'$$

(Eq. 2.6.1)

Valendo dizer então que os valores médios são aproximados por:

$$\bar{\zeta} = \frac{1}{T} + \int_t^{t+T} \zeta(t) dt$$

(Eq. 2.6.2)

Ainda segundo FOKEN (2012), a condição ideal para a aplicabilidade da decomposição de Reynolds requer que sejam válidos os postulados abaixo:

- I $\bar{\zeta} = 0$
 - II $\overline{\zeta\xi} = \bar{\zeta}\bar{\xi} + \overline{\zeta'\xi'}$
 - III $\overline{\zeta'\xi} = \bar{\zeta}\bar{\xi}$
 - IV $\overline{\zeta + \xi} = \bar{\zeta} + \bar{\xi}$
- (Eq. 2.6.3)**

Estes postulados restringem a avaliação dos atributos médios às condições de *ensemble*, ou seja, a obtenção de valores médios em múltiplas amostragens em condições idênticas.

A rigor, do ponto de vista prático, tais pressupostos não podem ser integralmente cumpridos em condições atmosféricas reais.

Buscando manter a aplicabilidade do princípio da decomposição de Reynolds em situações representativas, condições reais gerais, foi proposta por KAIMAL (1994), uma abordagem estatística simplificadora, que computa a parametrização dos valores médios em séries temporais.

De forma simplificada, em situação de fluxo turbulento, em uma aplicação para, por exemplo, cálculo de fluxos de gás na atmosfera, pode-se dizer que a componente vertical pode ser representada por:

$$F = \overline{\rho_d w s}$$

(Eq. 2.6.4)

Assim sendo, o fluxo médio pode ser aproximado pelo produto médio da densidade do ar (ρ_d) pela velocidade vertical (w) e a fração molar seca do gás de interesse (s).

Ressalve-se que, no jargão da literatura específica de ciências atmosféricas e poluição do ar, é muito comum identificar a componente (s) por seu valor referenciado em base seca, fração ou como razão de mistura.

Cada uma dessas variáveis é então parametrizada como a soma de sua média temporal (contabilizada a intervalos regulares, comumente de 20 a 60 minutos) e sua respectiva variação instantânea (20 Hz, equivalendo a 20 leituras por segundo ou 10 Hz, equivalendo a 10 leituras por segundo).

$$F = \overline{(\bar{\rho}_d + \rho'_d)(\bar{w} + w')(\bar{s} + s')}$$

(Eq 2.6.5)

$$F = \overline{(\bar{\rho}_d \bar{w} \bar{s} + \bar{\rho}_d \bar{w} s' + \bar{\rho}_d w' \bar{s} + \bar{\rho}_d w' s' + \rho'_d \bar{w} \bar{s} + \rho'_d \bar{w} s' + \rho'_d w' \bar{s} + \rho'_d w' s')}$$

(Eq 2.6.6)

Obtendo-se a média e considerando-se nulas as médias das médias, pode-se descrever o fluxo de forma mais simplificada:

$$F = (\bar{\rho}_a \bar{w} \bar{s} + \bar{\rho}_a \overline{w' s'} + \overline{w \rho'_a s'} + \overline{s \rho'_a w'} + \rho'_a \overline{w' s'})$$

(Eq 2.6.7)

Adicionalmente, considerando-se que, para terreno horizontal e homogêneo, são nulas as flutuações da densidade do ar e do fluxo vertical médio, a equação final do fluxo pode ser aproximada por:

$$F \approx \bar{\rho}_a \overline{w' x'}$$

(Eq 2.6.8)

Assim sendo, o fluxo de um gás traço presente na atmosfera pode ser descrito pelo produto da densidade média do ar seco pela média do produto das variâncias da sua velocidade vertical e da fração molar seca.

2.6.1 Princípio de Detecção

Assim como em muitas técnicas empregadas no monitoramento atmosférico, também no caso da *Eddy Covariance*, é ótico o princípio de detecção utilizado na medição dos G.E.E. presentes em nível de componentes-traço. Fisicamente, a luz sofre uma absorção, pelos gases-traço dispersos no ar, cujas moléculas, presentes na trajetória de propagação do feixe de luz, absorvem a radiação. A redução na intensidade de radiação, observada pelo detector, é calibrada por meio de uma função não-linear, contra a concentração molar de cada gás.

O sensor primário tipicamente é um analisador de resposta rápida, que mede as flutuações turbulentas nas concentrações atmosféricas molares em alta frequência (1 a 20 Hz), que detecta a absorção na região do infravermelho (IR). A fonte de radiação típica é o infravermelho de banda larga, com filtros de banda nas linhas de absorção correspondentes aos gases de interesse, que, em aplicações típicas, como é o caso as Ressacada, são CO₂ e H₂O.

No detector, os sinais são convertidos em razão de mistura, adotando-se a equação de calibração própria.

Recomenda-se fortemente que sejam consideradas as variações de pressão, temperatura e umidade do ar (flutuações na umidade relativa atmosférica, concentrações de vapor d'água, precipitação úmida), fazendo-se as correções em densidade (SPRONSON, 2013). Na proposta metodológica de BURBA (2007), as correções são feitas adotando-se a aproximação proposta por WEBB-PEARMAN-LEUNING (WPL) (WEBB, 1980).

Ressalve-se que, pela comparação com um sinal referência, são minimizadas as variações espúrias (oscilações da fonte de luz, variações no detector).

2.6.2 Aspectos relevantes em uma aplicação de *Eddy Covariance*, limitações do método e incertezas

MUNGER (2012) apresenta uma compilação bastante detalhada quanto a aspectos relevantes das especificações técnicas e premissas de projeto da torre meteorológica, contextualizando sua aplicação no ambiente ou ecossistema que será avaliado, bem como os sensores e instrumentação que devem compor o sistema da *Eddy Covariance*.

REBMANN (2012) e FOKEN (2012) abordam importantes aspectos de controle de qualidade de dados, em leituras complementares: O primeiro autor foca prioritariamente a questão dos cálculos de fluxo atmosférico; o segundo apresenta considerações quanto às correções e tratamento dos dados brutos e filtragens das principais variáveis em questão (calor sensível, fluxo, calor latente).

RANNIK (2012) analisa aspectos fundamentais da estimativa do *footprint* de aplicações da *Eddy Covariance*.

AUBINET (2012) e GOULDEN (1996) apresentam considerações críticas e sugestões quanto a recomendações e sugestões visando a melhoria metodológica, no que se refere especificamente à tendência, apresentada pela técnica da *Eddy Covariance*, de subestimar os fluxos noturnos, que ocorrem, normalmente, em condições de atmosfera estável. De fato, este é o “calcanhar de Aquiles” da técnica ECS, em função do pressuposto de turbulência e de fluxos atmosféricos convectivos para validação das estimativas por ela geradas.

RICHARDSON (2012) e MAUDER (2013) apresentam uma detalhada compilação e crítica quanto à análise das incertezas, abordando os aspectos determinantes de aplicações com ECS, contemplando erros sistemáticos e randômicos nas diversas etapas: amostrais, instrumentais, problemas associados à variabilidade do *footprint*; estimativa dos erros randômicos etc.

Em aplicações da técnica no contexto de sequestro geológico, os trabalhos de LEWICKI (2010, 2009 a, 2009 b, 2007, 2005a), e referências aí contidas, trouxeram importantes contribuições para o processo de detecção e de quantificação de exsudação do CO₂ (vazamento do solo para a atmosfera), e para a elaboração e refinamento de uma proposta metodológica de balanço de massa, integrando diferentes trens amostrais, empregados no campo aberto.

Com base nas referências anteriormente citadas, enriquecidas pelas recomendações de agentes de relevância em estudos de MMV de CO₂, como IEAGHG (2012) e NETL (2012, 2009), são considerados relevantes, em uma aplicação da técnica, os seguintes aspectos:

a) as medidas são realizadas dentro da camada limite de interesse e os fluxos atmosféricos devem ser completamente turbulentos, caso em que, tipicamente, a transferência líquida vertical é feita pelos turbilhões ou vórtices (*eddies*);

b) situação diversa do disposto anteriormente configura pouca ou nenhuma turbulência atmosférica (atmosfera estável), caso em que os resultados da técnica perdem confiabilidade;

c) considera-se que o fluxo de ar não é distorcido pela estrutura da instalação em si, e nem os outros instrumentos a ela anexados, porém, idealmente, o terreno deve ser o mais horizontal e uniforme possível, para que as flutuações médias da componente *w* sejam próximas do zero, as flutuações na densidade de ar e a convergência/ divergência sejam desprezíveis. Em aplicações onde o aspecto da rugosidade do terreno seja relevante, os resultados do uso desta técnica devem ser vistos com cautela;

d) as medições têm natureza pontual;

e) o equipamento deve estar localizado à montante do experimento de vazamento de CO₂, pois os dados coletados pela EC devem ser representativos da área à montante do vento, tomando-se como referência os ventos típicos ou climatologicamente representativos;

f) os instrumentos são sensíveis o suficiente para detectar pequenas mudanças à alta frequência. A alta sensibilidade da E.C. é um dos fatores potencialmente demandadores de atenção e cuidado, por parte do usuário;

g) é imprescindível a análise crítica dos dados gerados pela *Eddy Covariance* sempre. O uso de filtros de dados é recomendado; deve-se manter a umidade atmosférica em faixas de conformidade; em dias de precipitação intensa, conservadoramente, as leituras devem ser identificadas de forma inequívoca, ou, idealmente, expurgadas dos cálculos de concentração e de fluxo;

h) sem sombra de dúvida, ainda nos dias de hoje, uma barreira para aplicação desta técnica em larga escala reside na complexidade dos cálculos matemáticos, aliada à ausência de padronização da abordagem. Ainda não se dispõe, de fato, de uma metodologia de referência, recomendada para os cálculos e o tratamento de dados.

Ressalvem-se os esforços de iniciativas, no sentido de propor uma tentativa de unificação metodológica, em bases mais robustas, sob a forma de projetos multiclientes. No âmbito da padronização metodológica quanto às medições de fluxo, destacam-se os trabalhos desenvolvidos sob a liderança de entidades como, dentre outras: em nível mundial, [FLUXNET](http://www.fluxnet.ornl.gov) (www.fluxnet.ornl.gov), iLEAPS (www.ileaps.org); nas Américas do Norte, Central e do Sul, AMERIFLUX (www.ameriflux.lbl.gov), da qual participa também o Brasil; no âmbito da Comunidade Europeia, European Fluxes Cluster (www.europe-fluxdata.eu), estabelecido sob as iniciativas do projeto CARBO EUROPE IP, *Integrated Carbon Observation Systems* (www.icos-ri.eu) ; com ênfase nos fluxos regionais dos ecossistemas da Oceania (Austrália e Nova Zelândia), a OZFLUX (www.ozflux.org.au); bem como os respectivos desdobramentos em nível de país: Fluxnet Canada, NEON (www.neoscience.org) etc.

2.7 Arcabouço Teórico das Técnicas de Espectroscopia de Absorção a Laser e Análise Isotópica

Com o intuito de viabilizar, em paralelo com o levantamento das informações de fluxos atmosféricos turbulentos em nível local, a medição concomitante da concentração atmosférica e a razão isotópica do CO₂ em amostras colhidas do ar ambiente, foi utilizado, na campanha de injeção de CO₂ de 2013 na Ressacada, um analisador de isótopos comercial, portátil, fabricado pela Los Gatos Research Inc (LGR, 2013). Apenas a título de curiosidade,

este equipamento também pode ser denominado a partir de suas siglas, referenciadas da literatura técnica, a saber: CDCIA (*Carbon Dioxide Carbon Isotope Analyser*), CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) ou IGA (*Isotopic Gas Analyser*). Eventualmente, qualquer uma das siglas pode constar deste texto, das ilustrações aqui apresentadas ou dos artigos associados a essa Tese.

A referida técnica é bastante conhecida, mormente em aplicações visando à obtenção de medidas de concentração de dióxido de carbono em níveis de ppm (partes por milhão) ou sub-ppm, com base na absorção espectral do infravermelho (próximo e médio).

Uma detalhada revisão do uso da técnica para estudo de gases de efeito estufa é apresentada nos trabalhos de GRIFFIS (2013) e HUMEZ (2013). Recentemente, aplicações, semelhantes à filosofia e à abordagem adotada no experimento de 2013 na Ressacada, conjugando aspectos óticos à caracterização isotópica, além da medição dos fluxos atmosféricos locais, têm tido ampla disseminação e notoriedade em pesquisas de campo na área de monitoramento de CO₂, conforme abordam os estudos de STURM (2013, 2012).

A vantagem principal dessa abordagem, conjugando concentração e razão isotópica, é permitir a identificação da fonte provável da emissão avaliada (MAYER, 2015), (WEN, 2013), (KREYER, 2010). O artigo de MC ALEXANDER (2011) detalha a aplicação da técnica em estudos experimentais de detecção de vazamento de CO₂, especificamente em sítios de sequestro geológico; a abordagem de KREYER (2010) tem por foco os experimentos de vazamento controlado de CO₂.

À guisa do aumento da robustez do método, sem onerar os trabalhos de campo, em termos de tempo, custo e complexidade, uma revisão recente da literatura alusiva ao tema é apresentada por DIXON (2015), que levanta aspectos relevantes e apresenta sugestões, com vistas a alavancar a incorporação de mais parâmetros de monitoramento. Naquele trabalho, são discutidas alternativas de lógica e arquitetura de medição, com vistas a propiciar o estabelecimento de uma assinatura mais confiável do vazamento ou escape do CO₂ em sítios de armazenamento geológico, dentro do escopo que o autor designa por “monitoramento de atribuição”. Uma vertente de desenvolvimento metodológico, apresentada no referido artigo, é a proposta de uma estratégia de medição que integra e combina o mapeamento de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$, $\delta^{16}\text{O}$) e alguns parâmetros geoquímicos característicos do sítio em questão (CH₄, O₂, H₂O e CO₂), na busca de uma “assinatura isotópica” robusta e que propicie uma identificação taxativa da fonte em avaliação. O benefício do estabelecimento de tal parâmetro, uma assinatura idealmente inequívoca ou menos sujeita à sobreposição (*overlap*)

por outras fontes de CO₂, eventualmente presentes em nível local, ou, ainda, pela contribuição de grandes fontes remotas, está na minimização das interferências causadas por outras fontes que não o próprio experimento, cujas emanações possam ser transportadas fisicamente, e de forma substancial, ao sítio de interesse, interferindo no processo de identificação do vazamento controlado.

2.7.1 Medição da Razão Isotópica do Carbono, com Base em seus Isótopos Estáveis

O parâmetro identificado comumente na literatura por $\delta^{13}\text{C}$ designa uma assinatura isotópica. Tem uso corriqueiro, sobretudo nas áreas da geoquímica, paleoclimatologia e paleoceanografia, representando uma característica de identificação do carbono contido na amostra, daí o termo assinatura isotópica.

Por definição, este parâmetro significa a razão ou relação entre os isótopos estáveis $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$, dada em partes por mil (‰) (LIBES, 1992).

Procede-se o cálculo da razão isotópica de uma dada amostra, conforme a fórmula a seguir:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{amostra}}}{\left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{padrão}}} - 1 \right] \cdot 1000(\text{‰})$$

(Eq 2.7.1.1)

Historicamente, o PDB foi estabelecido como o primeiro padrão de referência para o carbono 13, por apresentar uma alta anomalia de $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ (0,0112372). A denominação dada ao padrão decorreu por sua procedência, obtido a partir de um fóssil marinho do período Cretáceo, a *Belemnitella americana*, encontrada em uma formação geológica da Carolina do Sul (EUA), conhecida por Pee Dee (CRAIG, 1957). Consequentemente, por ser o PDB a primeira referência de zero para o $\delta^{13}\text{C}$, a vasta maioria dos materiais presentes na natureza, ou ainda aqueles produzidos pelo homem a partir do Carbono, via de regra, passou a apresentar um valor negativo para aquele parâmetro. Devido ao notável aumento de interesse da comunidade científica pelas técnicas isotópicas, as fontes de PDB se esgotaram, o que

forçou a busca por novos padrões. MILLER (2004) propôs um padrão alternativo (Vienna PDB, ou VDPB), que substituiu o padrão original.

Conceitualmente, a razão isotópica é um parâmetro utilizado para a determinação da procedência (origem) do carbono. Uma vez que fontes deste elemento, que tenham natureza distinta, apresentam valores diferenciados daquele parâmetro, tal fato pode ensejar uma categorização ou, minimamente, uma estratificação por tipologia de fonte de procedência ou origem.

A análise isotópica, com base nos isótopos estáveis, vem sendo utilizada em uma vasta gama de aplicações técnicas e científicas. Como, por exemplo, na datação de carbono, em estudos arqueológicos (HEDGES, 2004), (SALTZMAN, 2003) ou paleoclimáticos (HUGHES, 2002), na análise de fluxos energéticos nas cadeias alimentares, na caracterização dos solos, na avaliação da qualidade da água (BASKARAM, 2011), no monitoramento atmosférico, em demais aplicações em meio ambiente ou no MMV de CO₂ (KREVIOR, 2010), bem como o próprio experimento conduzido na Ressacada (MOREIRA, 2014 c). A técnica tem emprego também na rotina de controle de qualidade da indústria farmacêutica (GRIFFITH, 2012), (GALIMOV, 2005) (JASPER, 2004), na produção industrial de bebidas e de alimentos (O'BRIEN, 2015), (KIM, 2013), (GHIDINI, 2006), na pesquisa de *doping* em atletas (SOBOLEVSKY, 2012), e em estudos criminalísticos ou forenses (EHLERINGER, 2010), (BENSON, 2009,2006).

Adaptada e traduzida a partir de compilação da literatura técnica, a Tabela 2.7.1.1, apresentada a seguir, ilustra resumidamente algumas razões isotópicas de carbono típicas, para algumas fontes relevantes na dinâmica global do CO₂. As discrepâncias nos valores tabelados, segundo O'LEARY (1988) e fontes aí citadas, decorrem do fracionamento isotópico, ou enriquecimento de um isótopo estável (¹²C ou ¹³C) em detrimento do outro, devido às transformações químicas e bioquímicas, ocorrendo na natureza ou mesmo por influência humana. A contribuição antrópica, em função, sobretudo, das emissões de gás exausto de combustão, contribui com o enriquecimento dos teores do isótopo ¹³C, portanto, tornando mais negativos os valores de δ^{13} .

Tabela 2.7.1.1: Valores típicos de razão isotópica para algumas tipologias de fontes.

FONTE	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) Faixa Típica de Valores (referência)
Queima de combustíveis fósseis	De -50 a -28 (SHOEMAKER, 2010)
Algas Vermelhas	consumidoras de CO_2 : -34,5 a -29,9 consumidoras de HCO_3^- : -22,5 a -9,6 (MABERLY, 1992)
Exsudações de plantas do tipo C4 (milho, painço, cana-de-acúcar, sorgo, gramíneas)	De -33 a -24 (CAEMMERER, 2014)
Algas Verdes	-20,3 a -8,8 (MABERLY, 1992)
Exsudações de plantas MAC (Metabolismo Ácido das Crassuláceas) (abacaxi, orquídeas, bromélias, cactus)	-20 a -10 (WINTER, 2002), (O'LEARY, 1988)
Exsudações de plantas do tipo C3 (trigo, aveia, arroz, tabaco, algodão, maçã)	De -16 a -10 (KOHN, 2010)
Fluxos entre compartimentos ambientais	Biosfera- Atmosfera : cerca de -27,5 Atmosfera- Biosfera: cerca de -26,0 Oceano - Atmosfera: cerca de -9,5 Atmosfera- Oceano: cerca de -10,0 (SHOEMAKER, 2010)
Atmosfera terrestre	- 8,6 a -7 (KEELING, 2010)

2.7.2 A espectroscopia de absorção

De uso histórico e consagrado em aplicações experimentais, a técnica da espectroscopia de absorção a laser consiste, resumidamente, da passagem de um feixe ótico através de uma amostra gasosa, que é o objeto primário do estudo.

A fração molar do componente de interesse, ou sua razão de mistura, é determinada pela medida de absorção, tomando-se por base a conhecida lei de BEER-LAMBERT:

$$\frac{I_v}{I_0} = \exp[-\sigma(v)NL]$$

(Eq 2.7.2.1)

Onde:

I_v = intensidade transmitida por meio da amostra, na frequência ν

I_0 = intensidade incidente (de referência), ou seja, antes de entrar na câmara de amostragem

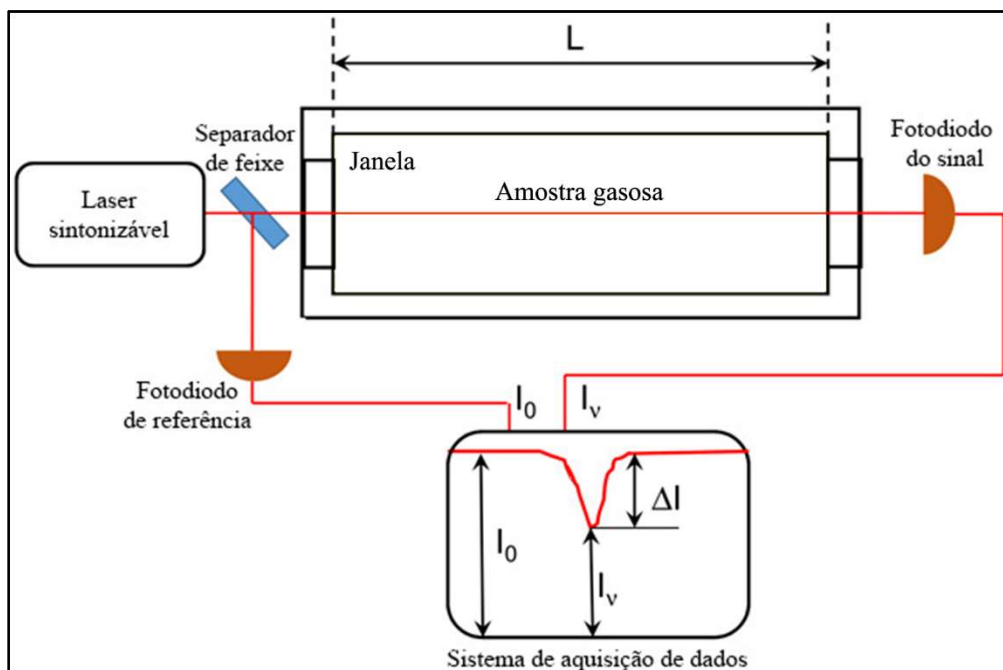
σ = seção de choque de absorção (cm^2)

N = densidade molecular da molécula do gás absorvente (cm^{-3})

L = caminho óptico efetivo de absorção (cm)

As Figuras 2.7.2.1 e 2.7.2.2, apresentadas na sequência, ilustram a abordagem adotada em campo. A Figura 2.7.2.1 traz uma representação esquemática de uma configuração típica, empregando a técnica de espectroscopia de absorção gasosa utilizando laser.

Figura 2.7.1.1: Ilustração da técnica de espectroscopia a laser, em uma arquitetura padrão.



Fonte: Adaptado e traduzido de BERDEN (2009, 2000).

Para a ampla maioria das aplicações da técnica, a sensibilidade deste tipo de configuração é naturalmente limitada pelo comprimento efetivo de absorção, além das flutuações de intensidade do próprio laser. Interessante discussão, aludindo à busca e ao mapeamento de assinaturas isotópicas do CO₂ na atmosfera, possibilitada pelo emprego concomitante da análise isotópica com a espectroscopia, é apresentada no trabalho de STURM (2013); uma abordagem que inclui, no arcabouço de medição, também a avaliação dos fluxos atmosféricos turbulentos é apresentada em STURM (2012). XIANG (2013) apresenta uma proposta de arquitetura metodológica mais elaborada, minimizando o uso de gases de calibração em aplicações de longa duração, o que é um desenvolvimento bastante conveniente para aplicações em campo.

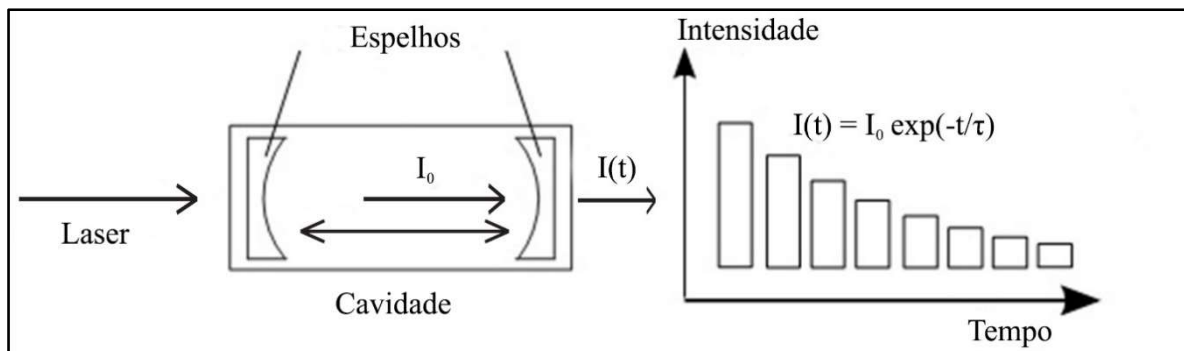
No caso do experimento patrocinado pelo Projeto Brasileiro de CO₂, optou-se por adotar a linha de espectroscopia de absorção, com base na aplicação da técnica conhecida como *Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CRDS), ou Espectroscopia de Cavidade Ressonante Anel- Abaixo (livre tradução desta autora). Segundo o detalhado estado da arte publicado sobre a técnica, elaborado por PALDUS (2005), a partir do estudo de BETCHEL (2004), as primeiras medidas de refletividade, usando a técnica de laser, ocorreram logo no início dos anos 80 (HERBELIN, 1980, 1981), após o advento das cavidades óticas (KASTLER, 1974), aliado ao sucesso da confecção de superfícies altamente polidas e de sua incorporação à arquitetura do medidor. A pesquisa pioneira de O'KEEFE (1988) foi responsável por materializar definitivamente a técnica, posteriormente aperfeiçoada por PAUL (2001).

Esta vantajosa arquitetura de medição propicia a absorção direta, com uma sensibilidade significativamente alta (VALLANCE, 2005), quando comparada às demais técnicas convencionais de espectroscopia por absorção, pois tem lastro na medida da razão de absorção, ao invés da magnitude da luz que circula no interior de uma cavidade óptica ressonante de alta sensibilidade, e se beneficia adicionalmente do elevado comprimento ótico (BERDEN, 2000).

Em linhas gerais, durante a etapa de medição do gás, um pulso de laser é injetado no interior da cavidade, que contém dois espelhos de alta *finesse* (alta refletividade, por seu altíssimo grau de polimento) que propiciam repetidas reflexões do laser em seu interior. A cada reflexão do pulso, uma pequena fração da radiação passa através dos espelhos; é justamente a magnitude desta fração de luz transmitida que é medida no detector de resposta rápida. Conforme ilustra esquematicamente a Figura 2.7.2.2, a variação temporal da

magnitude da luz transmitida é a curva de decaimento exponencial da intensidade da radiação com uma constante de tempo τ .

Figura 2.7.1.2: Ilustração da técnica de CRDS.



Fonte: NAKAEMA (2010), a partir de O'KEEFE (1988).

Assim sendo, a razão de absorção é obtida medindo-se o tempo de decaimento. Em teoria, em uma cavidade hipotética, absolutamente vazia, sem material absorvente, as eventuais perdas são provenientes única e exclusivamente da refletividade dos espelhos. Em uma aplicação prática, no mundo real, em que ocorre o preenchimento da cavidade com uma amostra absorvedora de luz (no caso, a amostra de ar contendo CO_2), a presença de moléculas absorventes conduz a perdas maiores e, conseqüentemente, a um tempo de decaimento mais curto.

A alta sensibilidade da técnica é uma decorrência direta da própria concepção da filosofia de medição, segundo a qual se monitora o decaimento temporal do sinal (razão, valor relativo) ao invés de sua magnitude (valor absoluto), aliada à alta *finesse* dos espelhos. A primeira faz com que as oscilações da fonte de radiação tenham muito pouca influência nos valores medidos; a altíssima refletividade maximiza o comprimento efetivo de absorção. Tal conjunção de fatores propicia robustez e estabilidade nas leituras, características essas que despertaram, sobretudo nas duas últimas décadas, um aumento substancial de interesse pela técnica em aplicações científicas, sobretudo quando a confiabilidade é um requisito fundamental. Exemplos de ênfase especial em aplicações robustas, voltadas para a detecção de gases-traço na atmosfera, emanam dos trabalhos de KEETER (2010), JONGMA (1995), e referências aí contidas, que apresentam desenvolvimentos relevantes na área.

2.8 Arcabouço Teórico da Modelagem de Exsudação do CO₂

Segundo BACHU (1994), e endossado por ORR JR. (2004) e JONHSON (2004), dentre outros autores, uma vez injetado, em formações geológicas profundas, como reservatórios exaustos de óleo e gás, camadas profundas de carvão e aquíferos salinos profundos, o CO₂ tenderá a se deslocar para cima, em um escoamento boiante, ainda que na forma supercrítica. Dado o rigor das especificações que qualificam um sítio geológico para fins de armazenamento e sequestro de carbono, conforme sistematizado nos manuais de Boas Práticas (DNV, 2010), (EU, 2011), (NETL, 2010a), (WRI, 2008), (GEO-SEQ, 2004), dentre outras referências, o risco de escape final do CO₂ de volta à atmosfera é literalmente marginal, pois, afinal, a premissa sobre a qual se estabelece o CGS é o aprisionamento do CO₂ dentro de estruturas geológicas de baixa permeabilidade. No entanto, este risco, por mínimo que seja, deve ser conhecido, avaliado, quantificado e, em países cujo arcabouço legal está consolidado, as perdas por vazamento têm que ser devidamente reportadas (DIXON, 2015).

Na visão de OLDENBURG (2004, 2003a), CORTIS (2009) e LEWICKI (2005), apesar dos muitos mecanismos de aprisionamento secundários naturalmente encontrados nas formações geológicas, em especial aquelas eleitas como sítio de estocagem de carbono, é fato que, mesmo assim, existe o risco de vazamento do CO₂ para as camadas mais superficiais, a partir das quais o dióxido de carbono poderá escapar para a superfície, sob a forma de gás, ainda que em proporções diminutas.

OLDENBURG (2010 a,b, 2004,2003) expressa em seus trabalhos, de forma ampla e recorrente, a preocupação com as intercorrências eventualmente potencializadas pelo aumento das movimentações de CO₂, em última instância. Para o autor, um dos fatores motivadores para a sistematização da avaliação crítica dos riscos de escape, em nível de supersuperfície rasa, é que, uma vez estabelecidos projetos de sequestro geológico de larga escala, as quantidades estocadas e movimentadas de CO₂ serão bastante significativas, aumentando o risco subjacente de implicações negativas ao meio ambiente e à saúde humana, dados os grandes volumes.

Durante o processo de vazamento para a superfície (exsudação), uma fração do CO₂, eventualmente escapando da área de contenção geológica, pode se dissolver na água subterrânea ou em aquíferos superficiais, causando impacto a estes corpos receptores. Do

ponto de vista de danos prováveis à saúde humana e ao meio ambiente, associados ao escape de dióxido de carbono emanado de sítios de armazenamento, o risco potencial mais significativo de exposição ao CO₂ advém, sobretudo, dos processos de dispersão e de advecção na superfície e na biosfera, uma vez que é nestas regiões que se encontram os receptores de interesse.

A lógica que norteia a modelagem da exsudação de CO₂ nos trabalhos do autor é o acoplamento entre os processos de convecção e advecção do CO₂ ocorrendo (1) na camada de superfície atmosférica (identificada pelo autor por camada de superfície, correspondendo a aproximadamente à porção inferior da Camada Limite Planetária, contígua à superfície do solo) e (2) na subsuperfície (porção abaixo do nível da superfície do solo).

Um exemplo de aplicação do modelo TOUGH (*Transport of Unsaturated Groundwater and Heat*), desenvolvido pelo autor, em um estudo experimental de vazamento controlado de CO₂ em superfície rasa, sob muitos aspectos, semelhante ao experimento da Ressacada de 2013, é detalhado no trabalho de OLDENBURG (2010 a).

Justifica-se esta abordagem, e a importância de se dispor de tal ferramenta, pelos seguintes aspectos:

- (a) a subsuperfície é a fonte da qual emana o CO₂ vazado ou exsudado;
- (b) o ar ambiente pode, livremente, fluir para dentro e para fora da subsuperfície, em função da variabilidade da pressão atmosférica local;
- (c) o CO₂ é um gás denso ($\rho = 1,8 \text{ kg.m}^{-3}$ à pressão e à temperatura atmosféricas), portanto, mais pesado do que o ar ($\rho = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$) e, necessariamente, tenderá, por questões meramente físicas, a escoar para baixo, migrando para as porções inferiores do solo, relativamente ao ar ambiente.
- (d) Assim sendo, para a modelagem quantitativa de vazamento de CO₂ para a atmosfera livre, emanado de sítios de armazenamento, é essencial a caracterização rigorosa dos processos ocorrendo na subsuperfície e na zona vadosa.
- (e) Dada a natureza densa do gás, um aspecto importante a se considerar é a probabilidade de acúmulo do CO₂ em altas concentrações, confinado em áreas pouco ventiladas (como porões de edificações, estruturas complexas, com pouca área de passagem para o ar) ou situadas em depressões (como vales), que podem propiciar acúmulo das concentrações locais do gás, eventualmente chegando a

patamares perigosos, gerando riscos potenciais aos receptores humanos ou à biota.

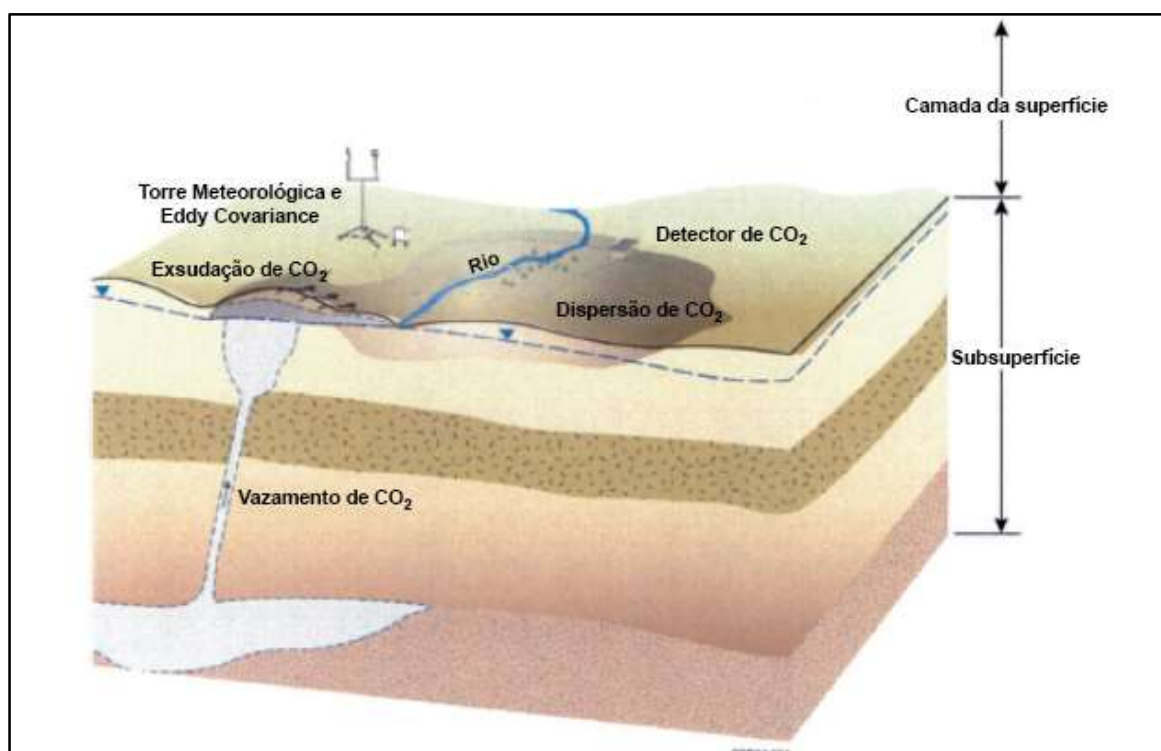
- (f) Apesar de o CO₂ ser um gás-traço naturalmente presente no ar, e essencial para o equilíbrio radiativo-convectivo da atmosfera planetária, além de imprescindível ao metabolismo das plantas, sua presença em excesso pode, eventualmente, causar transtornos e impactos ao receptor humano (HEPPLE, 2005) e ao meio ambiente (com ênfase especial nas questões da homeostase climática, e decorrências em termos de aquecimento global). Na abordagem adotada por BRITTER (1994, 1989, 1988) e HANNA (2001), o CO₂ é tratado, de fato, como um risco toxicológico.

A Figura 2.8.1 ilustra um sítio de armazenamento geológico de CO₂ dotado de uma falha geológica permeável, através da qual o dióxido de carbono escapa, sob a forma de gás, para a atmosfera.

A descompressão do CO₂, que sobe pela falha geológica, faculta a dispersão e convecção da pluma de CO₂, que se espalha, chegando à subsuperfície, podendo atingir o lençol freático, chegando à zona vadosa.

Na zona vadosa, o CO₂ pode deslocar os outros gases presentes e, eventualmente, subir e escapar, através da superfície do solo, para a atmosfera. O desenho esquemático ilustra uma aplicação de *Eddy Covariance* e câmara de fluxo, buscando referenciar aplicação de técnicas corriqueiras de MMV de CO₂ de subsuperfície e atmosfera, em paralelo.

Figura 2.8.1: Desenho esquemático representando o vazamento inesperado e a exsudação do CO₂ gasoso, a partir de um sítio de armazenamento geológico de carbono. Identificam-se neste esquema: (a) as camadas geológicas e a atmosfera em conexão, quais sejam, a porção de subsuperfície, a subsuperfície rasa, a atmosfera próxima; (b) uma torre de *Eddy Covariance*; (c) a falha geológica permeável; (d) os mecanismos de espalhamento do CO₂ no domínio local.



Fonte: Traduzido de OLDENBURG (2004).

O modelo TOUGH (T2CA – TOUGH CO₂ AND AIR), desenvolvido por OLDENBURG (2000, 1995) acopla os aspectos aí identificados, e compila os resultados de trabalhos contemplando o risco de vazamentos de gases tóxicos, referenciados anteriormente. Assim, sendo de grande valia em aplicações de:

- (a) Análise de risco de exposição ao CO₂ em caso de vazamento, por receptores humanos, impactos ambientais, impactos à biota etc.
- (b) Para desenvolvimento de especificação técnica e o dimensionamento rigoroso de sistemas de monitoramento e detecção de CO₂, em arquiteturas de M&V do gás.
- (c) Para o desenvolvimento de estratégias de verificação do sequestro geológico de carbono.

- (d) Dada sua concepção, o modelo é uma ferramenta importante na avaliação crítica do fenômeno de exsudação difusiva, lenta e passiva do CO₂ gasoso para a atmosfera, em situações não agudas. Ou seja, em oposição à reprodução de eventos catastróficos (impactos agudos, de grandes volumes de gás escapando), é uma ferramenta bastante útil para modelar processos lentos de perdas gasosas de baixa amplitude, que são de difícil percepção e quantificação, sobretudo em cenários de grandes áreas sendo impactadas, por exemplo, no caso de um sítio de armazenamento geológico de escala comercial.

Cumprе ressalvar que, na abordagem utilizada nesta Tese, conforme será detalhado nas metodologias, descritas no capítulo 3, optou-se por avaliar a dispersão atmosférica da pluma de CO₂ emanada do experimento com base em um modelo mais simples, de domínio público. Trata-se do conhecido modelo estatístico gaussiano, cujo entendimento por parte dos agentes de regulação ambiental é pleno, e que conta com seu endosso para fins de atendimento às métricas da legislação ambiental vigente mundialmente.

O modelo em questão é um algoritmo para cálculo da distribuição de concentrações atmosféricas de poluentes inertes, transportados pelo vento. Aplicações típicas compreendem, sobretudo, a avaliação do impacto, para fins normalmente de licenciamento, de pluma com boiança, ou pluma boiante (*buoyant plume*), emanada de fonte (s) estacionária(s) em sua área de influência, em uma faixa de 10 até 20 km no máximo.

A rigor, esta abordagem tem indicação apropriada em um contexto especial, quando o campo de vento é uniforme e a turbulência atmosférica é homogênea e estacionária. Neste caso, portanto, as difusividades turbulentas são constantes. Em tais condições, o perfil da distribuição das concentrações médias atmosféricas reproduz a curva do sino (*bell curve*), típica de uma distribuição gaussiana.

Dadas as simplificações embutidas na arquitetura do modelo, identificadas a seguir, não se buscou, e nem tampouco é objetivo desta tese, uma descrição rigorosa do processo de difusão turbulenta contíguo ao solo, sobretudo pelo efeito das heterogeneidades de campo de vento e as implicações da rugosidade do solo, em microescala. A seguir, são resumidas as simplificações da abordagem gaussiana:

- (1) as emissões atmosféricas são contínuas e a dispersão é passiva, ou seja, o poluente se dispersa na atmosfera e/ou é advectado sem influenciar o campo de escoamento do ar (ARYA, 1999) , (OLDENBURG, 2004) ;
- (2) a difusão do poluente na direção do vento é desprezível, assim como a difusão molecular;
- (3) o escoamento é incompressível;
- (4) a dispersão atmosférica é turbulenta e ocorre vento abaixo, a partir da fonte emissora;
- (5) o campo de vento é suposto uniforme; as componentes lateral e vertical do vento (v ; w) são consideradas nulas;

Consequentemente:

- (1) A concentração média é inversamente proporcional à média do vento dominante;
- (2) A concentração média é diretamente proporcional à taxa de emissão atmosférica;
- (3) A concentração média é inversamente proporcional à área da seção reta da pluma.

No Apêndice C, são apresentadas as equações que descrevem em detalhe a abordagem gaussiana.

3 METODOLOGIAS EMPREGADAS E INFORMAÇÕES SOBRE O SÍTIO EXPERIMENTAL

3.1 Objetivos

O presente capítulo visa a apresentar:

- a. no tópico 3.2, um breve histórico do projeto de pesquisa, que cancelou a presente tese de doutorado, e as informações relevantes relativas ao sítio experimental;
- b. no tópico 3.3, uma panorâmica sobre o experimento conduzido em 2013, contemplando o volume de CO₂ injetado no subsolo e a organização do espaço amostral, distribuído dentro da célula experimental;
- c. no tópico 3.4, as técnicas de medição atmosférica do CO₂, objeto de estudo desta tese, e um sumário quanto à medição dos parâmetros de meteorologia de superfície, possibilitada pela operação da torre meteorológica, instalada localmente.

Para uma apreciação mais detalhada de todas as atividades conduzidas em campo durante o experimento de 2013, foi organizado, no Anexo A, um sumário, contemplando as informações essenciais relativas à infraestrutura e a técnica de injeção de CO₂ no subsolo. Consta também desse material uma panorâmica sobre as demais metodologias de medição de CO₂ não atmosférico, empregadas em paralelo (eletroresistividade, câmaras de fluxo do solo, qualidade da água subterrânea).

3.2 O Projeto e o Sítio Experimental

3.2.1 Breve Histórico do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂.

Coordenado pela autora, está em andamento desde junho/2011 o Projeto de Pesquisa & Desenvolvimento, intitulado Laboratório de Campo para o Monitoramento do CO₂, cuja primeira fase contemplou as atividades experimentais conduzidas na Fazenda Experimental da Ressacada, no campus da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis.

Sob o patrocínio deste projeto, foram conduzidas as seguintes atividades: (a) a montagem de infraestrutura local para a injeção controlada de dióxido de carbono gasoso (CO₂) no subsolo, para fins de testagem das metodologias diversas, em campo, apresentadas resumidamente no Anexo A desta Tese, já mencionado; (b) a aquisição e a instalação dos equipamentos de campo e laboratoriais para a condução das técnicas de medição e monitoramento do CO₂ em todos os compartimentos (atmosfera, subsuperfície, solo e aquífero); (c) a contratação de serviços necessários para a execução das atividades previstas no projeto, como perfuração e instalação dos poços, sondagens etc; (d) três campanhas de injeção controlada do CO₂ no subsolo, incluindo os respectivos períodos de pré-injeção (caracterização do *background*) e a pós-injeção (para fins de verificação de retorno às condições ambientais normais, não perturbadas pelo CO₂).

Além da equipe de pesquisadores do CENPES/PETROBRAS, integraram o grupo de trabalho deste projeto os técnicos e especialistas das seguintes instituições: (a) Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC-REMA), que disponibilizou uma área em sua Fazenda Experimental da Ressacada, para condução dos estudos de campo, além de conduzir as medições de qualidade da água; (b) a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS/CEPAC), que conduziu as medições de fluxo de CO₂ do solo; (c) a Universidade Estadual de São Paulo (UNESP/RC-LEBAC), responsável pelas medições da geofísica; (d) o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP-CLA), que conduziu as medições de fluxo e de concentração de CO₂ atmosférico e seus isótopos estáveis durante o experimento.

Na Campanha de Injeção de 2013, o monitoramento de CO₂ foi levado a cabo contemplando as análises em todos os compartimentos (atmosfera, subsuperfície, solo e cobertura vegetal local), em trabalhos de campo simultâneos. Todas estas tecnologias de medição do dióxido de carbono foram testadas ao longo das três etapas de trabalhos de campo: pré-injeção, injeção e pós-injeção. Foram injetados pouco menos de 33 kg de CO₂ em um poço vertical raso (3,0 metros de profundidade), ao longo de 24 horas diárias, continuamente, de 10 a 21 de Setembro. No período que antecedeu à injeção controlada de CO₂ (identificado como pré-injeção), assim como no período imediatamente subsequente à parada da injeção do gás e até a cessação das atividades de medição em campo (identificado como pós-injeção), foi mantido o monitoramento, com todos os aparatos, para determinação das condições de *background* e o acompanhamento do restabelecimento das condições originais, e a dissipação final (*die-off*) do CO₂, respectivamente. A duração exata das fases

de monitoramento pré e pós-injeção variou levemente, a depender de especificidades de cada tecnologia e do compartimento ambiental em análise.

O objeto de interesse desta Tese de Doutorado é a detecção atmosférica do CO₂, relativa à campanha de 2013. Os focos desta tese são a apresentação e análise de: (a) os resultados das medições atmosféricas, obtidos na Campanha de Injeção de 2013; (b) a consolidação dos resultados de medição de CO₂ na atmosfera, incorporando as tendências percebidas, a partir dos resultados das câmaras de fluxo de subsuperfície e (c) a apresentação e discussão dos resultados do estudo de modelagem de dispersão atmosférica da pluma de vazamento do gás, para consubstanciar a interpretação dos resultados experimentais da campanha.

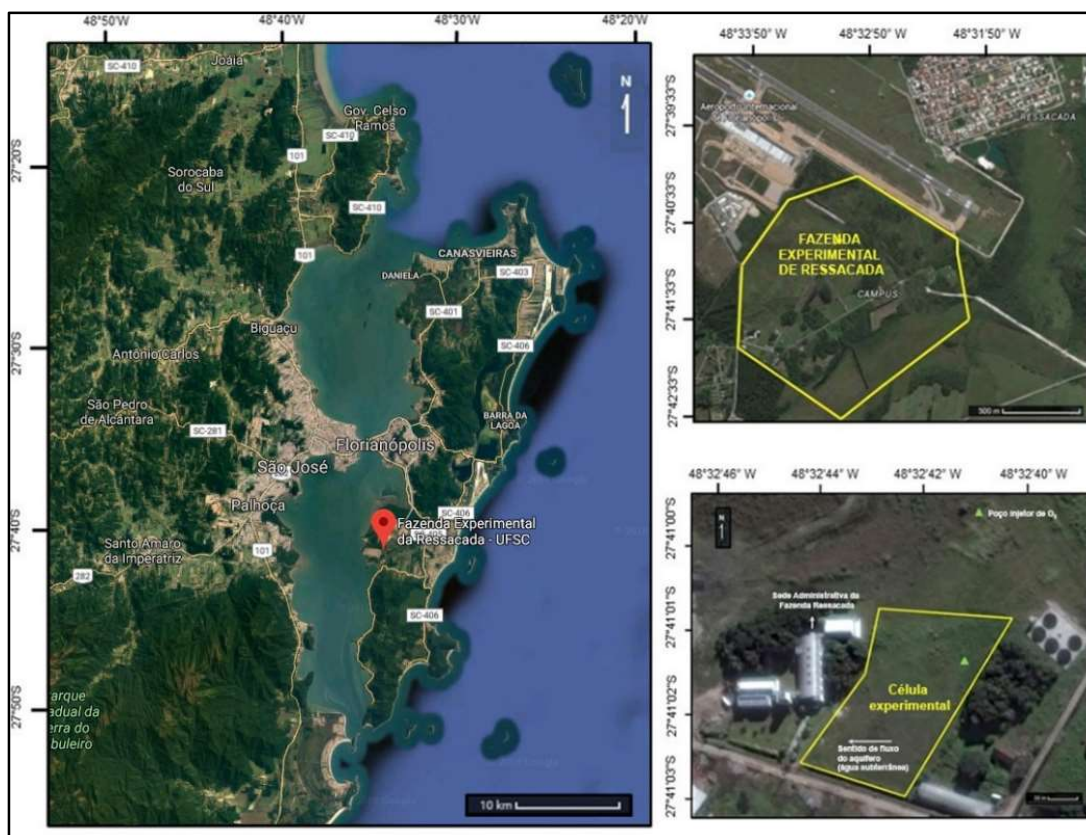
Assim sendo, os resultados e dados experimentais, contemplando a aplicação em campo das demais metodologias analíticas, serão apenas referenciados, com o intuito de subsidiar à composição de uma visão multidisciplinar e integradora da dinâmica do CO₂ e o processo analisado como um todo.

3.2.2 Informações Locais Gerais

A Fazenda Experimental da Ressacada (27°35' S, 48°34' O e altitude de 1,84 m), que abrigou o experimento de injeção controlada de CO₂ gasoso no subsolo, está localizada no Município de Ribeirão da Ilha, na porção SE da Ilha de Santa Catarina, próximo ao Aeroporto Internacional Hercílio Luz, em Florianópolis, SC, integrando o Campus da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A Figura 3.2.2.1, elaborada a partir das imagens de satélite disponibilizadas na base pública *Google Maps*, ilustra a localização do sítio, em várias escalas. Detalha a localização da Fazenda Ressacada, vizinhanças e destaca, em microescala, a célula experimental, utilizada no experimento de 2013, objeto desta tese.

Figura 3.2.2.1. Localização do sítio experimental do Projeto Piloto Brasileiro de CO₂ em perspectiva, em várias escalas.



Fonte: Traduzido de MOREIRA (2015 a).

Em termos de sua formação geológica, na área em que se localiza o sítio experimental, dominam os sedimentos arenáceos, com até 95 % de areia fina em sua distribuição granulométrica, com alto grau de homogeneidade, classificados por LAGE (2005) de Neossolo quartzarênico hidromórfico distrófico. Ressalve-se que, no entanto, na microescala de interesse do experimento, um estudo de amostragem do solo identificou a presença de argila, em teores de até 18%, que, segundo OLIVA (2012), são compatíveis com a presença de lentes de matéria orgânica intercaladas no pacote arenítico, contribuindo, assim, com um certo grau de heterogeneidade, ainda que em nível bastante localizado, no solo.

Ainda segundo LAGE, o aquífero local é livre (não confinado), bastante superficial, fluindo no sentido NW-SE e o nível de água oscila significativamente, com um baixo gradiente (0,4%).

Quanto ao clima, de acordo com a classificação de Köppen-Geiger (PEEL, 2007), a área de Florianópolis predominantemente se enquadra na categoria CFa (subtropical úmido, sem estação seca). As temperaturas típicas variam de 13 a 25° C, com um valor médio típico próximo aos 20° C. O regime de chuvas é distribuído ao longo do ano, com uma precipitação média típica total anual na faixa de 1400 a 1700 mm. As quatro estações do ano se apresentam de forma definida.

Em termos de circulação de ventos, tipicamente, os ventos locais vêm do Norte, conforme se pôde observar durante o experimento de injeção de CO₂, conforme os registros da estação meteorológica suprida pelo Projeto de Pesquisa PT-158.01.114351, apresentados nessa Tese, e consistentes com os registros da base de dados METAR do Aeroporto Hercílio Luz (portal REDEMET.AER).

Uma visão panorâmica a respeito de informações meteorológicas da região é apresentada no Anexo B desta Tese.

3.3 Panorâmica do Experimento de Injeção de CO₂

3.3.1 Célula Experimental

A Figura 3.3.1.1 exibe a célula experimental.

Destaca-se o prédio verde, onde se localiza a sede administrativa da Fazenda Ressacada, edificação na qual foi disponibilizada uma sala para a equipe do projeto e abrigo dos materiais e equipamentos de campo.

Nesta sala, foram alocados os equipamentos que demandavam operação em condições de trabalho e cuidados especiais, como, por exemplo, temperatura e umidade controlada. Tal foi o caso do analisador de isótopos, empregado na identificação da procedência do CO₂ vazado, medido na atmosfera local.

Figura 3.3.1.1: Visão da célula experimental, ressaltando a área disponibilizada pela UFSC para o estudo, delimitada em amarelo. Destaque para o poço injetor de CO₂ e para o prédio verde (sede administrativa).



Fonte: traduzido de MOREIRA (2015 c).

3.3.2 Localização dos Trens Analíticos

A Figura 3.3.2.1 ilustra a distribuição dos aparatos de medição atmosférica, bem como as malhas amostrais das demais áreas de estudo, exibindo a ocupação da área disponibilizada para este estudo.

Figura 3.3.2.1: Visão da distribuição espacial em campo dos diversos trens de medição, utilizados no experimento, aí identificados. Destacam-se as malhas amostrais da geofísica (vermelho) e as câmaras de fluxo (amarelo, circunscrevendo o poço de injeção de CO₂).



Fonte: traduzido de MOREIRA (2015 c).

3.3.3 Massa de CO₂ injetada no experimento

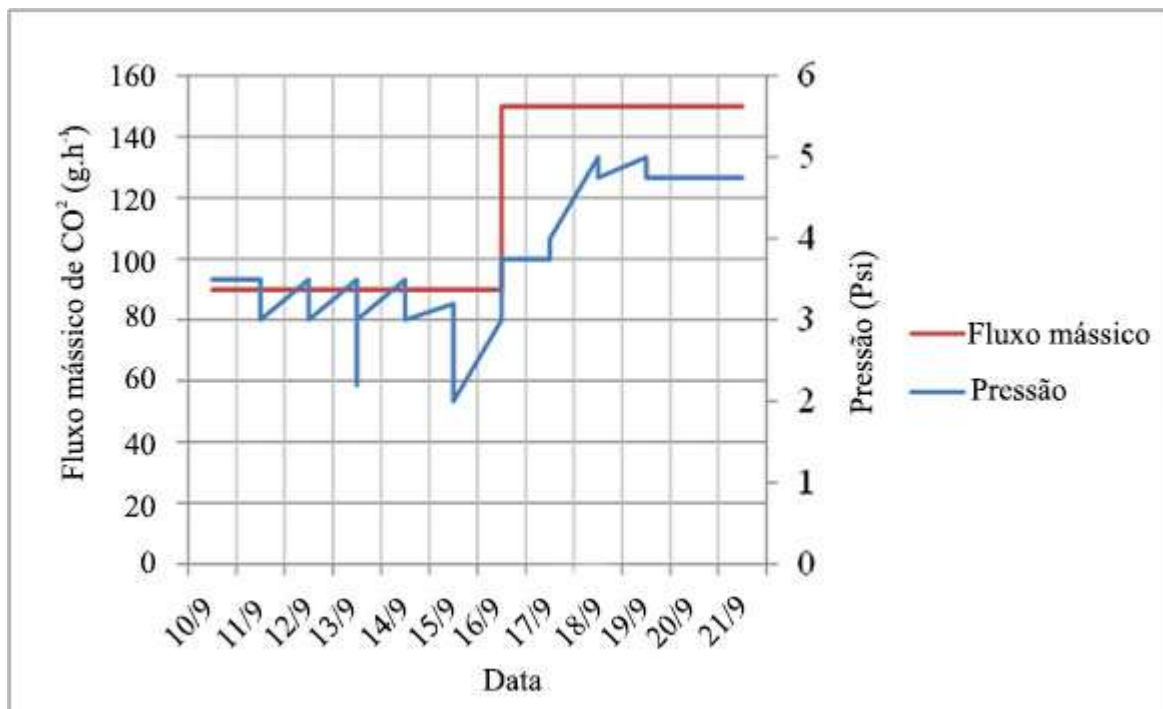
As taxas de injeção de CO₂ no subsolo, praticadas no experimento, oscilaram dentro da faixa de 90 a 150 g.h⁻¹.

A Figura 3.3.3.1 resume o registro de vazões mássicas horárias de CO₂ injetado no subsolo.

Considerações da autora são aqui apresentadas.

O detalhamento da lógica, tanto do ponto de vista teórico quanto do prático, que norteou a injeção de CO₂ no subsolo, conduzido sob a responsabilidade da equipe de geofísica, consta do Anexo A, que contém também uma visão panorâmica sobre a infraestrutura de injeção, disponibilizada pela PETROBRÁS para este Projeto do CENPES.

Figura 3.3.3.1: Valores horários médios do fluxo mássico e pressão de injeção de CO₂ gasoso ao longo do experimento de 2013.



Fonte: traduzido de MOREIRA (2014b)

É importante observar que o experimento de 2013 teve uma magnitude extremamente baixa, propiciando a injeção de menos de 33 kg de CO₂ gasoso comercial, praticado ao longo da campanha.

Considerando que toda a massa injetada do gás no subsolo tenha escapado integralmente de volta para a atmosfera, isso equivaleria:

- (a) às emissões diárias de menos do que 3,9 veículos leves ciclo OTTO, segundo as taxas médias de emissão em 2013 (150 a 200 g de CO₂/km), publicadas pela ANFAVEA *in* MMA (2014), considerando uma quilometragem de até 50 km por veículo;
- (b) a um montante duas ordens de grandeza menor do que o valor praticado nos experimentos do Laboratório de MMV do ZERT, um dos *benchmarks* destacados na Tabela 2.5.1, cujas campanhas oscilaram na faixa de 100 a 300 kg de CO₂/dia.

A definição dos patamares praticados de injeção de CO₂ na campanha de 2013 na Ressacada foi atribuição e responsabilidade técnica da equipe da UNESP-RC, integrante do projeto e responsável pelas medições da geofísica. Foi recomendação técnica veemente daquela equipe que se adotasse uma postura conservadora no experimento de injeção, sob a justificativa da necessidade de preservação da integridade do solo (OLIVA, 2014). Assim sendo, foi utilizada pela geofísica a equação de PAYNE (2008), detalhada no Anexo A desta Tese, para estimar as máximas vazões mássicas para a injeção de CO₂ no subsolo da célula experimental. Foi ainda aplicado um fator de segurança (60%) adicional sobre os valores estimados usando aquela abordagem, o que redundou em uma faixa de valores extremamente baixos para a taxa de injeção de CO₂ no subsolo. A justificativa apresentada pela equipe de geofísica para a adoção de tamanho cuidado era, supostamente, evitar o colapso da formação local, associado a um eventual efeito chaminé (exsudação de todo o CO₂ através do poço injetor).

Essa autora considera que:

- a composição local do solo da célula experimental (95% de areia, conforme o exposto no Tópico 3.2 desta Tese) não justifica a preocupação da equipe de geofísica com o risco de colapso da formação, no caso da eventual prática de maiores taxas de injeção de CO₂, entendendo que é de conhecimento geral o fato de solos arenosos rapidamente se acomodarem, após cessarem perturbações dinâmicas (como, por exemplo, quando se insufla ar em um leito de areia em um aquário);
- em consequência de tal abordagem, a massa de CO₂ injetada no subsolo da Ressacada foi extremamente baixa (equivalendo de 1 a 4% da média de injeção diária praticada em estudos internacionais análogos, segundo as informações constando na Tabela 2.5.1, aqui publicada), fato que impactou severamente a detecção das anomalias de CO₂ nos compartimentos ambientais, associadas aos escapes do gás injetado.
- Especialmente no caso da detecção atmosférica, dada a diluição pelos ventos de superfície, e também pelo efeito das chuvas, foi praticamente marginal a magnitude da percepção dos trens analíticos dedicados, relativamente ao enriquecimento de CO₂ no meio ambiente, propiciado pela injeção, conforme evidenciam os resultados apresentados no Capítulo 4. O que indica que, de fato, as taxas de injeção de CO₂ deveriam ter sido bastante maiores do que o praticado no experimento de 2013, para propiciar a detecção de anomalias ambientais de CO₂, atribuíveis inequivocamente à exsudação do gás injetado no subsolo.

3.4 Monitoramento Atmosférico de CO₂

3.4.1 Objetivos

- (1) Testar a aplicação em campo e coligir dados experimentais locais, contemplando os fluxos atmosféricos turbulentos e a concentração atmosférica de CO₂, a partir da operação do sistema *Eddy Covariance*, acoplado à torre meteorológica local, providos pelo Projeto do CENPES PT-158.01.11435, no laboratório de Campo da Ressacada, para uso no experimento de vazamento controlado de CO₂ de 2013.
- (2) Testar a aplicação em campo e coligir dados experimentais locais de concentrações atmosféricas de CO₂ e de razão isotópica, com base em seus isótopos estáveis (δ^{13} , δ^{12}), a partir do emprego da técnica de espectroscopia de absorção a laser, possibilitada pelo uso do monitor IGA Los Gatos, provido pelo mesmo Projeto do CENPES, no laboratório de Campo da Ressacada, no mesmo experimento de vazamento controlado de CO₂.
- (3) Dos trens analíticos implantados em campo, avaliar qualitativamente a aplicabilidade, em termos da capacidade de detecção, e a complementaridade, com base nos resultados da aplicação em campo, em termos de similaridade das tendências apresentadas nas séries de dados experimentais.

3.4.2 Infraestrutura disponível

A infraestrutura, disponibilizada para a condução das medições atmosféricas na fazenda Ressacada, contemplou a provisão dos seguintes trens de medição:

(1) *Eddy Covariance*: Modelo Campbell CO₂/H₂O *Open Path Eddy Covariance System* (OPECS/ECS) (IRGASON), composto por anemômetro sônico tridimensional e sensor de CO₂/H₂O, operando na região do infravermelho (CAMPBELL SCIENTIFIC, 2013, 2013 a). A metodologia adotada em campo consta do tópico 3.5.

(2) Analisador de Isótopos Estáveis e de Concentração de CO₂: Modelo 912-0003 CO₂ (δ^{13} C) *Isotope Gas Analyzer* (IGA) (*Carbon Dioxide Carbon Isotope*

Analyzer (CDCIA), fabricado por Los Gatos Research Inc (2013). A metodologia adotada consta do tópico 3.6.

(3) Estação Meteorológica de Superfície: Modelo Campbell UT20 e UT 30 *Tower Based Weather Station* (CAMPBELL SCIENTIFIC, 2011). A metodologia consta do tópico 3.5, dada a operação simultânea com a ECS.

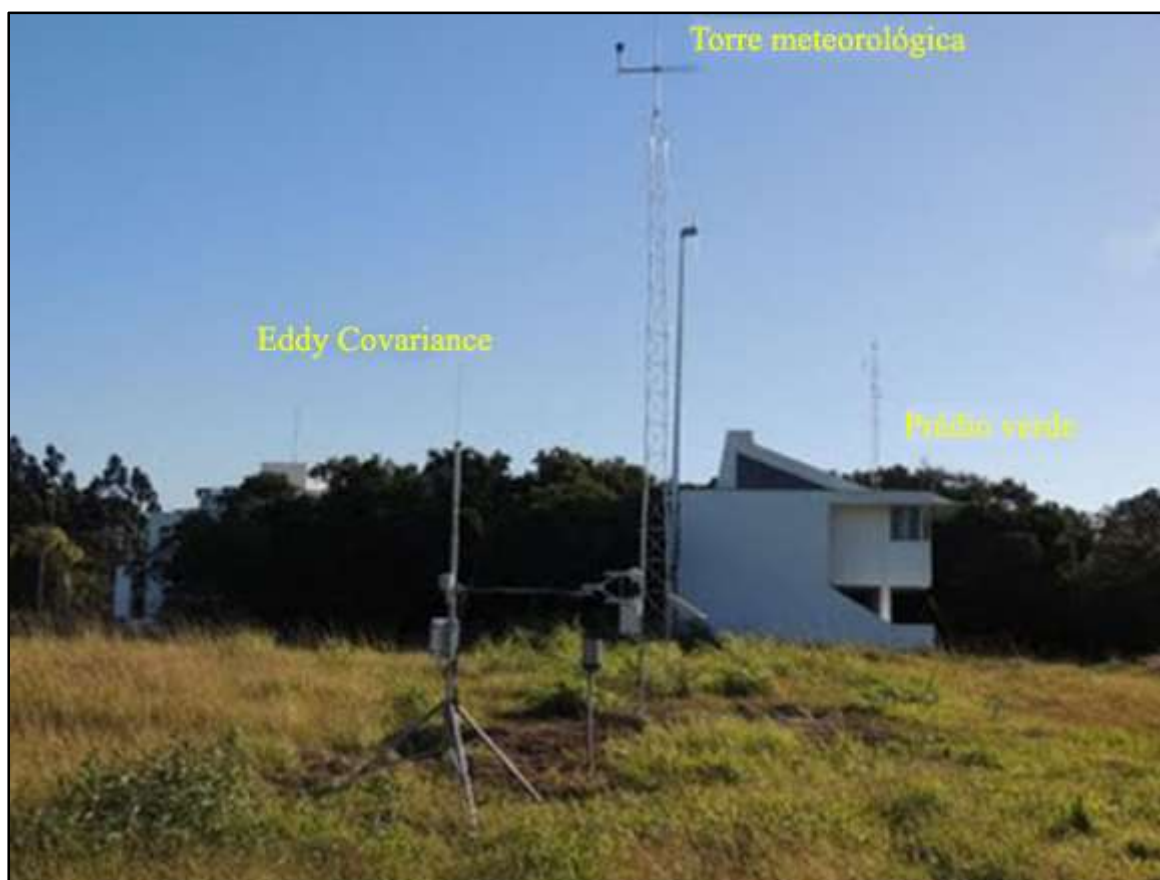
As figuras de 3.4.2.1 e 3.4.2.2, apresentadas na seqüência, retratam, respectivamente, uma visão panorâmica da *Eddy Covariance* e a estação meteorológica, instaladas no campo; os sensores meteorológicos e da ECS.

A Figura 3.4.2.3 ilustra uma visão do Analisador de Isótopos, e sua linha de alimentação de amostras.

A Figura 3.4.2.4 é um desenho esquemático, em escala, que detalha a locação dos medidores atmosféricos e os pontos de coleta de amostras de ar, em perspectiva, na célula experimental.

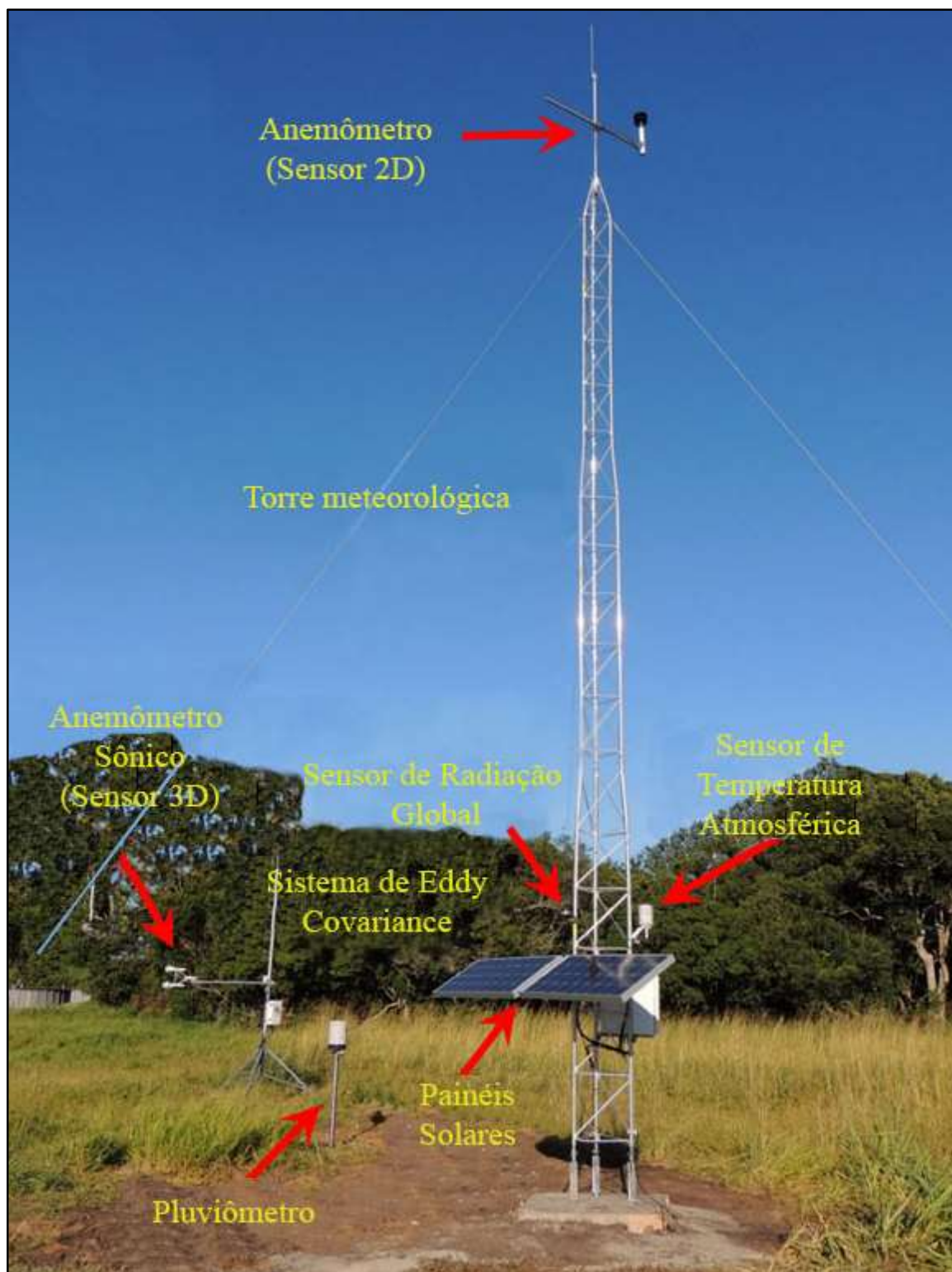
A Figura 3.4.2.5 detalha os múltiplos pontos de amostragem do ar ambiente por varredura, que integraram a amostragem por varredura, abordagem adotada nas coletas do analisador de isótopos, visando a maximizar a percepção do sinal das exsudações (vazamento) do CO₂.

Figura 3.4.2.1: Visão panorâmica da instalação no campo da *Eddy Covariance* e da torre meteorológica. Detalhe da sede administrativa, ao fundo.



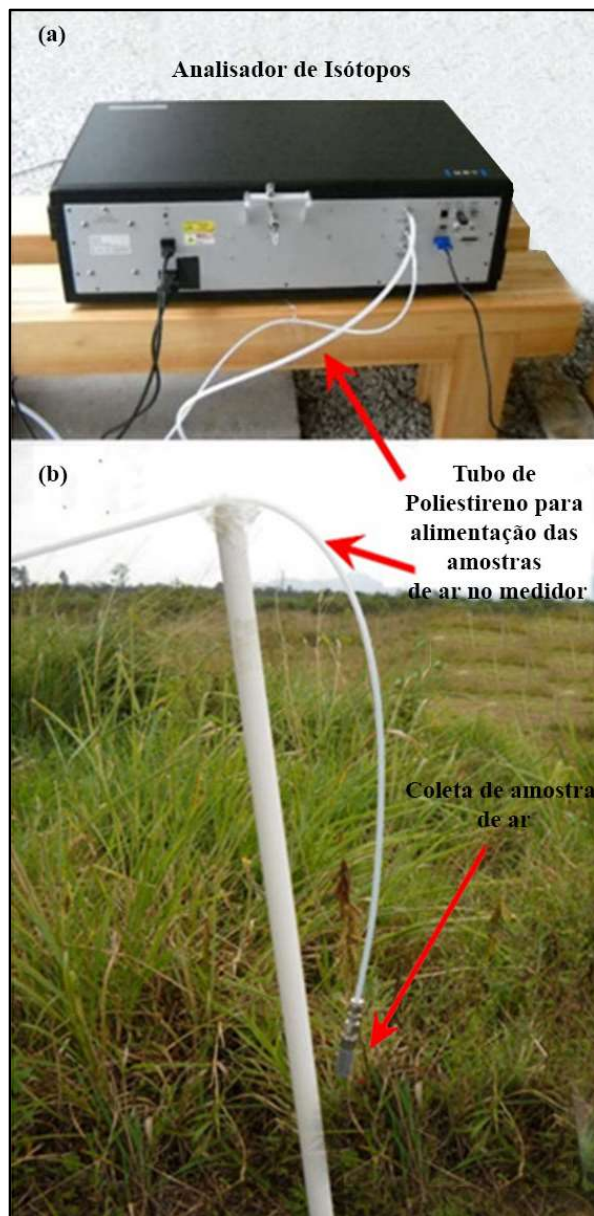
Fonte: Memória Técnica do Projeto CENPES PT-158.01.11435.

Figura 3.4.2.2: Sensores meteorológicos e da *Eddy Covariance*, instalados em campo.



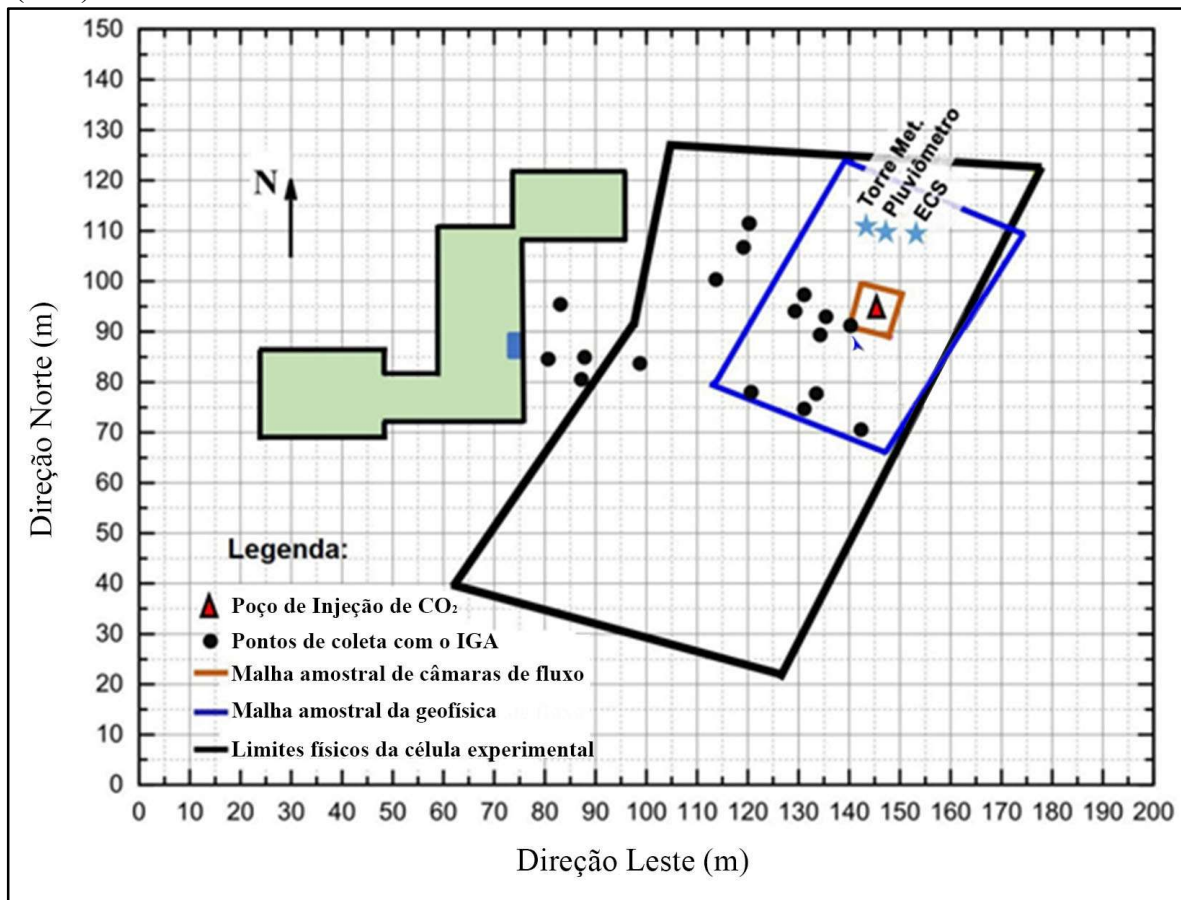
Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).

Figura 3.4.2.3: (a) Vista de fundo do Analisador de Isótopos, instalado na sala disponibilizada para o projeto. Detalhe da conexão com a mangueira de poliestireno para coleta de amostra de ar ambiente; (b) Vista externa da mangueira de amostragem para coleta de ar ambiente, instalada na célula experimental, com a entrada de ar para alimentação das amostras atmosféricas no equipamento.



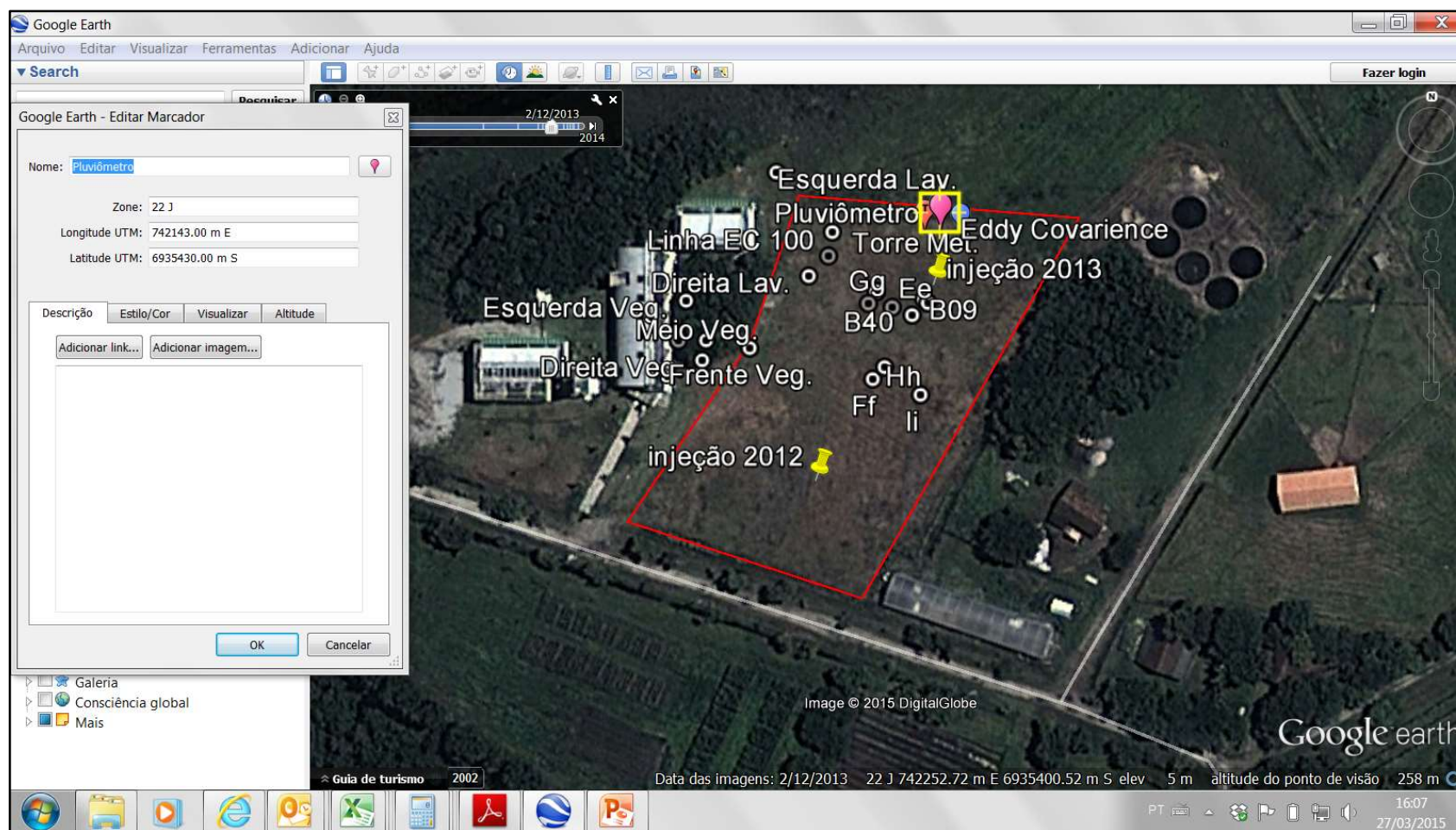
Fonte: traduzido de MOREIRA (2014 c).

Figura 3.4.2.4: Localização da Eddy Covariance (ECS) e sensores meteorológicos. Detalhe dos pontos de coleta de ar ambiente da amostragem por varredura do analisador de isótopos (IGA).



Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).

Figura 3.4.2.5: Imagem local de satélite (*Google Maps*), com a localização dos pontos de amostragem do Analisador de Isótopos, da torre meteorológica e a *Eddy Covariance*. Destaque do poço injetor de CO₂ utilizado na campanha de injeção de 2013, e o poço usado em 2012.



Fonte: Memória Técnica do Projeto CENPES PT-158.01.11435.

A Tabela 3.4.2.1, apresentada a seguir, resume as principais características nominais de acurácia e desempenho dos medidores e sensores primários, que compõem a *Eddy Covariance*, a torre meteorológica e o analisador de isótopos, arcabouço experimental e analítico utilizado no experimento de 2013.

As informações procedem dos respectivos manuais dos fabricantes.

Tabela 3.4.2.1: Informações de desempenho dos sensores atmosféricos e meteorológicos, constando do sistema *Eddy Covariance*- Torre Meteorológica.

Sensor	Precisão	Acurácia
Sistema Eddy Covariance + Torre Meteorológica		
Pluviômetro	0,254mm	2% @ 500mm/h
Piranômetro	0,2 kW m ⁻² mV ⁻¹	3 a 5%
CO ₂ -IRGASON	0,2 mg. m ⁻³ /0,15 μmol.mol ⁻¹	< 1%
H ₂ O-IRGASON	0,00350 g. m ⁻³ /0,006 mmol.mol ⁻¹	<1%
ux-Sonic	1mm.s ⁻¹	8 cm. s ⁻¹
uy-Sonic	1mm. s ⁻¹	8 cm. s ⁻¹
uz-Sonic	0,5mm. s ⁻¹	4 cm. s ⁻¹
Ts	0,025 K	0,15 K
Analisador de Isótopos		
CO ₂ -CRDS-12C	100 ppb	< 1%
CO ₂ -CRDS-13C	5 ppb	< 1%
CO ₂ -CRDS-180	1 ppb	< 1%
H ₂ O-CRDS	100 ppm	< 1%
delta 13c	0,2ppmil	< 1%

Fonte: traduzido de CAMPBELL SCIENTIFIC (2013, 2013 a, 2009) e LOS GATOS RESEARCH (2013).

3.5 Metodologia de Medição Atmosférica com a *Eddy Covariance* e de Medição dos Parâmetros Meteorológicos pela Estação Local

Compondo o “sistema nervoso central” da *Eddy Covariance*, um anemômetro sônico 3-D e os detectores de CO₂ / H₂O foram montadas em um tripé elevado a 1,7 m acima da superfície do solo, a 8 m NE do ponto de injeção de CO₂, adjacente à torre meteorológica, como mostra a Figura 3.4.2.4. O aparato foi montado a montante do poço de injeção de CO₂, considerando-se a prevalência climatológica dos ventos locais de superfície, cuja origem é

de quadrante Norte, e também de acordo com os dados meteorológicos locais, cuja série histórica é apresentada no Capítulo 4 desta Tese.

Na configuração adotada no experimento de 2013, sensores e anemômetros da ECS foram instalados apontando para o norte sem *off-set*, com comprimentos de trajeto de 0,15 m para a dimensão longitudinal e 0,01 m para a transversal. A alta frequência de amostragem do sistema ECS (20 Hz, ou o equivalente a 20 dados por segundo) é o motivo pelo qual as medições não foram listadas em apêndice nessa Tese. Para o cálculo dos valores médios dos fluxos atmosféricos, optou-se pelo intervalo de 20 min, o que permitiu ajustes posteriores para demais intervalos de interesse (1 hora, 30 minutos), a depender da aplicação. Para o processamento estatístico, utilizou-se o programa *EddyPro 4* (EDDYPRO, 2012), e foi adotado o protocolo elaborado por VICKERS (1997).

O fluxo líquido de CO₂ (F_c) foi calculado integrando-se períodos de 30 minutos, como a covariância temporal da razão de mistura de CO₂ (c) e velocidade do vento vertical (w), conforme descrito na fórmula a seguir:

$$F_c = \overline{w \cdot c}$$

(Equação 3.5.1)

Para a obtenção dos valores finais do fluxo atmosférico de CO₂, (FESSENDEN, 2010), foram feitos os ajustes, com base nos parâmetros da estatística descritiva (médias, variâncias e covariâncias), aplicados filtros de frequência e cumprida uma rotina padrão de testes de qualidade, para garantia de representatividade, eliminando picos espúrios, minimizando a tendenciosidade e o ruído eletrônico.

Segundo a metodologia de cálculo descrita por FOKEN (2012), após o tratamento descrito anteriormente, os valores estimados dos parâmetros, médias, variâncias e covariâncias, ficam expressos em termos do sistema de coordenadas associados ao anemômetro sônico, procedendo-se a rotação do sistema de coordenadas do ecossistema local em estudo.

3.5.1 Aquisição e tratamento dos dados meteorológicos

O conjunto completo de sensores meteorológicos de superfície foi instalado no campo aberto, alocados em uma torre meteorológica, 9 m acima do nível do solo

(CAMPBELL, 2013, 2009). O suprimento de energia para a operação rotineira independete do sistema era provido por painéis solares, também instalados na torre meteorológica.

Compunham o pacote de medição de parâmetros de meteorologia de superfície instalado: velocidade e direção do vento horizontal, pressão atmosférica, temperatura atmosférica, pluviômetro, radiação total.

A coleta de dados era contínua, com o armazenamento em registrador de dados digital de frequência de 20 Hz, com transmissão sem fio (CR 1000 Campbell Scientific Inc / CM1000 + NL 340) (CAMPBELL, 2013).

Além disso, por segurança, o armazenamento dos dados podia ser feito diretamente em cartões de memória, sendo viável também a exportação ou transmissão através do *modem* para a rede local, sendo realizadas rotinas periódicas de cópia e armazenamento em disco rígido e no servidor local.

A título de cotejamento e controle de qualidade externo, foram feitas pela autora comparações entre os dados meteorológicos locais, supridos pela estação instalada na Ressacada, com os dados baixados do Aeroporto Local (Hercílio Luz), utilizados no estudo de modelagem de dispersão atmosférica.

A apresentação dos resultados medidos pela estação local e a comparação com a base do Aeroporto constam do Capítulo 4 desta tese.

3.6 Metodologia de Medição Atmosférica com o Analisador de Isótopos

Ao longo de toda a campanha, o analisador de isótopos operou abrigado, em sala, com condicionamento e controle de temperatura e umidade, localizada no Prédio Verde, próximo à janela, conforme ilustrado na Figura 3.4.2.4, apresentada anteriormente.

É importante ressaltar que, a despeito de sua configuração robusta, permitindo o uso contínuo do equipamento, infelizmente, por problemas na especificação de uma bomba amostral sobressalente, o medidor não foi operado durante 24 h por dia, por temor do uso excessivo da bomba original. Em função disso, a rotina típica do medidor era limitada tipicamente em até 6 horas de operação, com limite máximo de até 8 horas, sob justificativa, distribuídas ao longo do dia. À exceção do dia 08/09, cujos resultados são apresentados na Figura 4.3.1.2, quando foram tomadas leituras durante 24 horas, buscando estabelecer um perfil das condições locais não perturbadas (*background*).

A frequência de aquisição de dados, adotada para a configuração instalada na Ressacada, foi de 1Hz (equivalente a 1 dado por segundo), motivo pelo qual os dados assim medidos não estão aqui listados em apêndice.

Fez-se a conexão do medidor com o ambiente externo por meio de uma tubulação de poliuretano comercial (1/4" de diâmetro e 70 metros de comprimento), própria para amostragem atmosférica, através da qual eram succionadas as amostras de ar local ambiente. Ao passar pela tubulação, a amostra passava sequencialmente através de um filtro de aerossóis, para evitar contaminação por particulado fino, e de um leito de sílica gel, para absorver umidade. A instalação física da tubulação de coleta de ar e a conexão com o aparato de medição consta também da Figura 3.4.2.3.

Para análise das amostras processadas pelo IGA, as coletas de ar local foram conduzidas adotando-se as duas abordagens detalhadas a seguir.

(1) observações pontuais fixas:

O procedimento de amostragem seguiu abordagem tradicional, de composição de série temporal, adotando-se o mesmo aparato, e mantida a observação a partir de um ponto fixo de monitoramento, e compondo uma série histórica, onde a diluição atmosférica tem um peso mais significativo.

O ponto fixo de coleta de amostra corresponde à locação de abrigo do medidor (sala abrigada, com controle de temperatura e unidade), designado nas ilustrações apresentadas nesta dissertação como "Janela do prédio", localizada dentro Prédio Verde (prédio da administração local).

(2) amostragem por varredura - observações pontuais variáveis,

O procedimento de amostragem foi conduzido seguindo uma estratégia de amostragem por varredura (*screening survey*) do ar local, utilizando-se este medidor e buscando maximizar o sinal do CO₂ proveniente do experimento de vazamento controlado. Esta abordagem teve por objetivo maximizar as leituras de concentração alta do gás, buscando privilegiar as sinergias com as outras modalidades de técnicas de medição, e ensejando uma visão consolidada das expressões do CO₂ na superfície (exsudações).

Tais pontos foram previamente mapeados pelas demais técnicas de monitoramento de CO₂ (geofísica e câmaras de fluxo do solo), identificados como locais de

vazamento de gás com máximo sinal de anomalias, ou seja, pontos de exsudação medida máxima ou muito significativa, e, conseqüentemente, pontos de alta concentração de CO₂, potencialmente vinculado ao experimento. A verificação da razão isotópica permitiu confirmar a procedência do CO₂ medido naqueles pontos como o CO₂ injetado no subsolo.

Trata-se de procedimento detalhado na literatura (HUMPHRIES, 2008), e aplicação similar a esse trabalho, que busca, fundamentalmente, maximizar a percepção de leitura do gás na atmosfera. Esta abordagem se justifica, sobretudo, considerando-se as baixas vazões de vazamento praticadas no experimento de 2013, que se situaram próximo ao limite de detecção dos métodos, pouca coisa, portanto, acima dos valores de *background*.

Os pontos de amostragem por varredura foram selecionados com base na detecção de anomalias de resistividade do solo, como indicado prioritariamente pelos resultados do monitoramento geofísico (MOREIRA, 2014b), (OLIVA, 2014) e endossado pelas medições de fluxo de CO₂ gasoso a partir do solo (MOREIRA, 2014b), coligidos pelas câmaras de fluxo do solo. Esta abordagem demonstrou-se sobremaneira importante, pois possibilitou uma avaliação integrada de maior fluxo e/ou regiões de maiores concentrações percebidas de CO₂, dentro da célula experimental.

A Figura 3.3.1.2 exhibe as diversas malhas amostrais utilizadas no experimento de 2013, contemplando todos os aparatos utilizados em campo, além de identificar a distribuição espacial genérica dos pontos de amostragem atmosférica do IGA. A Figura 3.4.2.5, elaborada a partir do *Google Maps*, identifica visual e individualmente os diversos pontos de coleta de amostra por varredura, distribuídos na célula experimental, que incluíram desde pontos contíguos ao poço injetor até às proximidades do prédio.

Ainda seguindo a tônica da amostragem por varredura, foi adaptada a execução de um procedimento de coleta diferenciado, especificamente para viabilizar a amostragem de um ponto dentro da malha amostral das câmaras de fluxo. Esse ponto, correspondendo ao colar 36B, localizado ao sul do poço injetor (ver Figura 4.6.1), estava parcialmente inundado de água de chuva, devido à precipitação ocorrida no dia 21/09. Dele emanava tal profusão de bolhas de CO₂, que, na série de leituras do analisador de isótopos, o ponto foi identificado como ponto máximo de anomalias medidas de CO₂ em todo o experimento.

Essa adaptação da coleta foi procedida da seguinte forma: o técnico de campo posicionou o sensor do IGA a uma distância aproximada de 20 cm da superfície da poça de água formada junto ao colar, tomando o cuidado de evitar a sucção direta de água, e maximizando a sucção das bolhas do gás. Um filtro adicional de sílica gel foi acoplado à tubulação de coleta, para absorver o excesso de umidade da amostra, que certamente distorceria as leituras de CO₂. O técnico de campo posicionava o amostrador próximo o suficiente aos pontos de maiores vazamentos de CO₂ (*hot spots*) e procedia a coleta tomando as amostras de ar local, durante 15 a 30 minutos, para cada ponto de coleta identificado na Figura 3.4.2.5.

3.7 Metodologia Adotada na Modelagem de Dispersão Atmosférica

3.7.1 Escolha do Modelo e Estrutura

A ferramenta de modelagem escolhida para a realização deste estudo (MOREIRA, 2015 a,b) foi o modelo de pluma gaussiana em estado estacionário, disponível publicamente no programa computacional conhecido por AERMOD (AMS / EPA *Regulatory Model*), um desenvolvimento conjunto da Sociedade Meteorológica Americana e da Agência Americana de Proteção Ambiental (USEPA AERMOD 2004).

A escolha do AERMOD se justifica pela sua reconhecida confiabilidade geral (USEPA TTN/ SCRAM, 2014), além de sua ampla aceitação pelos agentes de regulamentação ambiental, sobretudo nos processos de licenciamento.

Desde 2006, o AERMOD é considerado oficialmente o modelo de referência da USEPA (*preferred model*), nos estudos de dispersão em terreno complexo ou plano, recomendado e aprovado por aquela agência para o uso em discussões regulatórias.

É importante ressaltar que, também no Brasil, o AERMOD é recomendado pelos reguladores ambientais, em aplicações como, por exemplo, o processo de licenciamento para as indústrias de petróleo e gás (SEABRA, 2015).

Outra característica importante é o custo-efetividade favorável do modelo AERMOD, amigável ao usuário, sem grandes requisitos em termos de arquitetura ou máquina. Pesou

bastante positivamente na seleção do AERMOD também o fato de o terreno local da Ressacada ser bastante plano, ao nível do mar, como ilustra a Figura.3.7.3.1.

O modelo AERMOD (THÉ, 2015) é um sistema de modelagem integrada de três módulos, projetado para calcular a dispersão atmosférica das plumas de emissões contínuas, respeitando a concepção de camada limite planetária turbulenta e conceitos de escala. As fontes emissoras tratadas pelo modelo incluem as categorias: (a) ponto, área e volume; (b) localidades urbanas ou rurais; (c) terrenos simples e complexos; (d) ao nível do solo, na superfície ou elevadas.

Os módulos internos que constituem a arquitetura do modelo são:

- (1) **AERMET**, o módulo meteorológico que faz o pré-processamento dos parâmetros meteorológicos primários para entrada no modelo (como dados de superfície meteorológicos, sondagens aéreas superiores) e os dados obtidos em nível local (torres meteorológicas ou dados de campanha experimental, aportados pelo usuário), necessários para cálculo da turbulência atmosférica, permitindo a avaliação da altura da camada de mistura, velocidade de atrito, comprimento de Monin – Obukov, fluxo de calor na superfície, momentum etc, possibilitando os cálculos de dispersão atmosférica ;
- (2) **AERMAP**, o módulo que trata as rugosidades do terreno, responsável pelo pré-processamento das características do terreno informado pelo usuário, gerando os dados de localização e de altura para cada receptor indicado, dentro da área de domínio do modelo e também da área de recepção da pluma atmosférica. Esta é uma feição interessante do modelo, pois permite estabelecer uma relação entre as características do terreno e o comportamento de plumas de poluição do ar, calculando o efeito da fricção na pluma, induzida pela rugosidade.
- (3) **SHORT-RANGE AERMOD** – cálculo no horizonte de curto alcance (até 50 km) da dispersão de emissões de poluentes atmosféricos a partir de várias categorias de fontes fixas.

A versão de trabalho foi a AERMOD 8.8.9 (THÉ, 2015, 2014), que permitiu a simulação de:

- (1) Um evento que seguiu as condições do experimento de injeção em si, conduzido na Ressacada em setembro/2013;
- (2) todos os cenários hipotéticos elaborados (440 casos, não exibidos), com vistas à avaliação da sensibilidade do modelo a alguns parâmetros relevantes, como: massa de gás vazada, efeito das condições meteorológicas, tempo de duração da injeção de CO₂, área da fonte emissora.

Para estimativa das primeiras máximas concentrações horárias, tipicamente o principal foco de atenção na modelagem de avaliação do impacto atmosférico, o programa executa, para cada módulo, cada ponto da grade e cada cenário, os cálculos de dispersão, mapeando todas as distribuições das concentrações, em diversos níveis, bem como os parâmetros meteorológicos, e explicitando as interações e estimativas, por controle de qualidade. Esse procedimento é rigoroso e detalhado, gerando uma volumosa listagem de dados e resultados intermediários, por isso não foram compilados todos esses passos e informações em apêndice dessa Tese. Portanto, neste texto, constam apenas resultados relevantes para a dispersão do CO₂.

3.7.2 Objetivo e Filosofia de Trabalho

O objetivo central do estudo é calcular a distribuição de concentrações atmosféricas do dióxido de carbono, exclusivamente emanado do experimento de vazamento controlado de CO₂. Considerou-se que todo o gás injetado no subsolo vazou, integralmente, para a atmosfera, de forma homogênea, a partir de uma grande fonte área, representativa da célula experimental. Foram mapeadas as máximas concentrações horárias ao nível do solo, estimadas pelo modelo para conjuntos de cenários avaliados, tomando-se por base a campanha de injeção de 2013, a partir de cenários que reproduziam suas condições, bem como situações hipotéticas (MOREIRA 2014 b, c, 2015 a, b).

É importante ressaltar que, diversamente da tônica comum nos trabalhos de modelagem, não se está buscando aqui uma reprodução literal dos resultados experimentais, medidos no

campo, dada a alta diluição atmosférica local e as baixas taxas de injeção do gás praticadas no experimento, que, conforme já discutido neste texto, propiciaram um sinal do CO₂ vazado muito tênue, em comparação aos níveis de concentração de fundo, bem como em relação à variabilidade deste parâmetro.

Adicionalmente, a indisponibilidade de informações quanto às emissões de CO₂ emanadas das demais fontes locais, de maior relevância e magnitude, para a dinâmica do gás, do que o experimento de injeção controlada propriamente dito, contribuiu decisivamente para moldar esta avaliação de dispersão com foco exclusivo no montante injetado no subsolo, desconsiderando os demais aportes existentes.

Portanto, a filosofia que norteou os estudos de modelagem foi a de avaliar a magnitude das emissões atmosféricas de CO₂, resultantes dessa modelagem, comparativamente às condições locais de fundo, subsidiando a interpretação dos resultados experimentais do monitoramento atmosférico, e contribuindo para elucidar alguns aspectos básicos da dinâmica do CO₂ naquele contexto e ambiente.

A partir dos dados de injeção de CO₂ gasoso no solo (massa injetada/unidade de tempo), além do conjunto de informações complementares requeridas (meteorologia local, relevo) foram estruturadas as simulações do caso-base, contemplando a modelagem de transporte de pluma de gás denso, diluída nas condições de pressão e temperatura atmosférica (*dense gas plume*), durante toda a duração da campanha de injeção, bem como os demais estudos de modelagem, em que se especulava quanto às implicações associadas à variação das condições experimentais, que compuseram os cenários hipotéticos.

Esta filosofia foi adotada na elaboração de todos os cenários avaliados adotando-se o AERMOD, incluindo o caso base (reproduzindo as condições do experimento de injeção de 2013), bem como todos os cenários hipotéticos (dos quais serão apenas discutidos os mais relevantes).

Foram considerados dois recortes de área de recepção da pluma:

- um *zoom* em cerca de 40.000 m², englobando a célula experimental e vizinhanças próximas, para:

- a) comparação qualitativa dos resultados da modelagem com os dados experimentais, obtidos pelos monitores atmosféricos, com foco

principal na *Eddy Covariance*, tendo em vista a maior cobertura temporal e a natureza contínua das medições;

- b) pela verificação do potencial de risco na exposição humana ao CO₂ (equipe de campo, passantes etc), confrontando-se os resultados da modelagem com os padrões disponíveis quanto ao CO₂. Lembrando que, nos dias de hoje, estes se restringem à legislação trabalhista, em nível mundial, inexistindo padrões de qualidade do ar vigentes;
- uma ampliação, de cerca de 40km², incluindo os receptores mais distantes (Aeroporto Internacional Hercílio Luz e Comunidade da Tapera), para avaliação de potenciais impactos a receptores discretos e máximas concentrações do CO₂ no meio ambiente, com vistas também a sistematizar a compilação de informações para apresentação ao gestor ambiental local (FATMA).

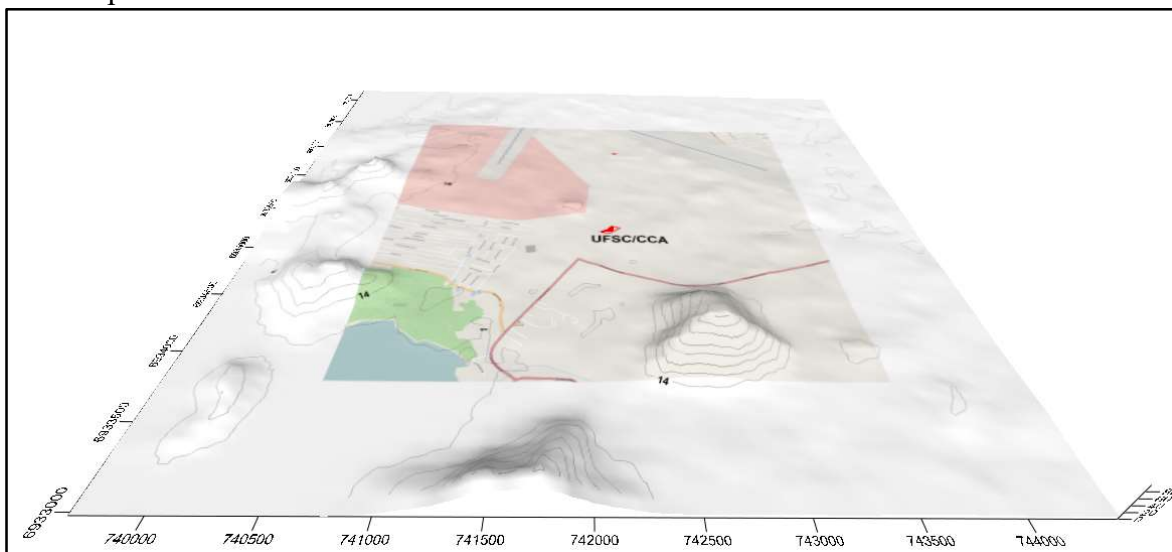
3.7.3 Topografia Local

No estudo de dispersão com o AERMOD, inseriu-se o efeito das condições da irregularidade do terreno a partir da assimilação e tratamento de dados do modelo de elevação digital do terreno, através do satélite SRTM3/SRTM1 - *Shuttle Radar Topography Mission Terrain Data Files*, utilizando o pré-processador ERMAP *View* (AMS/EPA) *Regulatory Model Terrain Pre-processor*, seguindo os protocolos do programa.

A homogeneidade das feições orográficas locais (ver Figura.3.7.3.1), planas e sem obstáculos topográficos significativos, propicia um escoamento atmosférico praticamente ideal, com pouca obstrução ao fluxo natural do vento de superfície.

Em nível local, na Fazenda Ressacada, as elevações não passam de 4m acima do nível do mar, sendo o terreno muito homogêneo em nível local (CHIARANDA, 2012).

Figura 3.7.3.1: Detalhe do relevo na área de entorno da Fazenda Ressacada, sítio experimental, em destaque na figura, conforme processamento da área de domínio do modelo pelo AERMAP.



3.7.4 Dados Meteorológicos de Superfície e de Altitude

Os dados meteorológicos horários para o experimento foram obtidos da estação meteorológica METAR, de código número 83749, localizada no aeroporto de Forianópolis (SBFL), operada pela REDEMET - Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica. Os dados foram baixados da Internet, através da página da rede (REDEMET, 2015, 2014).

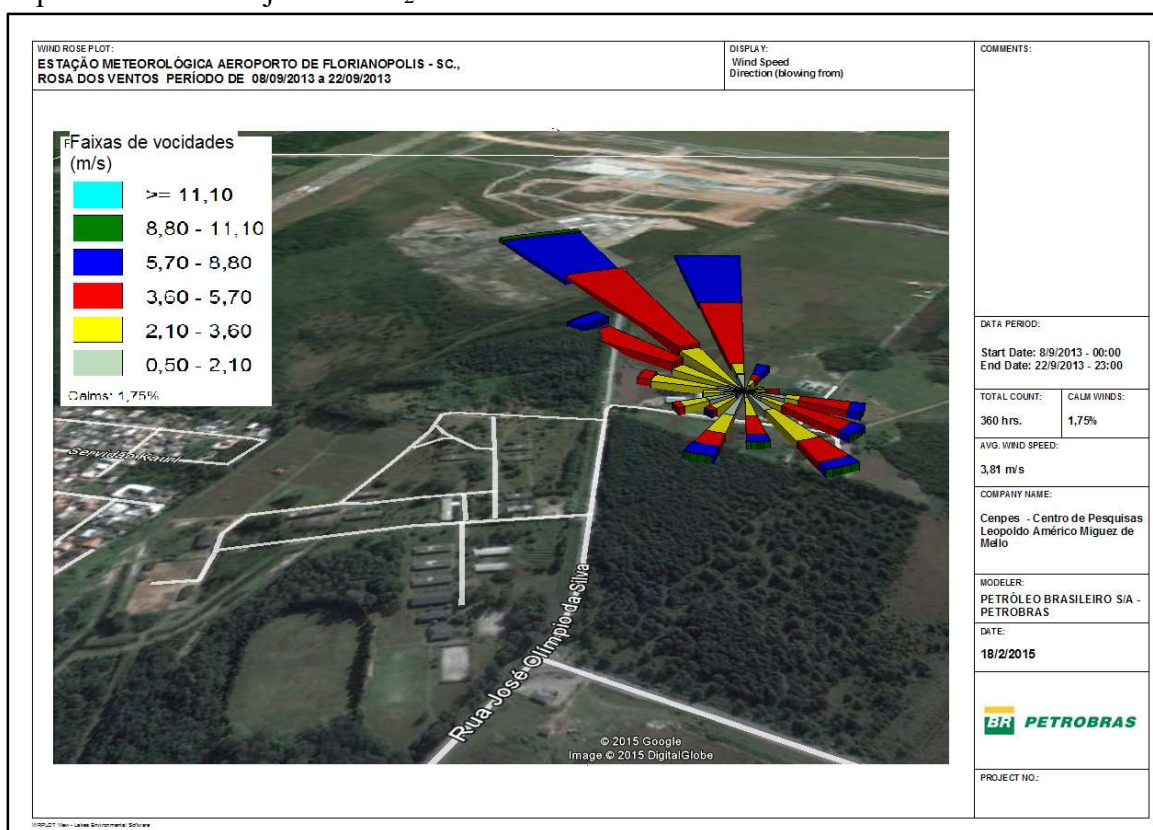
A despeito do fato de o sítio local ser dotado de estação meteorológica própria, custeada pelo Projeto CENPES (MOREIRA et al, 2014a), a decisão dessa autora foi a de utilizar as informações disponíveis publicamente, possibilitando uma comparação externa, padronizada, com a base de dados meteorológicos gerados localmente, à guisa de verificação dos dados *in locu*.

Foram utilizados diversos recortes temporais na série histórica de dados, em função das diferentes composições de cenários de modelagem. O recorte por ora apresentado se refere ao período de Junho/2012 a Outubro/2013, englobando a janela de tempo do experimento, cujos dados foram submetidos ao pré-processamento pelo AERMETView (AERMOD *Meteorological Preprocessor*), interfaceado com o sistema Windows (THÉ, 2015).

O resultado do processamento é apresentado através da Rosa dos Ventos sobre o sítio de realização do experimento, na Figura 3.7.4.1.

Observa-se que, neste período, a primeira direção predominante do vento é a de noroeste NW, com cerca de 14,5% de frequência, na faixa de velocidade entre 3,3 m/s. A calmaria nesse período ocorreu com 10,6%.

Figura 3.7.4.1: Rosa dos ventos do período 06/2012 a 10/2013, alocada sobre o sítio experimental do Projeto de CO₂.



Como o Aeroporto de Florianópolis não dispõe de estação meteorológica de radiossonda, para realizar as medições de altitude, optou-se por se usar a rotina computacional do AERMET, para gerar os dados horários de altura da camada de mistura, possibilitando os cálculos de dispersão atmosférica, necessários para a simulação com o AERMOD.

Resumidamente, o AERMET adota um algoritmo interno (THÉ, 2015), que estima os dados de altitude, a partir dos dados horários de meteorologia de superfície, para a porção da troposfera localizada dentro da Camada limite Planetário (CPL), considerando-se: (a) a transferência turbulenta de calor da superfície para atmosfera, pela convecção livre, ocorrendo durante o dia; (b) a convecção mecânica forçada, ocorrendo nos períodos noturnos, com a maior incidência de estabilidade atmosférica; (c) os parâmetros típicos de escala micrometeorológica, como a velocidade de fricção, o comprimento de Monin-

Obukhov (1954), a escala de velocidade convectiva, a escala de temperatura e o fluxo de calor na superfície.

3.7.5 Área de Domínio da Modelagem no AERMOD

A abordagem adotada na modelagem das exsudações de CO₂, a partir da injeção do gás no subsolo, foi estruturada dentro da concepção de uma fonte área única, no nível da superfície do solo, ocupando parcela da área da célula experimental. Dentro desta fonte área, se localizava o poço de injeção do CO₂, conforme as ilustrações da célula experimental, exibidas nas imagens obtidas do *Google Maps*, exibidas nas Figuras 3.3.1.1 e 3.3.1.2, bem como na Figura 3.4.2.5 (malha amostral dos Analisador de Isótopos). Na Figura 3.2.2.1, é apresentada uma visão panorâmica das vizinhanças da fazenda Ressacada, em um raio de até 2 km de distância.

Conforme ilustra a Figura 3.7.5.1, exibida na sequência, definiu-se *a priori* o domínio da modelagem correspondendo a uma grade de 2km por 2 km, com centro geométrico da grade definido como $X = 742.082,45\text{m}$ e $Y = 6.935.355,57\text{m}$.

Alguns ajustes nas dimensões da grade foram feitos, a depender do cenário modelado, do receptor de interesse e do nível de refinamento almejado.

A grade é constituída por pequenos graticulos, cujas dimensões variam, a depender do grau de refinamento, de 10m (grade menor, mais detalhada e refinada) a 200 m de lado (grade maior, mais ampla, menos refinada).

Figura 3.7.5.1: Imagem de satélite ilustrando a grande área de domínio do estudo com o AERMOD, explicitando a grade menos refinada. A área da fazenda experimental está designada pela sigla UFSC/CCA.



Fonte: Google Maps.

3.7.6 Receptores Discretos

Foram definidos os pontos de interesse a serem destacados, dentro da área de recepção da pluma de CO₂, para a estimativa da distribuição de concentrações atmosféricas do gás.

Para fins de relatório de saída de resultados, com o acompanhamento da evolução das concentrações máximas horárias, estimadas para os diferentes cenários, foram eleitos 5 (cinco) receptores discretos específicos, que constam da Tabela 3.7.6.1.

Tabela 3.7.6.1: Receptores discretos de interesse.

	Coordenadas	
	X(m)	Y(m)
Identificação do Receptor		
Comunidade da Tapera	741504,76	6935287,28
Aeroporto Internacional Hercílio Luz	742195,24	6936435,10
Prédio Verde	742077,00	6935404,00
Eddy Covariance	742148,00	6935429,00

3.7.7 Premissas Adotadas na Elaboração dos Cenários de Modelagem

Até a data de elaboração desta tese, não se dispunha de registro formal quanto às informações locais confiáveis, sejam elas de caráter sistemático ou mesmo eventual, aludindo aos aspectos essenciais da dinâmica de CO₂ em nível local. Tais importantes dados seriam, minimamente:

- (a) o inventário de emissões atmosféricas do dióxido de carbono, incluindo as fontes antrópicas e as naturais;
- (b) alguma informação experimental, em nível local, como medições de concentração e/ ou os fluxos atmosféricos do gás.

Neste sentido, são igualmente desconhecidas quaisquer iniciativas de caráter histórico.

Assim sendo, as simulações no AERMOD contemplaram apenas e tão somente a dispersão atmosférica do CO₂ emanado da injeção ocorrida em setembro/2013, considerando-se a abordagem de fonte emissora contínua, do tipo ÁREA, ao nível do solo (elevação zero), localizada dentro da célula experimental.

Abordagem semelhante é adotada por OLDENBURG (2004) e SHULER (2005).

A seguir, são resumidas as premissas adotadas na elaboração dos cenários aqui discutidos:

- **Emissões atmosféricas horárias de CO₂ contínuas e constantes** - essa abordagem, forçosamente, iguala a zero as concentrações de fundo de CO₂ (*background*). Na comparação com os dados experimentais, os resultados da modelagem corresponderiam exatamente à diferença líquida entre as medições correspondentes ao período de injeção, descontadas as concentrações de fundo, como identificado na Equação 3.7.7.1, apresentada a seguir.

$$[CO_2] \text{ modelado} = [CO_2] \text{ medido durante a injeção} - [CO_2] \text{ background local}$$

(Equação 3.7.7.1)

- **Tipo de pluma atmosférica:** foi considerada a abordagem de pluma fria, de gás mais denso do que o ar, vazando às condições atmosféricas locais (temperatura e pressão), ao nível do solo; portanto, foi desconsiderado efeito de elevação de pluma.
- **Área da fonte emissora de CO₂:** para o grupo de cenário aqui discutido, foi considerada uma fonte área medindo 400 m², distribuídos na célula experimental, tendo como Centro Geométrico (C.G.) o poço de injeção de CO₂ a 3m de profundidade, localizado a (6935,466 N), (742,183 E).
- **Retenção do CO₂ pelo solo ou reatividade do aquífero local:** foi considerado que a retenção de CO₂ pela matriz de solo local, e também pela reatividade química do aquífero superficial, como desprezível, conforme atestaram as metodologias de monitoramento geofísico (OLIVA, 2014), (MOREIRA et al, 2014 a) e (MOREIRA, 2014b) e também e qualidade da água (MOREIRA et al, 2014 a) e (MOREIRA, 2014b). Assim sendo, para fins da modelagem no AERMOD, assumiu-se que toda a massa de CO₂ injetada por unidade de tempo no subsolo escapou para a atmosfera, como expressa simplificadamente a Equação 3.7.7.2.

$$MCO_2 \text{ injetada} = MCO_2 \text{ vazamento atmosférico} = MCO_2 \text{ dispersado na atmosfera}$$

(Equação 3.7.7.2)

É importante observar que é não se conhece, *a priori* e com exatidão, a real extensão da área de vazamento de CO₂, em experimentos desta natureza. Trata-se, de fato, de uma das principais informações propiciadas pela aplicação das técnicas de MMV de CO₂ em sítios de estocagem do gás, sendo a delimitação/ localização da área de vazamento um dos parâmetros-chave no contexto do M&V de CGS.

Tal tarefa não é trivial, e nem compulsória, *per si*, a depender dos objetivos e finalidades precípuas do monitoramento (FEITZ, 2014), (IEAGHG, 2012), (NETL DOE 2012, 2009).

Assim sendo, para dar respaldo à avaliação de dispersão atmosférica, foram conduzidos estudos de análise de sensibilidade, não apresentados neste texto, contemplando o impacto da variação da área da fonte emissora, buscando-se averiguar os desdobramentos com relação à distribuição de concentrações do CO₂ ao nível do solo.

Meramente a título informativo, os cenários modelados consideraram as seguintes estimativas de superfície emissora:

(a) 40 m², compatível como a magnitude da malha amostral das câmaras de fluxo de CO₂ do solo (MOREIRA, 2014 b), (OLIVA, 2014);

(b) 400 m² (compatível com as dimensões do deslocamento típico do CO₂ na campanha de 2013, com base na integração de todas as metodologias de medição (Moreira et al,2014a), endossado pelas medições de varredura local, usando a técnica do analisador de Isótopos de Carbono, que compuseram o monitoramento atmosférico do CO₂ na Ressacada (MOREIRA,2014c) e que foi, finalmente, o valor adotado para as simulações aqui apresentadas;

c) 4000 m², compatível com a magnitude da malha amostral da geofísica (Moreira et al, 2014 a), (OLIVA, 2014);

(d) 6000 m², basicamente ocupando a extensão nominal da célula experimental.

Em essência, e conforme o esperado, constatou-se que as concentrações máximas ao nível do solo guardavam uma proporção inversa à metragem da fonte emissora.

Constantes a massa vazada do gás e a meteorologia local, a concentração máxima ao nível do solo, tipicamente, variava de forma proporcional à taxa de emissão do CO₂, coerentemente com o preconizado pela fundamentação teórica do modelo de dispersão atmosférica.

3.7.8 Resumos dos Cenários de Modelagem Elaborados

Na modelagem, utilizou-se o modo de fonte área poligonal, conveniente por sua flexibilidade para especificar a forma de uma fonte área uniforme. Esse arquétipo de fonte utiliza o mesmo algoritmo de integração numérica para estimar impactos provenientes de pequenas fontes área padrão, uma vez que a fonte do experimento não é um quadrado e nem um retângulo uniforme. Desta forma, a fonte poligonal preserva a informação na emissão do gás na área do sítio, durante o experimento de injeção.

No experimento real, conduzido em setembro/2013, a massa total de gás injetada no solo foi de 32,4 kg de CO₂, grau alimentar, pureza maior que 99,999%, no período de 09 a 21/09/2013. As taxas de injeção horárias praticadas no campo variaram de 90 a 150 g.h⁻¹. O *breakthrough* do CO₂, ou tempo decorrido até sua expressão em superfície, foi de 05 (cinco) dias.

Os cenários de modelagem no AERMOD estão descritos a seguir.

I. MODELAGEM DO CASO BASE:

Para manter a premissa de emissões contínuas e constantes, normalizou-se a massa total de CO₂ injetada, descontando-se os cinco dias de *breakthrough* (FEITZ, 2014; MOREIRA, 2014b, 2015a, 2015b), o que estabeleceu o valor, assim normalizado, de 196,5 g/h de CO₂, vazando para a atmosfera, no período de 15 a 21/09/2013, compondo a simulação do **CASO BASE BT 1509**.

II. CENÁRIOS HIPOTÉTICOS: FAMÍLIA BT1309

Designa um grupo de simulações hipotéticas elaboradas sobre a variação das taxas de injeção de CO₂ no subsolo (de 1 a 100 vezes o valor praticado em 2013), objetivando avaliar o efeito do aumento da injeção de CO₂ na distribuição de concentrações atmosféricas simuladas pelo AERMOD. Considerou-se uma antecipação do *breakthrough* de 02 (dois) dias, portanto, ocorrendo a partir do dia 13/09/2013, para todos os casos deste grupo de simulações, coerentemente com um aporte maior de gás. As taxas de emissão de CO₂ horárias variaram de 150 g.h⁻¹ a 15 kg.h⁻¹.

A Tabela 3.7.8.1, apresentada em sequência, resume todos os cenários modelados no AERMOD, e ilustra a hierarquia das variáveis mais relevantes, conforme apontado pela avaliação da análise de sensibilidade.

Tabela 3.7.8.1: Resumo Geral dos Cenários

Categoria	Caso Base		Cenários Hipotéticos	
Parâmetro/ Variável	Faixa		Número de Cenários	Impacto nas máximas concentrações horárias calculadas
CO ₂ <i>breakthrough</i> (1)	5	3		
Massa Vazada por dia (CO ₂ g. h ⁻¹)	90 – 150 (2)	150 – 15000 (3)	5	ALTO
Área de vazamento (Fonte Área) (m ²) (4)	40-6000	40 – 6000	4	MÉDIO
Duração do Experimento(5)	12	12 – 30	2	BAIXO

- (1) Número de dias após o início da injeção.
- (2) Considerou-se uma taxa de emissão constante, normalizada pela média dos valores praticados entre 15 a 21/09/13, consistente com um *breakthrough* no 5º dia após o início da injeção, ou seja, de cerca de 196,5 g.h⁻¹ de CO₂ vazando para atmosfera.
- (3) Para esta avaliação, considerou-se que o *breakthrough* do CO₂ aconteceu mais cedo, em 13/09/13, ou seja, no 3º dia após o início do experimento de injeção. Esta abordagem foi adotada em todos os cenários modelados da Família BT1309. Sobretudo no caso de aumento hipotético das taxas de injeção, tal assertiva faz sentido, pois maiores escapes ou vazamentos para a atmosfera são esperados, redundando em uma antecipação da expressão do gás na superfície.
- (4) Para a análise de sensibilidade contemplando a área de vazamento, foram feitas simulações varrendo de 40 m² (correspondendo às cercanias do poço injetor, compatível com a malha das câmaras de fluxo) a 6000 m² (praticamente toda a área da célula experimental). Tudo o mais permanecendo constante, as concentrações estimadas pelo modelo são inversamente proporcionais à área de escape do gás, consistente com a equação de dispersão atmosférica, discutida no Apêndice C desta

tese. Optou-se por manter constante o valor de 400 m² como sendo a metragem da área designada do vazamento homogêneo do CO₂ em todos os cenários modelado no AERMOD, em função da similaridade da magnitude com a área mapeada pela geofísica. O monitoramento das anomalias de eletrorresistividade do solo identificou, na campanha de 2013, as maiores anomalias atribuídas ao CO₂, dentro da célula experimental, em um raio médio máximo de até 20 m, a partir do poço injetor (OLIVA, 2014). Assim sendo, todos os resultados da modelagem aqui discutidos se referem ao vazamento de CO₂ emanado de uma fonte área poligonal de 400 m². As demais metragens não foram incluídas na análise aqui apresentadas.

- (5) Foi elaborado um grupo de cenários hipotéticos, nos quais era dobrado o número de dias de duração do vazamento. A influência percebida nos cálculos de concentração pelo AERMOD não foi digna de nota. Tal se deve, provavelmente, a uma combinação de fatores: arquitetura do modelo, que não permite acúmulo de emissões de um dia para o outro, e ausência de variação significativa na meteorologia. Portanto, este grupamento de simulações não foi discutido nesta tese.

4 RESULTADOS DA DETECÇÃO ATMOSFÉRICA DO CO₂

4.1 Objetivos

O presente capítulo visa a apresentar:

- (a) no tópico 4.2, os resultados experimentais gerados pelo técnica da *Eddy Covariance*;
- (b) no tópico 4.3, os resultados gerados pela técnica da análise isotópica;
- (c) no tópico 4.4, a integração das duas técnicas de medição atmosférica;
- (d) no tópico 4.5, os dados meteorológicos coligidos da estação local;
- (e) no tópico 4.6, a análise dos resultados, consolidando os resultados das medições atmosféricas e das câmaras de fluxo do solo;
- (f) no tópico 4.7, a análise dos resultados da modelagem de dispersão atmosférica.

4.2 Eddy Covariance-Fluxos e Concentrações Atmosféricas de CO₂

4.2.1 Séries Temporais

As séries históricas dos resultados experimentais, gerados no estudo de campo de 2013, estão ilustradas nas Figuras 4.2.1.1 e 4.2.1.2, apresentadas na sequência, cobrindo todo período de interesse do estudo, que corresponde, para este trem de medição, a:

- (1) pré-injeção ou *background*, dos dias 06 a 09/09;
- (2) injeção de CO₂, transcorrendo de 10 a 21/09/2013
- (3) pós-injeção, para o período de 22/09 a 06/10.

São apresentados os valores médios, integralizados a cada 30 minutos.

A Figura 4.2.1.1 ilustra a série temporal de concentrações atmosféricas de CO₂ em ppmV (partes por milhão em volume), calculadas usando-se o pacote estatístico *Eddy Pro* (LI-COR, 2010), a partir dos dados medidos de fluxos atmosféricos de CO₂. Para o cálculo da concentração em ppmV, foi incluído no protocolo a fórmula padrão de conversão de

unidade, a partir da concentração (massa/volume), considerando-se a correção de pressão e temperatura atmosféricas.

A Figura 4.2.1.2 apresenta a série temporal para os fluxos atmosféricos de CO₂, medidos pela *Eddy Covariance*, integrando todo ciclo de vida do experimento, de forma semelhante à abordagem adotada na composição da Figura 4.2.1.1. Ressalve-se que, no período de 21/09 (último dia de injeção de CO₂) até o dia 23/09, em função da chuva intensa, os dados integrados de fluxo atmosférico foram filtrados, tendo-se tomado o cuidado de expurgar da base de cálculo as leituras associadas aos horários de intensificação da precipitação, evitando-se, assim, a perda de confiabilidade dos dados pela contaminação com a alta umidade atmosférica.

Em linhas gerais, nas condições médias de *background*, as concentrações atmosféricas de CO₂ oscilaram no entorno de 396±41 ppmV, com um valor médio de fluxo atmosférico de CO₂ no entorno de $-2,55 \pm 0,25 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Durante a campanha de injeção, foi constatado um aumento muito sutil, com valores médios de concentração na faixa de 410-450 ppmV, fluxos médios medidos de $-2,95 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ e valores extremos de -30 a $+20 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$, cujas alterações poderiam não ter vinculação, necessariamente, apenas com o experimento. Cessada a injeção, o valor médio de concentração oscilou dentro da faixa de 309-450 ppmV, os fluxos atmosféricos medidos foram predominantemente negativos, oscilando no entorno de: $-2.7 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$, ambos os parâmetros dentro de condições compatíveis com os níveis de fundo (*background*).

Conforme já comentado, embora se desejasse que, ao longo da campanha de injeção de CO₂, fossem perceptíveis sinais inequívocos de acúmulo do gás na atmosfera, a rigor, a contribuição do experimento foi inexpressiva, em termos da dinâmica natural local do gás. Isso ocorreu pela conjunção de três fatores essenciais: uma baixa taxa de injeção praticada (que propiciou um valor para o fluxo total médio, integrado em toda célula experimental, da ordem de $10^{-4} \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$, considerando que todo o gás injetado escapou do subsolo para a atmosfera, no final do experimento), a preponderância óbvia das fontes não antropogênicas naquele ecossistema e, por fim, a alta instabilidade atmosférica local, reforçada pela ocorrência de chuva frequente, com alguns eventos de chuvas abundantes. Conforme demonstra a modelagem de dispersão atmosférica, cujos resultados são apresentados neste capítulo, para o cenário que reproduz as condições do experimento, praticamente, não se detectam alterações das concentrações do CO₂ no ar, pela contribuição das exsudações, o que reforça a dificuldade de percepção da contribuição do experimento pela ECS.

Analisando-se os dados de fluxos atmosféricos medidos pela *Eddy Covariance*, pode-se observar que o ciclo diário local é marcado por um fluxo bastante negativo de CO₂. Tal constatação, propiciada pelo uso da técnica, é consistente com a expressiva presença de cobertura vegetal (áreas verdes). Como, no balanço local de CO₂, é provavelmente dominante a contribuição das fontes biogênicas, a julgar pela observação visual do uso do solo local, a compreensão do metabolismo vegetal auxilia na interpretação das medições realizadas com o aparato.

Sabe-se que, no processo fotossintético, ocorre a absorção do CO₂ atmosférico, durante o período de insolação; portanto, o fluxo atmosférico do gás, forçosamente, é negativo no período diurno. No período noturno, ocorre o contrário, a emissão de CO₂ para a atmosfera, pelo processo de respiração, o que resulta em um fluxo atmosférico positivo.

Assim sendo, pode-se interpretar que, no período diurno, o sítio experimental, em nível local, tende a se comportar como um sumidouro (da literatura em inglês, *sink*) de CO₂, ditado pela preponderância das fontes biogênicas no balanço de carbono local. Estes fluxos diurnos negativos, que foram medidos pelo aparato, emanados da fotossíntese da vegetação, na média, foram dominantes, sobrepujando os fluxos positivos. Já no período noturno, os fluxos oriundos do dossel (plantas) são positivos (respiração, processos metabólicos) e compostos por emissões autotróficas e heterotróficas, condição em que os fluxos emanados do dossel se somam às emissões do experimento de vazamento contínuo controlado, que ocorreu de forma contínua, durante a campanha de injeção.

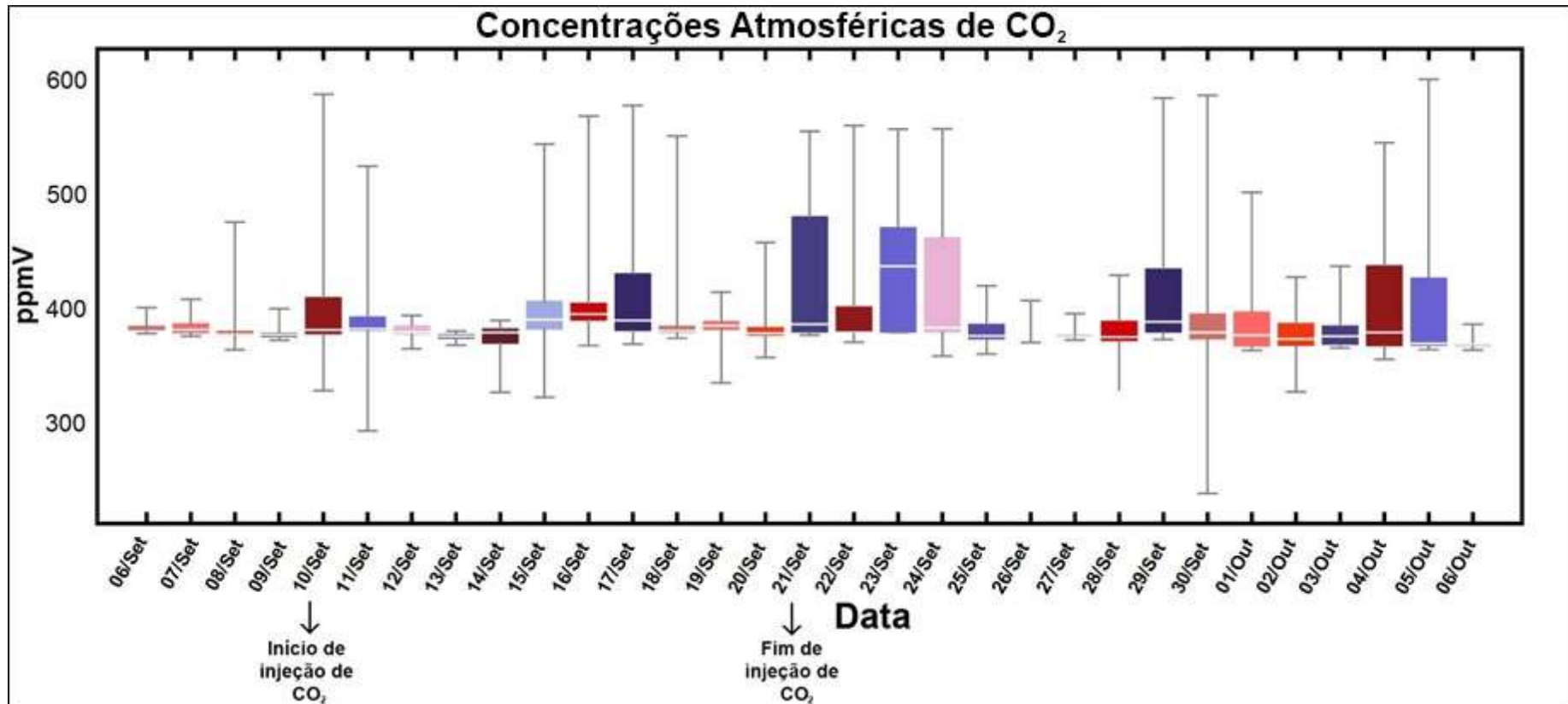
Com base na observação da dinâmica da fazenda experimental, durante o experimento, as emissões antrópicas são normalmente emanadas da queima de biomassa, de lixo, de gás de cozinha, das emissões de gás exausto, emanados dos motores de maquinário agrícola, bem como dos veículos automotivos; vale observar que há algumas contribuições adicionais, relativas ao transporte físico de emissões remotas até o sítio experimental, como gases exaustos de veículos circulando na rodovia, como também as emissões associadas à rotina operacional do Aeroporto Hercílio Luz (ao Norte). A Figura 3.7.5.1, apresentada anteriormente, no tópico sobre a modelagem de dispersão atmosférica, destaca as áreas vizinhas à fazenda experimental (receptores discretos) e permite visualizar a presença dominante de áreas verdes na região.

Assim sendo, em uma interpretação simplista, os fluxos turbulentos diários típicos durante a pré-injeção apresentam valores negativos, relativos à absorção pelo ecossistema, associado aos processos fotossintéticos; valores positivos ocorrendo pela contribuição local

das emissões antropogênicas, bem como as autotróficas e heterotróficas, no período noturno. Durante o período de injeção, ainda que em pequena magnitude, somaram-se àquelas emissões também as do CO₂ comercial, injetado no subsolo durante o experimento, correspondente ao vazamento ou exsudação atmosférica. Cessado o experimento, no período de pós- injeção, gradualmente, o perfil das emissões atmosféricas voltou a seguir o padrão não perturbado (*background*).

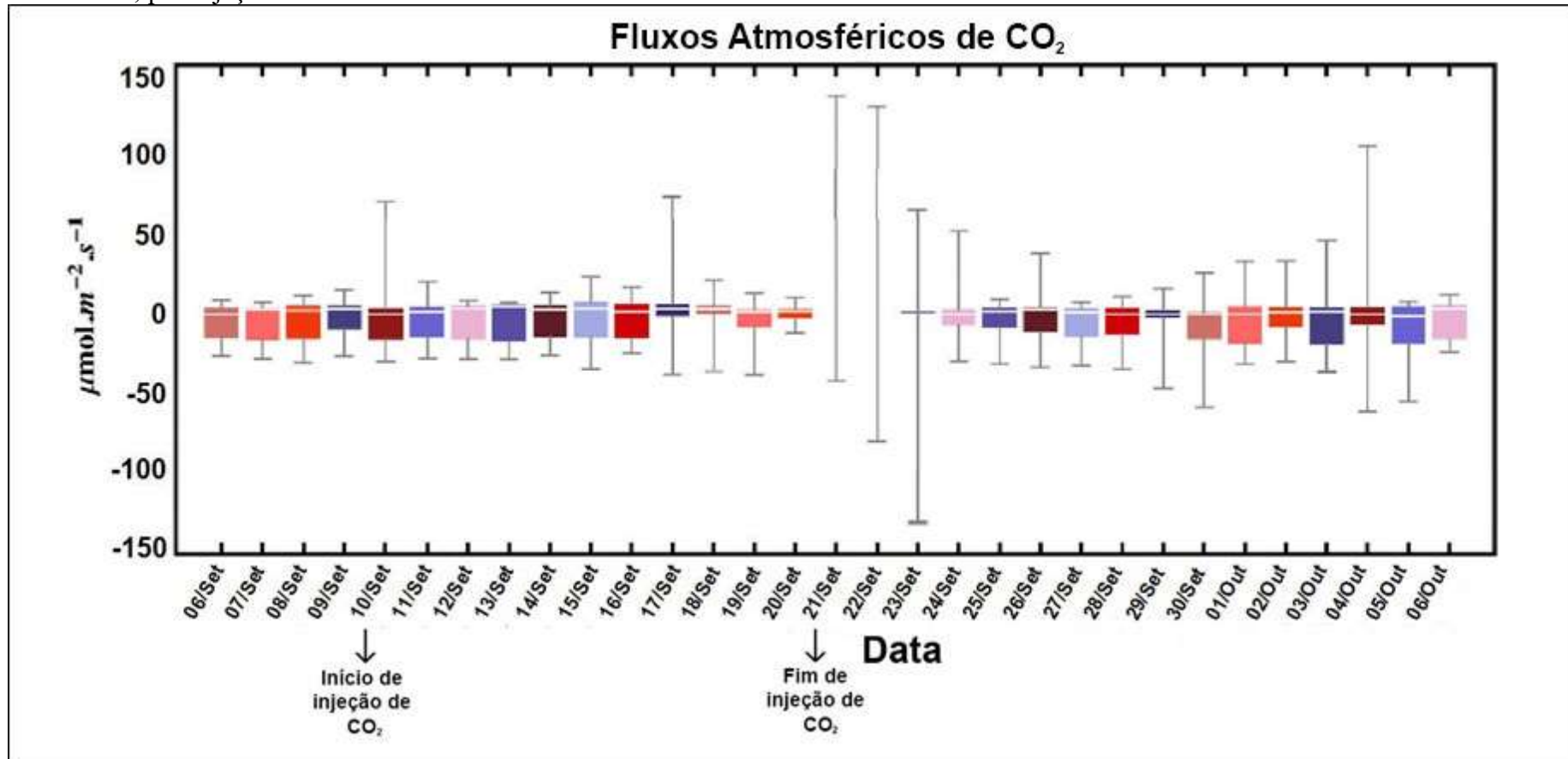
Dada a evidente importância da diluição atmosférica nos resultados da *Eddy Covariance* e a baixíssima magnitude da injeção praticada no experimento, foi apenas a associação das duas técnicas de medição atmosférica, com o emprego simultâneo do analisador de isótopos, sobretudo durante a amostragem por varredura, que permitiu identificar um enriquecimento da assinatura do CO₂ injetado nas amostras colhidas de ar ambiente, conforme os dados exibidos no tópico 4.3 (resultados do analisador isotópico) e também no 4.4 (avaliação integrada dos resultados dos aparatos atmosféricos), propiciando uma análise mais rica e detalhada dessa dinâmica local.

Figura 4.2.1.1: Série temporal de valores médios diários para a concentração atmosférica do CO₂, e respectivos desvios-padrão, obtidos com a *Eddy Covariance*, expressos em partes por milhão em volume (ppmV) para o período integral do estudo. Condições de *background* de 06 a 09/09/2013; injeção de CO₂ de 10 a 21/09/2013; pós injeção de 22/09/2013 a 06/10/2013.



Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).

Figura 4.2.1.2: Série temporal de valores médios diários para o fluxo molar atmosférico do CO₂, e respectivos desvios-padrão, medidos pela *Eddy Covariance*, e expressos em $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, para o período integral. Condições de *background* de 06 a 09/09/2013; injeção de CO₂ de 10 a 21/09/2013; pós injeção de 22/09/2013 a 06/10/2013.



Fonte: traduzido de MOREIRA (2014c).

4.2.2 Estatística Descritiva de Concentrações e Fluxos Atmosféricos de CO₂

As tabelas a seguir resumem a estatística descritiva básica, para os dados obtidos com o emprego da *Eddy Covariance*. A Tabela 4.2.2.1 detalha as informações contemplando a distribuição de concentrações em ppmV; a Tabela 4.2.3.2 ilustra as informações relativas aos fluxos atmosféricos do CO₂.

A lógica que norteou a elaboração destas tabelas foi de se compor uma série média de valores diários, para o período integral das avaliações. Deve ser ressaltado, de antemão, que os ciclos de ventos de superfície podem comprometer a representatividade das médias estatísticas como um todo, dada a alta frequência de variação da direção do vento, que tem alto impacto na dinâmica do CO₂. Portanto, a abordagem aqui apresentada é meramente qualitativa.

Como o experimento de 2013 teve uma magnitude muito pequena, tanto absolutamente, quanto relativamente às demais fontes locais, e, sobretudo, pelo fato de a atmosfera local apresentar, nas diferentes fases do experimento, alto grau de instabilidade e uma grande capacidade de diluição, este estudo deve ser visto como uma apreciação preliminar e apenas qualitativa da dinâmica local do gás.

Assim sendo, pode ser constatado que, conforme ilustram as porções hachuradas das tabelas, correspondendo ao período de injeção de CO₂, pôde-se observar um muito sutil incremento nos valores médios de CO₂, conforme constata as médias de concentração atmosférica, levemente superiores aos valores ostentados nos demais períodos. O mesmo pode ser observado quanto aos valores do fluxo atmosférico, que se apresentaram levemente mais positivos no período de injeção do CO₂, comparativamente à fase de pré e pós-injeção. Conforme comentado anteriormente, a vinculação de tais alterações à contribuição do CO₂ injetado só pôde ser estabelecida concretamente com a incorporação dos resultados do analisador de isótopos.

Também conforme já comentado, a chuva interferiu de forma negativa no processo de construção de uma estratégia de percepção dos sinais de CO₂ emanado do experimento, quase para todas as metodologias empregadas no campo (MOREIRA, 2015 a,b), (MOREIRA et al, 2014a) e (MOREIRA, 2014b,c). Especialmente no compartimento atmosfera, dada a alta diluição natural, tais efeitos foram magnificados.

Tabela 4.2.2.1: Parâmetros estatísticos para a série diária de concentração atmosférica de CO₂ em ppmV

Data (D/M)	Concentração (ppmV) Média Aritmética	Mediana	Desvio Padrão da concentração SIGMA [CO ₂], integralizado em base diária	Precipitação Úmida: N: ausência Núm=precipitação total diária (mm)
06/set	383,4	381,1	4,7	N
07/set	384,2	382,4	6,3	N
08/set	387,3	378,5	22,4	0,5
09/set	380,0	378,1	6,6	N
10/set	400,9	382,2	50,6	N
11/set	391,2	383,2	29,2	N
12/set	382,2	380,3	5,8	N
13/set	376,3	376,7	3,2	N
14/set	374,2	380,0	14,4	N
15/set	405,9	391,3	56,7	N
16/set	404,2	396,2	35,0	N
17/set	418,4	390,5	56,2	18,0
18/set	399,0	381,5	45,8	0,3
19/set	387,0	386,0	9,6	N
20/set	383,5	379,3	14,7	N
21/set	425,2	387,3	58,3	51,0
22/set	404,6	380,0	49,0	62,7
23/set	438,4	438,4	57,6	52,8
24/set	412,7	384,1	49,0	7,9
25/set	382,6	377,0	13,2	N
26/set	374,8	373,9	4,9	N
27/set	377,3	376,3	3,7	N
28/set	380,3	376,0	18,8	N
29/set	421,1	389,3	63,1	8,1
30/set	393,1	380,0	44,9	0

Tabela 4.2.2.2: Parâmetros estatísticos para a série diária de fluxo atmosférico de CO₂ em $\mu\text{mols.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

Data (D/M)	Fluxo ($\mu\text{mols.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) Média Aritmética	Mediana	Desvio Padrão do Fluxo CO ₂ SIGMA fluxo, integralizado em base diária	Precipitação Úmida: N: ausência Núm=precipitação total diária (mm)
06/set	-5,5	-0,2	11,0	N
07/set	-3,9	3,0	10,9	N
08/set	-4,0	2,3	12,3	0,5
09/set	-2,6	3,4	11,5	N
10/set	-3,8	0	15,1	N
11/set	-3,6	1,6	11,7	N
12/set	-4,0	3,8	12,2	N
13/set	-3,9	4,6	12,5	N
14/set	-2,9	2,9	12,1	N
15/set	-1,7	3,8	13,4	N
16/set	-2,5	1,7	11,4	N
17/set	2,0	3,6	14,9	18,0
18/set	2,7	3,4	6,6	0,3
19/set	-3,1	1,6	10,9	N
20/set	0,3	1,9	4,1	N
21/set	3,4	0,0	22,3	51,0
22/set	-1,0	0,0	21,9	62,7
23/set	-4,8	0,0	26,4	52,8
24/set	-1,0	0,0	9,8	7,9
25/set	-2,8	1,9	9,9	N
26/set	-2,3	2,9	11,4	N
27/set	-4,8	1,1	10,7	N
28/set	-4,1	0,0	11,4	N
29/set	-1,6	0,0	9,2	8,1
30/set	-6,5	0,0	13,4	0

4.3 Analisador de Isótopos: Resultados de Concentração Atmosférica e Razão Isotópica

4.3.1 Séries temporais de concentração atmosférica de CO₂ e de razão isotópica

De acordo com as medições conduzidas com o analisador de isótopos, em linhas gerais e em nível da célula experimental, as concentrações mapeadas de CO₂ de fundo (*background*) variaram entre 380 e 410 ppmv, no período de 31 de agosto – 09 de setembro de 2013, antes da Campanha de Injeção de CO₂. A magnitude das concentrações atmosféricas medidas na área experimental da Ressacada foi em tudo consistente com os valores típicos de concentração de fundo encontrados na literatura, com lastro em regiões similares ao sítio experimental, com expressiva cobertura de vegetação, conforme a avaliação de CHOJNICKI (2010) e demais referências aí citadas, e também coerentes com os resultados da *Eddy Covariance*, exibidos no item 4.2. Ressalve-se também que a magnitude das razões isotópicas medidas no local, que caíram dentro do intervalo de -1 até -15 ‰, também está de acordo com a faixa de valores de literatura, ilustrados na Tabela 2.7.2.1, ou seja, compatível com a natureza do sítio experimental, área de cobertura vegetal com espécies da categorias C4.

Durante o período de injeção, a faixa das concentrações medidas de CO₂, distribuída espacialmente, oscilou de 480 até 900 ppmV, e a razão isotópica oscilou de -8 até -18 ‰.

No período de pós-injeção, avaliado por este trem de medição, de 22 a 30 de setembro, pôde-se constatar uma plena volta aos níveis de normalidade (concentração de fundo), sendo detectada apenas uma discreta anomalia, localizada na porção em torno do poço injetor, coerente com alguma exsudação residual.

De forma consistente com a literatura, cujo resumo consta da Tabela já citada, os valores de razão isotópica abaixo de -20‰ (mais negativos), para a série de amostras coletadas no ar aberto conduzidas durante a campanha de 2013, apresentam ampla similaridade com CO₂ de origem antrópica (combustão), podendo ser atribuídos ao gás comercial, injetado no experimento de vazamento controlado (que, sendo manufaturado, é produzido industrialmente, a partir da queima de combustível de origem fóssil).

A Figura 4.3.1.1, mostrada na sequência, ilustra a série temporal de medições horárias, obtidas com o Analisador de Isótopos, de concentração de CO₂ e de razão isotópica,

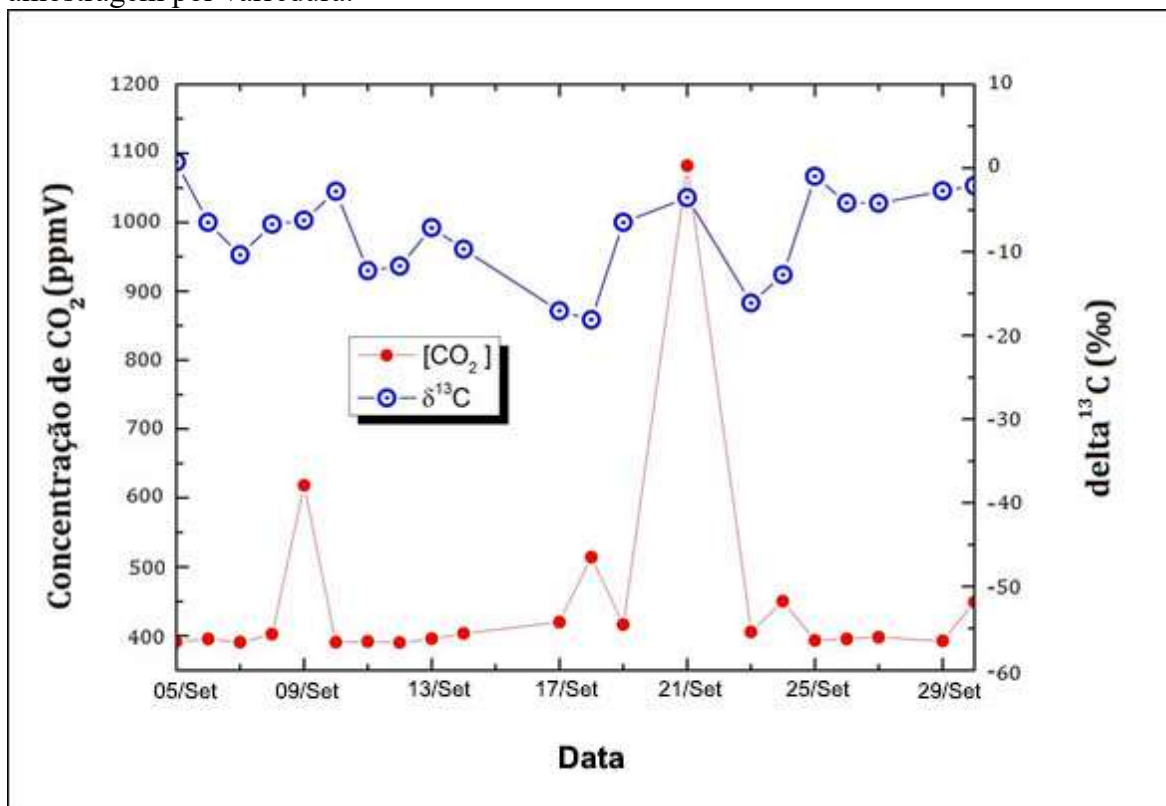
adotando-se a abordagem híbrida apresentada no Tópico 3.6, com a coleta de amostras de ar sendo conduzida em vários pontos localizados dentro da célula experimental.

Neste gráfico, são apresentados os dados tratados, segundo a metodologia comentada no Tópico 3.6, tendo sido expurgados da base de dados aqueles valores contaminados por alta umidade e alta precipitação atmosférica, como também se procedeu no caso da *Eddy Covariance*.

Nos cálculos dos valores médios, foram incorporadas as leituras correspondendo às amostras de ar obtidas dos multi pontos de coleta, que compuseram a amostragem por varredura, distribuídos na célula experimental, privilegiando as locações de exsudações altas de CO₂, indicadas pelas câmaras de fluxo do solo, reforçadas pela ocorrência de maiores anomalias da geofísica (MOREIRA et al, 2014a).

Os picos de concentração de CO₂, identificados por este equipamento nos dias 09 e 21/09/2013, representam as amostras de ar que, após a devida diluição, eram diretamente alimentadas na entrada do medidor, integrando a lógica de amostragem por varredura, explanada anteriormente. Tais eventos corresponderam, respectivamente, à coleta das emissões atmosféricas emanadas do motor de um trator, que operava próximo à célula experimental (dia 09/09), e à coleta do colar 36 B, componente da malha amostral das câmaras de fluxo do solo, LI-COR, e ponto de máxima exsudação medida do CO₂, que dele borbulhava intensamente, em dia de muito intensa precipitação (21/09). Em ambos os eventos, foram detectadas exsudações de CO₂ substancialmente acima do sinal de fundo (concentração de *background*), atribuídas ao vazamento do CO₂ injetado, cuja procedência pôde ser determinada a partir da avaliação de suas assinaturas isotópicas, conforme explanado no tópico a seguir.

Figura 4.3.1.1. Série temporal de medidas médias horárias de concentração de CO₂ (ppmV) e de razão isotópica (delta 13 C ppmil), medidas pelo analisador de isótopos, a partir de coletas de ar local, em vários pontos na célula experimental, durante a amostragem por varredura.

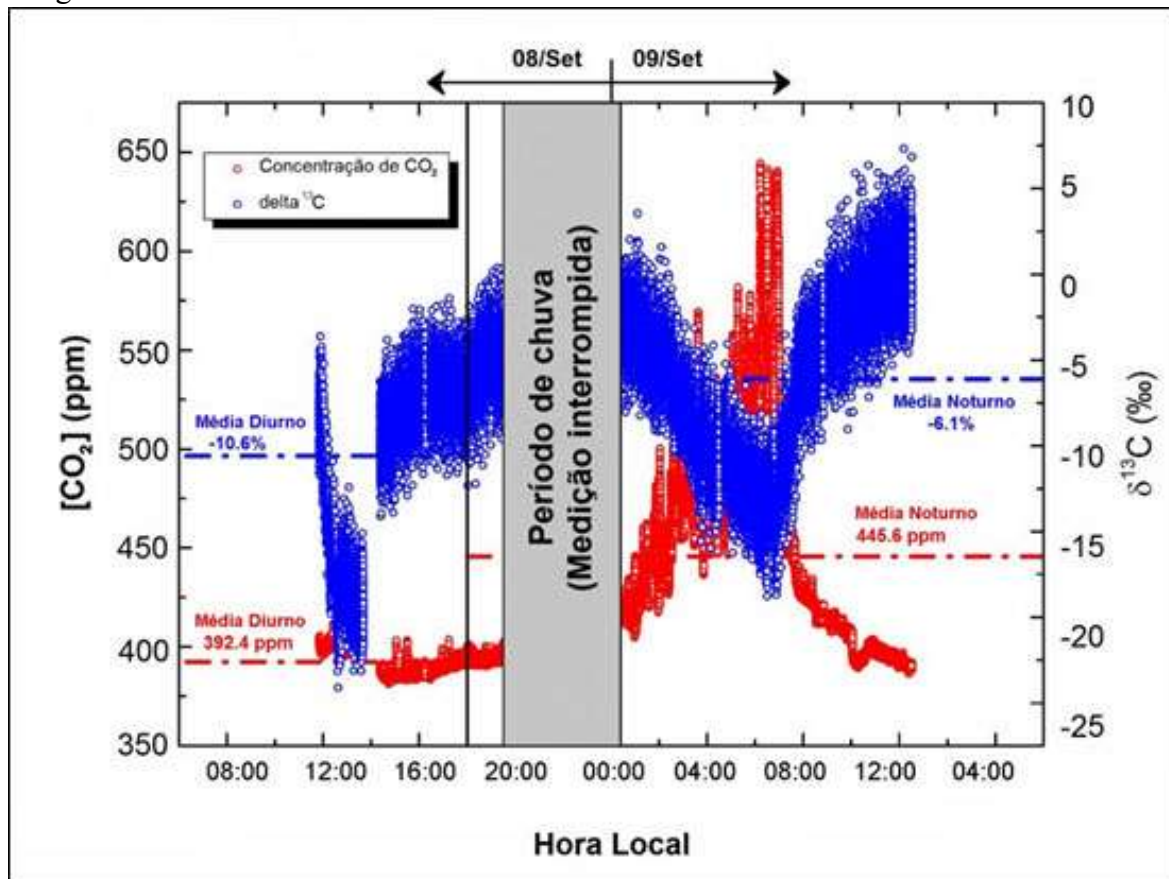


Fonte: Traduzido de MOREIRA (2015 a).

À guisa de um melhor mapeamento dinâmica local de fluxos de CO₂, representativa de uma condição não perturbada, no dia 08/09 (fase de pré-injeção ou *background*), foi feita uma medida para todo o ciclo diário (24 horas), ilustrada na Figura 4.3.1.2, apresentada na sequência.

Fica evidente, ao se observar o gráfico, o impacto associado ao fluxo líquido negativo de CO₂, em função dos processos fotossintéticos ocorrendo em nível local.

Figura 4.3.1.2: Série temporal de medidas das médias horárias de concentração de CO₂ (ppmV), e de razão isotópica (partes por mil), medidas pelo Analisador de Isótopos (Los Gatos), a partir de coletas de ar local, a partir de ponto fixo dentro da célula experimental (Janela do Prédio), buscando caracterizar as condições de fundo, para uma ciclo diário integral.



Fonte: extraído e traduzido do material de apresentação oral no congresso internacional *Energy and Sustainability VI* (doi: 2495/ESUS150331), cujo *Abstract* consta do Apêndice E desta Tese.

4.3.2 Gráficos de Keeling ou *Keeling Plots*

A Figura 4.3.2.1 ilustra o diagrama de Keeling (*Keeling plot*), elaborado de acordo com a metodologia proposta por KEELING (2010, 1960), abordagem que foi adotada nos estudos sobre o ciclo geológico do Carbono, publicados por PATAKI (2003), bem como no monitoramento de CO₂ no sequestro geológico de carbono (ROMANAK, 2012), BEAUBIEN (2015).

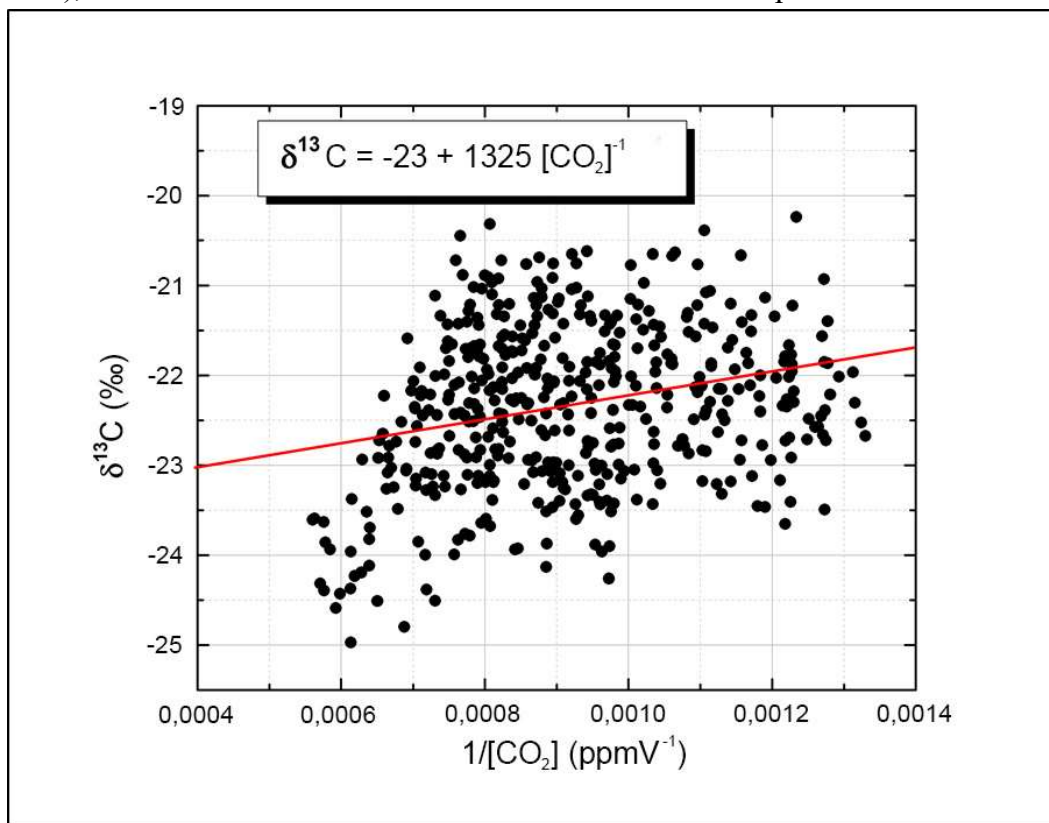
O gráfico foi elaborado a partir das amostras das bolhas de CO₂, exsudadas do colar 36 B, colhidas em 21/09/13, que foi identificado como a máxima anomalia medida pelas

câmaras de fluxo de CO₂ do solo, e também pela malha amostral deste analisador de isótopos, conforme explanado anteriormente, na etapa de amostragem por varredura.

Pôde-se observar que as amostras correspondentes ao colar 36 B exibiram altos valores de coeficiente linear (delta 13C de -23 ppmil), conforme ilustra a Figura 4.3.2.1., e que, ainda que de um ponto de vista meramente qualitativo, estão coerentes com os dados publicados na Tabela 2.7.2.1, mostrada anteriormente, para a categoria de gás da queima de combustíveis fósseis. Esta é, portanto, uma evidência de similaridade de natureza e de procedência do CO₂, uma vez que o patamar medido preliminarmente por esta abordagem guarda consistência com os valores publicados na literatura.

Assim sendo, pode-se observar que os valores medidos pelo IGA para as bolhas de ar, colhidas junto ao colar 36B, contrastavam significativamente com as medições de fundo (-6 a -15 ppmil), sendo comparáveis àqueles correspondentes à assinatura do CO₂ oriundo da combustão de derivado fóssil (Tabela 2.7.1.1., -50 a -28 ppmil), indicando que a provável origem do aumento de concentração medido é atribuível ao dióxido de carbono injetado no subsolo (oriundo da queima industrial de carbono), que exsudou para a atmosfera, durante o experimento de vazamento controlado.

Figura 4.3.2.1: Diagrama de *Keeling* para amostras das bolhas de CO₂ (colar 36 B, dia 21/09/13), diluídas em ar ambiente e lidas no analisador de isótopos.



Fonte: MOREIRA (2014 c).

4.3.3 Estatística Descritiva

A base de dados, gerada experimentalmente pelo analisador de isótopos durante a campanha de 2013, sobre a qual se aplicaram os cálculos de estatística descritiva paramétrica básica, contemplou a amostragem por varredura, descrita anteriormente.

Os resultados experimentais, que compuseram as médias para a análise isotópica e de concentração atmosférica de CO₂, foram categorizados de acordo com o período específico, dentro do qual foram gerados. Para maior clareza, as datas referentes aos períodos constam das tabelas estatísticas, apresentadas a seguir. A abordagem adotada é detalhada na sequência:

- (1) pré-injeção: de 06 a 09/09/2013; injeção: de 10 até 21/09/2013; pós-injeção: a partir de 22/09/2013;
- (2) para cada um dos períodos, foi escolhido um conjunto de pontos de medição (2 a 3 pontos, a depender da dinâmica de atividades do dia) ao

redor do poço de injeção, privilegiando, ao mesmo tempo, as indicações da geofísica;

- (3) para garantir a relevância estatística, foram feitas diversas amostragens de ar ao longo do dia, para cada um dos pontos, posicionando o sensor próximo ao ponto identificado, e mantendo a sucção da amostra durante intervalos de 30 a 60 minutos, em função da saturação do detector. Após a estabilização das leituras, procedia-se a coleta, passando-se para o ponto próximo na sequência.
- (4) O protocolo adotado estabeleceu uma espera mínima de 20 segundos entre a troca de posição amostral e a mudança das leituras do sensor do IGA. Esta espera correspondeu ao tempo estimado para escoar o volume morto (ar residual transiente entre as coletas), garantindo que a amostra colhida na extremidade da tubulação era aquela efetivamente lida no analisador.
- (5) A média gerada foi assim calculada, correspondendo a uma integração de 3600 valores, uma vez que a taxa de amostragem do equipamento típica é de 1 Hz.

Tabela 4.3.3.1: Parâmetros estatísticos para a série de concentração atmosférica de CO₂ (ppmV), integralizados em base diária, medida pelo analisador de isótopos. Todos os parâmetros têm a dimensão de ppmV de CO₂.

Data	Media Aritmetica	Sigma	Mediana
Pré-Injeção			
29/ago	453,81	± 3,55	391,82
30/ago	391,87	± 5,10	391,19
02/set	400,66	± 1,92	400,53
03/09	387,84	± 1,39	388,12
05/set	392,03	± 26,47	389,92
06/set	396,36	± 9,57	391,50
07/set	390,53	± 1,25	390,53
08/set	401,77	± 16,61	393,29
09/set	453,76	± 54,35	437,32
Campanha de Injeção de CO₂			
10/set	390,96	± 2,55	390,52
11/set	392,29	± 3,16	391,50
12/set	390,40	± 2,12	390,21
13/set	396,04	± 4,36	396,17
14/set	404,01	± 11,97	398,55
17/set	423,11	± 20,46	416,76
18/set	413,26	± 16,00	413,71
19/set	416,67	± 30,26	403,08
21/set	918,66	± 176,09	909,40
Pós Injeção			
23/set	406,14	± 3,93	405,73
24/set	441,56	± 160,34	418,95
25/set	393,58	± 5,52	390,78
26/set	395,86	± 4,97	394,50
27/set	397,70	± 9,12	394,29
29/set	393,34	± 4,13	393,00
30/set	455,04	± 95,25	392,34
01/out	393,60	± 5,41	391,66

Tabela 4.3.3.2: Parâmetros estatísticos para a série de Razão Isotópica DELTA 13C (em partes por mil), integralizados em base diária, medida pelo analisador de isótopos. Todos os parâmetros estatísticos têm a dimensão (‰ ou partes por mil).

Data	Média Aritmética	Desvio Padrão	Mediana
Pré-Injeção			
29/ago	-12,55	± 1,97	-12,43
30/ago	-10,31	± 1,89	-10,35
02/set	-15,58	± 3,07	-15,68
309	-10,09	± 3,50	-11,16
05/set	-0,87	± 5,25	0,37
06/set	-8,47	± 4,67	-7,65
07/set	-11,18	± 2,36	-10,78
08/set	-7,03	± 3,20	-6,41
09/set	-6,21	± 4,72	-5,52
Campanha de Injeção de CO₂			
10/set	-3,71	± 5,60	-2,36
11/set	-13,06	± 3,27	-12,75
12/set	-12,02	± 4,83	-12,72
13/set	-7,88	± 6,70	-8,40
14/set	-10,00	± 6,14	-9,22
17/set	-18,06	± 3,88	-18,83
18/set	-17,86	± 4,41	-18,07
19/set	-6,54	± 3,07	-6,95
21/set	-25,87	± 4,35	-17,63
Pós Injeção			
23/set	-14,71	± 4,62	-16,24
24/set	-12,27	± 4,41	-11,84
25/set	-1,58	± 3,15	-1,18
26/set	-4,88	± 3,29	-4,48
27/set	-4,61	± 3,46	-4,05
29/set	-3,43	± 3,61	-2,68
30/set	-2,43	± 3,56	-1,78
01/out	-1,93	± 2,56	-1,45

4.4 Integração dos Resultados da *Eddy Covariance* e do Analisador de Isótopos

A Figura 4.4.1 condensa a apresentação das três abordagens amostrais em um mesmo gráfico, apresentando os resultados de medição de concentração de CO₂ em valores médios horários colhidos pela *Eddy Covariance* ou ECS (linha contínua vermelha) e o analisador de isótopos ou CCIA (linha azul); além dessas informações, é apresentada a série temporal para a razão isotópica (linha verde).

O gráfico ilustra a consistência das tendências, percebidas pelas duas arquiteturas analíticas, que evidenciaram, ainda que qualitativamente e em linhas gerais, os mesmos episódios de máximas exsudações medidas, validados por maiores razões isotópicas de C antropogênico (compatível com o enriquecimento do CO₂ injetado e uma maior percepção deste nas amostras colhidas no ar aberto).

Ressalve-se, como já comentado anteriormente, que a distinção entre os diversos perfis de CO₂ em nível local (dentre os quais se destaca a dicotomia entre as fontes biogênicas e o experimento de vazamento controlado) é somente possibilitada, no caso do Projeto Piloto de CO₂, na fase da Ressacada, durante a operação simultânea dos dois aparatos de medição. Somente nestas janelas de tempo se dispõe dos resultados e dos valores medidos das razões isotópicas, medidas pelo analisador de isótopos, que, lamentavelmente, não operou de forma contínua ao longo das três fases do experimento, conforme já comentado. Portanto, não se dispõe de uma densidade homogênea de registros para este aparato. Tal fato, aliado às discrepâncias de abrangência espacial e temporal, entre as duas técnicas, torna meramente qualitativa qualquer tentativa de comparação entre os dois aparatos. A isso ainda se soma a questão da diluição atmosférica, que impacta criticamente a *Eddy Covariance*.

Assim sendo, dadas as diferenças de especificidades entre os métodos, a melhor abordagem é avaliar as tendências gerais, identificadas pelos dois trens analíticos. Observando-se a Figura 4.4.1, apresentada a seguir, é possível notar a compatibilidade entre os perfis de resultados, o que permite identificar um bom nível de compatibilidade entre as séries temporais dos dois medidores, nas duas apresentações gráficas distintas.

Embora com magnitudes distintas, ambos registram um aumento de concentração no dia 09/09 (no período de pré-injeção ou *background*) e 21/09 (injeção), ocasião em que foi detectado o vazamento atmosférico, identificado pelas bolhas de CO₂, para ambas as curvas, obtidas de forma independente.

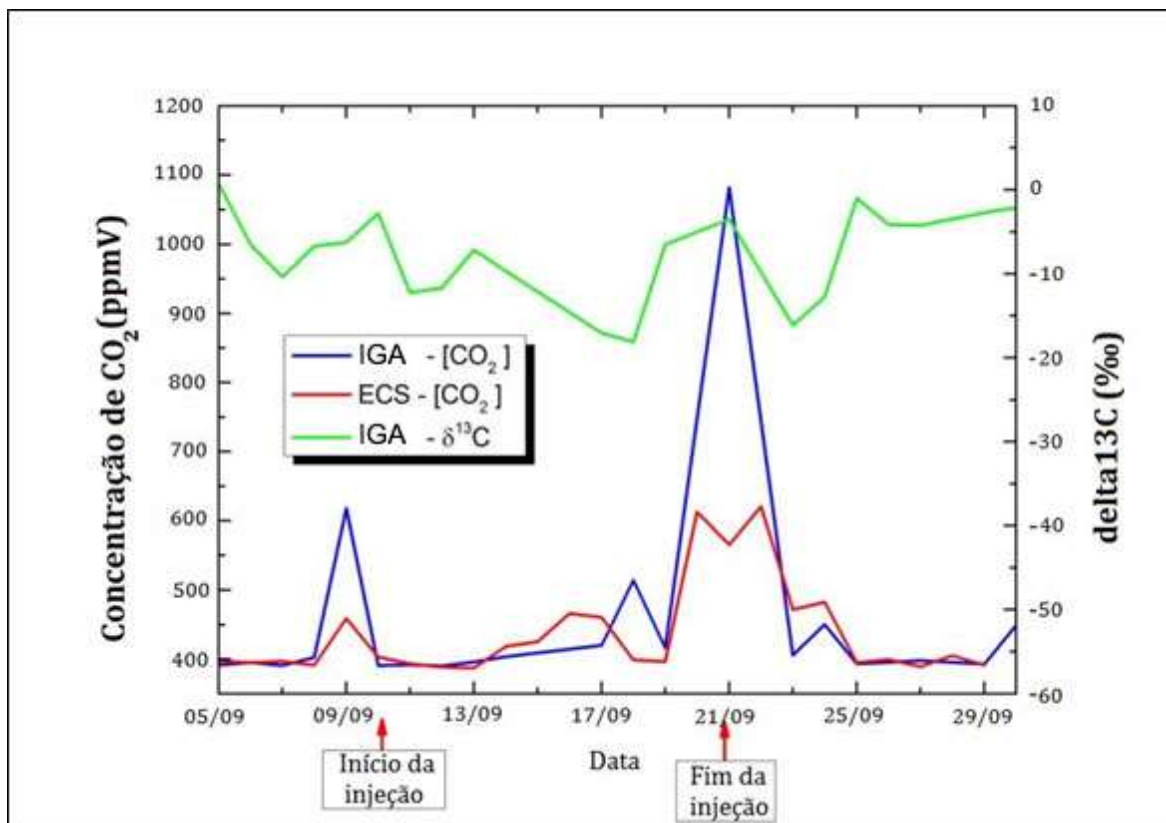
Outro produto importante do uso concomitante das duas técnicas é a identificação de perfis de FONTES versus SUMIDOUROS de CO₂ no nível local. Os perfis puderam ser identificados nas proximidades do sítio experimental, a partir da aplicação conjunta da *Eddy Covariance* e do analisador de isótopo, incorporando a análise da dinâmica dos ventos, a partir dos dados da estação meteorológica instalada no local. Tais perfis podem ser interpretados como categorias de comportamento, e são identificáveis nas porções do domínio, com base em suas contribuições à dinâmica de CO₂ da área da célula experimental:

- Áreas com perfil de FONTE: aeroporto (N); comunidade Tapera (O); operações de manejo do solo e deslocamento de veículos (S) – fluxos positivos de CO₂ atmosférico;
- Áreas com comportamento híbrido: vegetação densa (L), áreas com cobertura vegetal (S), apresentando fluxos negativos de CO₂ atmosférico no período diurno (SUMIDOURO) e fluxos positivos no período noturno (FONTE);
- Coerentemente com sua natureza semirurbana, com forte presença de áreas verdes, identificável visualmente, a área de estudo se comporta predominantemente como SUMIDOURO no período diurno e FONTE durante o dia, o que ratifica a prevalência das fontes biogênicas (fotossíntese) moldando o perfil da área.

Assim sendo, é válido dizer que:

- em linhas gerais, as mesmas tendências podem ser observadas em ambos os trens analíticos, empregados no experimento de 2013, para testagem da detecção;
- o uso conjunto dos dois aparatos permitiu o mapeamento da dinâmica local de CO₂.

Figura 4.4.1: Comparação das medidas de concentração de CO₂ médias horárias, medidas pelo Analisador de Isótopos (IGA, curva azul), varrendo os vários pontos do campo experimental, com a série de dados médios horários, obtida a partir dos fluxos atmosféricos da *Eddy Covariance* (ECS, curva vermelha). A curva verde corresponde aos valores médios horários das razões isotópicas medidas pelo Analisador de Isótopos (IGA), nos mesmos pontos de coleta de ar amostrados ao longo das amostragens por varredura, distribuídas na célula experimental.



Fonte: traduzido de MOREIRA (2015 a).

4.5 Dados meteorológicos medidos na estação local do Projeto de CO₂

O sítio em questão se localiza em uma região de perfil híbrido, entre o estrato suburbano e o semi-rural, em área moderadamente povoada, a cerca de 1,7 km do aeroporto local (Aeroporto Internacional Hercílio Luz, SBL) e a menos de um 1km de uma comunidade local de baixa renda, conhecida como Tapera, conforme ilustra a Figura 3.7.5.1, apresentada anteriormente.

A Fazenda Experimental da Ressacada é densamente ocupada, como também circundada, por áreas verdes, compostas por vegetação rasteira (predominantemente, gramíneas), com algumas espécies arbustivas, sendo muito provavelmente dominante a contribuição destas emissões biogênicas no balanço CO₂ local. Ratificam tal pressuposto as séries temporais medidas pelos aparatos empregados no campo, bem como a análise da dinâmica local de FONTES versus SUMIDOUROS, propiciada pela aplicação aqui das técnicas de monitoramento atmosférico do CO₂.

Em função de sua proximidade com a região litorânea, a Fazenda Ressacada está sob forte domínio dos efeitos meteorológicos de escala local, sendo especialmente importantes a brisa marítima, as precipitações convectivas e o alto gradiente térmico oceano- continente.

Consistente com a circulação típica dos ventos de superfície, avaliada no estudo de caracterização preliminar climato-meteorológica (MOREIRA et al, 2012), os dados de vento obtidos da estação meteorológica (CAMPBELL, 2011) instalada no sítio (Moreira et al, 2014 a), confirmou a prevalência de ventos vindos do Norte: predominantemente N (27,3%) e NNE (10,4%).

As velocidades máximas médias de vento são 4,3 m / s NNE e 4.1 m / s SSW / SW. Os valores máximos observados são tão elevados quanto 9,3 m / s SSW e SW, no entanto, 90% das observações estão a menos de 7,0 m / s. Durante o verão, as direções do vento mais frequentes são N (15,5%) e NNE (10,3%). As velocidades médias máximas de vento são 3,8 m / s (N e SSW), com valores máximos observados de 9,8 m / s (SW), no entanto 90% das intensidades observadas são menos de 6,0 m / s.)

Os dados meteorológicos de superfície, coligidos ao longo das três fases do experimento, pela estação meteorológica comercial, adquirida pelo Projeto CENPES PT-158.01.11435 e instalada no local, ilustrados na Figura 4.5.1 e na Figura 4.5.2, exibidas a seguir, mostraram-se consistentes com os dados meteorológicos levantados para o período de 10 anos (apresentados no Anexo B desta Tese).

Figura 4.5.1: Dados de ventos de superfície. À esquerda, uma rosa dos ventos elaborada sobre as medições em setembro/2013, com a torre meteorológica instalada no sítio experimental montado na Fazenda Ressacada. À direita, uma rosa dos ventos elaborada sobre um ano de dados do Aeroporto Hercílio (Nov/2012 a Nov/2013).

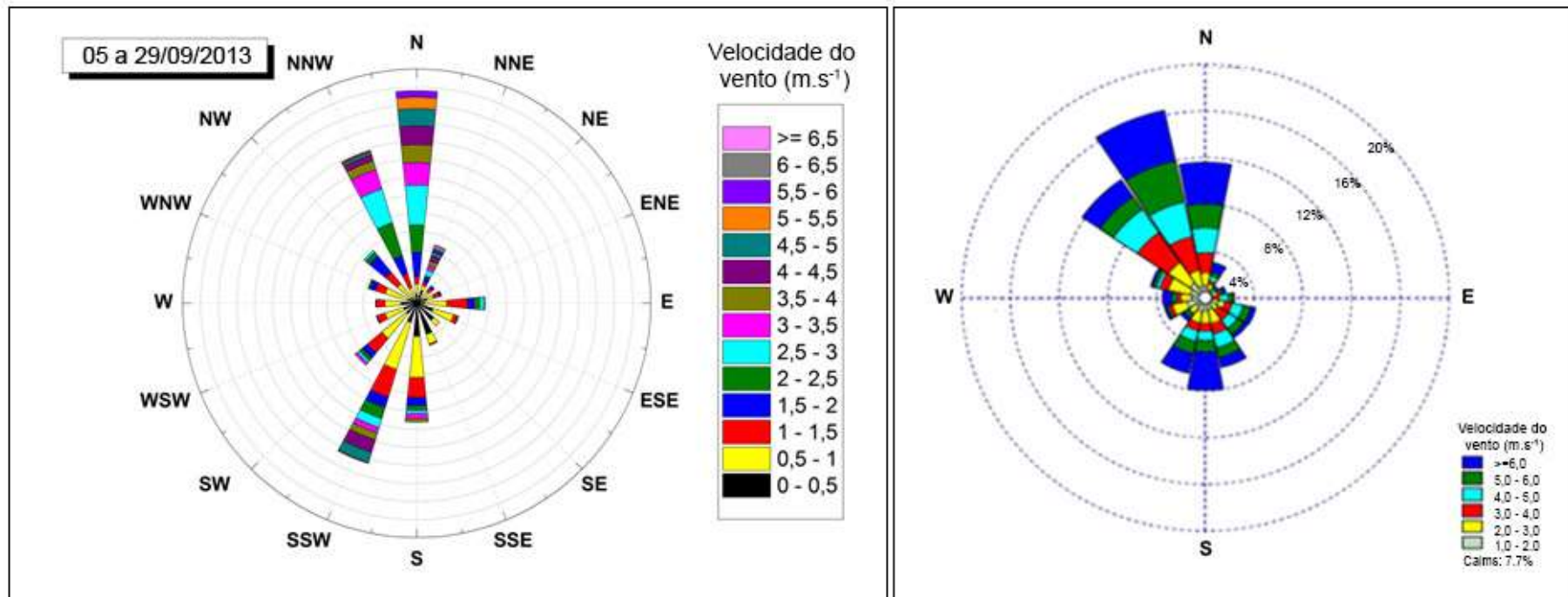
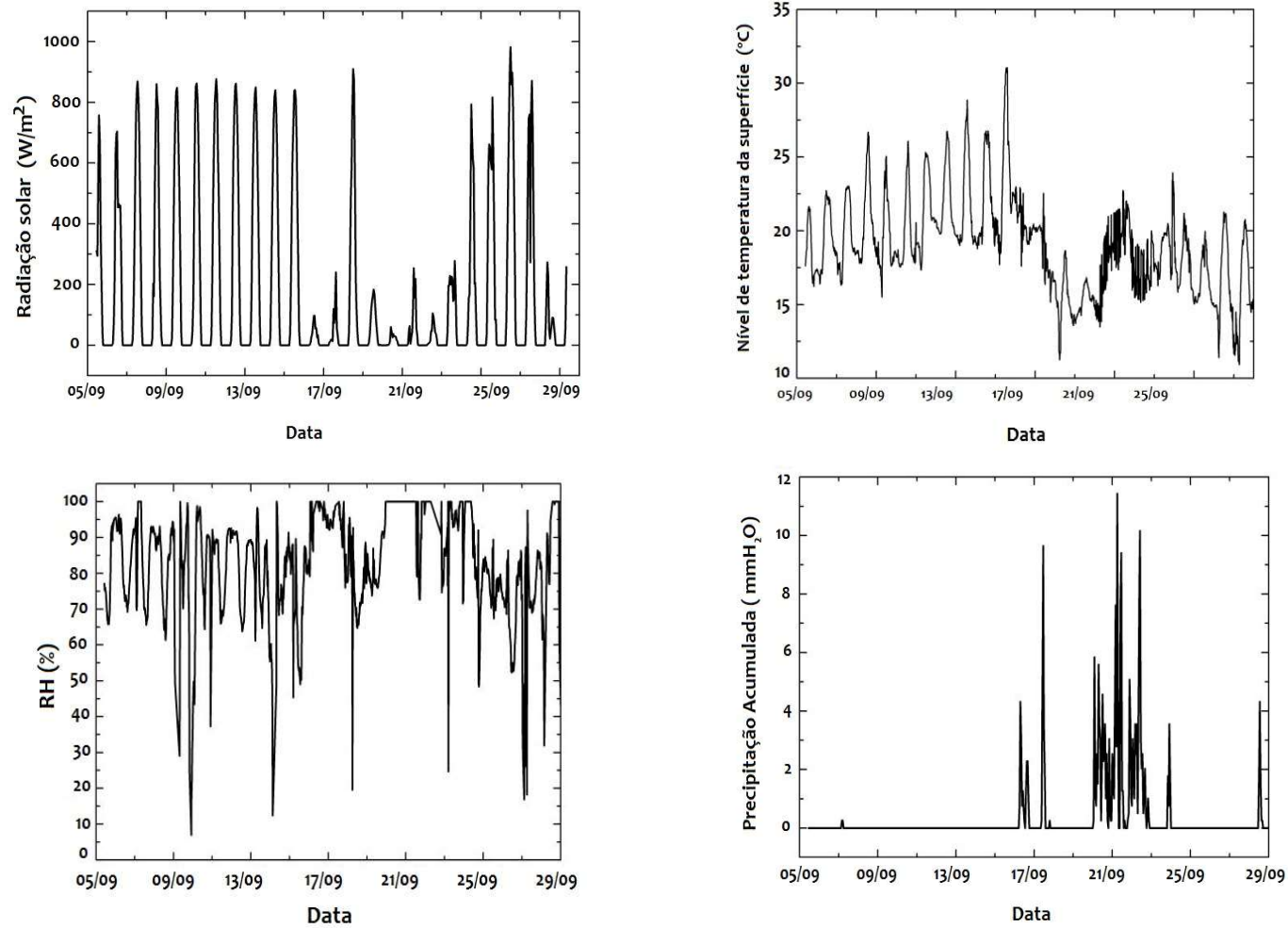


Figura 4.5.2: Parâmetros meteorológicos medidos na estação instalada na Ressacada.



Fonte: Adaptado de MOREIRA et al (2014 a).

4.6 Integração dos Resultados das Medições Atmosféricas com as Câmaras de Fluxo de CO₂ a Partir do Solo

4.6.1 Contextualização

Conforme comentado anteriormente, antes, durante e após a campanha de 2013, foram conduzidas, pelas diferentes equipes de campo, as medições simultâneas de CO₂ nos demais compartimentos ambientais, bem como nas interfaces (subsolo, subsuperfície, aquífero). E, conforme explicitado anteriormente, de interesse desta tese, é a análise dos resultados da aplicação das duas metodologias de medição atmosférica (*Eddy Covariance* e Análise Isotópica).

Para enriquecer a interpretação dos resultados experimentais, é apresentada neste tópico a interconexão com os resultados de fluxos gasosos a partir do solo, cuja metodologia é detalhada no Anexo A desta tese. Trata-se da técnica de medição de fluxo com base no uso das câmaras de fluxo dinâmicas, empregadas manualmente pela equipe da PUC/RS, cuja grade de monitoramento precisou ser restrita, por questões operacionais e práticas, às cercanias do poço injetor.

A incorporação panorâmica destas informações experimentais, à guisa de auxílio na crítica dos resultados da detecção atmosférica, é bastante conveniente, pois propicia uma rica avaliação integrada das respostas do CO₂ na atmosfera, a partir da detecção de sua presença no compartimento solo e em sua interface com a subsuperfície.

Com o intuito de auxiliar a percepção da sinergia entre o CO₂ exsudado do solo com o CO₂ atmosférico, é apresentada a Figura 4.6.1, que traz uma composição ilustrativa, contendo a localização resumida, dentro da grade que compõe a malha amostral das câmaras de fluxo do solo, dos pontos de maiores exsudações de CO₂, medidos pelo analisador de isótopos em sua amostragem de varredura, elaborada sobre o gráfico de distribuição espacial dos fluxos de CO₂ a partir do solo, medidos pelas câmaras LI-COR.

O gráfico original, elaborado pela equipe da PUC/RS *in* MOREIRA (2015 c), resume a distribuição dos valores médios de fluxo de CO₂ a partir do solo, com base nas medições das câmaras dinâmicas da LI-COR, durante as duas etapas da campanha de 2013: **Background** (pré-injeção) e **injeção** (correspondendo ao 10º dia da campanha de injeção de

CO₂ no subsolo, quando se observaram as máximas anomalias medidas de fluxo de CO₂ a partir do solo).

Os resultados de fluxo de CO₂ são expressos em micromols de CO₂, por unidade de área e de tempo ($\mu\text{.mols.m}^{-2}\text{.s}^{-1}$), que são também as mesmas unidades utilizadas na medição dos fluxos atmosféricos pela *Eddy Covariance*. As curvas exibidas, em ambos os lados deste gráfico, são as isolinhas de fluxo, obtidas com o uso do programa SURFER 10.0 (GOLDEN, 2011).

Fica facilmente perceptível, na disposição visual conjunta dos resultados emanados das duas técnicas, que: (a) de fato, o incremento de CO₂ no ambiente, possivelmente vinculado à injeção, foi muito sutil, compatível com as condições locais de concentração de fundo, para as medições conduzidas tanto na atmosfera, quanto no solo; (b) que a percepção das tendências, possibilitada pelo uso das técnicas de medição atmosférica, coincide qualitativamente com aquela propiciada pelo emprego das câmaras de fluxo do solo, metodologias bastante distintas de medição, aplicadas em compartimentos ambientais diferentes.

4.6.2 Análise Consolidada dos Resultados Experimentais

As medições atmosféricas, a rigor, oscilaram muito proximamente às concentrações normais de fundo (*background*), mesmo ao longo do período de injeção, tendo sido fortemente impactada a percepção das anomalias de CO₂ pela conjunção das baixíssimas taxas de injeção praticadas e a instabilidade atmosférica local.

De fato, para a identificação inequívoca do vazamento de CO₂ (exsudação), foi necessária a integração com os resultados das câmaras de fluxo, cuja dinâmica expedita foi decisiva na composição da malha de amostragem por varredura, utilizada com o analisador de isótopos.

Conforme já comentado, dada a natureza híbrida do sítio (assentamento suburbano, com forte presença de áreas com cobertura vegetal, circulação de ventos característica de área costeira), a dinâmica de fontes e sumidouros é bastante complexa na área da Ressacada, sendo expressiva a participação da vegetação no balanço local de CO₂ (fotossíntese versus respiração, como se pôde constatar, analisando-se a série histórica dos resultados experimentais).

Como um todo, os fluxos e as concentrações atmosféricas medidas de *background* se enquadram na faixa de valores observados para uma gama de experimentos similares, ou de

sítios com perfil semelhante, conforme os trabalhos relatados na literatura corrente, (FEITZ, 2014), (JONES, 2014, 2015), (JENKINS, 2015), (TAYLOR, 2015), (LEWICKI, 2009), (SPANGLER, 2010, 2009), (KEITH, 2009), dentre outros. Patamares semelhantes de valores experimentais emanam de observações levantadas em discussões, no âmbito da comunidade científica, em fóruns técnicos internacionais, contemplando questões do M&V de CO₂ (IEAGHG, 2015, 2013).

A despeito das discrepâncias de abrangência espacial e temporal dos trens analíticos empregados na atmosfera e na subsuperfície (e, ressalve-se, também entre os dois aparatos atmosféricos), foi de grande valia, para a análise dos dados de fluxo atmosférico, obtidos a partir da *Eddy Covariance*, a incorporação de outras fontes de informação experimental, como o acoplamento da série de concentração atmosférica com a razão isotópica, e os dados das câmaras de fluxo.

Em essência, e do ponto de vista qualitativo, dadas as limitações de quantificação do experimento em questão, tais informações apresentaram tendências similares às observadas nas séries de dados colhidos em outros compartimentos. Como é o caso da alteração nos padrões de resistividade do solo (geofísica), cujos valores de máximas anomalias coincidiram com as leituras de máximas anomalias de fluxo de CO₂ a partir do solo, registradas pelas câmaras dinâmicas da LI-COR, conforme descritos por MOREIRA (2014 b), a partir dos trabalhos de campo das equipes da UNESP-RC e PUC-RS, sendo de suma importância na identificação e localização dos pontos de máxima exsudação atmosférica (no jargão da literatura, *hot spots*), que integraram o monitoramento atmosférico de varredura, conduzido com o analisador de isótopos.

A seguir, são resumidas as principais tendências observadas nas três fases do experimento, considerando-se as concentrações atmosféricas de CO₂, bem como de seus isótopos estáveis, e os fluxos de CO₂ atmosféricos e a partir do subsolo.

PERÍODO DE PRÉ-INJEÇÃO ou **BACKGROUND**: em média, as concentrações atmosféricas de CO₂ oscilaram no entorno de 396±41 ppmV, com uma razão isotópica delta 13C variando entre -6 a -15 ppmil e um valor médio de fluxo atmosférico de CO₂ no entorno de $-2.55 \pm 0,25 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Valores médios medidos de fluxo de CO₂ do solo situados na faixa de + 1 a menos do que $35 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Máximo valor medido: $34 \mu\text{mols.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

INJEÇÃO: Condições médias denotaram um muito sutil incremento do CO₂, com resultados medidos ligeiramente superiores: 410-450 ppmV para a concentração atmosférica de CO₂ e razão isotópica cerca de -17 ppmil. Os valores de fluxo atmosférico avaliados pela *Eddy Covariance* oscilaram na faixa de -30 a +20 $\mu\text{mols}^{-1}.\text{m}^{-2}$, com uma média no entorno de -2,95 $\mu\text{mols}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Importante ressaltar que, especificamente no dia 21/09, o analisador de isótopos registrou uma concentração de CO₂ de aproximadamente de 1.200 ppmV e razão isotópica próxima a -25 ppmil, para a amostra tomada no colar 36 B, o que foi interpretado como uma anomalia associada ao experimento de vazamento controlado. Dada a baixa diluição atmosférica, propiciada pela cuidadosa coleta direta a partir do colar, o valor lido pelo analisador de isótopos foi beneficiado, tendo sua magnitude preservada.

Para as câmaras de fluxo do solo, as máximas medições ocorreram no 10º dia após o início do experimento: o valor máximo lido foi de 270 $\mu\text{mols}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (colar 36B, na porção SO da malha amostral de subsuperfície) e, ao longo da grade amostral, perceberam-se valores médios oscilando entre 1 a 30 $\mu\text{mols}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (área de menores concentrações percebidas) e de 30 a 250 $\mu\text{mols}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (área de maiores impactos pelo CO₂, provavelmente devido à migração do CO₂ em superfície para a porção SO).

Estas tendências foram detectadas nas anomalias de resistividade do solo, com base nas medições da malha da geofísica (MOREIRA et al, 2014a), (MOREIRA, 2015, 2014b, 2014c), (OLIVA, 2014).

De forma geral, todas as metodologias empregadas identificaram máximos valores (pico), em suas leituras relativas ao dia 21/09 (à exceção das câmaras de fluxo, que não puderam ser utilizadas em função da chuva abundante).

PERÍODO DE PÓS-INJEÇÃO: O período exato de medições após cessar a operação de injeção de CO₂ variou para cada trem analítico, em função de especificidades das metodologias e operacionais para cada grupo atuando no experimento.

Para a atmosfera, as medidas foram colhidas de 22/09 até 01/10/2013.

As concentrações atmosféricas de CO₂ diminuíram ligeiramente, em comparação ao período de injeção, oscilando agora na faixa de 450 a 390 ppmV. As relações isotópicas apresentaram mais variações na faixa de -16 a -3 ppmil. Observaram-se fluxos atmosféricos retornando ao perfil de comportamento anterior (background), predominantemente negativos, oscilando no entorno de: -2.7 $\mu\text{mols}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Os fluxos de CO₂ a partir do solo gradualmente voltaram aos níveis de fundo, conforme as leituras das câmaras de fluxo.

4.6.4 Considerações finais

A análise conjunta de resultados, emanados de múltiplas técnicas de monitoramento ambiental de CO₂, permitiu o mapeamento das máximas anomalias, a despeito da pequena magnitude da injeção praticada no experimento de 2013. A despeito das especificidades de cada trem analítico empregado nas medições, das diversidades de abrangência espacial e temporal, constatou-se que os resultados foram consistentes, com boa similaridade nas tendências gerais percebidas.

Sobretudo no caso do mapeamento do solo, as técnicas empregadas foram capazes de detectar um pequeno, porém significativo, acúmulo (*build-up*) de CO₂.

De fato, durante a campanha de injeção, quando as medições de anomalia de resistividade do solo (geofísica) ou das câmaras de fluxo do solo identificavam valores pontuais de pico, potencialmente indicando uma região ou zona de aumento provável da concentração de CO₂ na superfície, associada à migração do gás para as porções mais elevadas, mais próximas da superfície, tais pontos eram incorporados no mapeamento pelas câmaras dinâmicas da LI-COR.

Para a identificação dos pontos de maiores exsudações do CO₂ medidos, que compuseram a malha amostral de varredura do analisador de isótopos, concentrada na área próxima ao poço injetor, foi essencial a incorporação do mapeamento de máximas anomalias locais de fluxos de CO₂ a partir do solo, propiciado pelo emprego das câmaras de fluxo de gás do solo.

Com isto, ao longo da campanha, foram identificados os pontos de máxima exsudação de CO₂ (*hot spots*), identificados na Figura 3.4.2.5 (que exhibe a malha da amostragem de varredura do IGA) e na Figura 4.6.4.1, apresentada no Tópico 4.6.4, a seguir. As coletas foram conduzidas em ciclos de 2-4 horas de amostragem.

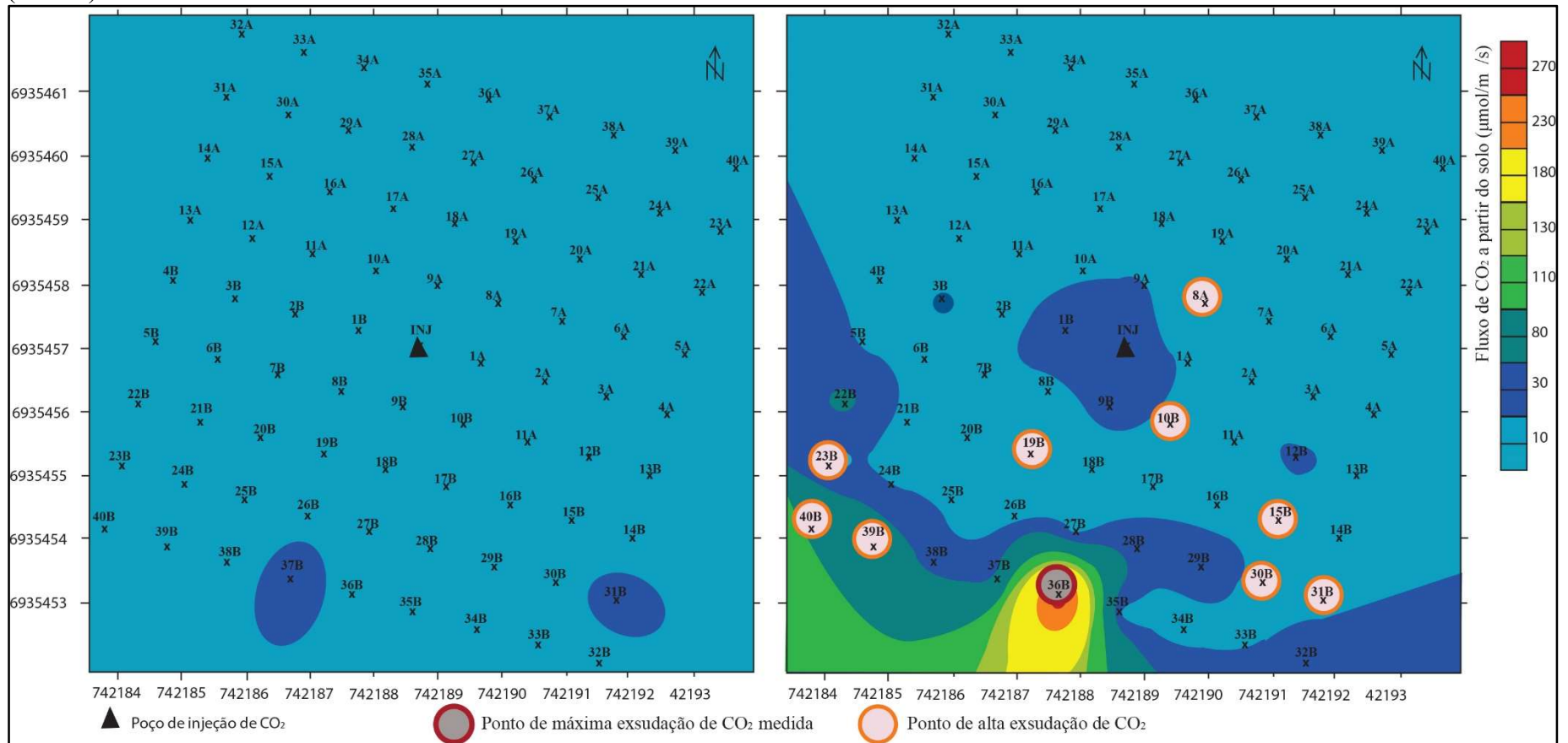
Embora os resultados da *Eddy Covariance* tenham sido, sem dúvida, os mais impactados pela alta diluição atmosférica e pelo baixo sinal intrínseco do CO₂, atribuído ao vazamento propiciado pela campanha de 2013, em função das baixas taxas de injeção, puderam ser identificadas, nas proximidades do sítio experimental, a partir da aplicação conjunta do analisador de isótopo, bem como da análise da dinâmica dos ventos, a partir dos

dados da estação meteorológica instalada no local, alguns perfis ou categorias de comportamento, identificáveis em de porções do domínio, com base em suas contribuições à dinâmica de CO₂ da área da célula experimental:

- a. Áreas com perfil de FONTE: aeroporto (N); comunidade Tapera (O); operações de manejo do solo e deslocamento de veículos (S) – fluxos positivos de CO₂ atmosférico;
- b. Áreas com comportamento híbrido: vegetação densa (L), áreas com cobertura vegetal (S), apresentando fluxos negativos de CO₂ atmosférico no período diurno (SUMIDOURO) e fluxos positivos no período noturno (FONTE);
- c. Coerentemente com sua natureza semirurbana, com forte presença de áreas verdes, identificável visualmente, a área de estudo se comporta predominantemente como SUMIDOURO no período diurno e FONTE durante o dia, o que ratifica a prevalência das fontes biogênicas (fotossíntese) moldando o perfil da área.

Durante todo o período de observação, os resultados da avaliação experimental demonstram uma consistente concatenação das observações colhidas pelos dois trens analíticos atmosféricos, ainda que de forma qualitativa. A Figura 4.6.4.1 ilustra essa concatenação também com o aparato de medição de CO₂ do solo.

Figura 4.6.4.1: Isolinhas de fluxo de CO₂ (μmol/m²/s) a partir do solo, medidos na malha das câmaras dinâmicas, durante as etapas de pré-injeção (*background*, gráfico à esquerda) e no final da campanha de injeção (gráfico à direita). Observe-se a consistência entre os pontos de maiores valores de exsudação de CO₂ com as maiores leituras de fluxo do solo. Destaca-se a máxima anomalia medida, o colar 36B, que também correspondeu à máxima anomalia atmosférica, conforme os registros de medição do analisador de isótopos. Adaptado e traduzido de MOREIRA (2015 c).



4.7 Resultados e Discussão da Modelagem de Dispersão Atmosférica

4.7.1 Saídas do AERMOD

O foco deste tópico é a comparação entre o CASO BASE (BT1509) e o caso hipotético (BT1309 100X), contra a avaliação dos dados experimentais reais, propiciada por este estudo de modelagem.

Conforme discutido anteriormente, as variações observadas nas máximas concentrações horárias ao nível do solo, na área de recepção da pluma, são diretamente proporcionais às variações das taxas de emissão do CO₂, tudo o mais permanecendo constante.

Assim sendo, a tônica da comparação será entre o cenário hipotético 100 X (cem vezes a taxa de injeção real) contra o caso base (que emula a taxa praticada na campanha e 2013). Portanto, a discussão dos demais cenários hipotéticos simulados (de 2X a 50 X) não será priorizada, por economia de espaço.

Serão aqui apresentadas e discutidas as simulações no programa AERMOD relativas a: (a) o caso base de *breakthrough* em 15/09/2013 (MOREIRA, 2015 a,b); (b) caso base de *breakthrough* em 13/09/2013 e o cenário hipotético correspondendo a 100 vezes a taxa de emissão (MOREIRA, 2015 a).

A Tabela 4.7.1.1 resume as máximas concentrações horárias em nível do solo, dentro do domínio e a localização do ponto de recepção, bem como resume as informações de concentração de CO₂ aos quais se expuseram os receptores discretos eleitos, nas duas escalas avaliadas. Todos os receptores são identificados por suas respectivas coordenadas UTM.

É importante notar que, de forma conservadora, foi acrescentado um receptor discreto fictício, identificado nesta Tabela por (*Eddy Covariance* nível do solo), buscando avaliar, para todos os cenários, o impacto adicional que representa a recepção da pluma fria de CO₂ dispersa no ambiente. Para baixas taxas de injeção de CO₂, como é o caso do experimento praticado de 2013, a contribuição da elvação redundava em pouca diferença líquida, uma vez que as concentrações atmosféricas são pouco distintas do valor local de fundo (*background*). Como resume a Tabela 4.7.1., à medida em que crescem os valores da variável “taxa de injeção”, esse efeito pesa substancialmente.

Para os cenários selecionados, são apresentados, nas Figuras de 4.7.1.1 a 4.7.1.6, as curvas de isoconcentração correspondentes às máximas concentrações de CO₂ ao nível do solo, em ppmv (partes por milhão em volume de ar, a 25 C e 1 atm), na área de domínio considerada no modelo, em (a) um recorte mais amplo (1,7 * 1,7 km², englobando os receptores distantes, caracterizado como “Grade Receptora Maior”) e (b) em um nível de microescala (200 * 200 m², permitindo uma visualização em detalhe da célula experimental, caracterizado como “Grade Receptora Menor”).

Tabela 4.7.1.1: Resumo da saída do AERMOD para as máximas concentrações horárias em ppmV.

Descrição do Caso ou Cenário			Reprodução do experimento de campo	Família BT 1309 (12 dias de Injeção)	
[CO ₂] Máxima horária ao nível do solo, ppmV (1ª máx)			Caso Base BT 1509	Caso Base Família BT1309	BT1309 X100 Cenário Hipotético
			19,153	14,629	1462,85
X(m)			742133		
Y (m)			6935406		
RECEPTORES DISCRETOS	X (m)	Y (m)			
Comunidade da Tapera	741504,76	6935287,28	$8,1 * 10^{-5}$	$4,850 * 10^{-6}$	$4,850 * 10^{-3}$
Aeroporto Internacional Hercílio Luz	742195,24	6936435,10	0,011	$9,107 * 10^{-3}$	9,082
Prédio Verde (Janela)	742077	6935404	0,6019	0,45665	45,964
<i>Eddy Covariance</i> (z=1,7 m)	742148	6935429	0,2641	0,2017	20,173
<i>Eddy Covariance</i> (Z=0, nível do solo)	742148	6935429	5,044	3,9074	390,723
			[CO ₂] Máxima Estimada pelo AERMOD (ppmV), 1ª máx		

Figura 4.7.1.1: isocurvas de máxima concentração horária de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso Base (BT1509), grade receptora maior.

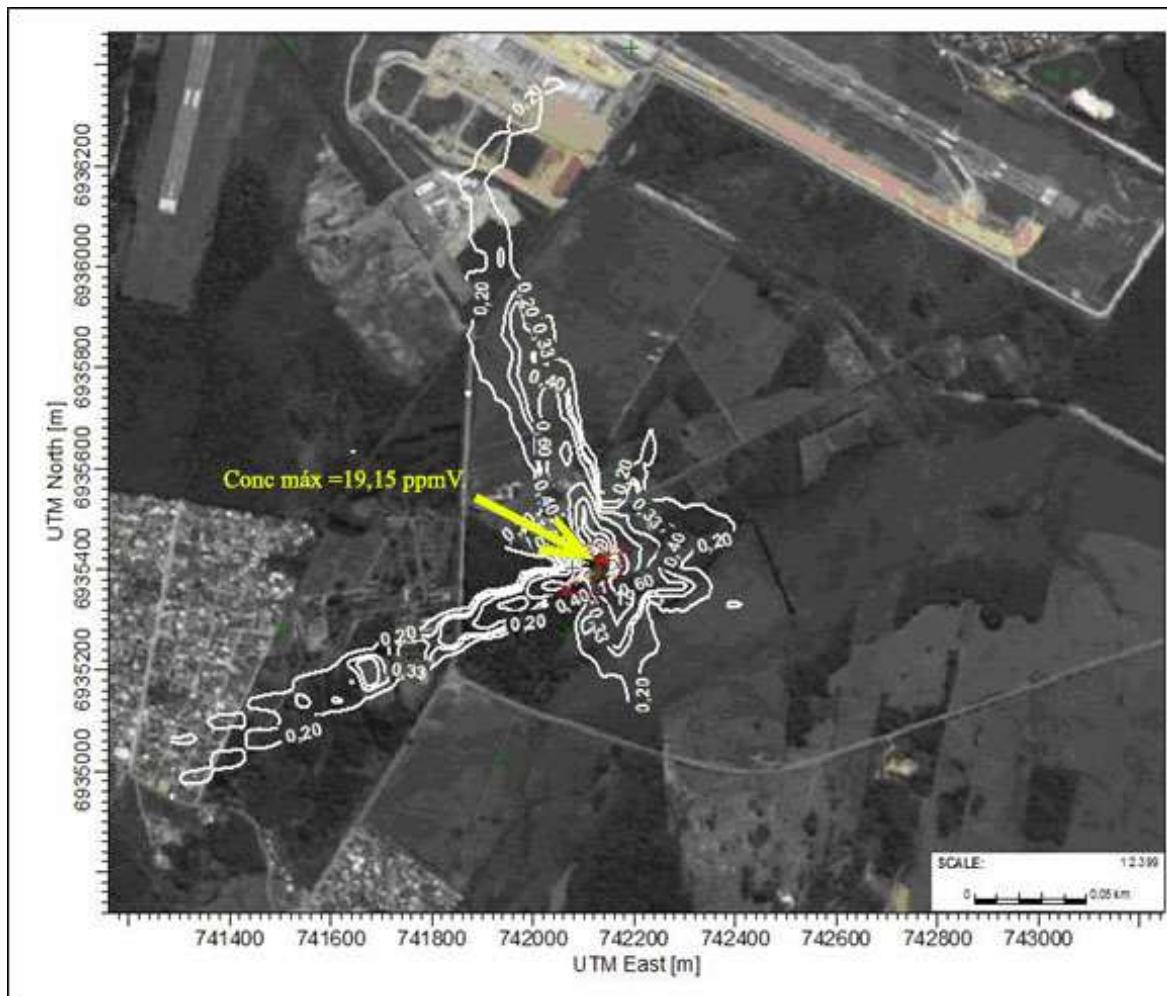


Figura 4.7.1.2 isocurvas de máxima concentração horária de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso Base (BT1509), grade receptora menor.



Figura 4.7.1.3: isocurvas de máxima concentração horária de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309, grade maior. Maior valor= 14,69 ppmV.



Figura 4.7.1.4: isocurvas de máxima concentração horária máxima concentração horária de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309, grade menor. Maior valor= 14,69 ppmV.



Figura 4.7.1.5: isocurvas de máxima concentração horária de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309 X100 (Hipotético), grade maior.

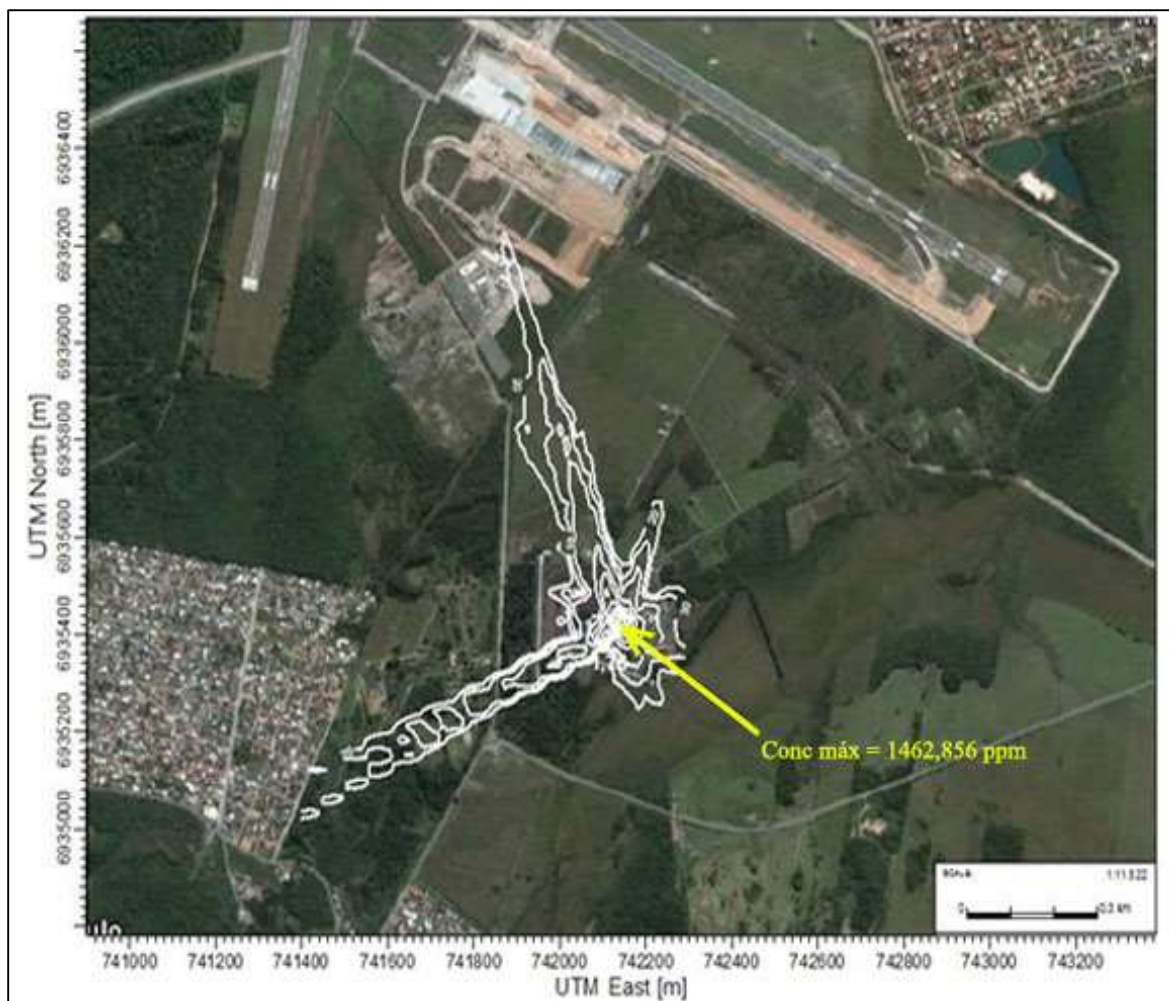
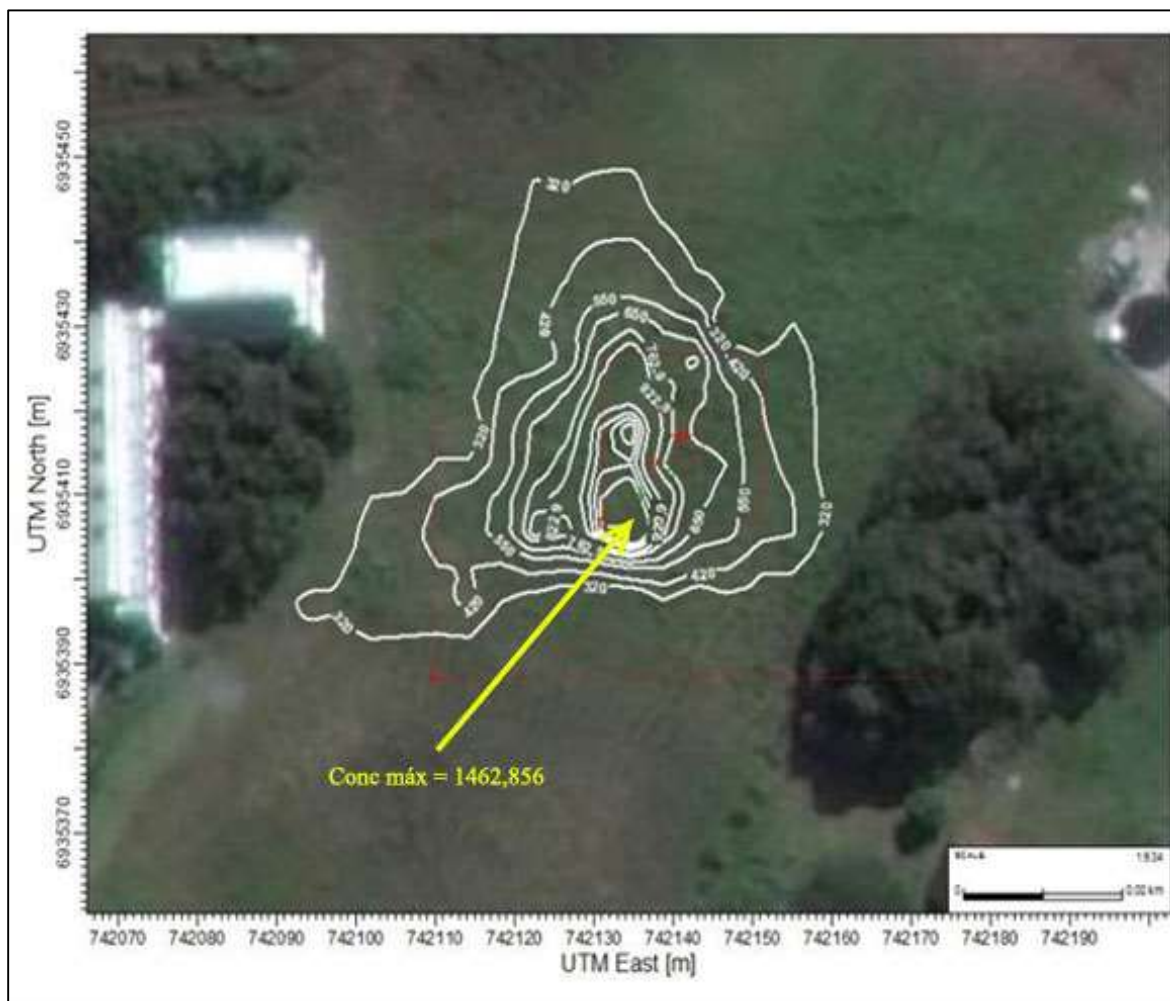


Figura 4.7.1.6: isocurvas de máxima concentração horária máxima de CO₂ (ppmV) ao nível do solo para o Caso BT1309 X100 (Hipotético), grade menor.



4.7.2 Concatenação dos Resultados Experimentais das Medições Atmosféricas e da Modelagem de Dispersão: Consolidação da Análise dos Resultados

A adoção do modelo AERMOD para avaliar qualitativamente a dispersão atmosférica do escape (exsudação) de CO₂ foi, sem dúvida, uma importante ferramenta para a interpretação dos resultados das medições atmosféricas da campanha de 2013, auxiliando também na elucidação das dificuldades, vividas no "mundo real", durante a campanha, quanto à percepção ambiental de um sinal inequívoco do CO₂ emanado do experimento.

Sobretudo em função das baixíssimas taxas de injeção praticadas no experimento da Ressacada na campanha de 2013 (ver Tabela 2.5.1), aliadas à alta diluição atmosférica (ver Figura 4.7.2.3, altura da camada de mistura), assim como à alta variabilidade da concentração de CO₂ de fundo, a detecção do dióxido de carbono em tal ambiente foi altamente desafiadora, ao longo de todo o experimento.

Ainda que do ponto de vista qualitativo, dadas as simplificações intrínsecas do modelo gaussiano, comentadas anteriormente, fica evidente, pela observação das isopleias e resultados de saída do AERMOD, dispostas na célula experimental, que, para todas as simulações, em geral, o risco de impacto aos receptores humanos é insignificante ou baixo. Para a taxa hipotética mais elevada (100X, BT1309, ilustrada nas Figuras 4.7.1.5 e 4.7.1.6) o valor da maior máxima estimada pelo AERMOD, ao nível do solo, não passa de 1.500 ppmV (menos da metade dos padrões ocupacionais para 8 h de exposição e substancialmente menor do que os limites de exposição de curto prazo, conforme literatura sobre padrões laborais, apresentada uma compilação no Capítulo 3 do Apêndice B desta Tese). Além disto, o ponto de máxima concentração, identificado pelo AERMOD, cai dentro da célula experimental, muito próximo ao poço de injeção. Para a grade receptora maior, englobando os vizinhos da Fazenda Ressacada (Aeroporto, Comunidade Tapera etc), as concentrações estimadas são absolutamente marginais.

Portanto, com o uso de um simples modelo estatístico de dispersão atmosférica, fica evidente a natureza muito sutil e tênue do experimento de injeção da Fazenda Ressacada, consistente com a comparação deste experimento com os *benchmarkings* internacionais, cujas taxas de injeção são até duas ordens de grandeza maiores do que o praticado na Ressacada em 2013 (Tabela 2.5.1).

Para uma comparação qualitativa com os resultados da modelagem, serão referenciados os seguintes dados experimentais: (a) as concentrações atmosféricas de CO₂ (em ppmV), obtidos a partir da *Eddy Covariance*; (b) as concentrações atmosféricas de CO₂ simultaneamente com a composição isotópica (isótopos estáveis), com o analisador de isótopos (Los Gatos).

A Figura 4.4.1, apresentada anteriormente, ilustra a concatenação dos resultados dos dois aparatos de medição atmosférica, em termos da concentração atmosférica de CO₂ (valores em ppmV), obtidos da ECS e medidos pelo IGA, e a série de razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$, em partes por mil), coligida pelo IGA. As informações estão expressas nas unidades de referência padrão para este subconjunto de equipamentos.

As condições médias observadas em campo, discutidas no presente capítulo e ilustradas resumidamente na Figura 4.4.1, correspondem a:

- (1) condições de *background* local, observadas na fase de pré-injeção, apresentando valores similares aos de outras locações de perfil assimilado (MOREIRA et al, 2014 a), (CHOJNICKI, 2010): (a) concentrações atmosféricas de 396±41 ppmV; razão de concentrações isotópicas ($\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) variando na faixa de -6 a -15 ppmil;
- (2) durante a fase de injeção, constatou-se um discretíssimo acúmulo de CO₂ atmosférico, mais notório no final do experimento, que é consistente com a baixa magnitude da injeção praticada: (a) concentrações atmosféricas variando na faixa de 410-450 ppmV; (b) razões isotópicas no entorno de -17 ppmil;
- (3) após cessar o experimento, gradualmente os parâmetros observados tenderam a voltar aos níveis de *background*: (a) concentrações atmosféricas voltaram ao patamar de cerca de 390 ppmV; (b) razões isotópicas voltaram aos níveis de -16 to -3 ppmil;
- (4) foram registradas apenas alterações muito discretas na dinâmica local de CO₂ pelos dois trens de medição atmosférica empregados no experimento de 2013. Esta observação vale tanto para os fluxos atmosféricos (não apresentados aqui por não terem sido modelados), quanto para as concentrações atmosféricas, (discutidas no tópico anterior e ilustradas na Figura 4.4.1). O pico de CO₂ observado no último dia da injeção (21/09/13) é atribuído a uma combinação de fatores: o acúmulo do gás (*gas build up*) na superfície do solo, emanado do experimento sob a forma de bolhas, e majorado pela alta umidade atmosférica, devido à precipitação, conforme detalhado em (MOREIRA et al, 2014 a). Esta máxima local foi percebida simultaneamente por:

- (a) ambas as ferramentas de detecção, e confirmado pelo enriquecimento sutil do isótopo de Carbono 13 (assinatura delta ^{13}C), conforme ilustra a série temporal da razão isotópica, obtida a partir da varredura dos pontos de alto vazamento (*hot spots*) (MOREIRA et al, 2014 a); (b) também identificada pela modelagem no AERMOD para o caso base (BT1509).
- (5) Conforme atestam os resultados experimentais apresentados nesta tese, as contribuições mais significativas da injeção do CO_2 , produzindo os sinais mais inequívocos do experimento de injeção, ocorreram no período diurno; cruzando estas informações com os dados meteorológicos, tal ocorre em cenários de predominância de ventos médios de superfície soprando dos quadrantes S, SO, SE, quando um discreto acúmulo líquido (*net build-up*) de CO_2 também foi percebido e registrado pela ECS. Certamente, para tal *build-up* as demais fontes locais contribuíram. Ver as Figuras 4.7.2.1 e 4.7.2.2, exibidas na sequência.
- (6) Conforme resume a Tabela 4.7.1.1 e ilustram as Figuras 4.7.1.1 e 4.7.1.2, considerando a modelagem do Caso Base BT1509, cobrindo o período de 15 a 21/09/13, os valores calculados pelo AERMOD foram: (a) concentração máxima horária ao nível do solo de aproximadamente 19,15 ppmv, dentro dos limites da célula experimental, portanto, inferior a 5% da variação da concentração de fundo; (b) máxima concentração horária de cerca de 5 ppmv para o receptor discreto representando a Eddy Covariance (ECS) ao nível do solo, são qualitativamente consistentes com os registros para quatro dias (17, 18, 19 e 21 de Setembro), em que os ventos mais elevados de superfície sopravam dos quadrantes ao Sul, conforme indicam as rosas dos ventos (Figuras 4.7.2.1 e 4.7.2.2) e provavelmente contribuíram para uma melhor percepção do experimento pelo sensor da ECS, instalado a montante do poço de injeção (dados os ventos climatologicamente predominantes, soprando tipicamente dos quadrantes ao Norte). Consistente com a pequena magnitude da injeção praticada, todas as concentrações atmosféricas de CO_2 calculadas pelo AERMOD são muito baixas (significativamente abaixo do nível de *background*), propiciando um impacto negligenciável ou nulo nos receptores humanos, para as duas grades de domínio utilizadas no estudo de dispersão.

- (7) Raciocínio semelhante se aplica ao Caso Base BT 1309, resumido na mesma Tabela citada, e ilustrado nas Figuras 4.7.1.3 e 4.7.1.4, que identificou uma concentração de pico ao nível do solo levemente menor (14,63 ppmV, aproximadamente), em função das pequenas diferenças na meteorologia e na taxa de emissão normalizada para a simulação.
- (8) Considerando o cenário hipotético da família BT 1309, que simula a dispersão de CO₂ em uma taxa fictícia 100 vezes a taxa de emissão real, cujas isopletas constam nas Figuras 4.7.1.5 e 4.7.1.6, considere-se que: (a) as mesmas observações sobre as condições meteorológicas se aplicam ao seu Caso Base análogo (CB BT 1309); (b) coerentemente com o arcabouço teórico do modelo, as concentrações máximas estimadas pelo AERMOD guardam uma proporcionalidade à razão entre as taxas de emissão, comparativamente ao caso base respectivo. Assim sendo, o pico calculado ao nível do solo foi menor do que 1.463 ppmV, no mesmo ponto de recepção da pluma no solo (próximo ao poço injetor) identificado no Caso Base BT1309; (c) neste patamar de emissões, as concentrações atmosféricas estimadas se situam aproximadamente no entorno de 10% da variabilidade do *background* local, à luz dos dados medidos fora do período de injeção, e, segundo as recomendações constantes na publicação da IEAGHG de boas práticas para quantificação de vazamentos no MMV de CO₂ (IEAGHG, 2012), provavelmente este cenário ensejaria uma condição experimental propícia para a identificação positiva do CO₂, de forma mais segura e confiável, minimizando a interpretação de falsos positivos. Importante observar também que, mesmo para este cenário de mais altas emissões, todas as concentrações estimadas pelo modelo são substancialmente inferiores aos padrões de saúde ocupacional (Tabela 4.7.1.1).

Figura 4.7.2.1: Rosas dos Ventos, elaboradas a partir dos dados de ventos de superfície coligidos da base de dados do Aeroporto Hercílio Luz, contemplando: (a) o dia 17/09/2013 ; (b) o dia 18/09/2013.

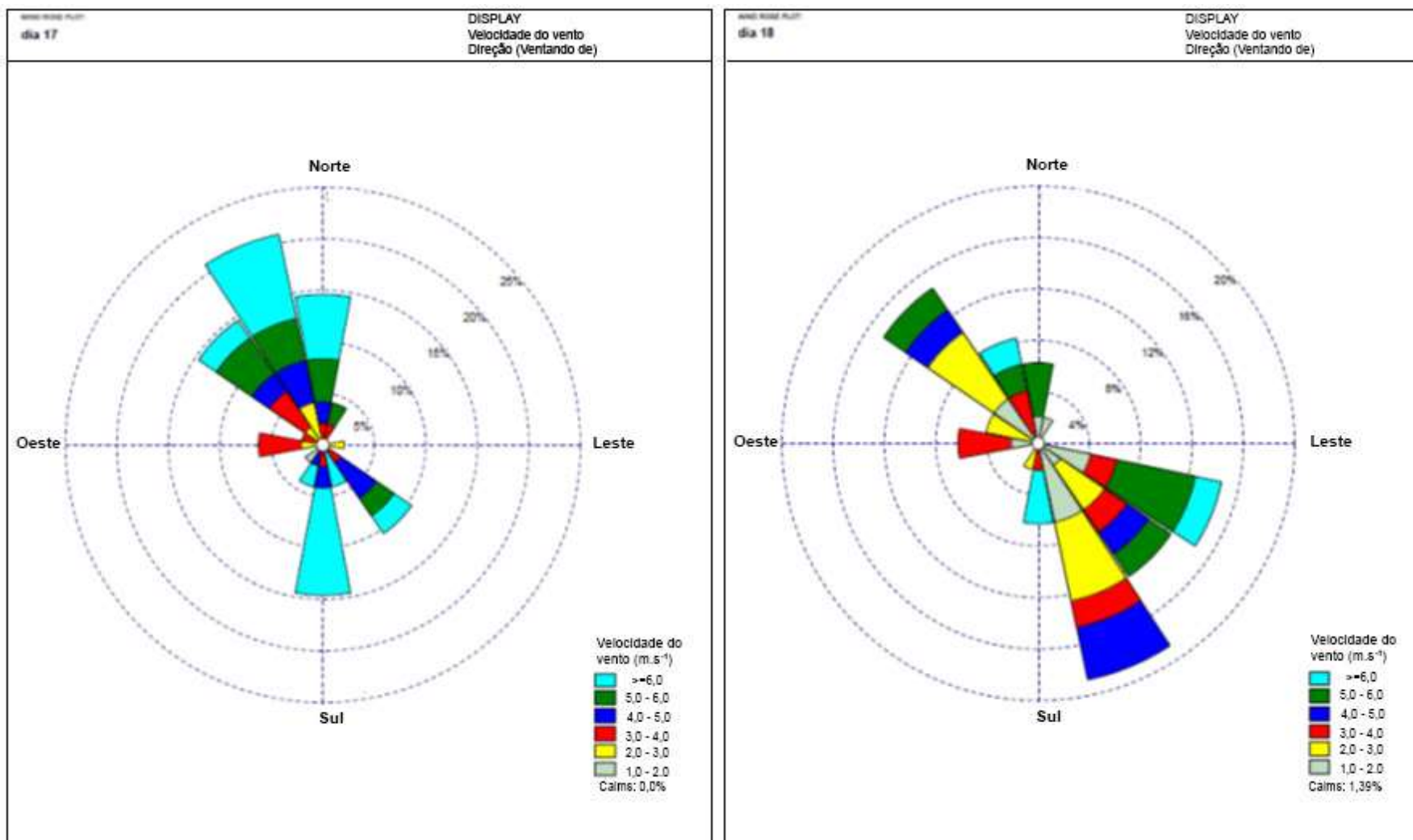


Figura 4.7.2.2: Rosas dos Ventos elaboradas a partir dos dados de ventos de superfície coligidos da base de dados do Aeroporto Hercílio Luz, contemplando: (a) o dia 19 /09/2013; (b) o dia 21/09/2013.

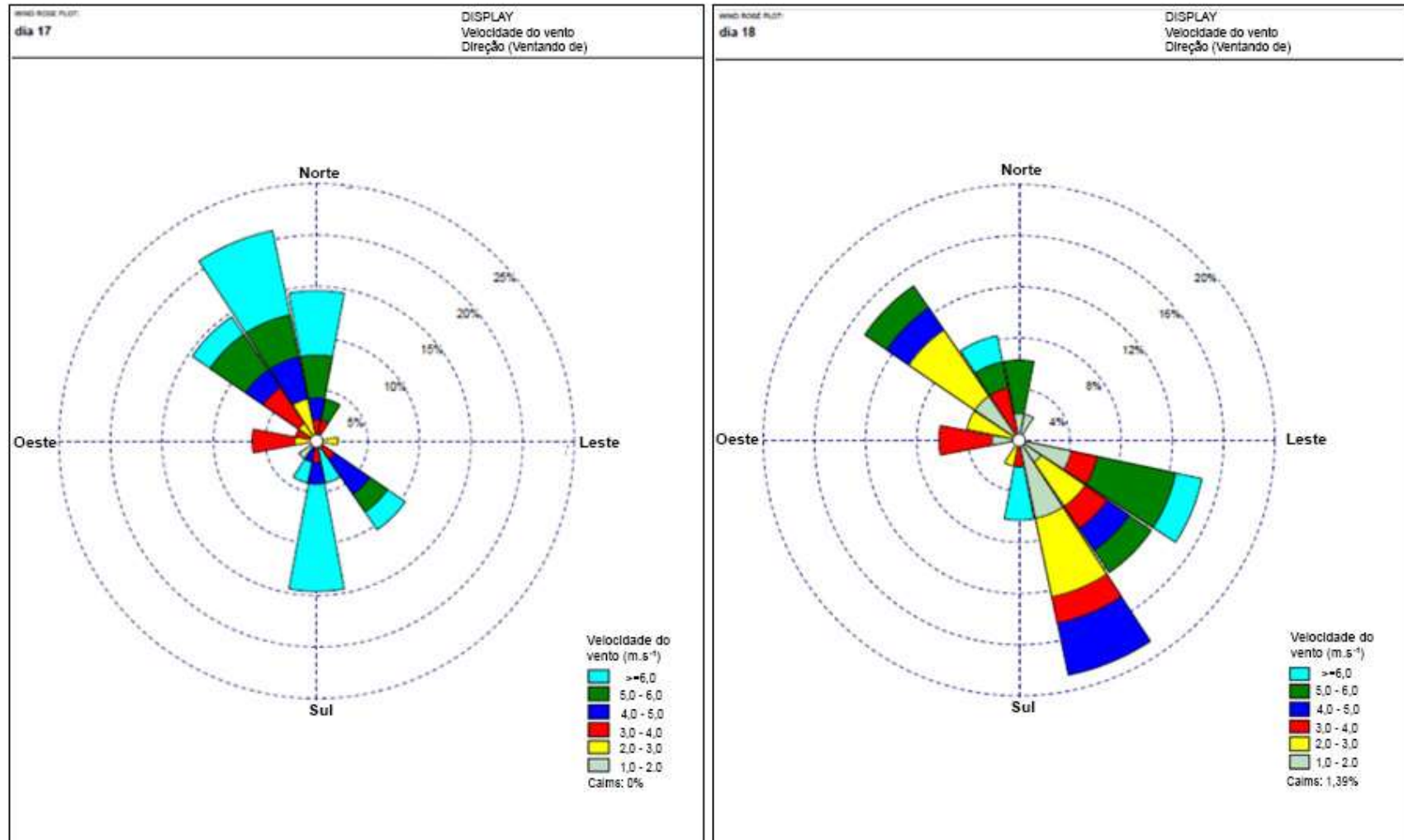
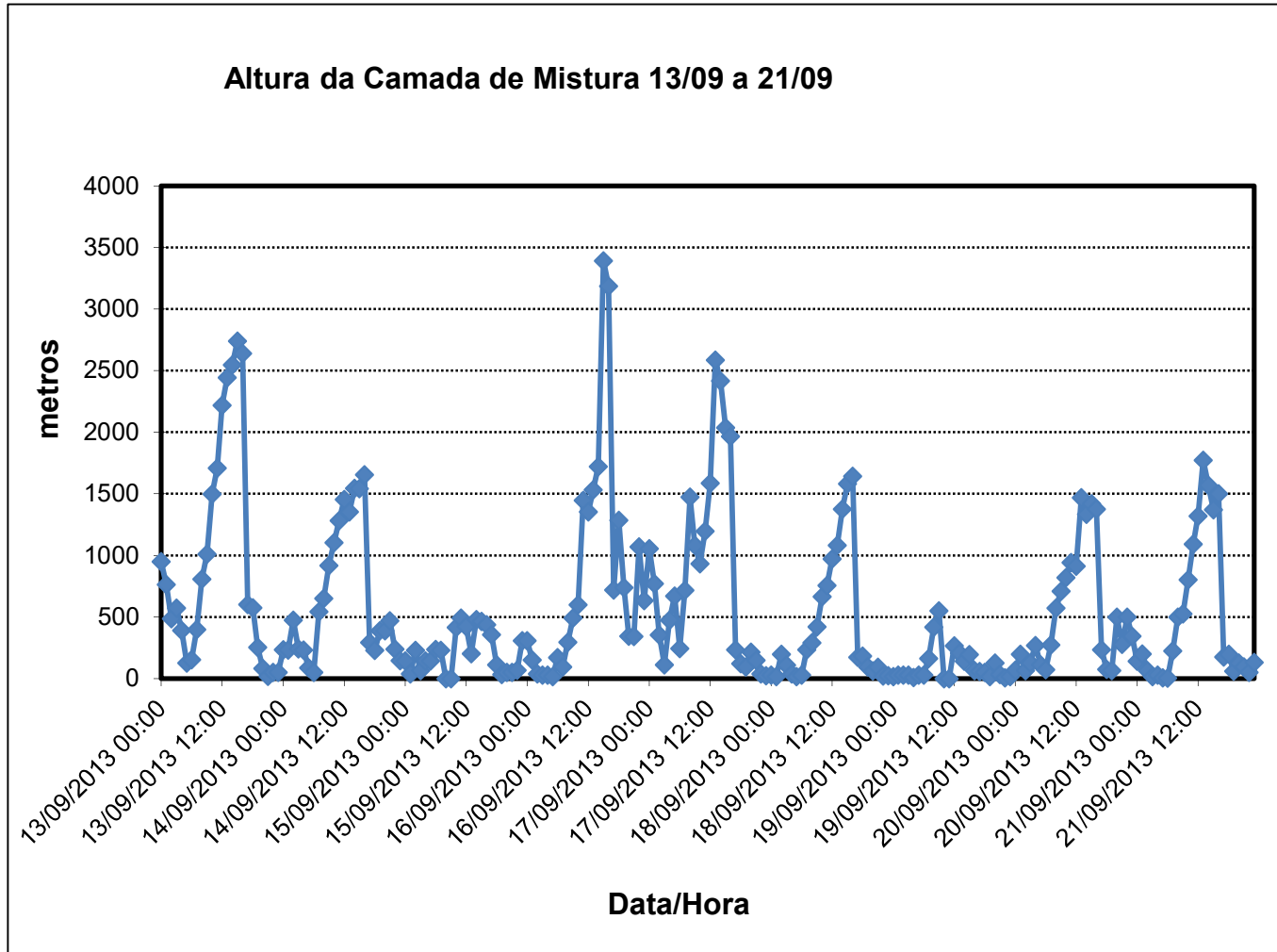


Figura 4.7.2.3: Altura da camada de mistura, estimada pelo AERMET, para o período de injeção de CO₂ em 2013.



5 CONCLUSÕES E OBSERVAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Essa autora considera que os resultados experimentais, gerados na campanha de injeção controlada de CO₂ de 2013 na fazenda Ressacada, a partir da arquitetura de medição escolhida, foram positivos, permitindo atingir os objetivos e cumprir com a testagem preliminar das metodologias, conforme planejado, em uma iniciativa pioneira na região, cujo incentivo e fomento foram oportunizados por um projeto sem precedentes no Brasil.

Os dois aparatos de medição atmosférica, ao longo das três fases do experimento, comportaram-se de forma coerente, apresentando o caráter de complementaridade e a sinergia esperados, essenciais para a caracterização dos níveis naturais de concentração de fundo (*background*), bem como o registro da percepção qualitativa das exsudações do CO₂ durante a injeção, as últimas retratadas de forma mais evidente pelo uso do analisador de isótopos, em função da lógica amostral nele adotada de varredura da célula experimental, em associação com o monitoramento das anomalias do CO₂ no solo, mapeadas pelas câmaras de fluxo.

Os resultados do estudo de modelagem demonstraram, de forma independente, a baixa magnitude das anomalias atmosféricas do CO₂ potencialmente associadas à injeção, evidenciando oscilações dentro da variabilidade das concentrações normais de fundo (*background*), ratificando, assim, a maior dificuldade de percepção das exsudações sentida pela *Eddy Covariance*, cujas medições são mais impactadas pela diluição atmosférica.

Assim sendo, respeitadas as especificidades de cada medidor atmosférico e considerando-se as dificuldades experimentais enfrentadas, impostas pela muito baixa magnitude da injeção praticada, a alta instabilidade atmosférica e a complexa dinâmica local de CO₂, discutidas em detalhe nesta Tese, conclui-se que a conjunção do uso dos dois aparatos propiciou leituras consistentes da dinâmica do CO₂ local, que permitiram retratar, de forma compatível, as perturbações oriundas dos vazamentos, bem como identificar qualitativamente alguns perfis de fontes/ sumidouros mais relevantes.

5.2 Observações Finais

Nesse tópico, é apresentado um balanço geral detalhado do experimento como um todo, destacando, na percepção da autora, os pontos positivos e os negativos.

1. Os resultados experimentais, emanados desta campanha de CO₂, demonstraram que:

- a despeito das muitas dificuldades técnicas, o experimento brasileiro teve, como um todo, duas muito importantes e positivas contribuições: a de possibilitar toda uma desafiadora lógica de detecção ambiental de CO₂ em concentrações muito baixas, compatíveis com a variabilidade natural da concentração local de fundo, e a de minimizar impactos decorrentes da própria experimentação (ambientais, de emissão de G.E.E., prejuízo à saúde humana etc), justamente em função do baixíssimo montante de CO₂ injetado no subsolo;
 - o emprego do analisador de isótopos permitiu, de forma decisiva, a detecção das anomalias locais, ainda que não substanciais, do CO₂ atmosférico, associadas ao gás injetado no subsolo, durante a fase de injeção;
 - na arquitetura de medição adotada, foi o analisador de isótopos que viabilizou a detecção das mais expressivas exsudações localizadas de CO₂. No monitoramento da área experimental por varredura, os registros das câmaras de fluxo de CO₂ a partir do solo (trabalho da equipe da PUC/RS), reforçados pelas anomalias mais superficiais identificadas no imageamento elétrico (trabalho da equipe da UNESP/RC), foram determinantes para a detecção dos pontos de máxima anomalia medida localmente (*hot spots*). Tais pontos corresponderam não aos pontos de máxima exsudação de CO₂ para atmosfera (vazamento), sobre os quais foi posicionado o sensor do analisador de isótopos, na amostragem por varredura, conduzida na campanha de injeção de CO₂. A despeito das óbvias discrepâncias de escala temporal e espacial, as tendências percebidas pelos diferentes trens de medição foram semelhantes e coerentes entre si. De fato, tal sinergia, propiciada pelo uso simultâneo das diversas tecnologias de detecção, no

monitoramento de diferentes compartimentos ambientais, catalisa a eficiência do MMV como um todo (SPANGLER, 2012);

- o emprego do medidor de fluxo turbulento (*Eddy Covariance*), foi essencial no mapeamento dos fluxos atmosféricos locais de CO₂, bem como de sua dinâmica em maior escala, dados esses desconhecidos ou sem registro formal, à época, para aquela região. Ressalve-se a importância e o pioneirismo desse levantamento. Porém, fortemente impactada pelo efeito conjunto da baixíssima magnitude da injeção do CO₂ no subsolo e da instabilidade atmosférica, a percepção ideal, pela ECS, de um inequívoco acúmulo de CO₂ atmosférico, associado à contribuição do experimento, foi bastante prejudicada. É fato contundente que as taxas de injeção de CO₂ no subsolo, praticadas durante o experimento na Ressacada, foram extremamente baixas (até duas ordens de grandeza, comparativamente aos projetos de P&D análogos, resumidos na Tabela 2.5.1). Tal condição intrínseca, aliada à condição atmosférica média local no período (instabilidade, ventos, precipitação úmida abundante), redundou em uma alta diluição do gás na atmosfera e, conseqüentemente, valores medidos de CO₂ atmosférico próximos ao *background* local.

2. Deve ser destacado um importante produto da aplicação conjunta das técnicas de monitoramento atmosférico: na fase de avaliação do *background* local, o uso do analisador de isótopos, em conjunto com a *Eddy Covariance* e a torre meteorológica, permitiu uma avaliação preliminar das fontes/ sumidouros, relevantes na dinâmica local do CO₂, bem como avaliação da atribuição da origem mais provável do CO₂ medido. Tal mapeamento, ainda que panorâmico, qualitativo e preliminar, identificou:

- algumas áreas com perfil de FONTE, fluxos positivos de CO₂ atmosférico; Aeroporto (N); comunidade Tapera (O); operações de manejo do solo e deslocamento de veículos (S);
- algumas áreas com comportamento híbrido, apresentando fluxos negativos de CO₂ atmosférico no período diurno (SUMIDOURO) e fluxos positivos no

período noturno (FONTE): vegetação densa (L), áreas com cobertura vegetal (S).

- a área de estudo com comportamento também híbrido: SUMIDOURO no período diurno e FONTE durante o dia, o que ratifica a prevalência das fontes biogênicas (fotossíntese) moldando o perfil da área, coerentemente com o uso do solo e a natureza semirurbana, com forte presença de áreas verdes, identificável visualmente;

3. Deve também ser destacada a contribuição dos estudos de modelagem atmosférica, com base em um modelo estatístico simples, cujos resultados contribuíram para ratificar a interpretação e análise dos dados experimentais da campanha da Ressacada:

- na modelagem do caso-base, que reproduz muito proximamente as condições da injeção de 2013, os resultados evidenciaram a baixa magnitude das máximas concentrações atmosféricas de CO₂, estimadas pelo AERMOD, correspondentes às exsudações do gás injetado, cujos valores representaram menos do que 5% da variabilidade do *background* local, o que corrobora a identificação experimental de anomalias atmosféricas literalmente marginais, potencialmente associadas à injeção, e endossa qualitativamente, por desdobramento, a dificuldade da *Eddy Covariance* de identificar um acúmulo atmosférico, expressivo, inequívoco e persistente, do gás vazado na injeção;
- indiretamente, evidenciando a sutileza do experimento de 2013, a modelagem do caso-base ratifica a baixíssima magnitude da injeção de CO₂ propiciada pelo experimento da Ressacada, e seus resultados corroboram com a dificuldade de percepção de anomalias locais no meio ambiente, potencialmente associadas ao experimento, coerentemente com os resultados de campo;
- os resultados da modelagem dos casos hipotéticos identificam valores de concentração atmosférica acima dos 10% de variabilidade do *background*, a partir da simulação de vazamentos fictícios substancialmente maiores do que o praticado na Ressacada em 2013, em montantes que reproduzem as injeções praticadas nos projetos internacionais de referência. Tal constatação ratifica, na interpretação dessa autora, a necessidade imperiosa de se aumentarem as taxas de injeção substancialmente,

para propiciar uma percepção inequívoca do CO₂ injetado, com relação às variações da concentração natural de fundo (*background*);

- mesmo não sendo uma indicação quantitativa precisa, pois esta não foi a proposta da modelagem, as concentrações atmosféricas, estimadas pelo modelo para uma simulação hipotética com até 100 vezes a massa vazada no experimento, começam a se aproximar de alguns patamares significativos (algumas dezenas de milhares de ppmV), muito embora, na previsão do modelo, tal somente ocorra de forma espacialmente restrita (próximo à célula experimental).

4. As dificuldades, enfrentadas na campanha da Ressacada, adicionaram complexidade ao estudo de uma área cuja dinâmica já é naturalmente complexa. Fatores como:

- as baixíssimas taxas de injeção de CO₂ no subsolo, em um patamar duas ordens de grandeza mais baixo do que o praticado nos *benchmarkings* internacionais,
- a alta variabilidade das concentrações e de fluxos do CO₂ atmosféricos locais de fundo,
- a intrincada dinâmica de suas fontes e sumidouros;
- a alta capacidade de diluição atmosférica local,

estavam presentes, em conjunção, no ambiente do experimento. E tal sinergia tornou não trivial a análise dos dados e a interpretação dos resultados, apresentados nesta Tese..

5. Principais aspectos negativos, identificados na avaliação da autora:

- sem dúvida alguma, as baixas taxas de injeção praticadas no experimento de 2013 da Ressacada prejudicaram, concretamente, a materialização de um acúmulo de CO₂ atmosférico acima da variabilidade das concentrações normais de fundo (*background*), a ser percebido, sobretudo, pela *Eddy Covariance*. Tais condições acabaram encorajando o uso do recurso da amostragem por varredura, no emprego do analisador de isótopos, na tentativa de maximizar a percepção das exsudações do CO₂ injetado;
- o fato de o analisador de isótopos não ter operado durante 24 h diárias, em função da indisponibilidade de uma bomba de amostragem sobressalente, gerou uma baixa

densidade de dados e uma baixa cobertura temporal, frustrando a consecução de um mapeamento mais detalhado e dinâmico do CO₂ atmosférico e seus isótopos;

- já o problema da pequena abrangência espacial do analisador de isótopos é, de fato, uma limitação intrínseca da natureza pontual, e não multiplexada, do equipamento. Justamente por isso, para possibilitar uma maior representatividade das amostras colhidas, se justificou a condução da amostragem por varredura, privilegiando os pontos de maiores anomalias detectadas pelas medições do solo e subsolo;
- no caso da ECS, o efeito de rebaixamento geral do nível de percepção e detecção do CO₂ exsudado, pelo sinergismo negativo entre o baixo aporte de CO₂ injetado no subsolo e a instabilidade e diluição atmosféricas. Ressalve-se que tais intercorrências, de forma alguma, invalidaram a aplicação conjunta dos dois aparatos, sequer podendo ser consideradas impeditivas para tanto.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS QUANTO A MELHORIAS NO PROCESSO EXPERIMENTAL

1. Para possibilitar uma melhor percepção do CO₂ exsudado, identificando-o suas anomalias de forma mais precisa, inequívoca e quantitativa, permitindo, idealmente, que seja feito um balanço de massa, recomenda-se:
 - a. aumentar substancialmente as taxas de injeção do gás (em até duas ordens de grandeza, por compatibilidade com os demais projetos internacionais e também de forma coerente com os resultado da modelagem de dispersão, apresentado no Capítulo 4 desta Tese). Sugere-se, eventualmente, iniciar-se a campanha em um patamar intermediário (10 a 20 vezes o praticado em 2013, por exemplo), trabalhando-se com rampas de aumento de injeção até que uma maior percepção dos vazamentos seja efetivamente constatada. Para minimizar as chances do colapso da formação, efeito tão temido pela equipe de geofísica (OLIVA, 2014), e mormente o risco de escape maciço do gás em um só ponto (efeito chaminé), é interessante avaliar a exequibilidade de se adotarem múltiplos poços de injeção de CO₂ (SPANGLER, 2012), viabilizando um aporte total maior do gás no subsolo, com mínimo risco de comprometer a integridade do solo local.
 - b. aumentar o número de dias do experimento, propiciando uma etapa de injeção do gás mais longa, o que possibilitará uma melhor percepção do acúmulo ambiental (*build-up*) de CO₂, comparativamente às concentrações locais naturais de fundo.

2. Para a segurança operacional e confiabilidade, recomenda-se prover uma infraestrutura mínima, salvaguardando também a integridade física dos equipamentos:
 - a. acondicionamento físico em abrigo, com controle de temperatura e umidade, e guarda apropriada;
 - b. incluir um estabilizador de voltagem e um *No-Break*, para a garantia da continuidade operacional e segurança;

- c. dentro do possível, procurar trabalhar com duplicidade de itens essenciais, material sobressalente (*back-ups*) e consumíveis: equipamento de bombeio, acessórios etc, buscando garantir a continuidade operacional;
 - d. estabelecer e cumprir um protocolo customizado, devidamente registrado no campo, de rotinas de calibração dinâmica dos sensores *in locu*, com geração de ar zero (pureza analítica) para as diluições *in situ*, controle e de registro do *range*, de avaliação e quantificação do *drift*. Tais procedimentos devem ser conduzidos dentro das especificidades de cada trem analítico, como medida de garantia de confiabilidade e qualidade dos dados;
 - e. estudar os aspectos de estatística descritiva das informações medidas, em maior nível de detalhe, com caracterização de erros, análise de incertezas e outros, para garantia da representatividade das medições.
3. Implantar a multiplexação das amostras de pontos representativos de vazamento ou de interesse, para mapeamento de uma série temporal, permitindo uma maior abrangência espacial do experimento de campo. Especialmente no caso dos medidores pontuais, caso do analisador de isótopos, é uma prática bastante interessante.
4. Avaliar, ainda que de forma tentativa e exploratória, a amostragem seletiva de algumas fontes de CO₂ distintas. Deve ser incorporada, de forma sistemática, uma fase de identificação de fontes, incluindo: dossel de plantas, cilindro do gás comercial, escape veicular, área do aeroporto, área da estrada, escape de maquinário agrícola etc - ou seja, o maior número possível de fontes importantes de CO₂ que possam ser de relevância na dinâmica local do dióxido de carbono.
5. Para o aumento da robustez das medições, recomenda-se incorporar no experimento:
- a. traçadores gasosos ao CO₂ injetado no subsolo, permitindo o monitoramento físico da pluma exsudada para a atmosfera;
 - b. o monitoramento de mais isótopos estáveis (delta 14 C), (delta 16 O), vem como demais variáveis que possam ensejar correlações estatísticas quanto à origem das emissões (metano, etano, etileno, acetileno, e outras potenciais assinaturas de fontes emissoras), possibilitando estabelecer um

monitoramento de atribuição (DIXON, 2015). Tais trabalhos recentes incluem concepções mais sofisticadas e arquiteturas de detecção adicionais para diminuir o sobreposição (*overlap*) entre as diversas fontes de CO₂ em uma dada área de monitoramento, para fins de verificação de vazamento atmosférico (DIXON, 2015), (LEUNIG, 2008), (ETHERIDGE, 2014), e inúmeras referências aí citadas;

- c. mais alternativas técnicas de medição, como, por exemplo, *drones*, dotados de sensores específicos para o parâmetro em questão (FEITZ, 2014) ou outras modalidades de sensores, como fibras óticas (muito comuns em aplicações na área de reservatórios e petróleo), adequadas às especificidades e condições das aplicações na atmosfera.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Página em Português na internet: www.protecaoespiratoria.com/a-acgih-e-limites-de-exposicao-ocupacional. Acesso em 2015.

ARYA, S.P. Air Pollution Meteorology and Dispersion. New York, Oxford University Press, 310 p. 1999.

AUBINET, M., FEIGENWINTER, C., HEINESCH, B., LAFFINEUR, Q., PAPALE, D., REICHSTEISN, M., RINNE, J., VAN GORSEL, E. Nighttime Flux Correction. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

BACHU, S. CO₂ Storage in Geological Media: Role, Means, Status and Barriers to Deployment. *Progress in Energy and Combustion Science*. 34 (2008) 254-273.

BACHU, S., SHAW, J. Evaluation of the CO₂ Sequestration Capacity in Alberta's Oil and Gas Reservoirs at Depletion and the Effect of Underlying Aquifers. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, (2003), Volume 2, No. 9, 51-61.

BACHU, S., GUNTER, W.D., PERKINS, E.H. Aquifer Disposal of CO₂-Hydrodynamic and Mineral Trapping. *Energy Conver. Manage.* 35, 269-279. 1994

BAKER, D.F. Reassessing Carbon Sinks. *Science* 2007, 316, 1708-1709.

BALDOCCHI, D.D. Assessing the eddy Covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future. *Global Change Biology* (2003) 9, 14.

BALDOCCHI, D., FALGE, E., GU, L. (2001): FLUXNET: A new tool to study the temporal and spatial variability of eco-system scale carbon dioxide, water vapour, and energy flux densities. *American Meteorological Society*, (2001), 82, 2435-2455.

BARCZA, Z., KERN, A., HASZPRA, L., KLJN, N. Spatial representativeness of tall tower eddy covariance measurements using remote sensing and footprint analysis. *Agricultural & Forest Meteorology*, 149 (2009) 795-807.

BASAVA-REDDI, L., CAMPS, A. The Status, Potential and Research Progress of CO₂ Storage World-Wide. EGU General Assembly 2012. Vienna, Austria. *Geophysical Research Abstracts*, Vol 14 (2012), EGU2012-10658, 2012.

BASKARAM, M. Handbook of environmental isotope geochemistry. Advances in isotope geochemistry. 1a. ed. ed. New York: Springer, 2011, 951 p.

BEAUBIEN, S.T., RUGGIERO, L., ANNUNZIATELLIS, A., BIGI, S., CIOTOLI, G., DEIANA, P., GRAZIANI, S., LOMBARDI, S., TARTARELLO, M.C. The Importance of Baseline Surveys of Near-Surface Gas Geochemistry for CCS Monitoring, as Shown from Onshore Case Studies

in Northern and Southern Europe. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*, Vol. 70 (2015), No. 4, pp. 615-633

BELLANTE, G. J. (2013). "Aerial detection of a simulated CO₂ leak from a geologic sequestration site using hyperspectral imagery." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 13: 124-137.

BENSON, S et al, Forensic Analysis of Explosives Using Isotope Ratio Mass spectrometry (IRMS) – Preliminary Study on TATP and PETN, 49 *SCI & JUST*, 81, 2009.

BENSON, S. *et al.* Forensic applications of isotope ratio mass spectrometry - A review. *Forensic Science International*, v. 157, n. 1, p. 1-22, 2006.

BENSON, S.M. Lessons Learned from Industrial and natural Analogs for Health, safety and Environmental Risk Assessment for Geologic Storage of Carbon Dioxide. *In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, Vol 2, 1133-1142. D.C.Thomas and S.M. Benson Eds. 2005. Elsevier.

BENSON, S. Carbon Dioxide Capture and Storage in Underground Geologic Formations. *Workshop Proceedings*. "The 10-50 Solution: Technologies and policies for a Low-Carbon Future". The Pew-Centre on Global Climate Change and the National Commission on Energy Policy. Washington, D.C., USA, 2004.

BERDEN, G., PEETERS, R., MEIJER, G. Cavity ring-down spectroscopy: techniques and application. 1st. ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2009, 344 p.

BERDEN, G.; PEETERS, R., MEIJER, G. Cavity ring-down spectroscopy: experimental schemes and applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 19, n. 4, p. 565-607, 2000.

BETCHEL, K. L. Liquid-phase cavity ring-down spectroscopy and its application as a chromatographic detector. Publication Number: AAI3145465; ISBN: 9780496043682. PhD Dissertation, Stanford University, 2004.

BOSANQUET, C.H.; PEARSON, J.L. The spread of smoke and gases from chimneys. *Trans. Faraday Soc.*, 32: 1249. 1936.

BOUBEL, R.W., FOX, D.L., TURNER, D.B, STERN, A.C.S. Fundamentals of Air Pollution. *Academic Press*. Inc. San Diego, USA. 1994.

BOYD, A. D. Connections between community and emerging technology: Support for enhanced oil recovery in the Weyburn, Saskatchewan area. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32 (2015), 81-89.

BOYD, A. D., LIU, Y., STEPHENS, J., WILSON, E., POLLACK, M., PETERSON, T.R., EINSIEDEL, E.F., MEADOWCROFT, J. Controversy in Technology Innovation: Contrasting Media and Expert Risk Perception of the Alleged Leakage at Weyburn Carbon Dioxide Demonstration Project? *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 14 (2013), 259-269.

BRITTER, R.E. Dispersion II: The Atmospheric Dispersion of Dense Gases. *College on Atmospheric Boundary Layer and Air pollution Modelling*. 16 May – 3 June 1994. Univ of Cambridge, UK..

BRITTER, R.E. Atmospheric Dispersion of Dense Gases. *Ann. Rev. Fluid Mechanics*, 21, (1989), 317-344.

BRITTER, R.E., MCQUAID, J. *Workbook on the Dispersion of Dense Gases*. HSE Contract Research Rep. 17/1988. Health Saf. Exec. Rep., Sheffield, UK, 1988.

BURBA, G., MADSEN, R., FEESE, K. Eddy Covariance Method for CO₂ Emission Measurements in CCUS Applications: Principles, Instrumentation and Software. *Energy Procedia* 40 (2013) 329-336.

BURBA, G., SCHMIDT, A., SCOTT, R.L., TARO, N., KATHILANKAL, J., FRATINI, G., HANSON, C., LAW, B., MCDERMITT, D.K., ECKLE, R., FURTAW, M., VELGERSDYK, M. Calculating CO₂ and H₂O Eddy Covariance fluxes from an enclosed gas analyser using an instantaneous mixing ratio. *Global Change Biology*, (2012), 18, 385-399.

BURBA, G., ANDERSON, D. A Brief Practical Guide to Eddy Covariance Flux Measurements: Principles and Workflow Examples for Scientific and Industrial Applications. (2010). *LI-COR Biosciences*, Lincoln, USA, 211 pp.

BURBA, G., GAUTIER, C. Flux footprint. In: *Encyclopedia of Earth*. March 12, 2008. Eds. Cutler J. Cleveland (Washington, D.C.: Environmental Information Coalition, National Council for Science and the Environment).

BURBA, G. G. AND ANDERSON, D. J. Introduction to the Eddy Covariance Method: General guidelines and Conventional Workflow. *LI-COR Biosciences*, Lincoln, USA, 2007, 141 pp.

BURBA, G.G. 2001. Illustration of Flux Footprint Estimates Affected by Measurement Height, Surface Roughness and Thermal Stability. In K.G. Hubbard and M.V.K. Sivakumar (Eds.) Automated Weather Stations for Applications in Agriculture and Water Resources Management: Current Use and Future Perspectives. *World Meteorological Organization publication No.1074.HPCS*. Lincoln, Nebraska – WMO Geneva, Switzerland, 2001, 77-87.

CAEMMERER, S., GHANNOUM, O., PENGELLY, J.J.L., COUSINS, A.B. Carbon isotope discrimination as a tool to explore C₄ photosynthesis. *Journal of Experimental Botany*, Vol. 65, No. 13, pp. 3459–3470, (2014), doi:10.1093/jxb/eru127 Advance Access publication 6 April, 2014.

CAHILL, A., JAKOBSEN, R., Geochemical Modeling of a Sustained Shallow Aquifer CO₂ Leakage Field Study and Implications for Leakage Site Monitoring. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37 (2015) 127-141.

CAHILL, A., JAKOBSEN, R., Hydro-geochemical Impact of CO₂ Leakage from Geological storage on Shallow Potable Aquifers: a Field Scale Pilot experiment. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19 (2013) 678-688.

CAMPBELL SCIENTIFIC: CR1000 Measurement and Control System Manual. **Campbell Scientific, Inc.** V. 2013. Acessível por: <http://www.campbellsci.com>.

CAMPBELL SCIENTIFIC: IRGASON Integratated Open-Path CO₂/H₂O Gas Analyzer and 3D Sonic Anemometer System Manual. **Campbell Scientific, Inc.**, V. 2013a. Acessível por: <http://www.campbellsci.com>).

CAMPBELL SCIENTIFIC: UT20 and UT30 Tower-based Weather Station Manual. **Campbell Scientific, Inc.** V, 2011. Acessível por: <http://www.campbellsci.com>.

CARVALHO, M.B. de. A3- Metodologia de Avaliação e Construção de Indicadores. Ed. Ciência Moderna. Rio de Janeiro, 2009.

CELIA, M.A., NORDBOTTEN, J.M. How Simple Can We Make Models for CO₂ Injection, Migration and Leakage? **Energy Procedia** 4 (2011) 3857-3864.

CHADWICK, A., NOY, D.J. Underground Storage: Demonstrating Regulatory Conformance by Convergence of History-Matched Modeled and observed CO₂ Plume Behavior Using Sleipner Time-Lapse Seismics. **Greenhouse Gases Science & Technology**, 5, (2015), 305-322.

CHIARANDA, H.S. Comunicação pessoal. Discussões técnicas. **Workshop do Projeto MMV de CO₂ – Fase I**: Fazenda Ressaca, Maio/2102.

CHEN, B., COOPS, N. C., FU, D., MARGOLIS, H.A., AMIRO, B.D., BLACK, T.A., ARAIN, M.A., BARR, A. G., BOURQUE, C.P.A., FLANAGA. L.B., LAFLEUR, P.M., MCCAUGHEY, J.H., WOFSEY, S.C. Characterizing spatial representativeness of flux tower eddy-covariance measurements across the Canadian Carbon Program Network using remote sensing and footprint analysis. **Remote Sensing of Environment**, 124 (2012) 742-755.

CHOJNICKI, B, MICHALAK, M., ACOSTA, M., JUSZCZAK, M. Measurements of Carbon Dioxide Fluxes by Chamber Method at the Rzecin Wetland Ecosystem, Poland. **Polish J. of Environ. Stud.** Vol. 19, 283-29. 2010.

CO₂ Capture Project- Página na Internet: <http://www.co2captureproject.org/co2>. Acesso em Novembro/2013.

CO₂ Capture Project – CCP- Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations – Results from the CO₂ Capture Project. Volume III: Advances in CO₂ Capture and Storage Technology Results (2004- 2009). **BP Corporation North America**.2009

CO₂ Capture Project – CCP- Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geological Formations. Volume II: Geologic Storage of Carbon Dioxide with Monitoring and Verification (2005). **Lawrence Berkeley Laboratory and Associate Editors. Berkeley, CA, USA.** 2005.

COHEN, G., LOISY, C., LAVEUF, C., LE ROUX, O., DELAPLACE, P., MAGNIER, C., ROUCHON, V., GARCIA, B., CEREPÍ, A. The CO₂ –Vadose Project: Experimental Study and Modelling of CO₂ Induced Leakage and Tracers Associated with The Carbonate Vadose Zone. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 14 (2013) 128-140.

COLLINS, M; CAI, WENJU; WANG, GUOJIAN; SANTOSO, A. Increased Frequency of Extreme La Nina Events under Greenhouse Warming. *Nature Climate Change*. Volume: 5 Issue: 2 Pages: 132-137; (2015); doi: 10.1038/NCLIMATE2492

CORTIS, A., OLDENBURG, C.M. Short-Range Atmospheric Dispersion of Carbon Dioxide. *Boundary Layer Meteorology*, 133, (2009), 17:34.

CRAIG, H.. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 12: 133-149 (1957).

Crutzen P. The ‘Anthropocene’. In Earth System Science in the Anthropocene. Ed. E Ehlers, T Krafft. Berlin, Germany: Springer, 2006.

CCS101, 2015. *CCS Communities. The Carbon Capture and Storage Information Source*. Página na INTERNET: http://ccs101.ca/ccs_communities. Acesso em Outubro, 2015.

DEEL, D., MAHAJAN, K., MAHONEY, C.R., Mc ILVRIED, H.G., SRIVASTA, R. Risk Assessment for Long-Term Storage of CO₂ in Geologic Formations- United States Department of Energy R&D. *Systemics, Cybernetics and informatics*. Vol 5, (2005), N.1, 79-84.

DET NORSKE VERITAS (DNV) – DNV 2010. Guideline for selection and Qualification of Sites and Projects for Geological Storage of CO₂. Hovik, Norway. DNV Report No. 2009-1425. 77 pp. Disponível através de : <http://www.dnv.com> (acesso em 2013).

DIXON, T., McCOY, S.T., HAVERCROFT, I. Legal and Regulatory Developments on CCS. *International Journal of Greenhousegas Control*. 40 (2015) 431-448.

DIXON, T., ROMANACK, K.D. Improving Monitoring Protocols for CO₂ Geological Storage with Technical Advances in CO₂ Attribution Monitoring. *International Journal of Greenhousegas Control*. 41 (2015b) 29-40.

DOOLEY, J.J., DAVIDSON, C.L., DAHOWSKI, R.T., WISE, M.A., GUPTA, N., KIM, S.H., MALONE, E.L. Carbon Dioxide Capture and Geologic Storage: a Key Component of a Global Energy technology Strategy to Address Climate Change. *Joint Global Change Research Institute, Batelle Pacific Northwest Division*. May 2006. PNWD-3602. College Park, MD.

EHLERINGER, J.R., MATHESON Jr, S.M. Stable Isotopes and Courts. *Utah Law Review*. University of Utah. 2010.

ELIO, J., NISI, B., ORTEGA, M.F., MAZADIEGO, L.F., VASELLI, O., GRANDIA, F. CO₂ Soil Flux Baseline at the Technological Development Plant for CO₂ Injection at Hontomin (Burgos, Spain). *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 18 (2013) 224-236.

Energy Emerging Research (EER) Global Carbon Sequestration Markets and Strategies, 2009-2030. *Cambridge*, 2009.

Energy Technologies Perspectives (ETP). International Energy Agency (IEA). Harnessing Electricity’s Potential. Paris. 2014.

Energy Technologies Perspectives (ETP). International Energy Agency (IEA). Scenarios and Strategies to 2050. Paris, 2010.

EUGSTER, W., MERBOLD, L. Eddy Covariance for Quantifying Trace Gas Fluxes from Soil *Soil Discussions*, 1, 541-583, 2014.

EUROPEAN UNION (EU 2011) . Implementation of Directive 2009/31/EC on the Geological Storage of Carbon Dioxide. Guidance Document 2- Characterization of the Storage Complex, CO₂ Stream Composition, Monitoring and Corrective Measures. European Commission. 155 pp. Disponível através de:

http://ec.europa.eu/clima/policies/lowcarbon/ccs/implementation/docs/gd2_en.pdf (acesso em 2013).

EUROPEAN UNION (EU 2006). Directive 2006/15/EC. Indicative Occupational Exposure Limit Values for CO₂. Acessível por: <https://osha.europa.eu/.../commission-directive-2006>

ETHERIDGE, D. Methods for detecting and quantifying leakage emissions of carbon dioxide and methane using atmospheric measurements at fixed locations. *IEA GHG Monitoring network and Modelling Network Combined Meeting*. Morgantown, WV, USA, Agosto de 2014.

FEITZ, A.J., LEAMON, G., JENKINS, C., JONES, D.G., MOREIRA, A., BRESSAN, L., MELO, C., DOBECK, L.M., REPASKY, K. AND SPANGLER, L.H. Looking for leakage or monitoring for public assurance? *Energy Procedia*, 63, 3881-3890, 2014.

FEITZ, A.J., LEAMON, G., JENKINS, C., JONES, D.G., MOREIRA, A., BRESSAN, L., MELO, C., DOBECK, L.M., REPASKY, K. AND SPANGLER, L.H. Looking for leakage or monitoring for public assurance? *Energy Procedia*, 63, 3891—3890.

FEITZ, A.J., JENKINS, C., SCHACHT, U., McGRATH, U., BERKO, A., SCHRODER, I., NOBLE, R., KUSKE, T., S. GEORGE, HEATH, C., ZEGELIN, S., CURNOW, S., ZHANG, H., SIRAULT, X., JIMENEZ-BERNI, J., HORTLE, A. An assessment of of Nearsurface CO₂ Leakage Detection Technique under Australian. *Energy Procedia*, 63, 3881-3890, 2014b.

FESSENDEN, J. E., S. M. CLEGG, et al. (2010). "Novel MVA tools to track CO₂ seepage, tested at the ZERT controlled release site in Bozeman, MT." *Environmental Earth Sciences* 60(2): 325-334.

FLORIDES, G.A.; CHRISTODOULIDES, P.- Global Warming and carbon dioxide through sciences. *Environment International* 35 (2009) 390-401.

FOKEN T.; AUBINET M.; LEUNING, R. The Eddy Covariance Method, In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

FOKEN, T., LEUNING, R., ONCLEY, S.R., MAUDER, M., AUBINET, M. Corrections and Data Quality Control. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

FOKEN, T., DLUGI, R., KRAMM, G. On the Determination of Dry Deposition and Emission of Gaseous Compounds at the Biosphere-Atmosphere Interface. *Meteorol Z* 4 (1995) 91-118.

FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (FCCC). Adoption of the Paris Agreement. FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1. 12 de dezembro, 2015.

GALIMOV, E.M., SEVASTYANOV, V.S., KULBACHEVSKAYA, E.V., GOLYAVIN, A.A., Isotope ratio mass spectrometry: delta-C13 and delta-N15 analysis for tracing the origin of illicit drugs. *Rapid Communications In Mass Spectrometry* 2005, 19(10),1213.

GANESH, P.R., MISHRA, S., MAWALKAR, S., GUPTA, N., PARDINI, R. Assessment of CO₂ Injectivity and Storage Capacity in a Depleted Pinnacle Reef Oil Field in Northern Michigan. *Energy Procedia*, 63 (2014) 2969-2976.

GASDA, S.E., NORDBOTTEN, J.M., CELIA, M.A. Vertical Equilibrium with Sub-Scale Analytical Methods for Geological CO₂ Sequestration: *Computational Geosciences*. 2009, 13, 469-481.

Geologic Carbon Sequestration (GEO-SEQ 2004). Best Practices manual- Geologic Carbon Dioxide Sequestration: Site Evaluation to Implementation. Berkeley, Earth Sciences Div, CA, USA. Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) . 40 pp. Disponível em: <https://publications.lbl.gov/islandora/object/ir%3A124308>. Acesso em 2015.

GIFFORD, F.A. Atmospheric Dispersion Calculations Using the Generalized Gaussian Plume Model. *Nuclear Safety*, 2 (1960), 56-59.

GHIDINI, S., IANIERI, A., ZANARDI, E., CONTER, M., BOSCHETTI, T., IACUMIN, P., BRACCHI, P.G. Stable isotopes determination in food authentication: a review. *Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma*, v. XXVI (2006) p. 193-204.

GLOBAL CCS INSTITUTE. The Global Status of CCS: 2014 Report. Canberra. 2014. *Global Carbon Capture and Storage Institute (GCCS)*. Disponível em <http://www.globalccsinstitute.com/>. Acesso em Outubro, 2015.

GLOBAL CCS INSTITUTE. The Global Status of CCS: 2013 Report. Canberra. 2013. *Global Carbon Capture and Storage Institute (GCCS)*. Disponível em <http://www.globalccsinstitute.com/>. Acesso em junho, 2012.

GLOBAL CCS INSTITUTE. The Global Status of CCS: 2011 Report. Canberra. 2011 *Global Carbon Capture and Storage Institute (GCCS)*.

GOLDEN SOFTWARES. Surfer 10.0. Contouring & 3D Surface Mapping for Scientists & Engineers. Disponível gratuitamente para download a partir de www.GoldenSoftware.com. 2011.

GOULDEN M.E., MUNGER, J.W., FAN, S.M., DAUBE, B.C., WOFESY, S.C. Measurements of Carbon Sequestration by Long-term Eddy Covariance: Methods and a Critical Evaluation of Accuracy. *Global Change Biology* (1996) 2, 169-182.

GRAVA, W. Aspects in CO₂ Management in Brazilian Pre-Salt O/G Production. April, 2014.

GRIFFIS, T. Tracing the flow of carbon dioxide and water vapor between the biosphere and atmosphere: A review of optical isotope techniques and their application. *Agricultural and Forest Meteorology* 174-175 (2013) 85-109.

GRIFFITH, D.R., WACKER, L., GSCHWEND, P.M., EGLINTON, T.I. Carbon Isotopic (^{13}C and ^{14}C) Composition of Synthetic Estrogens and Progestogens. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 26.22 (2012) 2619-2626. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.6385>.

HAAGEN-SMIT, A.J., DARLEY, E.F., ZAITLIN, M., HULL, H., NOBLE, W. Investigation on Injury to Plants from Air Pollution in the Los Angeles Area. *Journal of Plant Physiology*. 1952.

HAMLING, J.A., GORECKI, C.D., KLAPPERICH, R.J., SAINI, D., STEADMAN, E.N. Overview of the Bell Creek Combined CO Storage and CO₂ Enhanced Oil Recovery Project. *Energy Procedia* 37, (2013) 6402-6411.

HANNA, S.R., STEINBERG, K.W. Overview of Petroleum Environmental Research Forum (PERF) Dense Gas Dispersion Modeling Project. *Atmos. Environ.* 35, (2001), 2223–2229.

HANNA, S.R., DRIVAS, P.J., CHANG, J.C. Guidelines for Use of Vapor Clouds Dispersion Models. *AICHE/CCPS, New York, USA* (1996) 285 pps.

HEDGES, R. E. M.; STEVENS, R. E.; RICHARDS, M. P. Bone as a stable isotope archive for local climatic information. *Quaternary Science Reviews*, v. 23, n. 7-8, p. 959-965 (2004).

HEPPLE, R. Human Health and Ecological Effects of Carbon Dioxide Exposure. *In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, Vol 2, 1133-1142. D.C.Thomas and S.M. Benson Eds. (2005) Elsevier.

HERBELIN, J.M., MCKAY, J.A., KWOK, M., UEUNTEN, R., UREVIG, D., SPENCER, D., BENARD, D. Sensitive measurement of photon lifetime and true reflectances in an optical cavity by a phase-shift method *Appl. Opt.* V.19 (1), 144- 147 (1980).

HERBELIN, J.M., MCKAY, J.A. Development of laser mirrors of very high reflectivity using the cavity-attenuated phase-shift method. *Appl. Opt.* V.20 (19), 3341-3344 (1981).

HOLLOWAY, S. Storage of Fossil Fuel-Derived Carbon Dioxide beneath the Surface of the Earth. *Annual Review of Energy and the Environment*. Vol 26, (2001), 145-166.

HOVORKA, S.D. Monitoring and Verification Issues for Carbon Storage. Presented as On line lecture to RSPOGWG, Austin, Texas, 2006. *GCC Digital Publishing Series#06.01*

HOUGHTON J . The science of global warming. *Interdisciplinary Science Reviews*. (Winter 2001), 26(4): 247-257.

HUGHES, M. K. Dendrochronology in climatology - the state of the art. *Dendrochronologia*, 20(1-2):96-116 (2002). doi:10.1078/1125-7865-00011.

HUGHES, M. K., KELLEY, P. M., PILCHER, J. R., LAMARCH, V.C. Climate from tree rings, (1982). *Cambridge University Press*, Cambridge, UK.

HULME, M. Attributing weather extremes to 'climate change': A review. *Progress in Physical Geography*, Vol 38, no.4, pps 499-511. 2014. doi: 10.1177/0309133314538644.

HUMEZ, P., LAGNEAU, V., LIONS, J., NEGREL, P. Assessing the potential consequences of CO₂ leakage to freshwater sources: A batch reaction experiment towards an ISOTOPIC TRACING tool. *Appl Geochem* 30 (2013) 178-190.

HUMPHRIES, S. D., NEHRIR, A. R. (2008). "Testing carbon sequestration site monitor instruments using a controlled carbon dioxide release facility." *Applied Optics* 47(4): 548-555.

International Energy Agency (IEA). Energy Technology Perspectives 2014. Harnessing Electricity's Potential. Executive Summary. Disponível em <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/>. Acesso em Dezembro, 2015.

International Energy Agency (IEA, 2013). International Energy Agency (IEA). Technology Roadmap Carbon Capture and Storage. *OECD/IEA*.(2013). Disponível em <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/>. Acesso em Dezembro, 2014.

International Energy Agency (IEA, 2012 a). Energy Technology Perspectives: Pathways to a Clean energy System. *OECD/IEA*. France. 2012.

International Energy Agency (IEA, 2012 b). World Energy Outlook. *OECD/IEA*. France. 2012.

International Energy Agency (IEA, 2012 c). Quantification Techniques for CO₂ Leakage. *OECD/IEA*. France. 2012.

International Energy Agency (IEA) . Carbon Capture and Storage- Legal and Regulatory Review. *OECD/IEA*. Paris. 2010

International Energy Agency (IEA). Key World Statistics. 2009. Paris. 82 pp.

International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG). *Monitoring Network and Modelling Network Combined Meeting*. 2014/08, February, 2015.

International Energy Agency Greenhouse Gas R&D Programme (IEAGHG). Building Knowledge for Environmental Assessment of CO₂ storage: Controlled Releases of CO₂ and *Natural Releases Workshop*. 2013/02, January 2013.

INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC), 2014. Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *R.K. Pachauri and L.A. Meyer Eds*. IPCC, Geneva, Switzerland.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate Change 2014: Impacts, adaptation and vulnerability. Disponível em: [http:// ipcc-wg2.gov/AR5](http://ipcc-wg2.gov/AR5). Acesso em Setembro/2015. (2014 a)

INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Disponível em: <http://www.ipcc.ch>. Acesso em novembro, 2012.

INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). 2007a. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon SD, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquie M, Averyt KB, Tignor M and Miller HL (eds). Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e New York, EUA.

INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Carbon Dioxide Capture and Storage Special Report, 2005.

INTERGOVERNMENTAL PANNEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC)..Carbon Dioxide Capture and Storage Special Report, 2013.

JACKOWICZ-KORCZY, M.; CHRISTENSEN, T.R.; BACKSTRAND, K.; CRILL, P.; FRIBORG, T.; MASTEPANOV, M.; STROM, L. Annual cycle of methane emission from a subarctic peatland. *J. Geophysical Res.*, Vol 115, G02009, 2010.

JACOBSON, M. Z. Fundamentals of Atmospheric Modeling. *Cambridge University Press, Cambridge*, UK. ISBN: 0 51263143 2. 1999

JASPER, J. P., WESTENBERGER, B.J., SPENCER, J.A., BUHSE, L.F., NASR, M.. Stable isotopic characterization of active pharmaceutical ingredients. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 35 (2004) .n. 1, p. 21-30.

JENKINS, C., CHADWICK, A., HOVORKA, S.D. The state of the art in monitoring and verification- Ten years on. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.009>.

JOHNSON, J. E. (2012). "Long-wave infrared imaging of vegetation for detecting leakage of CO₂ gas." *Journal of Applied Remote Sensing* 6: 063612-063611-063612-063618.

JOHNSON, J.W., NITAO, J.J., KNAUSS, K.G. Reactive Transport Modelling of CO₂ Storage in Saline Aquifers to Elucidate Fundamental Processes, Trapping Mechanisms, and Sequestration Partitioning. UCRL-JRNL-205627. *Geological Society of London Special Publication on carbon Sequestration Technologies*. July, 2004.

JONES, D.G., BEAUBIEN, S.E., BLACKFORD, J.C., FOEKEMA, E.M., LIONS, J., DE VITTOR, C., WEST, J.M., WIDDICOMBE, S., HAUTON, C., QUEIRÓS, A.M. Developments since 2005 in understanding potential environmental impacts of CO₂ leakage from geological storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.032>

JONES, D.G., BARKWITH, A.K.A.P., HANNIS, S., LISTER, T.R., GAL, F., GRAZIANI, S., BEAUBIEN, S.E., WIDORY, D. Monitoring of near surface gas seepage from a shallow injection experiment at the CO₂ Field Lab, Norway. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 28, 300-317, 2014.

- JONES, P.D., TRENBERTH, K.E., DAI, A., VAN DER SCHIER, G., BARICHIVICH, J., BRIFFA, K. R., SHEFFIELD, J. Global Warming and Changes in Drought. *Nature Climate Change*, Vol 4; pps: 17–22; (2014); doi:10.1038/nclimate2067.
- JONGMA, R.T.; BOOGAARTS, M.G.H.; HOLLEMAN, I.; MEIJER, G. Trace Gas Detection with Cavity Ring-Down Spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 66, p. 2821-2828, 1995.
- KAIMAL, J. C. , FINNIGAN, J. J. Atmospheric Boundary Layer Flows: Their Structure and Measurement. *Oxford University Press*, Oxford, UK, 289pp, 1994.
- KASTLER, A. Transmission d'une impulsion lumineuse par un interféromètre .Fabry-Perot. *Nouv. Rev. d'Optique*, 5, 133–139, 1974.
- KHARAKA, Y. K., J. J. THORSEN, et al. (2010). Changes in the Chemistry of Shallow Groundwater Related to the 2008 Injection of CO₂ at the ZERT Field Site, Bozeman, Montana. *Environmental Earth Sciences* 60(2): 273-284.2010
- KHANDEKHAR, M.LM, MURTY, T.S., CHITTIBABU, P, 2005 The Global Warming Debate: A Review of the State of the Science. *Pure.Appl.Geophys*, 162, 1557-1586, 2005.
- KEELING, C.D., AND T.P. WHORF, 2010: Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In: Trends: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge,TN. Disponível em <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/sio-keel-flask/sio-keel-flask.html>. Acesso em Dezembro/2013.
- KEELING, C.D. The Concentration and Isotopic Abundances of Carbon Dioxide in the *Atmosphere, Tellus*, 12, 200-203, 1960.
- KEELING, R.F, MANNING, A.C., DUBEY, M.K. The Atmospheric Signature of Carbon Capture and Storage. *Phyl. Trans. R.Soc.A* (2011) 369, 2113-2132.
- KEETER, K.J.; DURBEN, D.; ZEHFUS, M.; GALBIATI, C.; MEI, D.; SUN, Y.; ALTON, A. Development of a Custom CRDS-based Trace Gas Analyzer for Argon and Xenon. *Nuc. Phys. A*, v. 834, p. 819c-822c, 2010.
- KEITH, C. (2009). "Monitoring effects of a controlled subsurface carbon dioxide release on vegetation using a hyperspectral imager." *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3(5): 626-632.
- KIM, K.S., KIM, J.S., HWANG, I.M., JEONG, I.S., KHAN,N., LEE, S.I., JEON, D.B., SONG, Y.H., KIM, K.S. Application of Stable Isotope Ratio Analysis for Origin Authentication of Food. *Korean J. Food Sci. An*.Vol. 33, No. 1, pp. 39-44(2013), doi:http://dx.doi.org/10.5851/kosfa.2013.33.1.39.
- KOHN, M. Carbon isotope compositions of terrestrial C₃ plants as indicators of (paleo) ecology and (paleo) climate. *Proceedings of the NationalAcademy of Sciences of the United States (PNAS)*, November 16,(2010), vol. 107, no. 46, 19691–19695.

KONDO, F., TSUKAMOTO, O. Comparative CO₂ Flux Measurements by Eddy Covariance Technique using Open-Path and Close-Path Gas Analysers over the Equatorial Pacific Ocean. *Tellus B*, (2012), 64, 17511, 12 pps.

KREVOR, S., PERRIN, J-C., ESPOSITO, A., RELLA, C., BENSON, S. Rapid detection and characterization of surface CO₂ leakage through the real-time measurement of DELTA C13 signatures in CO₂ flux from the ground. *International Journal of Greenhouse Gas Control.*, 4 (2010) 811-815.

LAGE, I.C. Avaliação de metodologias para determinação da permeabilidade em meios porosos: a área experimental da Fazenda Ressecada, *SC. Anu. Inst. Geocienc.* (2005), vol.28, no.2, p.202-203 ISSN 0101-9759.

LAKE, L., BRYANT, S. CO₂ Injection for Geological Storage and for Enhanced Oil Recovery (EOR). Janeiro, 2010. *Apostila do Curso de Injecao de CO2*. Universidade PETROBRAS.

LARY, L de; LOSCHETTER, A., BOUC, O., ROHMER, J., OLDENBURG, O. Assessing Health Impacts of CO₂ Leakage from a Geological Storage Site into Buildings: Role of Attenuation in the Unsaturated Zone and Building Foundation. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9, (2012) 322-333.

LEONARD, R.L. Air Quality Permitting.CRC Lewis Publishers.ISBN0-87371-790-2. 1997

LEUNIG, R.,ETHERIDGE, D., LUHAR, A., DUNSE, B. Atmospheric monitoring and verification technologies for CO₂ geosequestration. *International Journal of Greenhouse gas Control* 2 (2008), 401-414.

LEWICKI, J. L., G. E. HILLEY, et al. (2010). "Dynamics of CO₂ fluxes and concentrations during a shallow subsurface CO₂ release." *Environmental Earth Sciences* 60(2): 285-297.

LEWICKI, J. AND G. E. HILLEY (2009a). "Eddy covariance mapping and quantification of surface CO₂ leakage fluxes." *Geophysical Research Letters* 36: L21802.

LEWICKI J.L., HILLEY G.E., FISCHER M.L., PAN L, OLDENBURG C.M., DOBECK L, SPANGLER L. Eddy covariance observations of surface leakage during shallow subsurface CO₂ releases. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 114, 2009b.

LEWICKI, J. L., HILLEY, G. E., FISCHER, M. L., PAN, L., OLDENBURG, C. M., DOBECK, L. AND SPANGLER, L., (2009c). Detection of CO₂ leakage by eddy covariance during the ZERT project's CO₂ release experiments. *Energy Procedia*, (2009) 1, 2301-2306.

LEWICKI, J. , FISCHER,M.L., HILLEY, G.E.Six-week Time Series of Eddy Covariance of CO₂ flux at Mammoth Mountain, California: Performance Evaluation and Role of Meteorological Forcing".*eScholarship- University of California*. (2008). Permalink: <http://escholarship.org/uc/item/24q022xk>.

LEWICKI, J. L., C. M. OLDENBURG, et al. (2007). "Surface CO₂ leakage during two shallow subsurface CO₂ releases." *Geophysical Research Letters* 34(24).

- LEWICKI, J. L., HILLEY G.E., OLDENBURG C.M. (2006). A Statistical Algorithm to Detect and Quantify CO₂ Leakage for the Verification of Geologic Carbon Sequestration. **5th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration: Steps Toward Deployment**. Alexandria, Virginia, USA..
- LEWICKI, J. L., HILLEY G.E., OLDENBURG C.M. (2005a). An Improved Strategy to Detect CO₂ Leakage for Verification of Geologic Carbon Sequestration. **Geophysical Research Letters**, Vol 32, (2005a) L19403, 4 pps.
- LEWICKI, J. L., C. M. OLDENBURG. Leakage and Seepage of CO₂ from Geologic Carbon Sequestration Sites: CO₂ Migration into Surface Water. LBNL Report-57768, June, 2005.
- LIBES, S. M. Introduction to Marine Biogeochemistry, 1^{at} edição, 1992. Wiley Ed.
- LI-COR INC: Eddy Covariance Software Instruction manual (EDDYPRO 4): http://www.licor.com/env/products/eddy_covariance/eddypro.html. Versão disponibilizada em 2010 para a CAMPBELL. Acesso em 2013.
- LOCKE II, R.A., KRAPAC, I.G., LEWICKI, J.L., CURTIS-ROBINSON, E. Characterizing Near-Surface CO₂ Conditions before Injection- Perspectives from a CCS Project in the Illinois Basin, USA. **Energy Procedia** 4 (2011) 3306-3313.
- LOGAN, J., VENEZIA, J., LARSEN, K. Opportunities and Challenges for Carbon Capture and Sequestration. **World Resources Institute (WRI) Brief**, October 2007, 8 pps.
- LOS GATOS RESEARCH (LGR). **Carbon Dioxide Carbon Isotope Analyzer User Manual**. Document No. 912-U021, Version 1.A, 2013. Acessível por: <http://www.lgrinc.com>.
- MABERLY, S. C.; RAVEN, J. A.; JOHNSTON, A. M. (1992). "Discrimination between ¹²C and ¹³C by marine plants". **Oecologia**. 91 (4): 481. JSTOR 4220100. doi:10.1007/BF00650320.
- MANN, M.E., BRADLEY, R.S. HUGHES,. M.K.1999: Northern Hemisphere Temperatures During the Past Millennium: Inferences, Uncertainties, and Limitations. **Geophys. Res. Lett.**, 26,759-762.
- MAUDER, M., CUNTZ, M., DRUE, C., GRAF, A., REBMANN, C. SCHMID, H.P., SCHIMDT, M., STEINBRECHER,R. A Strategy for Quality and Uncertainty Assessment of Long-term Eddy Covariance Measurements. **AFM** vol 169 (2013) 122-135.
- MAUDER, M., FOKEN, T., CLEMENT, R., ELBERS, J. A., EUGSTER, W., GRÜNWARD, T., HEUSINKVELD, B., KOLLE, O., 2007. Quality Control of Carboeurope Flux Data – Part II: Intercomparison of Eddy-Covariance Software. **Biogeosciences Discuss**, (2007), 4, 4067-4099.
- MAYER, B. HUMEZ, P., BECKER, V., DALKHAA, C., ROCK, L. MYRTTINEM, A., BARTH, J.A.C. Assessing the Usefulness of the Isotopic Composition of CO₂ for Leakage Monitoring at CO₂ Storage Sites: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 37 (2015) 46-60.

MC ALEXANDER, I., RAU, G.H., LIEM, J.O.T., FELLERS, R., BAER, D., GUPTA, M. Deployment of a Carbon Isotope Ratiometer for the Monitoring of CO₂ Sequestration Leakage. *Analytical Chemistry* 2011, 83, 6223-6229.

MILLER, C. B., WHEELER, P.A. *Biological Oceanography*, Wiley, 2004.

MILES, N., DAVIS, K., WYNGAARD, J. Detecting leaks from CO₂ Reservoirs Using Micrometeorological Methods. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations- Results From the CO₂ Capture Project*, 2005, (ed. Benson, S. M.), 1031-1044, Elsevier Science, London, U.K.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). Inventário nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários 2013, ano-base 2012. Relatório final. www.mma.gov.br. Disponível *on line* em Maio/2014.

MIOCIC, J.M.; GILFILLAN, S.M.V.; MC DERMOTT, C; HASZELDINE, R.S. Mechanisms for CO₂ Leakage Prevention - a Global Dataset of Natural Analogues. *Energy Procedia* 40 (2013) 320-328.

MONIN, A.S., OBUKHOV, O.M. Basic Laws of Turbulent Mixing in the Surface Layer of the Atmosphere. *Contributions of the Geophysical Institute of the Slovak Academy of Sciences*, vol. 24, no. 151, 1954, pp. 163-187.

MONTGOMERY, R.B., Vertical Eddy Flux of Heat in the Atmosphere. *J. Meteorology* 5 (1948) 265-274.

MOREIRA, A.C.A., ALMEIDA, J.C., OLIVEIRA, S., NAKAEMA, W., LANDULFO, E., ROSARIO, F., MUSSE, A.P., BRUNO, M., CORREA, S. Using AERMOD to Assess the Atmospheric Dispersion of Carbon Dioxide Seepage in the Brazilian CO₂ Pilot. *Int. Journal of Sustainable Development and Planning*. WIT Press, www.witpress.com, ISSN 1743-761X (on line). Submetido em Setembro/2015a .

MOREIRA, A., ALMEIDA, J.C., OLIVEIRA, S., NAKAEMA, W., LANDULFO, E., ROSARIO, F., MUSSE, A.P., BRUNO, M., CORREA, S. Preliminary Results of the Atmospheric Leakage Dispersion Modeling of the Brazilian CO₂ Pilot. *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, Vol 195, 2015b. WIT Press, www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line); doi:10.2495/ESUS150331.

MOREIRA, A.C.C.A, ROSÁRIO, F., MUSSE, A.P.S., OLIVA, O., CHANG, H.K., MELO, C., KETZER, J.M., BRESSAN, L., CONSTANT, M., LANDULFO, E., NAKAEMA, W., LAZZARIN, H. Results of the Brazilian CO₂ Pilot Project. *3rd Brazilian Congress on CO₂ in the Oil, Gas and Biofuels Industries*. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. IBP, 2015 c.

MOREIRA, A.C.C.A., ROSÁRIO, F.F., MUSSE, A.P.S., MELO, C.; BRESSAN, L.; CONSTANT, M. OLIVA, A., LANDULFO, E.; NAKAEMA, W.; LAZZARIN, H; CAVELHÃO, G., Consolidação dos Resultados da Segunda Campanha do Projeto Piloto Brasileiro de MMV de CO₂. *Memória Técnica do Projeto CENPES/PETROBRAS* PT-158.01.11435. Relatório Técnico Parcial. RT EMISSÕES N°04/2014a.

MOREIRA, A.C.C.A., MUSSE, A.P., ROSARIO, F; LAZZARIN, H; CAVELHÃO, G., CHANG, H.K., OLIVA, A., LANDULFO, E.; NAKAEMA, W.; MELO, C.; BRESSAN, L.; KETZER, J.; CONSTANT, M.; SPANGLER, L.H.; DOBECK, L.M. The first Brazilian Field Lab fully dedicated to CO₂ MMV experiments: from the start-up to the initial results. *Energy Procedia*, 63, 6227-6238. 2014b.

MOREIRA, A.C.C.A., LANDULFO, E.; NAKAEMA, W., MARQUES, M.; MEDEIROS, J.; MUSSE, A.P., ROSARIO, F; SPANGLER, L.H.; DOBECK, L.M. The first Brazilian Field Lab fully dedicated to CO₂ MMV experiments: a closer look at atmospheric leakage detection. *Energy Procedia*, 63, 6215-6226. 2014c.

MOREIRA, A.C.C.A., MUSSE, A.P., ROSARIO, F; OLIVA, A., MELO, C.; BRESSAN, L.; Teste de Injeção em Poço Vertical de 2012- Campanha Teste de Injeção de CO₂ em Poço Vertical e Caracterização Geolétrica. *Memória Técnica do Projeto CENPES/PETROBRAS PT-158.01.11435. Relatório Técnico parcial*. RT PROCLIMA N° 04/2013.

MOREIRA, A.C.C.A., MUSSE, A.P., ROSARIO, F; OLIVA, A., LANDULFO, E.; NAKAEMA, W. Estudo Preliminar de Caracterização Climato-Meteorológica e de Subsuperfície da Fazenda Ressacada. *Memória Técnica do Projeto CENPES/PETROBRAS PT-158.01.11435. Relatório Técnico parcial*. RT AMA /2012.

MOREIRA, G.A., MARQUES, M.T.A., NAKAEMA, W., MOREIRA, A.C.C.A., LANDULFO, E. Detecting the Planetary Boundary Layer Height from Low-Jet with Doppler Lidar Measurements. Lidar Technologies, Techniques and Measurements for Atmospheric Remote Sensing XI. (2015). *Proc of SPIE* Vol 9645 9645OF-1.

MUNGER, J.W., LOESCHER, H.W., LUO, H. Measurement, Tower and Site Design Considerations. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

NAKAEMA, W.M. Espectroscopia de cavidade ressonante tipo Ring-Down Supercontinuum resolvida no tempo para detecção de multicomponentes gasosos. Dissertação de doutorado. IPEN-USP, São Paulo, 2010.

NAKAJIMA, T., XUE, Z. Evaluation of CO₂ Saturation at Nagaoka Pilot-Scale Injection Site Derived from the Time-Lapse Well Logging Data. *Energy Procedia*, 37, 4166-4173, 2013.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL):
<https://www.netl.doe.gov/>- acesso em setembro de 2014.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). Monitoring, Verification and Accounting of CO₂ Stored in Deep Geologic Formations- 2012 Update. US Department of Energy. Outubro/2012.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). Carbon Dioxide Enhanced Oil Recovery. Untapped Domestic Oil Supply and Long Term Carbon Storage Solution. March, 2010.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL 2010a). Best practices for: Site Screening, Site Selection, and Initial Characterization for Storage of CO₂ in Deep, Geologic Formations. 118 pp. Disponível em:

<http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Carbon%20Seq/Reference%20Shelf//BPM-SiteScreening.pdf>. Acesso em 2013.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). Monitoring, Verification and Accounting of CO₂ Stored in Deep Geologic Formations. US Department of Energy. Janeiro/2009.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). Carbon Dioxide TLV . Disponível em : www.cdc.gov/niosh/pel88/124-38.html. Acesso em 2015.

NELSON, C.R; EVANS J.M; SORENSEN, J.A.; STEADMAN, E; HARJU, J.A. Factors Affecting the Potential for CO₂ Leakage from Geological Sinks. Plains CO₂ Reduction Partnership. PCO₂R. 2005. Disponível em: <http://www.undeerc.org/pcor/newsandpubs/>. Acesso em Novembro, 2013.

NORDBOTTEN, J.M., KAVETSKI, D., CELIA, M.A., BACHU, S. Model for CO₂ Leakage Including Multiple Geological Layers and Multiple Leaky Wells. *Environmental Sci. and Technology*. 2009, 43, 743-749.

O'BRIEN, D.M. Stable Isotope Ratios as Biomarkers of Diet for Health Research. *Annual Review of Nutrition* (2015) Vol 35: 565-595.

OBUKHOV, A.M. Turbulence in an Atmosphere with a Non-Uniform Temperature (English Translation). *Boundary-Layer Meteorology* 2, (1971), 7-29.

OBUKHOV, A.M. Characteristics of the Micro-structure of the Wind in the Surface Layer of the Atmosphere. *Izv AN SSSR ser Geofiz* 3 (1951) 49-68.

Occupational Safety & Health Administration ((OSHA). Chemical Sampling Information on CO₂. Disponível em : https://www.osha.gov/dts/.../data/CH_225400.html

OGAYA, X., QUERALT, P., LEDO, J., MARCUELLO, A., JONES, A.G. Geoelectrical Baseline Model of the Subsurface of the Hontomín Site (Spain) for CO₂ Geological Storage in a Deep Saline Aquifer: a 3D Magnetotelluric Characterisation. . *International Journal of Greenhouse gas Control* 27 (2014), 120-138.

O'KEEFE, A.; DEACON, D.A.G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 59, p. 2544-2551, 1988.

OLDENBURG, C. M., J. L. LEWICKI.. (2010a). Modeling Gas Transport in the Shallow Subsurface During the ZERT CO₂ Release Test. *Transport in Porous Media* 82(1): 77-92.

OLDENBURG, C. M., J. L. LEWICKI. (2010b). Origin of the Patchy Emission Pattern at the ZERT CO₂ Release Test. *Environmental Earth Sciences* 60(2): 241-250.

OLDENBURG, C.M., UNGER, A.J.A. Coupled Vadose Zone and Atmospheric Surface Layer Transport of Carbon Dioxide from Geologic Carbon Sequestration Sites. *Vadose Zone Journal* (2004): 3: 848-857.

OLDENBURG, C.M., UNGER, A.J.A. On Leakage and Seepage from Geologic Carbon Sequestration Sites: Unsaturated Zone Attenuation. *Vadose Zone Journal* (2003): 2: 287-296.

OLDENBURG, C. M., LEWICKI, J. L., HEPPLER, R. P., 2003. Near-Surface Monitoring Strategies for Geologic Carbon Dioxide Storage Verification, *Lawrence Berkeley National Laboratory Report* No. LBNL- 54089, (2003 a), Berkeley, CA, USA.

OLDENBURG, C.M., PRUESS, K. Simulation of Propagating Fronts in Geothermal Reservoirs with the Implicit Leonard Total Variation Diminishing scheme. *Geothermics* 29, (2000), 1–25

OLDENBURG, C.M., PRUESS, K. EOS7R: Radionuclide Transport for TOUGH2. Rep. LBNL-34868. *Lawrence Berkeley National Laboratory -LBNL.*, Berkeley, 1995.

O'LEARY, M.H. Carbon Isotopes in Photosynthesis. *BioScience*, V. 38 (5), p. 328-336, 1988.

OLIVA, A.; MOREIRA, A.C.C.A.; MELO, C.; BRESSAN, L.; KETZER, J.M.; CONSTANT, M.; LAZZARIN, H.; CAVELHÃO, G.; ROSÁRIO, F.; MUSSE, A.P.; CORSEUIL, H.; HUNG KIANG CHANG;. A comparison of three methods for monitoring CO₂ migration in soil and shallow subsurface in the Ressacada pilot site, Southern Brazil. *Energy Procedia*, 63, 3992-4002. 2014.

OLIVA, A. Laboratório de Campo para MMV de CO₂ na Fazenda Ressacada- estudo Preliminar de Caracterização de Subsuperfície. *Memória Técnica do Projeto de Rede PT-141.60.100002*. Relatório Técnico Parcial. Outubro, 2012.

ORR JR., F.M. Storage of Carbon Dioxide in Geologic Formations. *Society of Petroleum Engineers Distinguished Author Series*. Paper SPE 88842. September 2004

PALDUS, B. A.; KACHANOV, A. A. An historical overview of cavity-enhanced methods. *Canadian Journal of Physics*, v. 83, n. 10, p. 975-999, 2005.

PASQUILL, F. The Estimation of the Dispersion of Windborne Material. *Meteorol. Mag.* 90, 33-49, (1961)

PATAKI, D. E., EHLERINGER, J. R. , FLANAGAN, L. B., YAKIR, D., BOWLING, D. R., STILL, C. J., BUCHMANN, N., KAPLAN, J. O., BERRY, J. A. The Application and Interpretation of Keeling Plots in Terrestrial Carbon Cycle Research. *Global Biogeochemical Cycles*, Vol 17, 2003.

PAUL, J. B. , LAPSON, L., ANDERSON, J. G. Ultrasensitive Absorption Spectroscopy with a High-Finesse Optical Cavity and Off-Axis Alignment. *Appl. Opt.* 40, 4904–4910 (2001).

PAYNE, F.C.; QUINNAN, J.A.; POTTER, S.T. **Remediation Hydraulics**, Florida, CRC Press; Taylor & Francis Group LLC, 408 p, 2008.

PEEL, M.C., FINLAYSON, B.L., McMAHON, T.A. Updated World Map of the Köppen-Geiger Climate Classification. *Hydrology and Earth Sciences*, 11 (2007) 1633-1644.

Petróleo Brasileiro SA - PETROBRAS - página na Internet: <http://www.petrobras.com/pt/home.htm>.- plano de negócios , planejamento estratégico. Acesso em novembro/2013.

PIRONON, J., de DONATO, P., POKRYSZKA, Z., BARRÈS, O., QUISEL, N., SAUSSE, J., TAQUET, N., THOMAS, S. How to Establish CO₂ Flow/Concentration Warning Levels Based on Geochemical Monitoring Baseline: Specific Case of CO₂ Storage at Claye- Souilly (Paris Basin). *Energy Procedia* 37 (2013) 4409-4419.

Plains CO₂ Reduction Partnership (PCOR). Acessível via: <http://www.undeerc.org/PCOR/>. Acesso em 22/10/2015.

PLASYNSKI, S.I., LITYNSKI, J.T., McILVRIED, H.G., VIKARA, D.M., SRIVASTA, R.D. The Critical Role of Monitoring, Verification and Accounting for Geologic Carbon Storage Projects. *Environmental Geosciences*, v.18 , No.1, (2011) , 19-34.

RANNICK, Ü., SOGACHEV, A., FOKEN, T., GÖCKEDE, M., KLJUN, N., LECLERC, M.Y., VESALA, T. Footprint Analysis. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

REBMANN, C., KOLLE, O., HEINESCH, B., QUECK, R., IBROM, A., AUBINET, M. Data Acquisition and Flux Calculations. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

REDE DE METEOROLOGIA DO COMANDO DA AERONÁUTICA (REDEMET). Disponível em: <http://www.Redemet.aer.mil.br>. Acesso em Agosto, 2014 e Janeiro, 2015.

RICHARDSON, A.D., AUBINET, M., BARR, A.G., HOLLINGER, D.Y., IBROM, A., LASSLOP, G., REICHSTEIN, M. Uncertainty Quantification. In *Eddy Covariance, A Practical Guide to Measurement and Data Analysis*, Springer, 2012, Editors Marc Aubinet, Timo Vesala and Dario Papale.

RILLADR, J., LOISY, C., LE ROUX, O., CEREPÍ, A., GARCIA, B., NOIREZ, S., ROUCHON, V., DELAPLACE, P., WILLEQUET, O. The DEMO- CO₂ Project: A vadose Zone CO₂ and Tracer Leakage Field. *International Journal of Greenhouse Gas Control* , 39 (2015) 302-317.

ROMANAK, K.D., BENNETT, P.C., YANG, C., HOVORKA, S.D. Process-Based Approach to Soil Gas Monitoring at Geologic Carbon Storage Sites. *Bureau of Economic Geology. Gulf Coast Carbon Center*, 2012.

SALTZMAN, M.R., COWAN, C.A., RUNKEL, A.C., RUNNEGAR, B., STEWART, M.C., PALMER, A.R. The Late Cambrian Spice (D13c) Event and The Sauk Ii–Sauk Iii Regression: New Evidence from Laurentian Basins in Utah, Iowa, and Newfoundland. *Journal of Sedimentary Research*, VOL. 74, NO. 3, MAY, 2004, P. 366–377

SCHLUMBERGER - SBC Energy Institute: Leading the Energy Transition: Bringing Carbon Capture & Storage to Market-. Bloomberg . Paris. Junho/2012

SEABRA, P.N.C. EMISSIONS Technological Program. CENPES/PETROBRAS. Comunicação Pessoal. 2015.

SEINFELD, J.H, PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. From air Pollution to Climate Change. NY. John Wiley & Sons, Inc. USA. ISBN: 0-471-17815-2. 1998.

SLOVIC, P. Perception of Risk. *Science*, 236, (4799), 280-285, 1987.

SMITH, K.L., STEVEN, M.D., JONES, D.J, WEST, J.M., COOMBS, P., GREEN, K.A., BARLOW, T.S, BREWARD,N., GWOSDZ, S., KRUGER, M., BEAUBIEN,S.E., ANNUNZIATELLIS, A., GRAZIANI, S., LOMBARDI, S. Environmental Impacts of CO₂ Leakage: Recent Results from the ASGARF Facility, UK– *Energy Procedia* 37 (2013) 791 -799).

SCHNEIDER, S. H. Assessing Dangerous Climate Change through an Update of The IPCC “Reasons For Concern”. PNAS, vol 106, no.11, pp 4133-4137. 2008. DOI: 10.1073.pnas.0812355106.

SPANGLER, L. - Comunicação pessoal. Apresentação de palestra “ Overview of CO₂ Controlled Release.” *Workshop do Projeto MMV de CO₂ – Fase I: Fazenda Ressaca*, Maio/2102.

SPANGLER, L.H., DOBECK, L.M., REPASKY, K., NEHRIR, A., HUMPHRIES, S.D., BARR, J., KEITH, C., SHAW, J.,ROUSE, J., CUNNINGHAM, A., BENSON, S., OLDENBURG, C., LEWICKI, J., WELLS, A., DIEHL, R., STRAZISAR B., FESSENDEN, J., RAHN, T., AMONETTE, J., BARR, J., WILLIAM, P., JACOBSON, J., SILVER, E., MALE, E., RAUCH, H., GULLICKSON, K., TRAUTZ, R., KHARAKA, Y., BIRKHOLZER, J., WIELOPOLSKI, L. A shallow subsurface controlled release facility in Bozeman, Montana, USA, for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. *Env Earth Sci* , 60, 227-239, 2010.

SPANGLER, L.H., DOBECK, L.M., REPASKY, K., NEHRIR, A., HUMPHRIES, S.D., BARR, J., KEITH, C., SHAW, J.,ROUSE, J., CUNNINGHAM, A., BENSON, S., OLDENBURG, C., LEWICKI, J., WELLS, A., DIEHL, R., STRAZISAR B., FESSENDEN, J., RAHN, T., AMONETTE, J., BARR, J., WILLIAM, P., JACOBSON, J., SILVER, E., MALE, E., RAUCH, H., GULLICKSON, K., TRAUTZ, R., KHARAKA, Y., BIRKHOLZER, J., WIELOPOLSKI, L. A controlled field pilot for testing near surface CO₂ detection techniques and transport models. *Energy Procedia*,1, 2143-2150, 2009.

SPARKS, N., TOUMI, R. Remote sampling of a CO₂ point source in an urban setting. *Atmos Environment* 44 (2010) 5287-5294.

SPROSON, D. A. J. , BROOKS, I. M. , NORRIS, S. J. The effect of hygroscopicity on eddy covariance estimates of sea-spray aerosol fluxes: a comparison of high-rate and bulk correction methods. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 323–335, 2013.

SHOEMAKER, L.G.; TURNBULL, J.C.; TANS, P.P.; MILLER, J.B.; VAUGHN, B.H.; MICHAEL, S.E.; LEHMAN, S.J. Fingerprints of Emissions and the Carbon Cycle: Stable and Radiocarbon Isotopes of Carbon Dioxide, NOAA/ESRL, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/isotopes/>, 2010. Acesso em Dezembro/2013.

SHULER, P., TANG, Y. Atmospheric CO₂ Monitoring Systems. *In: Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations*, Vol 2, 1133-1142. D.C.Thomas and S.M. Benson Eds. 2005. Elsevier.

SOBOLEVSKY, T., RODCHENKOV, R., Mass spectrometric description of novel oxymetholone and desoxymethyltestosterone metabolites identified in human urine and their importance for doping control. *Drug Testing and Analysis Special Issue Advances in Sports Drug Testing*. V. 4, Issue 9, 2012, 682-691.

SONG J, ZHANG D. Comprehensive Review of Caprock-Sealing Mechanisms for Geologic Carbon Sequestration. *Env Sci & Tech* 2012;47:9-22.

SOON, W.; BALIUNAS, S.; 2003. Proxy Climatic and Environmental Changes of the Past 1000 Years. *Climate Research* Vol 23: 89-110, 2003.

STAUFFER, P.H., VISNAWATHAN, H.S., PAWAR, R.J., GUTHRIE, G.D. A System Model for Geologic sequestration of Carbon Dioxide. *Environ. Sci. Technology*, 43 (3), 565-570, 2009.

STEENEVELDT, R., BERGER, B., TORP, T.A. CO₂ Capture and Storage. Closing the Knowing-Doing Gap. *Chemical Engineering Research and Design*, 84 (A9): 739-763.

STERN, D.I. The Role of Energy in Economic Growth. *New York Academy of Sciences Proceedings*. 1219.1 (2011) 26-51.

STERN, A.C. (1976). Air Pollution: Volume I - Air Pollutants, Their Transformation and Transport. Academic Press, New York. ISBN 0 12 666601 6.

STURM, P., TUZSON, B., HENNE, S., EMMENEGGER, L. Tracking isotopic signatures of CO₂ at Jungfraujoch with Laser spectroscopy: analytical improvements and exemplary results. *Atmos Measurement Tech Discussions* 6, 423-459, 2013.

STURM, P., EUGSTER, W., KNOHL, A. Eddy Covariance measurements of CO₂ isotopologues with a Quantum Cascade Laser absorption spectrometer. *Agricultural and Forest Meteorology* 152 (2012) 73-82.

Strategic Policy Framework for Near Zero Emissions - Latrobe Valley Brown Coal Issues paper - www.dpi.vic.gov.au/.../near-zero-emission - acesso em nov/2012

Sustainable Energy Authority of Ireland (SEAI). Critérios para CCGS, 2008. Disponível em <http://www.seai.ie/> Acesso em Dezembro/2012.

SUTTON, O.G.. Micrometeorology. McGraw-Hill, London. 333 pp. (1953).

SWINBANK, W.C. The Measurement of Vertical Transfer of Heat and Water Vapor by Eddies in the Lower Atmosphere. *J.Meteorol.* 8 (1951) 135-145.

TAMBACH, T.J., KOENEN, M., WASCH, L.J., Van BERGEN, F. Geochemical Evaluation of CO₂ Injection and Containment in a Depleted Gas Field. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 32 (2015) 61-80.

TAYLOR, P., STAHL, H., VARDY, M.E., BULL, J.M., AKHURST, M., HAUTON, CC., JAMES, R.H., LICHTSCHLAG, A., LONG, D., ALEJNIK, D., TOBERMAN, M., NAYLOR, M., CONNELLY, D., SMITH, D., SAYER, M.D.J., WIDDICOMBE, S., WRIGHT, I.C. BLACKFORD, J. A novel sub-seabed CO₂ release experiment informing monitoring and impact assessment for geological carbon storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2014.09.007>.

THÉ, J.L . User's Guide ISC-AERMOD View. Windows Interface . Lakes Environmental Software, Volume I, 2014.

THÉ, J.L . User's Guide AERMETView Meteorological Preprocessor. Lakes Environmental Software. 2015. Waterloo, Ontario N2V 2A9.

TNO (Nederlandse Organisatie voor Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek) Science & Industry. Netherlands Organisation for Applied Scientific Research. Apostilas do Curso de CCGS, Módulo 1. Universidade PETROBRAS, Rio de Janeiro, Agosto de 2013.

TURNER, D.B. Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates: an Introduction to Dispersion Modeling. 2nd ed. CRC press, London, UK. ISBN 1 56670 023 X.

United Nations Environment Programme (UNEP) Guide to Climate Neutrality, Nairobi, 2008

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Disponível em <http://www.usepa.gov/GHG Emissions Reporting & Accounting Program, 2013>. Acesso em Setembro, 2013.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Disponível em <http://www.usepa.gov/GHG global emissions 2004>. Acesso em novembro, 2012.

United States Environmental Protection Agency (USEPA) AERMOD: Description of model formulation. EPA-454/R-03-004. 2004.
http://www.epa.gov/scram001/7thconf/aermod/aermod_mfd.pdf

United States Environmental Protection Agency (USEPA). Technology Transfer Network Support Center for Regulatory Atmospheric Modeling. Disponível em <http://www3.epa.gov/scram001/>. Acesso em Agosto, 2015.

VALLANCE, C. Innovations in cavity ring down spectroscopy. *New Jour. Chem.*, v. 29, p. 867-874, 2005.

VESALA, T., KLJUN, N., RANNIK, U. , RINNE, J. , SOGACHEV, A. , MARKKANEN, T., SABELFELD, K., FOKEN, T.H., LECLERC, M.Y. 2008. Flux and concentration footprint modelling: State of the art. *Environmental Pollution* 152, (2008), 653-666.

VICKERS, D., MAHRT, L. Quality Control and Flux Sampling Problems for Tower and Aircraft Data. *Journal Atmos. Ocean Tech.* (14). 512-526; 1997. American Meteorological Society

VISWANATHAN, H.S., PAWAR, R.J., STAUFFER, P.H., KASKUBA, J.P., CAREY, J.W., OLSEN, S.C., KEATING, G.N., KAVETSKY, D., GUTHRIE, G.D. Development of a Hybrid Process and System Model for the Assessment of Wellbore Leakage at a Geologic Sequestration Site. *Env. Sci. Technology*, 42, 7280-7286, 2008.

WEBB, E.K., PEARMAN, G.I., LEUNIG, R. Correlation of Flux Measurement for Density Effects due to Heat and Water Vapour Transfer. *Mar. Chem.*, (1980), 2, 203-215.

WEN, X.F., MENG, Y., ZHANG, X.Y., SUN, X.M., LEE, X. Evaluating calibration strategies for isotope ratio infrared spectroscopy for atmospheric $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ measurement. *Atmos. Meas. Tech.*, 2013, 6, 1491-1501.

WINTER, K., HOLTUM, J.A.M. How closely do the delta C13 values of Crassulacean Acid Metabolism plants reflect the proportion of CO₂ fixed during day and night? *Plant Physiology*, (2002), August; 129 (4):1843-1851. doi: [10.1104/pp.002915](https://doi.org/10.1104/pp.002915).

WHITE, D.J. Geophysical monitoring of the Weyburn CO₂ flood: results during 10 years of injection. *Energy Procedia* 2011; 4: 3628-3635.

WHITE, L.A. The Evolution of Culture: The Development of Civilization to the Fall of Rome. New York: *McGraw Hill*, 371 p., 1959.

WILSON, E., MORGAN, M.G., APT, J., BONNER, M., BUNTING, C., GODE, J., JAEGER, C.C., KEITH, D.W., McCOY, S.T., HASZELDINE, R.S., POLLACK, M.F., REINER, D.M., RUBIN, E.S., TORVANGER, A., ULARDIC, C., VAJIHALA, S.P., VICTOR, D.G., WRIGHT, I.W. Regulating the Geological Sequestration of CO₂. *Environmental Science & Technology*, Viewpoint, April, 2008, 6pps.

WILSON, T.H., WELLS, A.W., DIEHL, J.R., BROMHAL, G.S., SMITH, D.H., CARPENTER, W., WHITE, C. Ground-penetrating radar survey and tracer observations at the West Pearl Queen carbon sequestration pilot site, New Mexico. *The Leading Edge* (Tulsa, OK) 2008; 24(7): 718-722.

WORLD RESOURCES INSTITUTE (WRI) 2008. CCS Guidelines: guidelines for Carbon Dioxide Capture, Transport and Storage. Washington, DC: WRI. 148 pp. Disponível em: <http://www.wri.org/publication/guidelines-carbon-dioxide-capture-transport-and-storage>. Acesso em 2012.

XIANG, B., NELSON, D.D., MCMANUS, J.B., ZAHNISER, M.S., WOFYSY, S.C. Towards a stable and absolute atmospheric carbon dioxide instrument using spectroscopy null method. *Atmos Measurement Techniques*, 6, 1611-1621, 2013.

ZHANG, S.F., WYNGAARD, J.C., BUSINGER, J.A., ONCLEY, S.P. Response Characteristics of the U.W. Sonic Anemometer. *J. Atmos. Ocean. Technol.* 2 (1986) 548-558.

ZHAO, J., BAO, A.M. Spatial representativeness of eddy covariance measurements using footprint analysis in arid areas. *Environ Earth Sci* (2014) 71:1691–1697.

ZHOU, X., LAKKARAJU, V.R., APPLE, M., DOBECK, L.M., GULLICKSON, K., SHAW, J.A., CUNNINGHAM, A., WIELOPOLSKI, L., SPANGLER, L.H. Experimental observation of signature changes in bulk solid electrical conductivity in response to engineered surface CO₂ leakage. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 7 (2012) 20-29.

APÊNDICE A – O sequestro geológico de carbono: tecnologias que o integram e desafios

1 BREVE HISTÓRIO DO CCGS

A prática de injeção de substâncias gasosas no subsolo, assim como a disposição de resíduos em geral, vem sendo adotada há quase um século nos Estados Unidos (BENSON, 2005) e sendo prática tradicional também na Comunidade Europeia, destacando-se a França, em linhas gerais, em termos de boas práticas e gestão de resíduos, com ênfase em especial no setor de energia nuclear.

Em nível mundial, a indústria de petróleo e gás é, sem dúvida, pioneira na injeção de CO₂ nos campos de produção de óleo e gás, para fins de estimulação de produção e recuperação avançada. Entretanto, a concepção estratégica da injeção de CO₂ no subsolo para fins de armazenamento geológico, assim como sua injeção no leito oceânico com os mesmos propósitos, só tomou corpo em meados da década de 70.

A partir dos anos 80, com o aumento de pressão dos grupos sociais e a intensificação notória das discussões no meio acadêmico e na mídia alusivas à temática do Aquecimento Global, é que, definitivamente, começaram a ser desenvolvidas, de forma sistemática, as tecnologias com ênfase em captura de CO₂ em um contexto de sequestro geológico.

A partir da década de 90, estimulados pelo estabelecimento do Programa da IEA de Pesquisa e Desenvolvimento em Gases de Efeito Estufa (IEA- *GHG Research Programme*), começaram a ocorrer, também de forma sistemática, eventos de caráter técnico, estratégico e de gestão, com a tônica de chancelar a discussão entre os diversos representantes dos setores governamental, privado, meio acadêmico e sociedade, com vistas a catalisar a estruturação de propostas de projetos, organização de fontes de fomento, alavancar as questões de regulamentação e inserção da sociedade civil etc, visando ao fortalecimento do CCGS para cumprimento das metas globais de mitigação.

Os grandes atores da indústria de óleo e gás em nível internacional têm participação crucial nos projetos considerados chave no CCGS, detalhados na Tabela 1.6.1, apresentada no Capítulo 1 desta Tese. Destaque histórico e especial têm, ou tiveram, à época, as ditas *supermajors*, como a Shell, BP, Exxon Mobil, Chevron, e também a estatal norueguesa Statoil, líderes no mercado de CCGS e operadoras de projetos de armazenamento de carbono em aquíferos salinos profundos e reservatórios de óleo e gás em escala comercial,

considerados benchmarkings na atualidade: In Salah, Otway, Weyburn, K12, Sleipner, Snovit.

As petroleiras British Petroleum (BP), Chevron, ConocoPhillips, ExxonMobil, Shell e Total participam de projetos de demonstração, com patrocínio e/ou subsídio dos respectivos governos; enquanto esperam a definição de políticas públicas mais concretas de fomento, a postura de tais companhias demonstra que o CCGS consta em seu portfólio de ações e de governança corporativa como um catalisador de crescimento e de "desbloqueio" da produção de energia das tradicionais fontes mais intensivas de carbono nos cenários futuros de maiores rigores ambientais, além de estarem todas investindo em fontes alternativas, menos intensivas em CO₂ (biocombustíveis, geração de hidrogênio a partir de correntes intermediárias do refino de petróleo e petroquímica, processos de gaseificação etc).

A filosofia institucional da PETROBRAS, internalizando os preceitos de sustentabilidade institucional e alavancando ações com ênfase na gestão do carbono, é plenamente coerente com a visão dominante no mercado global de energia nesta nova era. Em uma visão histórica, no Plano de Negócios da Companhia (PETROBRAS, 2012, 2013), figuravam, em seus grandes números: (1) os compromissos voluntários, em termos de metas de abatimento de emissões de CO₂; (2) a previsão de investimentos em gestão de emissões de CO₂ e demais GEE, que totalizam cerca de US\$1,2 bilhão, no período de 2010 a 2016, contemplando ações nas áreas de eficiência e otimização energética no parque de refino; minimização de queima de gás em tocha no âmbito *offshore*; conversão de térmicas para o ciclo combinado, dentre outras; (3) melhorias operacionais e otimização do aproveitamento do gás associado; (4) investimento no *portfolio* de fontes de energia renovável: historicamente, até 2013, a PETROBRAS era considerada *benchmarking* mundial no que tangia ao investimento em fontes alternativas, com um perfil notoriamente agressivo; (5) atuação em P&D&I, através de projetos de pesquisa e desenvolvimento conduzidos ou liderados pelo Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), sob a gestão de seus Programas Tecnológicos, assim como o fomento de projetos em parceria com as universidades e demais centros de pesquisa no Brasil, através das Redes Temáticas, sob a chancela dos Fundos de Participação Especial.

Como destaque em termos de iniciativas da PETROBRAS em larga escala, deve ser mencionado o início, em junho/2013, do Projeto de CCS do Campo de Lula, na Bacia de Santos, a 300 km da costa do Rio de Janeiro (ver no texto da Tese, Tabela 1.4.1 e Figura 1.4.1, em termos de panorama mundial alusivo ao CCS). O foco deste projeto, além das

emissões de gás evitadas, é a recuperação avançada, através do EOR (do inglês, *Enhanced Oil Recovery*) com CO₂, justificado pelo teor deste gás no gás natural associado ao óleo naquele campo e pela atratividade econômica, em termos de produção de óleo e gás. O volume de CO₂ capturado é de 0,7 Mtons/ano; a unidade de captura e separação do CO₂ está situada em uma unidade flutuante de produção (FPSO), com a reinjeção do gás sendo viabilizada por um *riser* (duto ascendente, tipicamente empregado para escoar a produção do reservatório para a plataforma) de 2km de comprimento. O reservatório está a uma profundidade que varia entre 2 a 5 km abaixo do fundo do oceano.

2 TECNOLOGIAS QUE INTEGRAM O CCGS

Conforme ilustram esquematicamente as Figuras 1, 2 e 3, apresentadas neste Apêndice apresentadas a seguir, o CCGS compreende três etapas distintas, articuladas e concatenadas, resumidamente identificadas abaixo e discutidas em detalhe na sequência deste texto.

- (a) a CAPTURA : que é o processo de separação do CO₂ presente nas correntes de misturas gasosas emanadas das fontes de emissão (FONTE), (SOURCE, do Inglês), sua concentração final em adequação com as especificações técnicas compatíveis e adequadas ao uso final;
- (b) o TRANSPORTE: trata-se do transporte do CO₂ concentrado das fontes até o local de destinação final (SUMIDOURO);
- (c) o ARMAZENAMENTO geológico de longo prazo, também chamado de ESTOCAGEM de CO₂, do qual trata o sequestro geológico de carbono.

Figura 1: ilustração das etapas tecnológicas integrantes da Rota Estratégica do CCGS. Elaborado a partir do CCP (*Carbon Capture Project*, 2005).



Figura 2: desenho esquemático referenciando as diversas tecnologias que compõem a Rota Estratégica do CCGS. Elaborado a partir do CCP (*CARBON CAPTURE PROJECT*, 2005).

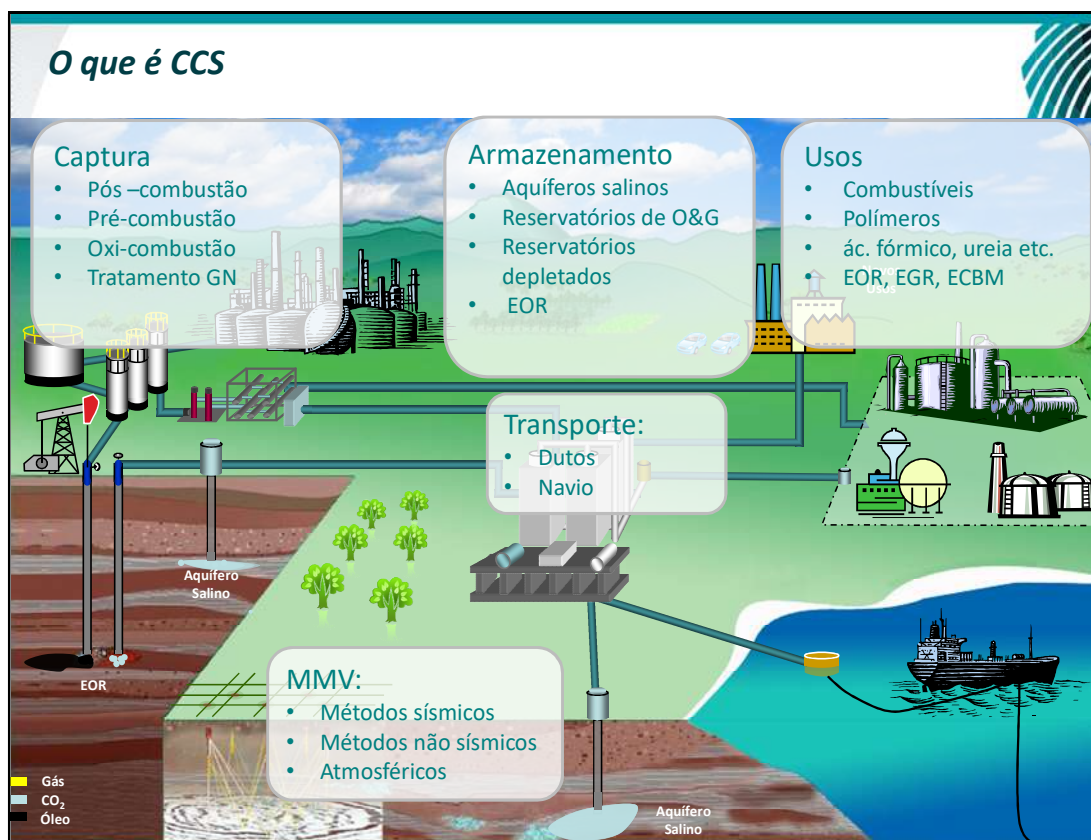
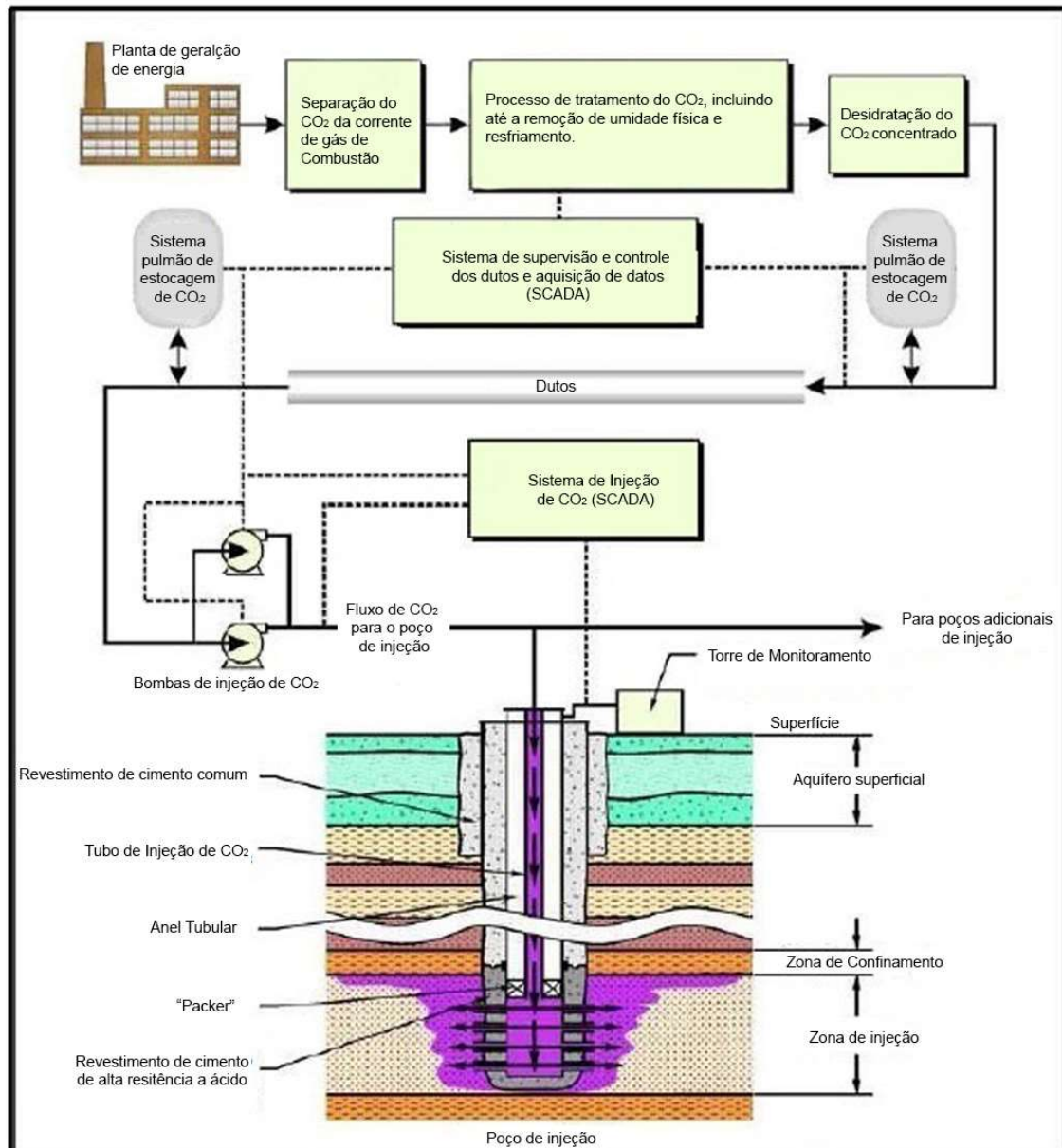


Figura 3: Detalhando as diferentes etapas componentes do CCGS: o processo de captura de CO₂ a partir das emissões de gás exausto de uma térmica queimando combustível de origem fóssil; a compressão e a desidratação para adequação às especificações do transporte do CO₂ supercrítico; o sistema de injeção de CO₂ no sítio de armazenamento geológico. (Fonte: DOOLEY, 2006).



2.1 Processos de Captura

A etapa de Captura do CO₂ se trata do tratamento, concentração ou a purificação do CO₂, a partir de correntes de misturas gasosas de diversas origens, para fins de separação deste gás e concentração em nível compatível com seu uso proposto.

Os processos de captura compreendem uma vasta gama de processos químicos, físicos, físico-químicos, biológicos e híbridos que visam a atender uma especificação técnica para o dióxido de carbono, em função de sua destinação ou uso final.

A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático das modalidades de processos de captura, em função de sua concepção. Processos de pós-combustão, quando a separação do CO₂ ocorre após a queima; pré-combustão ou reforma catalítica; oxi-combustão ou queima com ar enriquecido com oxigênio. A última categoria identificada na figura se refere a processos de indústrias químicas.

De forma simplificada e a grosso modo, os processos típicos, clássicos de separação do CO₂ podem ser divididos em três categorias básicas: absorção química, física e oxi-combustão.

A Figura 5 apresenta uma ilustração esquemática exibindo as modalidades de processos de separação. A Figura 6, um fluxograma típico de uma aplicação de captura de CO₂ usando a tecnologia de absorção por MEA (metil-etil-amina). A Figura 7 ilustra uma aplicação do processo de oxi-combustão, de grande interesse da indústria de energia pela economicidade global.

Os processos de pós-combustão tipicamente envolvem tecnologias de absorção com solventes (comerciais, aditivados, formulados com enzimas, em fórmulas customizadas ou proprietárias etc), processos de adsorção (superfícies seletivas, otimizadas para CO₂) e também separação física através de membranas.

Dentre estas vertentes tecnológicas, há uma multiplicidade de tecnologias, desde aquelas com alto grau de maturidade (como a absorção por aminas, clássica na indústria do petróleo nos processos de adoçamento de gás combustível, do Gás Liquefeito de Petróleo – GLP e outros), até tecnologias altamente inovadoras, ainda hoje em nível de bancada (como é o caso dos líquidos iônicos), além de aplicações mais arrojadas e embrionárias como as experimentações com algumas tecnologias híbridas (como, por exemplo, a aplicação do conceito de líquidos iônicos acoplado à adsorção em membranas) (CCP2, 2009).

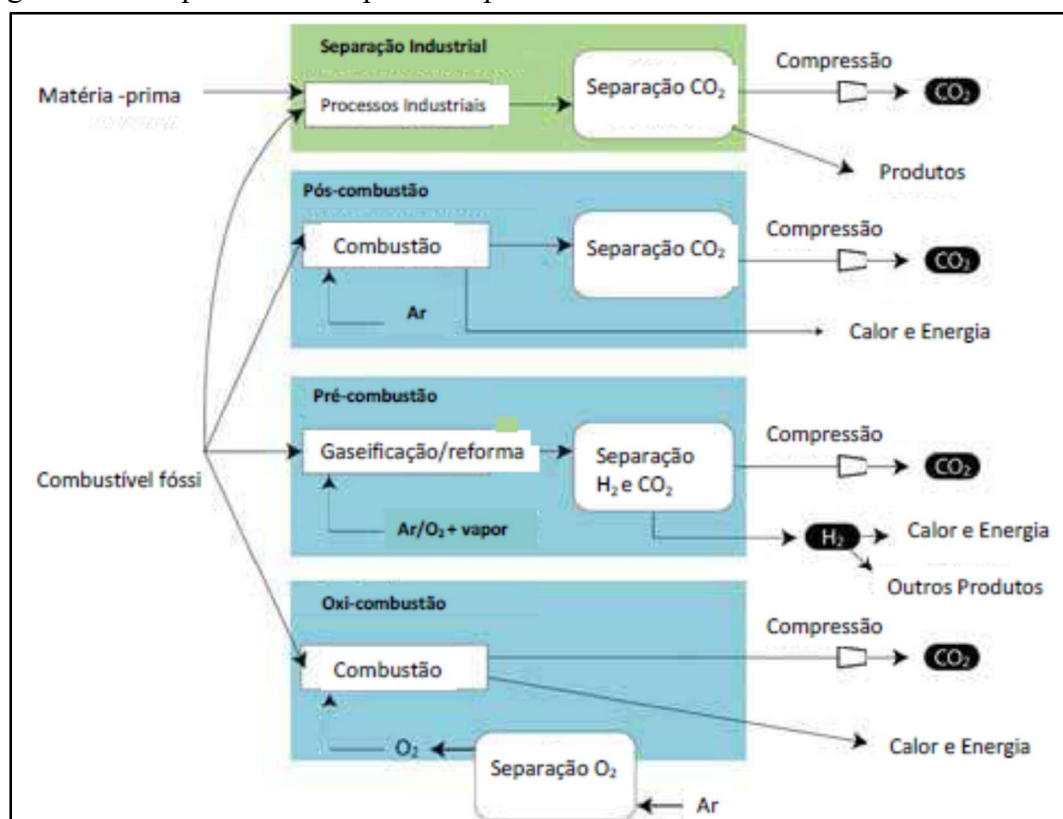
Volumes substanciais de emissões de CO₂ são liberados a partir de processos diversos, como térmicas a combustíveis fósseis e carvão, indústrias químicas, petroquímicas e de refino de petróleo, etc; além destas tipologias de fontes, há o CO₂ emanado da produção de gás natural. Nas primeiras categorias de fontes, o CO₂ está normalmente associado aos processos de geração de energia através da queima, portanto, ele deve ser separado da

corrente de gases de combustão, tratado e concentrado, podendo ser usada uma diversa gama de tecnologias de captura ditas de pós-combustão.

Na área de produção de gás, bem como nas indústrias de produção de amônia ou de hidrogênio, as tecnologias de captura visam à especificação das correntes de produto, para tanto, são especificados teores máximos de CO_2 permitidos. As aplicações deste nicho normalmente se enquadram na terceira tipologia de processo exibida na Figura 4: as tecnologias de captura são ditas de pré-combustão.

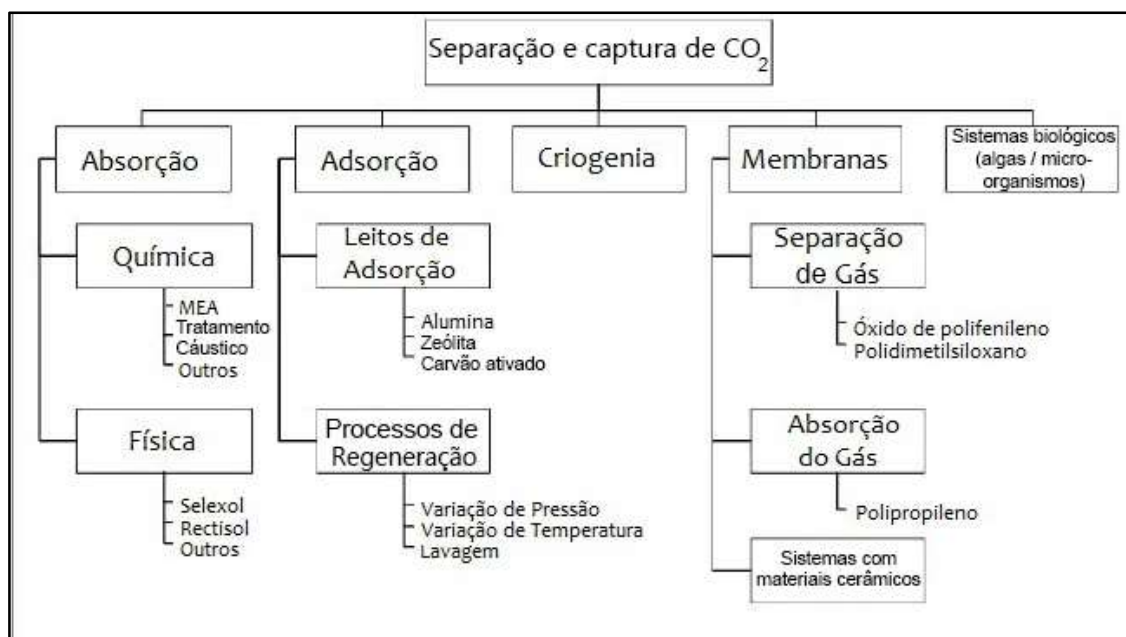
Há ainda uma quarta vertente, os ditos processos de oxí-combustão, bastante atrativa do ponto de vista de investimento. Neste processo, a queima do combustível de origem fóssil é feita com uma corrente de ar pré-tratada, enriquecida com oxigênio, e com um reciclo do CO_2 gerado na combustão, para efeito de controle de temperatura. Desta forma, o CO_2 emanado da queima sai praticamente puro do processo (cerca de 99% em volume), o que pode permitir o encaminhamento desta corrente para seu uso final sem tratamentos adicionais, com significativa economia de investimento e espaço.

Figura 4: Principais Técnicas para a Captura do CO_2 .



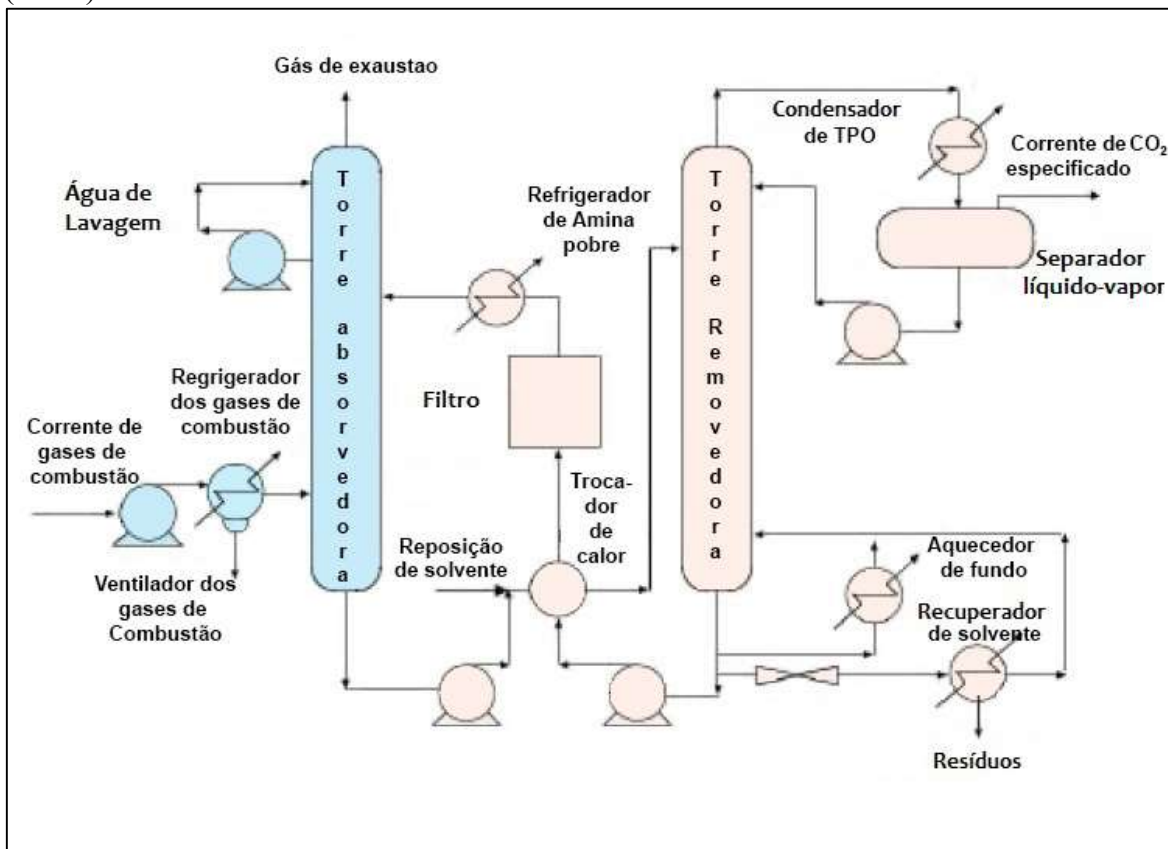
Traduzido e adaptado de *CARBON CAPTURE PROJECT 2 (CCP2, 2005)*.

Figura 5: Rotas tecnológicas comercialmente disponíveis para a separação de CO₂ a partir de misturas de gases. Fonte: Traduzido de Apostila do Curso da TNO, pela Universidade



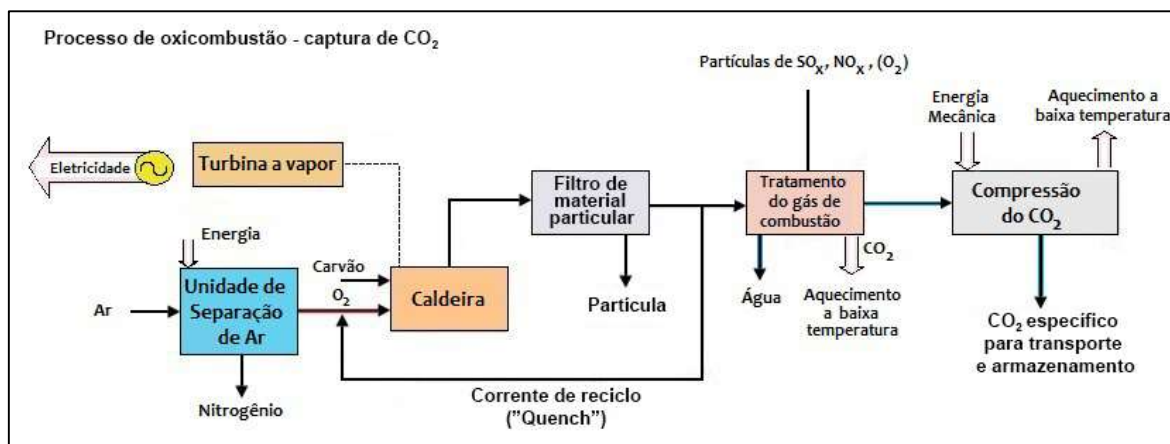
PETROBRAS, agosto 2013.

Figura 6: Típico fluxograma de processo de captura de CO₂ através de absorção por amina (MEA).



Fonte: traduzido e adaptado de: CARBON CAPTURE PROCESS 2(CCP2, 2005).

Figura 7: Típico fluxograma de processo de oxí-combustão em uma aplicação de captura de CO₂ em corrente de gases exausto de caldeira.



Traduzido e adaptado de *CARBON CAPTURE PROJECT 2 (CCP2, 2005)*.

2.2 Transporte

Após a etapa de captura, o CO₂ é comprimido, transportado e destinado à locação para a disposição final. As alternativas de tecnologia de transporte hoje em dia viáveis são o transporte através de carbidutos (linhas especialmente projetadas para o bombeio do CO₂ da fonte ao sumidouro), navios, caminhão-tanque etc .

São diversas as possíveis destinações finais do CO₂, incluindo:

(a) sua aplicação industrial - como insumo ou carga de outros processos químicos, na vertente de conversão química do CO₂ a produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, ácido acético, carbonatos, fibras de Carbono etc;

(b) como insumo na bioconversão do CO₂, em plantas de microalgas, visando à produção de biomassa e produção de biocombustíveis;

(c) seu uso como produto final, como, por exemplo, na indústria alimentícia;

(d) seu armazenamento em reservatórios maduros ou exaustos ou seu uso para fins de aumento de recuperação da produção (EOR, *Enhanced Oil Recovery*) e, finalmente,

(e) sua injeção em sítios finais, para o armazenamento geológico definitivo – alternativa que é o objeto de estudo de projetos de CCGS, visando ao abatimento definitivo das emissões, com o “sequestro” ou a evitação daquele montante assim destinado.

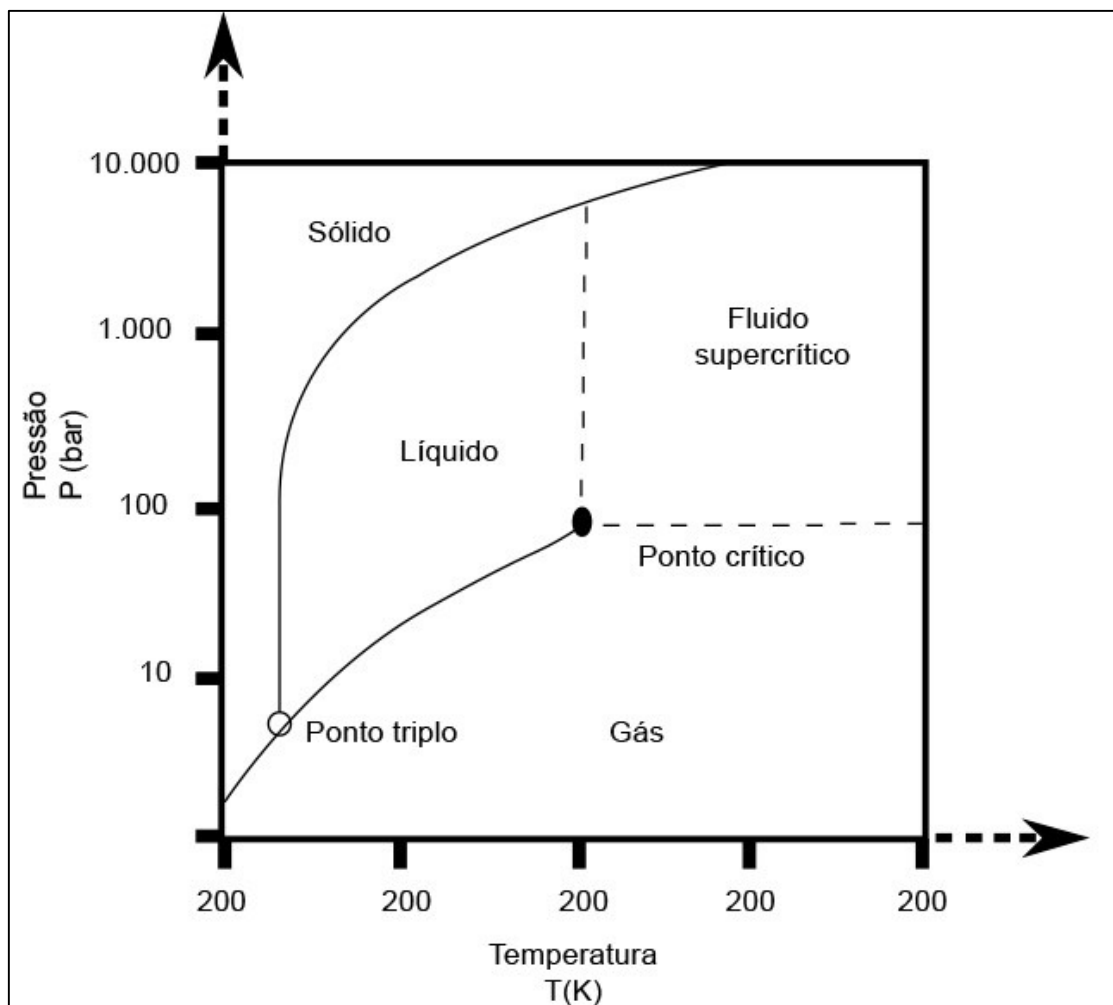
É importante mencionar algumas discussões ocorrendo no cenário atual, que contemplam as questões relativas à especificação de materiais para transporte de CO₂, estado

termodinâmico de melhor custo benefício, teores de impurezas máximos toleráveis, boas práticas de engenharia, confiabilidade e análise de risco, além das discussões relativas aos aspectos de regulamentação de tais empreendimentos e seus desdobramentos.

2.3 Armazenamento ou Estocagem Geológica

Esta etapa do CCGS, também conhecida como “Estocagem de Carbono ou de CO₂”, cuida da destinação final do CO₂, no caso de seu encaminhamento para fins de sequestro geológico.

O foco desta etapa é a injeção do dióxido de carbono e a garantia de sua permanência, para fins de armazenamento geológico, em profundidades superiores a 1 km, em estruturas subterrâneas localizadas em terreno de características geológicas adequadas a tal finalidade. Neste nível de profundidade, o CO₂ se encontra em condições supercríticas e sua probabilidade de escape deve ser negligenciável e marginal, com base em estudos de caracterização geológica prévios, que suportem a opção pelo sítio em questão. A Figura 8 apresenta o diagrama de fase do CO₂, identificando o ponto crítico. A Tabela 1 resume as propriedades do CO₂ nas condições críticas.

Figura 8: Diagrama de Fase para o CO₂, T (K), P (bar).

Traduzido e adaptado de (LAKE, 2010)

Tabela 1: Algumas propriedades do CO₂ nas condições críticas

Composto Químico	Peso molecular	Temperatura Crítica	Pressão Crítica	Densidade Crítica
<u>Dióxido de Carbono (CO₂)</u>	g/mol 44.01	<u>K</u> 304.1	<u>MPa (atm)</u> 7.38 (72.8)	<u>g/cm³</u> 0.469

Traduzido e adaptado de (LAKE, 2010)

Os sítios de armazenamento geológico adequados, tipicamente, incluem: as estruturas ou camadas geológicas profundas, delimitadas por camadas geológicas selantes

em sua parte superior (*cap rock*, rocha selante), o que garante a permanência do CO₂ *in locu* por tempos geológicos (escala de centenas de milhares ou milhões de anos). Exemplos de sítios naturais considerados adequados:

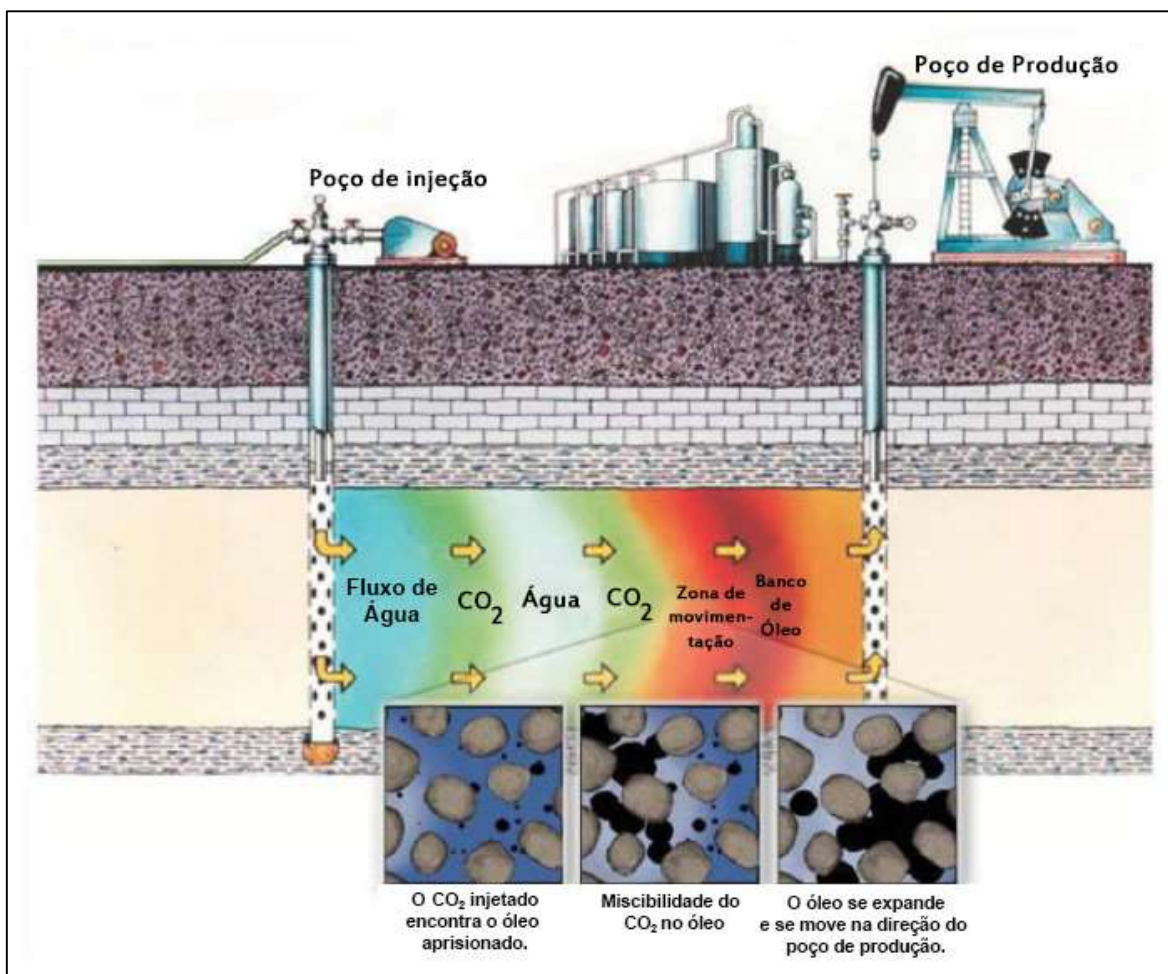
- (a) reservatórios ou campos de produção de óleo e gás exaustos, maduros ou em produção, normalmente em associação com mecanismos de recuperação avançada de óleo e/ou gás (EOR);
- (b) aquíferos salinos profundos;
- (c) formações profundas de carvão não minerável, xisto, areias betuminosas, cavernas de sal naturais etc.

Adicionalmente, devem ser mencionadas as cavernas construídas pelo homem, que também são uma opção de *site*.

Ressalve-se que as localidades como reservatórios de petróleo tendem a ser priorizadas como opção de armazenamento, dada sua característica intrínseca de capacidade de contenção natural de fluídos, pois contiveram ou contêm o gás e o óleo por tempos geológicos (milhões de anos); assim, oferecem naturalmente boas condições para um armazenamento seguro, confiável e de baixo risco (garantia da integridade do armazenamento).

A Figura 9 ilustra um desenho esquemático de um projeto de injeção de CO₂ em reservatório, com recuperação avançada de petróleo (do Inglês, *Enhanced Oil Recovery*, EOR), em uma área de produção em terra (*on-shore*).

Figura 9: Corte transversal ilustrando o emprego da técnica de injeção de CO₂ e água para a recuperação avançada e óleo em campo de produção em terra.



Fonte: Traduzido de NETL-DOE (2010)

2.4 Novos usos de CO₂

Ainda como alternativa tecnológica para o CO₂, ressalva-se a opção de transformação deste em correntes ou produtos de maior valor agregado, que configura uma rota tecnológica conhecida por conversão química de CO₂, opção essa também categorizada nos mais variados graus de complexidade, maturidade e inovação tecnológica, analogamente às tecnologias de captura. Seguindo esta mesma tônica, porém ainda em um estágio mais embrionário, existem os processos chamados de bioconversão do CO₂ que tratam do uso do gás como insumo para o crescimento de microorganismos ou algas, com vistas a, dentre múltiplas possibilidades, a produção de biocombustíveis ou simplesmente a geração de biomassa.

Tais rotas configuram um amplo universo de aplicações e usos para o CO₂, incluindo (1) sua aplicação industrial - como insumo ou carga de outros processos químicos, na

vertente de conversão química do CO₂ a produtos de maior valor agregado, como, por exemplo, produção de combustíveis, polímeros, ácido fórmico, ureia, ácido acético, carbonatos, fibras de carbono etc; (2) como insumo na bioconversão do CO₂, em plantas de microalgas, visando à produção de biomassa e produção de biocombustíveis; (3) seu uso como produto final, como, por exemplo, na indústria alimentícia, na gaseificação de bebidas; (4) seu armazenamento em reservatórios de óleo e gás maduros ou exaustos ou seu uso para fins de aumento de recuperação da produção (EOR), (EGR, Enhanced Gas Recovery), (ECBM, *Enhanced Coal Bed Methane Recovery*) e, finalmente, (5) sua injeção em sítios finais, para o armazenamento geológico definitivo – alternativa que é o objeto de estudo de projetos de CCGS, visando ao abatimento definitivo das emissões, com o “sequestro” ou a evitação daquele montante assim destinado.

3 DESAFIOS PARA A IMPLANTAÇÃO DO CCGS EM LARGA ESCALA

A despeito dos grandes benefícios conhecidos e consagrados do CCGS em termos de abatimento de emissões dos GEE, há ainda grandes desafios a superar, para plena e efetiva implantação desta vertente tecnológica de mitigação das mudanças climáticas.

De forma não hierárquica, analisando a literatura alusiva a CCGS, podem-se identificar pelo menos cinco aspectos de grande relevância, para os quais devem ser dirigidos esforços de gestão tecnológica, de elaboração de criteriosas políticas públicas e de fomento, visando a superar os *gaps* (as lacunas) existentes, em todos os âmbitos destacados.

(i) prioridade volátil - Em linhas gerais, segundo o Global CCS (2013, 2011), os maiores impedimentos para o franco estabelecimento do CCGS são (a) de ordem financeira - os custos da tecnologia são altos, em geral; (b) a percepção da necessidade premente de ação é minada, ainda, por questões políticas e culturais. Neste último quesito, na avaliação de especialistas, a sociedade aparentemente não identifica a necessidade de agir antes que a crise se instale. Ou seja, precisamos de uma catástrofe climática geral para que percebamos a necessidade de ação de comando e controle? O sinergismo negativo entre estes dois fatores propicia um efeito combinado que se consolida nas emissões *record* de CO₂ em 2012, conforme publicação da IEA GHG 2013: 31 Gtons/ano e chegando a cerca de 34 Gtons/ano em 2013.

(ii) questões de ordem econômico-financeira: há uma premência em ações de diminuição dos custos das tecnologias envolvidas - Captura, Monitoramento. Existe um

receio gera, por parte da sociedade laica, de que a incorporação do "CUSTO CCGS" possa vir a ser um fator de impacto negativo na economia, na indústria de energia, no setor produtivo em geral; um dos grandes desafios ainda reside na questão dos custos e investimentos, ao longo de toda a cadeia produtiva do CCGS. A percepção da relevância das tecnologias de CCGS e seu papel e benefício, em termos de abatimento das emissões de CO₂, com desdobramentos líquidos e positivos na mitigação das mudanças climáticas, é concreta e notória nas economias mais robustas. No entanto, um dos pontos críticos, no sentido de cancelar o pleno desenvolvimento desta macro área de atividades, é o equacionamento da provisão de recursos financeiros, literalmente, em toda a cadeia de valor, mas, no cenário atual, mais premente na etapa de captura, hajam vistos os custos a ela associados.

Na cadeia produtiva do CCGS, em primeira instância, destaca-se o peso dos processos de captura na composição dos investimentos de capital, seguido dos custos de construção e instalação. do *site* para armazenamento e da implantação de tecnologias e requisitos de MMV. Obviamente este balanço de pesos relativos pode mudar de forma substancial, a depender dos desdobramentos das discussões, ainda pendentes em âmbito mundial, alusivas às questões regulamentares, destacando-se, por exemplo, o horizonte de tempo em que a prestadora ou responsável pela gestão do *site* é obrigada a prover ou arcar com os custos de serviços de monitoramento do CO₂ como garantia de conformidade, segurança etc.

Assim sendo, a composição de uma efetiva política de subsídios e fomento é de grande relevância até hoje.

(iii) estabelecimento de políticas públicas de subsídio, fomento – Historicamente e em linhas gerais, o fomento vem sendo feito por meio de (1) comercialização de créditos de carbono, oriundos do abatimento das emissões de CO₂ a partir da implantação e validação das tecnologias mais limpas, fundamentalmente em dois tipos de mercado: (a) Mercado Regulado (ainda em discussão e construção desde a década de 90, sob a chancela dos diversos fóruns internacionais, liderados pela ONU), no qual se destacam como mais representativas as indicações emanadas à época do Protocolo de Quioto - que associa categoricamente o benefício dos créditos a uma metodologia de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo (MDL) oficialmente aprovada e (b) Mercados Voluntários - de natureza múltipla, como a RGGI (*Regional Greenhouse Gas Initiative*) e a CCX (*Chicago Climate Exchange*) e outros, constituídos por grupos e setores sem a atribuição formal e

obrigatória de redução de suas emissões (por exemplo, por serem sediados em países não signatários do histórico Protocolo de Quioto, como os Estados Unidos) mas que, por interesses técnico-financeiros, se unem para promover ou fomentar o abatimento de emissões em outras instituições, compensando, desta forma, suas metas internas estabelecidas voluntariamente, normalmente redundando em preços mais modestos por tonelada de carbono negociada; (2) linhas de financiamento por fundos de natureza pública, privada ou mista - de acordo com o Global CCS Institute (Global CCS Status, 2011), até 2010, o montante de crédito viabilizado através de financiamento público direto foi de cerca de US\$ 25 bilhões, alusivo ao quinquênio 2005-2010. Nesta linha, a expectativa é de algo por volta de US\$ 40 bilhões até 2015 e de US\$ 70 bilhões até 2030, considerando-se custos anuais amortizados estimados para captura, transporte, armazenamento e monitoramento do CO₂, levando-se em conta prognósticos mais otimistas de aumento de captação de recursos voltados especificamente CCS. Ressalve-se que, normalmente, tais créditos priorizam projetos de maior risco associado, em escala piloto ou demonstração.

(iv) *gaps* tecnológicos

Ainda no âmbito das tecnologias de CCGS em si, focando tanto no Brasil quanto em nível mundial, um outro ponto importante é a questão dos ditos *gaps* identificados na literatura, ou seja, as lacunas de conhecimento, de infraestrutura, de recursos humanos, etc, que devem ser vencidas para o pleno estabelecimento do CCGS em nível de tecnologia de ponta. E estas são inúmeras, como, por exemplo: baratear as tecnologias de captura de carbono, tornando-as mais compactas e ecoeficientes e dotadas com maior grau de portabilidade; investir nas tecnologias de transporte de CO₂, aumentando a confiabilidade intrínseca, investindo em malhas de carodutos; no tocante ao armazenamento em si, investir em projetos de escala de demonstração, industrial e comercial; diminuir os custos das tecnologias de MMV, investir em técnicas de detecção mais rápidas, precisas e, em uma situação ideal, de "puxar o extremo" das técnicas hoje em teste, consideradas potencialmente indicadas para aplicação nos *sites* de estocagem, trabalhar com limites de detecção próximos do ZERO; viabilizar mais rotas tecnológicas de conversão de CO₂ a produtos de maior valor agregado, possibilitando um abatimento intrínseco do CO₂ ao longo da produção (*in plant*) em contraposição à visão tradicional, em filosoficamente menos sustentável, de controle ou redução de emissões de "fim de linha" (*end of pipe*). Todos estes aspectos aqui resumidos corroboram a necessidade de se manterem linhas de fomento ao desenvolvimento de C&T e projetos de pesquisa em geral associados aos diferentes aspectos e etapas do CCGS.

(v) engajamento da sociedade, percepção pública, consciência ambiental, educação ambiental e outros

A tecnologia, dadas suas limitações intrínsecas, não é capaz por si só, por maiores que sejam os montantes de recursos a ela destinados, de prover **soluções miraculosas** para a problemática das Mudanças Climáticas. Há limites claros de exequibilidade, aplicabilidade e outros condicionantes intrínsecos, que delimitam naturalmente até onde podem ir os processos de captura de CO₂, o armazenamento etc.

O desafio de mitigar as mudanças climáticas extrapola a seara da tecnologia, o que nos obriga, como sociedade, a buscar as soluções multidisciplinares, a natureza multipropósito da linha de ação que compunha a essência do discurso de BENSON (2004).

À luz do histórico de sucessivas frustrações, tônica indesejável nos fechamentos das rodadas de negociação nos fóruns de discussão global quanto ao clima, ocorridos nos últimos anos, fica aparentemente patente a incapacidade humana de pensar conjuntamente e, sobretudo, de transformar belos discursos de efeito em ações concretas. Não há dúvidas quanto à complexidade da temática em pauta, nem tão pouco quanto ao caminhar no sentido de algum grau de amadurecimento. Mas, definitivamente, o que já foi angariado até hoje não é suficiente. Algo tem que ser mudado na prática e concretamente.

Há que se encorajar, de forma eficiente e definitiva, ainda que em dosagens homeopáticas, a conjunção de todo o arcabouço de conhecimento humano, aliado a uma vontade política que viabilize mudanças de postura e atitude, em nível global. Somente assim se pode garantir a permanência do homem, com qualidade de vida, habitando em um planeta saudável nas épocas futuras.

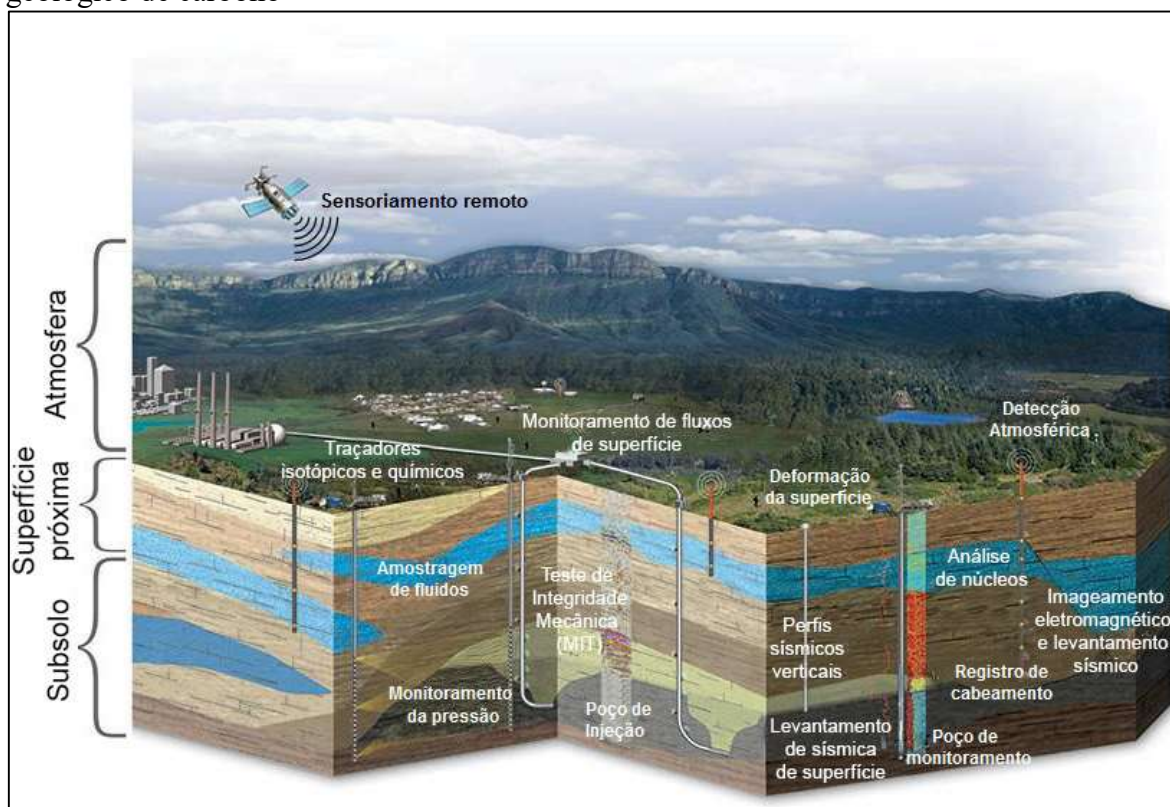
O risco de falhas é intolerável, como atestam as evidências de alterações do clima, cujos eventos extremos impõem danos a toda sociedade.

APÊNDICE B – O MMV de CO₂

1 TÉCNICAS DISPONÍVEIS PARA APLICAÇÃO O MMV DE CO₂ EM SÍTIOS DE ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO

A Figura 1.1 ilustra as diversas metodologias de MMV disponíveis para emprego em projetos de Sequestro de Carbono, obtida da página do *National Energy Laboratory* (NETL) na Internet.

Figura 1.1: Tecnologias disponíveis para monitoramento de CO₂ nos diversos compartimentos e exemplo ilustrativo de seu emprego em um sítio de armazenamento geológico de carbono



Fonte: traduzido de <https://www.netl.doe.gov> (acesso em setembro/2014).

Na sequência, serão apresentadas três tabelas que resumem as técnicas integrando o M&V de CO₂, disponíveis comercialmente para aplicação em projetos de armazenamento de carbono, elaboradas a partir das bases técnicas do NETL (NETL 2012, 2009), IEA (2013,

2012) e CCP (2009, 2005), além de referências aí contidas, analisadas sob diferentes ângulos e aspectos.

A Tabela 1.1, adaptada de SCHULER & TANG (SCHULER, 2005), identifica arquiteturas e tipologias das principais técnicas estabelecidas, elencando aspectos de custo relativizado, a partir do histórico de projetos no cenário internacional, principais vantagens e desvantagens de cada opção.

A Tabela 1.2 compila as tecnologias de detecção, seus objetos primários de medição e dá exemplos de aplicação.

A Tabela 1.3 apresenta uma panorâmica recente quanto às diversas tecnologias de MMV comercialmente disponíveis e implementadas em projetos relevantes de sequestro e armazenamento de carbono. Pode-se perceber, ao analisar as diversas tecnologias mapeadas, que, em termos gerais, uma proposta robusta de MMV inclui as ferramentas e metodologias de detecção e medição englobando a composição da água, do solo, dos gases do solo; os fluxos para a quantificação de emissões de CO₂ na subsuperfície e a avaliação rotineira dos fluxos turbulentos na superfície e na atmosfera; o mapeamento da distribuição das concentrações do CO₂ na atmosfera; a caracterização das fontes relevantes locais de CO₂; o uso de modelos numéricos, geológicos e hidrogeológicos, customizados para o cenário CO₂, utilizados para subsidiar o entendimento da dinâmica do gás no local, bem como auxiliar na elaboração de cenários de longo prazo, compatíveis com a proposta de sequestro geológico.

Tabela 1.1: Técnicas estabelecidas de MMV nos Projetos ativos de CCGS.

Filosofia/ Tipologia do Monitoramento	Descrição Aplicação	Sensibilidade / Custo Monitoramento e Amostragem Atmosférica	Vantagens	Desvantagens
Satélite	Sensoriamento remoto com capacidade de cobertura para centenas de km ² por campanha; adequado para necessidade de amostragem de larga escala, conduzida com baixa frequência	Custos altos (\$ 10 ⁴ - \$ 10 ⁵ por campanha) Segundo a NASA, resolução espacial de centena de m ² Para o Imageamento hiperespectral, resolução espacial da ordem de alguns poucos metros	Muito alta cobertura espacial Necessidade de subsídio governamental	Possibilita apenas uma "visão em 2 D" da área; impossibilidade de amostragem ao nível do solo para medições diretas do CO ₂ ; Inferência do impacto ou alteração devida ao CO ₂ via um parâmetro indireto Eventualmente, satélites disponíveis não cobrem área de interesse
Aeronave ou outros dispositivos móveis (<i>Airborne</i>)	Sensoriamento remoto com capacidade de cobertura para dezenas a centenas de km ² por campanha; adequado para amostragens de área de maior escala, porém conduzidas com baixa frequência	Custos estimados por volta de \$100/ campanha Sensibilidade $\pm 3\%$	Larga cobertura espacial Procedimento é rápido na escala de dezenas de km ² .	Praticidade limitada a campanhas do tipo <i>snapshot survey</i> - varredura rápida
Monitores óticos de passo aberto (tecnologia: espectrometria)	Aplicações ao nível do solo, com eventual possibilidade de estratificação vertical, a depender da configuração e infraestrutura instalada. Possibilidade de cobertura de alguns km ² , para cada	Custos estimados por volta de \$1000 por instrumento Sensibilidade na faixa de $\pm 3\%$; tecnologia ainda necessita de investimento	Possibilidade de um único instrumento monitorar de forma contínua e automática uma vasta área	Tecnologia ainda em desenvolvimento, para aplicações de longo prazo e um único caminho ótico

Filosofia/ Tipologia do Monitoramento	Descrição Aplicação	Sensibilidade / Custo Monitoramento e Amostragem Atmosférica	Vantagens	Desvantagens
	instrumento. Adequado ao monitoramento contínuo de longo prazo.			
Monitores pontuais fixos	Aplicações ao nível do solo; arranjo, de preferência, privilegiando pontos fixos de alta taxa de vazamento ou risco de escape.	Relativamente barato; boa sensibilidade (+3%, +1%)	Tecnologia disponível comercialmente, baixo custo, robusta e confiável.	Aplicações pontuais, onde se localiza o detector/monitor. Havendo necessidade de se monitorar uma área, há que se investir em múltiplos sensores, criando um arranjo de área.
Detectores ou monitores portáteis	Adequado ao uso pessoal, para acompanhamento do nível de exposição em áreas de risco.	Barato (cerca de \$500); sensibilidade $\pm 5\%$	Tecnologia barata; por ser portátil, o detector pode ser transportado para medir em vários <i>hot spots</i> , criando-se uma estratégia de medição em varredura (<i>screening survey</i>)	Adequada apenas para a detecção e checagem de concentrações localizadas e pontuais

Fonte: traduzido e adaptado de SCHULER (2005).

Tabela 1.2: Tecnologias gerais disponíveis para o MMV de CO₂, focos da medição e aplicações

TÉCNICAS DE MEDIÇÕES	PARÂMETROS DE MEDIDAS	EXEMPLOS DE APLICAÇÃO
Traçadores Naturais e Introduzidos	Tempo de viagem particionamento de CO ₂ na salmoura e óleo Identificação das fontes de CO ₂	Acompanhar o deslocamento do CO ₂ na formação de armazenamento Quantificação do trapeamento por solubilidade Detectar possíveis vazamentos
Composição da água	CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ Íons principais Elementos traço Salinidade	Quantificação da solubilidade e do trapeamento mineral Quantificação das interações CO ₂ - H ₂ O - rocha Detectar vazamentos em aquíferos rasos
Pressão subsuperficial	Pressão de formação Pressão anelar Pressão do aquífero	Controle de pressão da formação abaixo do gradiente fraturado Condições dos dutos e do poço de injeção Escape de CO ₂ do reservatório
Pefilagem do poço	Salinidade da salmoura Velocidade sônica Saturação de CO ₂	Acompanhar o deslocamento do CO ₂ na formação de armazenamento e em camadas sobrejacentes Acompanhar a migração da salmoura em aquíferos rasos Calibrar velocidades sísmicas para levantamentos sísmicos 3D
Imageamento sísmico 3D no modo <i>time-lapse</i> (4D)	Velocidade das ondas P e S Horizontes de reflexão Atenuação da amplitude sísmica	Acompanhar o movimento do CO ₂ dentro e acima do reservatório de armazenamento
Perfil sísmico vertical (VSP) e Imageamento sísmico entre poços	Velocidade da onda P e S Horizontes de reflexão Atenuação da amplitude sísmica	Detectar a distribuição detalhada de CO ₂ no reservatório de armazenamento Detectar vazamentos através de falhas e fraturas
Sísmica Passiva (Microsísmica)	Localização, magnitude e características da fonte de eventos sísmicos	Desenvolvimento de microfaturas na formação ou na rocha selo que podem servir como caminho de migração do CO ₂
Técnicas geofísicas elétricas e eletromagnéticas	Condutividade de formação Indução eletromagnética	Acompanhar o movimento do CO ₂ dentro e acima do reservatório de armazenamento Detectar a migração da salmoura para aquíferos rasos
Gravimetria no modo <i>time-lapse</i> (4D)	Mudanças na densidade causadas pelo deslocamento de fluido	Detectar o movimento do CO ₂ dentro e acima do reservatório de armazenamento
Imageamento visível e por infra-vermelho a partir de satélite e avião	Imageamento hiperespectral da superfície do terreno	Detectar estresse vegetal
Monitoramento do fluxo de CO ₂ usando câmaras de fluxo ou torres de eddycovariance	Fluxos de CO ₂ entre a superfície do terreno e a atmosfera	Detectar, localizar e quantificar perdas de CO ₂
Amostragem de gás do solo	Composição de gás do solo Análises isotópicas do CO ₂	Detectar níveis elevados de CO ₂ Identificar fontes elevadas de CO ₂ no solo Avaliar impactos no ecossistema

Fonte: traduzido e adaptado de IEAGHG 2012 *Leakage Quantification Report* (2012c) e CCP2 (2005)

Tabela 1.3 Panorâmica das Técnicas de MMV Utilizadas em Projetos Relevantes, de Várias Escalas, no Âmbito do CCGS.

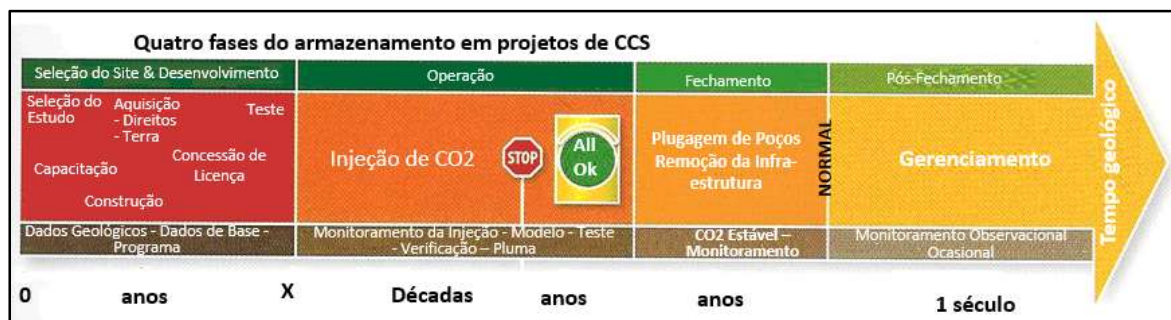
Tecnologia	Basin- Illinois	DECA-TOR Bell-Creek	Cranfield	SHELL QUEST	FORT NELSON	WEYBURN	AQUISTORE	PORTO TOLLE	HONTOMIN	SLEIPNER	SECAEB(PLANT BARRY)
PAÍS	EUA	EUA	EUA	Canadá	Canadá	Canadá	Canadá	Itália	Espanha	Noruega	EUA
MTons/ano de CO ₂ (milhao)	1.0	0.125	0.1- 0.15	1.08	2.0	1.6- 2.0	1.0	1- 1.5	1.0	1.0	1.0
Atmosfera/Eddy Covariance	Sim			Sim					Sim		
Subsuperfície- Câmaras de Fluxo	110	Sim	Sim	Sim		Sim	Sim	Sim	Sim		Sim
INSar	Sim			Sim			Sim		Sim		
MultiBeam /SONAR								Sim		Sim	
Sedimentos								Sim			
Bentos								Sim			
Oceanografia								Sim		Sim	
Aquífero	17	Sim		3	Sim	Sim	Sim	Sim			Sim
LIDAR	Sim								Sim		
3D's	Sim	Sim	Sim	Sim		Sim	Sim		Sim	Sim	
Gravimetria							Sim		Sim	Sim	
Número de Poços	3	147	55	12	4	500(+)	2		3	1	10
Poços (P&A) plug-abandonment		44		5			1				
Poços de Injeção	1	93	46	5					1	1	2
Poços de Observação/Monitoramento	2	10	9	7	Sim		1		2		8
VSP (Vertical Seismic Profile)	Sim	Sim	Sim	Sim	Nao	Nao	Sim	Nao	Sim	Nao	Sim
Microsísmica	Sim	Nao	Sim	Sim	Nao	Sim	Nao	Sim	Sim	Nao	Nao
Técnicas de Saturação/ Pulsed Neutron	Sim	Sim	Nao	Nao	Nao	Nao	Nao	Nao	Nao	Nao	Sim
Traçadores			Sim	Sim					Sim		Sim
Técnicas acústicas (Interferometria de alta resolução)									Sim		

Fonte: traduzido e adaptado de *MVA Workshop Knowledge Sharing*, 2012 (acesso: Outubro/2013).

2 CICLO DE VIDA, FOCOS E ZONAS DE MONITORAMENTO

A Figura 2.1 resume a linha do tempo para o ciclo de vida integral de um projeto de CCGS (NETL, 2009), ilustrando a mudança de foco do MMV associada.

Figura 2.1: Ciclo de Vida de um Projeto de CCGS



Fonte: Traduzido do CCP2 (2005)

A Tabela 2.1.1, na sequência, apresenta as atividades relativas à fase de caracterização do site (*baseline ou background monitoring*).

A Figura 2.4.2.1 detalha todo o fluxograma de atividades, conduzidas em um programa eficiente de M&V, na Fase de Operação propriamente dita (Fase 2).

Após a interrupção da injeção de CO₂, procede-se o bloqueio dos poços injetores e a remoção da infraestrutura (Fase 3), configurando-se o encerramento das operações no sítio de armazenamento (NETL 2009). A partir desta fase, a dinâmica das operações de MMV se resume a verificar a estabilização dos níveis de CO₂. Esta tese não contempla a discussão dos aspectos desta fase.

2.1 O MMV na caracterização e no planejamento do projeto

Na etapa de escolha do site, os requisitos de MMV têm por foco o conhecimento da dinâmica local do sítio, os principais parâmetros e propriedades a serem caracterizados, nas condições de *background*, com vistas a compor um retrato mais fidedigno possível do ambiente em questão, antes do impacto pelo CO₂. Esta etapa corresponde à Fase 1 (caracterização do site) e os parâmetros rotineiramente avaliados pelo programa de M&V estão resumidos na Tabela 2.1.1.

Tabela 2.1.1: Caracterização das condições de *Background*

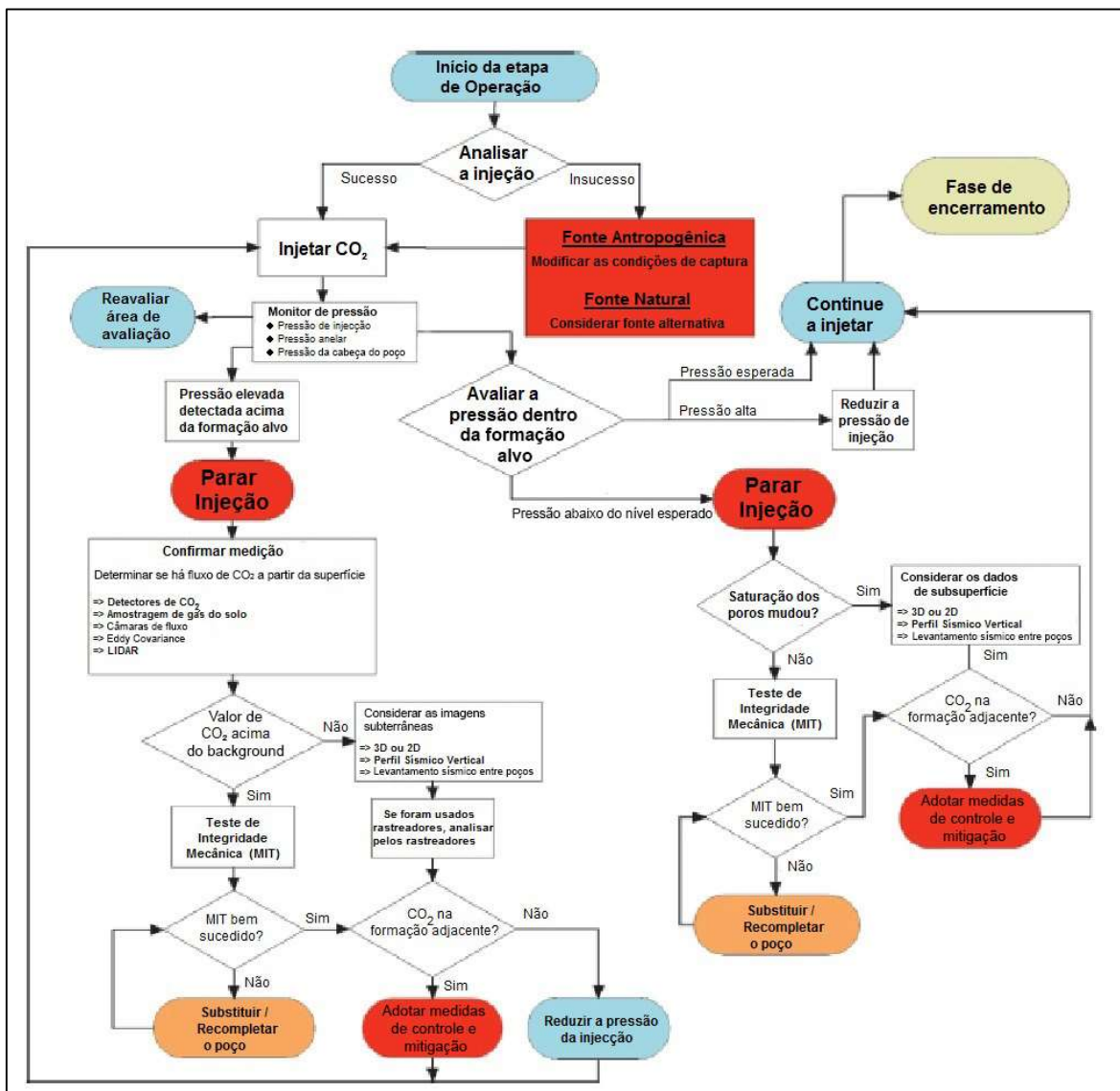
Compartimento	Propriedade Parâmetro	Metodologias	Justificativa Importância
ATMOSFERA	Dados meteorológicos estratificados verticalmente: velocidade do vento (dir, intensidade), T, P, Precipitação, Umidade	Torre Meteorológica com extensão LIDAR de vento SODAR	Entrada de modelos de dispersão, meteorológicos, fluido-dinâmica etc
	Dados meteorológicos de superfície: no mínimo, T, P	Torre Meteorológica padrão	Avaliação local de dados meteorológicos (P, T) e fenômenos físicos de superfície (atmosfera, solo, como maré gravitacional, bombeamento barométrico etc)
	Concentração de CO ₂	NDIR LASERS (Absorção) Cavity Ring Down Spectroscopy	Ciclos diários, sazonais, climatológicos bastante variáveis
	Fluxo líquido de CO ₂ na superfície	EDDY COVARIANCE	Ciclos diários, sazonais, climatológicos bastante variáveis
Todos os compartimentos	Análises Isotópicas, razões isotópicas	Cavity Ring Down Laser Cavity Ring Down Spectroscopy Frequency Modulation Spectroscopy, Espectrometria de Massa (laboratório, para especiação)	Ciclos diários, sazonais, climatológicos bastante variáveis. Dinâmica de fontes de CO ₂ normalmente complexa. Razão isotópica associada à origem das emissões.

Compartimento	Propriedade Parâmetro	Metodologias	Justificativa Importância
Cobertura Vegetal	Caracterização tipológica (C3, C4), sobretudo no caso de análises isotópicas Caracterização da população Estabelecer área de controle (branco)	Análise Isotópica (laboratório) Taxonomia Caracterização espectral Caracterização fitofisionômica Análise químicas (clorofilas, proteínas etc)	Caracterização da cobertura vegetal da forma mais detalhada possível, estabelecendo um branco para controle. Caracterização ao longo das estações do ano, sazonalidades etc, para mapear outros tipos de stress, senescência etc.
Aquífero	Qualidade da água Headspace Gas		Mapear influência do CO ₂ nas reações químicas solo/água
SOLO	Fluxo de CO ₂ da superfície	Câmara de fluxo	Mapear as condições de fluxo de background entre o solo e a atmosfera
	Gases do solo	NDIR Laser Absorption Coleta de amostra e análises em laboratório	Distribuição de gases do solo e composição são altamente heterogêneas, influência dos ciclos, sazonalidade etc
	Resistividade-Condutividade	Medidas de Eletroresistividade (2D, 3D, 4D)	Método geofísico para mapeamento de movimentos, fluxos do CO ₂ no solo, provocando alterações ou anomalias nos padrões de resistividade/condutividade
	Caracterização microbiológica	Coleta de amostras locais e análises laboratoriais padrão	Mapear a população local; buscar evidência de mudanças devidas ao CO ₂
	Umidade de solo Temperatura	TDR VWC	Mapear influência da nos ciclos climatológicos e sazonalidades, ciclos de chuvas, variação do nível do aquífero etc

Fonte: traduzido e adaptado de NETL (2012, 2009), PLAZYNSKI (2011), SPANGLER (2012)

2.2 O MMV na fase operacional

Figura 2.2.1: Fluxograma do MVA relativo à Fase 3 (OPERAÇÃO) de um Projeto de CCGS.



Fonte: traduzido de PLASYNSKI (2011).

Nesta Fase (OPERAÇÃO), os parâmetros rotineiramente avaliados pelo programa de M&V são, de forma resumida:

a) Parâmetros Característicos do Sítio ou Reservatório de Armazenamento

- Localização (*onshore/offshore*)
- Profundidade
- Tipo (aquífero, reservatório de óleo/gás, camada de carvão)
- Quantidade de CO₂ injetado

b) Alvos do Monitoramento

- Imageamento da pluma
- Integridade do selo
- Migração do CO₂ para camadas sobrejacentes e/ou subjacentes
- Quantificação do CO₂ armazenado com finalidade regulatória e fiscal
- Vazamentos para a superfície
- Integridade de poços

c) Propósitos do Monitoramento

- Eficiência do Armazenamento e Processos da Interação do Meio Geológico com o CO₂
- Calibração de Modelos
- Sismicidade e Movimentos de Terra
- Segurança Pública

2.3 Zonas ou Regiões de Monitoramento

Em termos da distribuição espacial das zonas de monitoramento, para fins classificatórios, há pelo menos duas estratificações.

A abordagem mais simplista define apenas três níveis, estabelecendo: (1) região próxima à injeção (*near injection*); (2) subsuperfície (*near surface*); (3) sensoriamento remoto (*remote sensing*).

Já a classificação de HOVORKA (2006), ilustrada na Tabela 2.3.1 estabelece seis níveis, pois considera aspectos mais complexos como advecção, transporte em 3D, 4 D e padrões de deslocamento.

Tabela 2.3.1: Zonas de Monitoramento

Zona ou Região	Terminologia na literatura em Inglês	Características do Compartimento
Atmosfera	<i>Atmosphere</i>	Integrador, dinâmico
Biosfera	<i>Biosphere</i>	Requerida garantia de dano zero, dinâmico
Solo e Zona Vadosa	<i>Soil/ Vadose Zone</i>	Integrador, mas dinâmico
Aquífero	<i>Aquifer and USDW</i>	Integrador, porém levemente isolado de efeitos ecológicos diretos
Acima da Injeção	<i>Above Injection</i>	Primeiro indicador de impactos e sinais de baixa intensidade; mas estável; pode não ser integrador
Na injeção	<i>In-injection Zone plume</i>	Aplicáveis tecnologias com perfil compatível com as utilizadas na área de produção de Óleo & Gás (Eng de Reservatório). Normalmente, técnicas não apropriadas para registrar pequenos vazamentos.

Fonte: traduzido de HOVORKA (2006).

3 O MMV ATMOSFÉRICO: FOCO NO VAZAMENTO (EXSUDAÇÃO) DE CO₂

3.1 Níveis de concentração de CO₂, padrões e riscos

Seguindo a premissa de garantia de segurança e de minimização de risco, o objetivo específico do MMV atmosférico é identificar vazamentos de CO₂ para atmosfera, emanados do sítio de estocagem, nas mínimas quantidades possíveis (nível de traço), em patamares de concentração que não imponham riscos, ou que não tenham implicações prejudiciais à saúde humana e, idealmente, que sua percepção ou detecção, em outros compartimentos, se dê muito antes que seja atingida a superfície terrestre.

Vale ressaltar que o CO₂ geologicamente sequestrado, em um sítio ativo de escala comercial que segue todas as recomendações dos agentes reguladores em nível mundial irá encontrar múltiplas barreiras antes de escapar para a superfície.

Segundo publicação alusiva ao tema de MMV do *CARBON CAPTURE PROJECT* (CCP, Volume 2, 2005), e demais referências aí indexadas, um projeto eficaz de MMV deve ser capaz de detectar um de vazamento uniforme de CO₂ na faixa de 0,01% ao ano do total de CO₂ injetado na subsuperfície durante 100 anos (IPCC, 2005), (NETL, 2009). A implicação de tal taxa de vazamento, em termos da concentração atmosférica local final, irá depender da área de vazamento, da duração do evento, das condições atmosféricas locais (que ditam a diluição atmosférica final, acima dos níveis de *background*) e da proximidade do detector primário ao ponto de vazamento. Em tal cenário, um vazamento desta natureza iria implicar em algumas unidades ou dezenas de ppmv de CO₂ na atmosfera próxima e, muito provavelmente, seria passível de medição com sucesso por monitores de CO₂, disponíveis comercialmente, localizados na superfície.

O dióxido de carbono é uma molécula de natureza inorgânica, gasosa nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), inodora, não tóxica, não inflamável e não enquadrada como poluente atmosférico na legislação de qualidade do ar vigente em nível mundial. Assim sendo, não há padrões de qualidade do ar vigentes para o CO₂.

No entanto, de acordo com as fontes da literatura alusiva à legislação trabalhista e saúde ocupacional, como a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (OSHA, *Occupational Safety and Health Administration*), altos patamares de concentrações atmosféricas de CO₂ podem efetivamente causar danos ou risco à saúde humana. Segundo HEPPLÉ (2005), LARY (2012), PIRONON (2013), níveis de

concentração atmosférica de CO₂ na faixa de 2% (ou 20.000 ppmv) causam um aumento de até 50% da taxa de respiração; concentrações de até 1.000 ppmv (ou 0,1%) podem causar, em algumas pessoas, mal-estar, tontura, náusea, dores de cabeça. Por motivos de segurança, ambientes de trabalho, ou mesmo áreas residenciais, devem ser evacuados, caso a concentração de CO₂ exceda a 1,5% em volume (ou 15.000 ppmv).

Os padrões ocupacionais relativos ao CO₂ hoje vigentes estão discriminados na Tabela 3.1.1 e, como se pode constatar facilmente, apresentam um bom nível de coerência e similaridade entre si.

Tabela 3.1.1: Referências de Nível de Exposição ao CO₂

Concentração (ppmv) Padrão	ACGIH	NIOSH	OSHA	União Européia	Brasil
TLV-TWA (1)	5.000	5.000		5.000 (7)	5.000
TLV-STEL (2)	30.000		30.000 (6)		30.000
TWA-REL (3)		10.000 30.000 (4)			
TWA 8 horas			10.000		
Referência		NIOSH (5)		Commission Directive 91/322 (8)	

Observações:

(1) TLV-TWA: Threshold Limit Value - Time Weighted Average; limite máximo de exposição-média ponderada no tempo

(2) STEL : Short Term Exposure Limit - Limite de Exposição de Curto Prazo

(3) REL

(4) limite máximo para uma exposição de 10 minutos

(5) Fonte: <http://www.cdc.gov/niosh/pel88/124-38.html> --- acesso em 22/11/2013

(6) limite máximo para uma exposição de 15 minutos

(7)OEL - Occupational Exposure Limit

(8) Fonte: http://europa.eu.int/comm/employment_social/health_safety/docs/oels_en.pdf; substituído por EC 2006/15/EC.

Tendo em vista os padrões anteriormente discriminados e levando-se em consideração os níveis de background do CO₂ na atmosfera (valores médios históricos oscilando entre 280 a 430 ppmv), em uma abordagem bastante simplista e de forma resumida, o espírito dos trabalhos de monitoramento atmosférico para fins de MMV de CO₂

é identificar, com base nos dados medidos, se há um aumento significativo e persistente, antes que se atinjam níveis de concentração consideradas prejudiciais à saúde humana.

3.2 Aspectos a considerar na concepção do projeto de MMV e metodologias estabelecidas

Segundo a publicação do CCP (2005), a rigor, um programa completo de monitoramento atmosférico para aplicação em um *site* comercial deverá contemplar diversas escalas geográficas, cujas denominações são tiradas da literatura:

- a. ***Overburden***: monitoramento que provê uma visão de larga, ampla escala, pois cobre o complexo de armazenamento geológico como um todo. Nesta concepção, os aparatos de monitoramento não devem se ater apenas aos limites ou às fronteiras do *site* - portanto, contemplam a cobertura espacial de dezenas de km²;
- b. ***Fence line monitoring***: aparatos e facilidades de MMV situadas no próprio *site*, provendo as medições até as fronteiras do experimento, em escala de km²;
- c. ***hot spots***: atenção especial aos pontos prováveis de ocorrência de vazamento, como poços de injeção, estação de compressão de gás, etc;
- d. **salas de controle e vizinhanças**- garantia de baixa exposição ao dos trabalhadores ao CO₂, em caso de escape acidental;
- e. **exposição humana** - dotar trabalhadores, visitantes etc , de medidores portáteis individuais, para serem portados em caso de incursões em áreas de maior risco.

3.3 Fatores que afetam o potencial de escape do CO₂

Segundo NELSON (2005), a efetividade do CCGS como estratégia de larga escala de abatimento do CO₂, como alternativa de mitigação das mudanças climáticas, é criticamente dependente da capacidade do reservatório (ou sumidouro) geológico de propiciar a retenção do gás.

Em última instância, tal capacidade é um reflexo das características ou propriedades do reservatório escolhido, emanadas dos mecanismos de aprisionamento ou armadilhamento geológico, que possibilitarão a retenção do gás por tempos de escala geológica (centenas, milhares, milhões de anos).

Conforme sumariam as Figura 3.3.1 (A) a (D), adaptadas da página na Internet do CO₂ CAPTURE PROJECT (2013), em um único sumidouro de CO₂, há várias possibilidades ou caminhos de escape do CO₂ gasoso de volta para a atmosfera.

Em linhas gerais, um único reservatório pode apresentar mais de um mecanismo de aprisionamento do CO₂.

Segundo o *Carbon Capture Project- Fase 2 (CCP2, 2009)* e demais referências aí citadas, tais mecanismos podem ser didaticamente divididos em 4 (quatro) categorias básicas:

- a. HIDRODINÂMICO (*hydrodynamic/ structural/ stratigraphic trapping*) - retenção hidrodinâmica, ilustrado na Figura 3.3.1 A. É o mecanismo de retenção dominante. Neste mecanismo, o CO₂ supercrítico percola a formação até atingir a rocha selante (*cap rock*), impermeável, sob a qual fica retido, passando a ocupar os poros da formação rochosa;
- b. ADSORÇÃO (*adsorption trapping*) ou RESIDUAL (*residual trapping*)- Ilustrado na Figura 3.3.1B. É o processo físico de adsorção de moléculas de CO₂ nos microporos de formações rochosas, como ocorre naturalmente nos reservatórios de petróleo, em camadas de carvão, xisto etc; O CO₂ supercrítico injetado na formação desloca os fluidos presentes nos poros da rocha, que atua como um esponja rígida, adsorvendo o CO₂, sob a forma de gotas ou "bolhas", dentro dos poros .
- c. SOLUBILIZAÇÃO (*solubility trapping*) - ilustrado na Figura 3.3.1 C. Ocorre pela dissolução do CO₂ supercrítico na salmoura ou água de

formação contida nos poros da rocha, formando ácido carbônico ou outros carbonatos aquosos. A salmoura, mais densa, migra para a parte mais funda da formação, aprisionando o CO₂.

- d. MINERAL (*mineral trapping*) - Ilustrado na Figura 3.3.1 D. Este mecanismo se estabelece, após a dissolução do CO₂ supercrítico na água, pelas reações químicas que ocorrem entre o CO₂ e os silicatos da rocha, contendo Ca, Mg, Fe etc. Este processo pode ser identificado em formações geológicas como os costões de Dover, na Inglaterra.

Figura 3.3.1.A: Estrutural



Figura 3.3.1 B: Residual

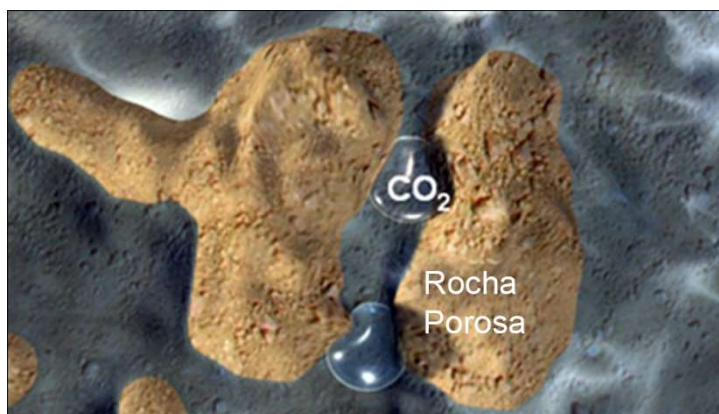


Figura 3.3.1 C: Solubilização



Figura 3.3.1 D: Mineral



Fonte: http://www.co2captureproject.org/co2_trapping.html- Acesso em Novembro/2013.

Ressalve-se que, a rigor, nenhum mecanismo de aprisionamento garante a imobilidade total e permanente do CO₂.

Assim sendo, o que os programas de MMV de CO₂ almejam é maximizar a segurança intrínseca do armazenamento, minimizando a chance do escape gasoso do CO₂, evitando que

este chegue à superfície e atinja a atmosfera em quantidades detectáveis, perceptíveis ou que possam vir a causar algum tipo de dano ambiental ou humano.

Desdobramentos desta condicionante, no tocante à validação de técnicas de MMV, são, por exemplo, os limites de detecção progressivamente mais baixos e as sensibilidades cada vez mais altas dos detectores atmosféricos, sendo notórias as implicações que a variabilidade das condições de background passa a assumir neste contexto (IEA GHG 2012c, d)..

De acordo com SONG (2012), ratificando as recomendações do NETL (2009), para que haja de fato uma contribuição do CCGS em termos de real abatimento de emissões de CO₂, é necessário que a massa de CO₂ que escapa, do reservatório ou sumidouro de volta para a atmosfera, permaneça muito baixa, da ordem de menos do que 0,1 % ao ano, por mais do que 10.000 anos.

Segundo MIOCIC (2013), está justificada assim a necessidade de se avaliar criticamente o comportamento de muito longo prazo do CO₂ em subsuperfície, incluindo todos as possíveis rotas de migração das camadas profundas para as mais rasas, os mecanismos de interação rocha-fluido, salmoura-CO₂ etc, para fins de avaliação do reservatório ou sumidouro.

Normalmente, as abordagens ou métodos de avaliação destes parâmetros são:

- (1) caracterização e avaliação contemplando aspectos geomorfológicos, estruturais, geoquímica, geofísica, etc do sítio de estocagem;
- (2) elaboração de um projeto detalhado, contemplando uma estratégia de MMV;
- (3) experimentos em laboratório, relativos às características do reservatório, rocha selante etc;
- (4) modelagem geoquímica e dinâmica do CO₂
- (5) o estudo de reservatório naturais de CO₂ como potenciais análogos naturais para sítios de estocagem.

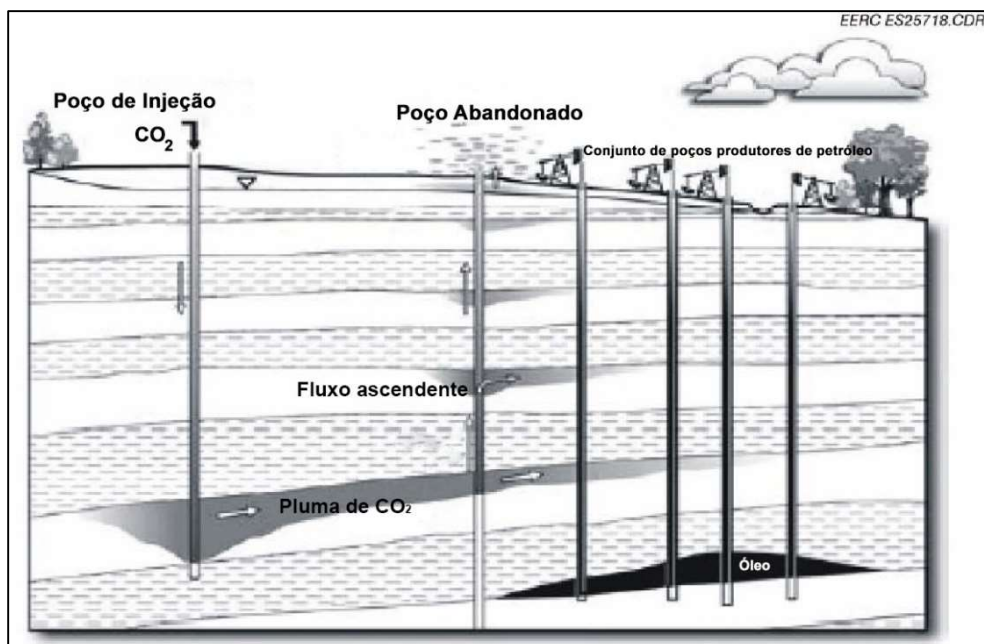
Ainda segundo NELSON (2005), há três mecanismos básicos de escape ou vazamento atmosférico do CO₂ em sumidouros, detalhados na seqüência. Tais mecanismos correspondem a possíveis interações de status e manutenção geral do sítio que abriga o CO₂ para fins de seqüestro geológico, propriedades e características deste reservatório, bem como outras variáveis (eventos espúrios, falha humana etc):

(1) **Vazamento Rápido:** também conhecido como "efeito chaminé". Trata-se escape vertical direto do CO₂ das camadas profundas para a superfície, devido a, por exemplo, uma falha mecânica do poço de injeção. A Figura 3.3.2 ilustra este padrão de migração.

(2) **Vazamento Lento ou Difusivo:** embora restrito, do ponto de vista do potencial de movimentos verticais, pelas propriedades típicas da rocha selante (permeabilidade baixa, barreiras de capilaridade), podem ocorrer migrações laterais ou advecções do CO₂, que eventualmente atinjam à superfície, devido à falhas mecânicas transmissas etc. Estas migrações laterais e verticais ocorrem via CO₂ gasoso ou dissolvido na água de formação. No caso de aquíferos a velocidade do fluxo afeta a taxa ou o potencial de migração. Assim, idealmente, uma formação geológica estática seria preferível a uma configuração mais dinâmica, em termos de estabilidade do armazenamento geológico. Ver Figura 3.3.3.

(3) **Desorção Gasosa** - pelo mecanismos de aprisionamento físico (adsorção), o CO₂ fica praticamente imóvel no reservatório. Porém, como as forças de atração intermolecular entre o CO₂ e as paredes do reservatório tendem a ser fracas, é possível a reversão do processo, via dessorção. Para minimizar a chances de que tal ocorra, é preciso que (a) o volume de CO₂ injetado no reservatório seja menor do que a capacidade efetiva de armazenamento da rocha formadora; (b) pesquisar a ocorrência na área do sumidouro de falhas mecânicas ativas fraturas, etc., que poderiam inviabilizar o armazenamento.

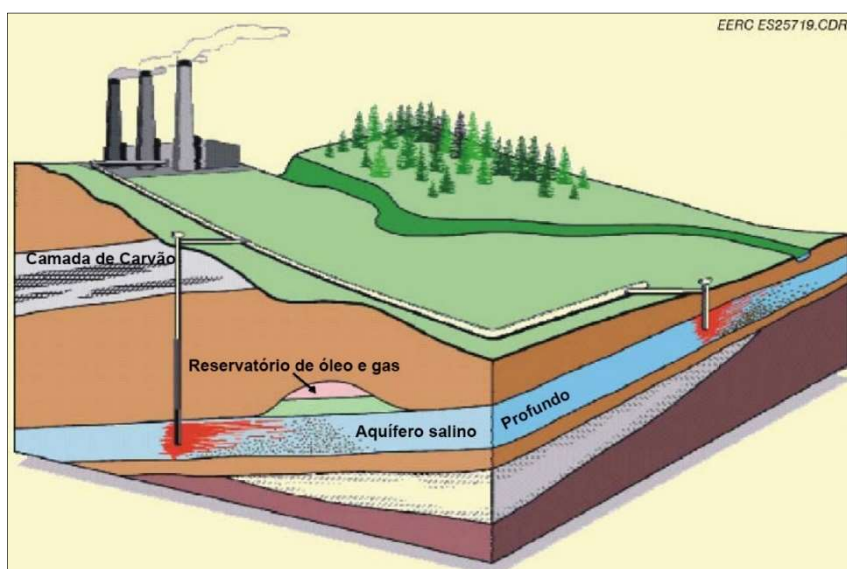
Figura 3.3.2: Vazamento rápido de CO₂



Fonte: Traduzido de

<http://www.undeerc.org/pcor/newsandpubs/pdf/FactorsAffectingPotential.pdf> . Acesso em Novembro/2013

Figura 3.3.3: Ilustração de operação de injeção de CO₂ e identificação de falhas mecânicas transmissíveis, com potencial de permitir eventual escape de CO₂ à atmosfera.



Fonte: traduzido de

<http://www.undeerc.org/pcor/newsandpubs/pdf/FactorsAffectingPotential.pdf> . Acesso em Novembro/2013

APÊNDICE C – Panorâmica sobre modelagem de dispersão atmosférica.

1 DA OBSERVAÇÃO METEOROLÓGICA À MODELAGEM ATMOSFÉRICA

Segundo JACOBSON (1999), a meteorologia é um campo de estudo bem estruturado, tendo sido estabelecido há muito longa data.

A partir do século XV, na Europa, foram concebidos aparatos diversos, que possibilitaram a medição de importantes variáveis meteorológicas, à semelhança do que praticamos hoje, que propiciaram as bases para a observação sistemática do tempo. Tais como, por exemplo, o anemômetro, concebido por ROBERT HOOKE, em 1667; o termômetro (rudimentos atribuídos a GALILEO GALILEI, em 1600); o barômetro de mercúrio (TORRICELLI, 1643), o aneróide (ROYAL SOCIETY of LONDON, 1663) e o higrômetro (concepção atribuída a LEONARDO da VINCI).

É sabido também que, muito anteriormente à concepção e o uso de tais artefatos, várias outras civilizações praticavam a observação e, eventualmente, o registro da variabilidade do tempo meteorológico, com diferentes graus de cientificismo, buscando compreender (e prever) tal comportamento, dada a importância, já atribuída à época, do impacto das forças da natureza em múltiplos aspectos da rotina humana.

Ainda segundo JACOBSON (1999), consta que Aristóteles, por volta do ano 340 A.C, escreveu a obra “Meteorologica”, na qual expunha sua explicação teórica própria para a dinâmica do tempo. Fato é que, transcendendo ou não à atribuição de um cunho mitológico e religioso às forças da natureza, há registros arqueológicos de que muitos outros povos, como os egípcios, os astecas, os maias, os hindus, etc., também tinham suas técnicas e rotinas específicas para a “previsão” de tempo meteorológico, motivados por uma mesma preocupação com os fenômenos naturais (ciclos de chuva e seca, cheia e rasante de rios, marés etc.).

Na visão de BOUBEL (1994), a vertente que tem por foco central o estudo da poluição atmosférica, de uma forma muito próxima àquela como hoje a entendemos, de origem antrópica, é muito mais recente, guardando estreita vinculação com os impactos associados à era industrial (século 18) e à percepção da degradação da “qualidade ambiental”, como consequência da intervenção humana.

Ainda segundo BOUBEL (1994), até o século 19, o estudo da poluição do ar não tinha, a rigor, um caráter eminentemente científico e, sim, regulatório, com base na

sequência de atos governamentais expedidos à época, visando ao controle da poluição, nas sociedades com maior grau de industrialização. Exemplos disto são: Ato de Saúde Pública de 1848 (Inglaterra, combate ao *fog*), *Alkali Act* (Inglaterra, 1863), *Chimmney Act* (EUA, séc 19). De forma semelhante ao que ainda hoje é praticado, tais iniciativas de comando e controle propiciaram, no mais longo prazo, o fator de motivação fundamental para a concepção e elaboração de mecanismos de abatimento das emissões atmosféricas emanadas de fontes industriais e, subsequentemente, catalisaram o estabelecimento de um arcabouço regulatório para a gestão da qualidade do ar, como um todo. Por desdobramento, foi-se consolidando uma base de conhecimento técnico e científico, ao longo deste caminho.

Importante insumo no processo de sistematização do conhecimento nas ciências atmosféricas são as ferramentas de modelagem.

A rigor, um modelo computacional para a estimativa da dispersão da poluição do ar é, essencialmente, uma ferramenta numérica para a simulação da dinâmica de diluição, do transporte físico e, em casos específicos, da transformação química de poluente(s) ou composto(s) químico (s) na atmosfera (SEINFELD & PANDIS, 1998).

De forma genérica, a designação “modelo de poluição atmosférica” remonta às primeiras décadas do século 20 (BOSANQUET, 1936), quando os cálculos ainda eram executados manualmente, adotando-se ábacos, gráficos e tabelas.

A conjunção de trabalhos de validação dos modelos matemáticos a partir de experimentos de campo, em escalas diversas e com propósitos bastante distintos (SUTTON, 1953), além de ensaios controlados em escala laboratorial com foco no estudo de problemas específicos (HAAGEN SMIT, 1951), aliados ao crescimento da prática e da disponibilização dos computadores como ferramenta de trabalho, é que propiciou, de fato, a substancial evolução da área de modelagem da poluição atmosférica. Tal feição se fez notória a partir os anos 70, com a sistematização da base de conhecimento (PASQUILL, 1974), (STERN, 1976), até seu *status* presente.

Atualmente, modelos atmosféricos têm ampla disseminação, sendo ferramentas adotadas de forma rotineira em uma diversa gama de possibilidades de uso (SEINFELD, 1998), (JACOBSON, 1999), (ARYA, 1999):

- 1) nas avaliações de impacto ambiental e da qualidade do ar; na avaliação da dispersão de impacto por poluentes odorantes;
- 2) na análise de risco, associada à dispersão atmosférica de produtos tóxicos;

3) como subsídio à concepção de estratégias de gestão e de controle: no gerenciamento das fontes de emissões atmosféricas, em caráter geral; no licenciamento de unidades industriais; na gestão da qualidade do ar urbana; no contingenciamento e planejamento de emergências etc.

Há uma multiplicidade de alternativas de modelos, com diferentes graus de complexidade, pressupostos e requisitos mínimos. Para a seleção e o bom uso da ferramenta, ensejando uma interpretação adequada e sólida dos resultados da modelagem, é imprescindível que o usuário esteja apto a conduzir a atividade. Isto inclui, necessariamente, a compreensão dos conceitos fundamentais, sobre os quais o modelo se estrutura, bem como as limitações da ferramenta, aliados a uma visão crítica do fenômeno estudado, objeto da modelagem.

Essencialmente, os modelos atmosféricos não reativos, de dispersão, como é o caso abordado nesta tese, visam a estimar a distribuição de concentrações do (s) poluente(s) ou da(s) espécie química(s) de interesse ao nível do solo, ou em receptores específicos, localizados a jusante da fonte de emissão (vento abaixo).

De acordo com SEINFELD (SEINFELD & PANDIS, 1998) e ARYA (1999), e demais referências aí contidas, em uma abordagem bastante simplificada, parâmetros importantes neste cálculo são:

(a) características básicas das emissões (temperatura, pressão, composição, massa emitida, velocidade de saída) e da fonte emissora (tipologia, geometria, localização, etc.);

(b) condições meteorológicas e estabilidade atmosférica, que influem na turbulência ao nível local e, conseqüentemente, na diluição e no transporte físico da pluma (distribuição de ventos de superfície, temperatura, pressão atmosférica, estabilidade atmosférica, altura da camada de mistura);

(c) aspectos de rugosidade do terreno e características do solo, que contribuem para a fricção / desaceleração do fluxo do ar.

Na categoria de modelos de dispersão, constam, por exemplo, os programas de distribuição livre, como o SCREEN3, ISC3, AERMOD e CALPUFF, que têm a chancela e o endosso da USEPA (USEPA, 2015), cujos códigos passam por rotina de auditoria extensa,

para fins de garantia de qualidade, o que lhes confere robustez e justifica a ampla aceitação e emprego em nível mundial.

O processo de validação e auditoria inclui necessariamente a avaliação do modelo em testes de laboratório, em túneis de vento, por exemplo, ou no ar aberto, em experimentos de campo que geram dados a serem alimentados nos modelos como *benchmarkings*, avaliação das incertezas, análise de sensibilidade, avaliação de desempenho etc. Tais procedimentos tem natureza estatística e fazem parte da rotina de controle de qualidade do método; em essência, visam à melhoria contínua da ferramenta de modelagem e o aumento da confiabilidade do uso para emprego na avaliação ambiental. Além disto, a depender da necessidade, são incorporados nos códigos de modelagem também alguns algoritmos de caráter semiempírico, buscando reproduzir feições importantes da dispersão ou aspectos meteorológicos, que influenciam no transporte e na distribuição final do poluente. Exemplos disto são os aspectos de não uniformidade do campo de vento, inversões atmosféricas de altitude, deposição seca ou úmida, rugosidade do terreno, reflexão ou rebaixamento da pluma por efeitos locais etc..

O modelo de pluma gaussiana, adotado nesta tese para avaliação do experimento de campo, baseia-se em premissas simplificadoras, apresentadas no corpo do texto, que lhe impõem algumas limitações intrínsecas, do ponto de vista de rigor científico (OLDENBURG, 2009, 2004, 2003). No entanto, a abordagem gaussiana é sem dúvida a mais corriqueira na avaliação da área de impacto associada às grande fontes estacionárias, de emissões contínuas, típicas do setor industrial, nos processos de licenciamento ambiental, sob a responsabilidade dos agentes de regulamentação, em nível mundial (LEONARD, 1997), (ARYA, 1999), (SEINFELD, 1998), bem como no Brasil (SEABRA, 2015).

2 MODELAGEM NO CONTEXTO DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂

Modelos matemáticos são ferramentas de uso rotineiro e de alta relevância na análise do armazenamento geológico de carbono, nas diversas etapas da cadeia de valor do CCGS, em diferentes escalas, cumprindo finalidades bastante distintas.

Dada a complexidade dos sistemas estudados e as discrepâncias de escala dos diversos processos ocorrendo concomitantemente, é consenso entre os pesquisadores da área que ainda há muitos desafios científicos a superar (IEAGHG, 2015).

Neste sentido, importante insumo visando a melhorar a aderência dos modelos ao “mundo real” é a validação dos modelos teóricos, cotejando a replicação de dados experimentais, em escalas diversas. O grau de dificuldade intrínseca desta abordagem é elevado. Esta frente de pesquisa tem propiciado uma produção científica bastante significativa e subsidiado, de forma sistemática, processos de avaliação de conformidade regulatória, mormente em países em que a prática de estocagem geológica de CO₂ tem uma tradição consolidada. O recente trabalho de CHADWIK e NOY (CHADWICK, 2015) é um exemplo clássico do emprego da modelagem visando à reprodução de dados experimentais do monitoramento da pluma de CO₂, com base nos resultados do emprego da técnica de sísmica (*time-lapse seismic*), aplicados ao projeto comercial de SLEIPNER para fins de comprovação do atendimento à regulação de CO₂.

Um outro exemplo da importância da modelagem, aplicado em escala diversa, é a abordagem adotada no projeto piloto de armazenamento de CO₂ em Nagaoka, Niigata, Japão. Neste projeto, foi testada a aplicação de um modelo geológico aplicado ao reservatório local, dotado de marcante característica de heterogeneidade, relatado no trabalho de NAKAJIMA (2013). Detectada pelo modelo e posteriormente confirmada no monitoramento no campo, a presença de algumas feições geológicas (fácies sedimentares) teve influência dominante no processo de migração de CO₂ observado experimentalmente. Interessante observar que, também neste caso, o modelo petrofísico adotado foi uma abordagem de base gaussiana (*Random Function Gaussian Simulation- RFGS*), sobre os dados de permeabilidade e porosidade da formação, que reproduziu satisfatoriamente os dados experimentais.

Na visão de autores como CELIA (2011), NORDBOTTEN (2009), GASDA (2009) e BACHU (2003), dentre outros, e de forma geral, os modelos propiciam a avaliação

expedita de aspectos relevantes do complexo processo de estocagem geológica de carbono como um todo, destacando-se questões relativas a indicadores de desempenho, eficiência do armazenamento, perdas por vazamento, análise de risco etc.

A consideração fundamental é que o CGS, para cumprir com sua finalidade e papel pressuposto, e, efetivamente, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas, deve ser aplicado em larga escala espacial, por longo tempo e sobre grandes montantes de CO₂ estocado (CELIA, 2011), (IEAGHG,2015). Portanto, a operação de injeção de CO₂, como rotina típica em projetos comerciais, contempla, necessariamente, um domínio espacial amplo (escala de quilômetros) e longo (escala temporal de décadas) para que se percebam as efetivas mudanças almeçadas nas concentrações atmosféricas de CO₂. No entanto, embebidos em tais escalas mais amplas, transcorrem fenômenos de magnitude espacial-temporal mais modesta, como, por exemplo, vazamentos localizados, cuja incorporação nos modelos deve ser estudada caso a caso ou, eventualmente, não levada em consideração no modelo principal, sendo recomendando que seja abordada em separado (CELIA, 2011).

Na avaliação de um projeto de sequestro de carbono, tendo como exemplos: (1) uma aplicação em escala comercial, avaliada por HAMLING (2013), (PCOR, 2015), e (2) um reservatório de petróleo exausto, potencial candidato ao armazenamento de CO₂ e EOR, estudado por GANESH (2014), são essenciais ferramentas que permitam:

- (a) o mapeamento da extensão espacial da pluma de CO₂ injetado no sumidouro;
- (b) a avaliação da extensão espacial das perturbações de pressão no sítio de armazenamento;
- (c) a avaliação dos aspectos temporais e espaciais dos diferentes mecanismos de aprisionamento do CO₂, dentro da zona de injeção;
- (d) a avaliação dos aspectos temporais e espaciais dos diferentes mecanismos de escape do gás, para fora da região de armazenamento, permitindo a avaliação da dinâmica de vazamento de CO₂ para fora da camada de injeção e o risco de escape ou exsudação do gás para as camadas superficiais e, na sequência, para a atmosfera.

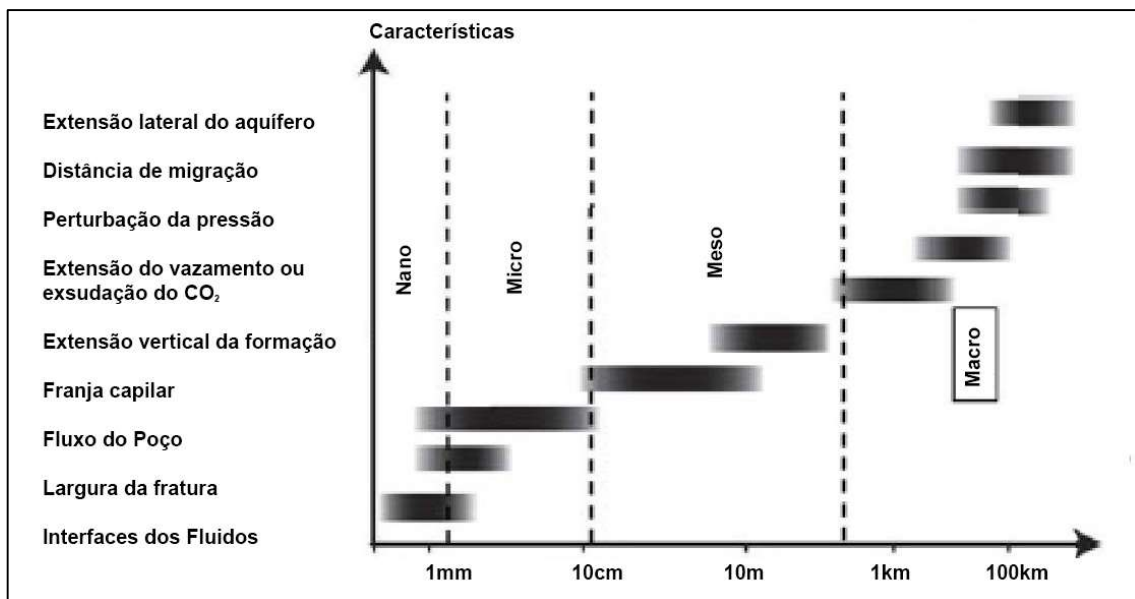
Assim sendo, para o desenvolvimento e a aplicação de códigos computacionais e numéricos de forma cientificamente precisa e também custo-eficaz, é essencial avaliar de forma crítica quais os aspectos essenciais a serem incorporados rigorosamente na sistemática do modelo principal e a que escalas temporais e espaciais estão associados. Normalmente,

os demais processos podem ser caracterizados de maneira menos rigorosa, ou avaliados com outras ferramentas de modelagem.

CELIA (2011) identifica este procedimento como modelagem de multi-escala. Iniciando-se com os processos mais relevantes, que devem necessariamente estar contemplados nos modelos mais completos e complexos, pode-se propor uma abordagem com base em pressupostos simplificadores (o que inclui a adoção de fatores de escala, de proporcionalidade, ou a redefinição de coeficientes que governam as equações, buscando refletir as nuances ou disparidades entre os diversos processos identificados na área de estudo) a serem aplicados aos demais fenômenos cuja escala se situa fora do contexto daquele que é o foco principal da avaliação.

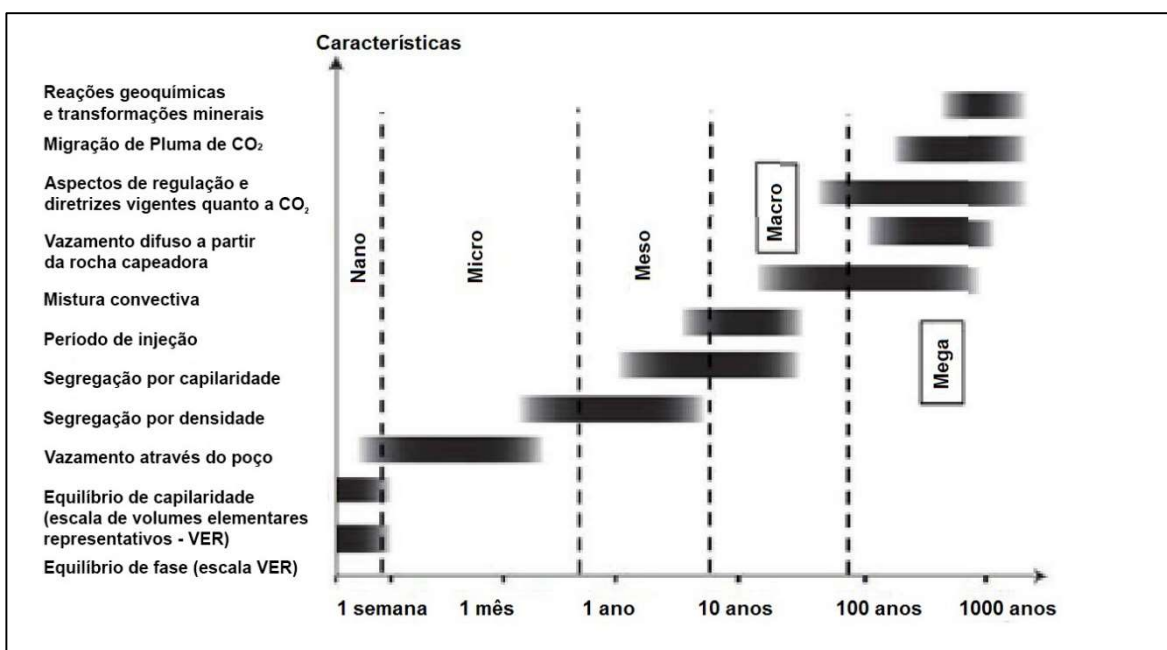
As figuras 2.1 e 2.2 ilustram, respectivamente, a categorização dos principais processos físicos que ocorrem no âmbito da estocagem de carbono e suas respectivas escalas espaciais e temporais.

Figura 2.1: Escala espacial para diversos processos relevantes e feições do CGS



Fonte: traduzido de CELIA (2011).

Figura 2.2: Escala temporal contemplando diversos aspectos, processos e feições relevantes do CGS



Fonte: traduzido de CELIA (2011).

A abordagem apresentada por PAWAR e colaboradores na concepção do modelo híbrido CO₂-PENS (STAUFFER & PAWAR, 2009), (VISWANATHAN & PAWAR, 2008), complementa e expande o que foi apresentado anteriormente. O autor propõe a aplicação de modelos de ordem reduzida (do Inglês, ROM- *Reduced Order Models*), extensíveis desde o complexo de armazenamento até a superfície (aquífero raso, interface solo- atmosfera).

Uma aplicação importante desta concepção de modelagem é na análise de risco e na avaliação de desempenho, quando se acoplam os diversos modelos reduzidos, compondo uma ferramenta integrada (do Inglês, IAM – *Integrated Assessment Models*).

O desenvolvimento dos ROM's requer uma série de simulações múltiplas, conduzidas acoplando-se modelos rigorosos detalhando componentes de sub-escala, como poços, falhas geológicas, aquífero etc. Para que o modelo mantenha o rigor científico, sem comprometer a eficiência computacional, é essencial a validação da filosofia e da própria arquitetura do modelo através da análise de sensibilidade, aplicada sobre as principais variáveis, além da testagem exaustiva em laboratório (escala de campo ou bancada) ou, ainda, na avaliação de fontes naturais de CO₂ (do Inglês, *natural analogues*), como *geisers*, formações vulcânicas etc.

A metodologia para a calibração destes modelos foi proposta e, no cenário atual, tem se restringido a experimentos de vazamento controlado e áreas de exsudação natural de CO₂.

A expectativa é de que seja possível calibrar simulações de processos subjacentes para cada fase ou toda a *ROM*. Como não foram oficialmente comprovados e relatados, até a data de hoje, eventos de vazamento emanado de projetos comerciais de larga escala, não há dados experimentais desta categoria disponíveis para calibração destes modelos.

3 O MODELO GAUSSIANO

Segundo SEINFELD (1998) e ARYA (1999), a equação que descreve, de forma simplificada, o processo de difusão atmosférica de um “pacote” contínuo e constante de matéria dispersa em um fluxo turbulento é assim representada:

$$\frac{dc}{dt} + U\frac{dc}{dx} = d\left(\frac{K_y \frac{dc}{dy}}{dy}\right) + d\left(\frac{K_z \frac{dc}{dz}}{dz}\right) + S \quad \text{(Equação 3.1).}$$

Onde

x= coordenada medida na direção do vento, vento abaixo, a partir da fonte emissora

y= coordenada medida na direção ortogonal ao vento, vento abaixo, a partir da fonte emissora

z= (elevação), medida a partir do solo

C (x,y,z) = concentração média do gás ou substância que se dispersa, calculada no ponto (x,y,z) em kg.m⁻³

Ky, Kz = difusividade turbulenta, nos eixos y e Z (m²/s)

U= velocidade média do vento dominante, ao longo do eixo x (m.s⁻¹)

S= parâmetro característico da fonte, taxa de emissão (kg.m⁻³.s⁻¹)

Nestas condições, a solução analítica genérica para a equação 3.1 pode ser expressa da forma:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{4\pi x \sqrt{K_y K_z}} * \exp\left(\frac{-y^2}{4K_y\left(\frac{x}{U}\right)}\right) * \exp\left(\frac{-z^2}{4K_z\left(\frac{x}{U}\right)}\right) \quad \text{(Equação 3.2)}$$

Onde:

x= coordenada medida na direção do vento, vento abaixo, a partir da fonte emissora

y= coordenada medida na direção ortogonal ao vento, vento abaixo, a partir da fonte emissora

z= (elevação), medida a partir do solo

C (x,y,z) = concentração média do gás ou substância que se dispersa, calculada no ponto (x,y,z) em kg.m⁻³

Ky, Kz = difusividade turbulenta, nos eixos y e Z (m²/s)

U= velocidade média do vento dominante, ao longo do eixo x (m.s⁻¹)

Q = parâmetro da fonte emissora: taxa de emissão ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$)

Para a estimativa das difusividades turbulentas, a aproximação adotada na abordagem gaussiana correlaciona campo de vento e distância da fonte, conforme expressa a equação a seguir:

$$(\sigma_y) = \sqrt{2Ky \frac{x}{U}}$$

$$(\sigma_z) = \sqrt{2Kz \frac{x}{U}}$$

(Equação 3.3)

A solução da Equação 3.1 para a pluma contínua, emanada de uma fonte estacionária, localizada em uma cota H_p acima do solo, com o vento U_p médio, calculado à mesma cota da fonte, é a que se segue, obtida por TURNER (1994):

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U_p \sigma_y \sigma_z} * \exp\left(\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right) * \left\{ \exp\left[\frac{-(z - H_p)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[\frac{-(z + H_p)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\}$$

(Equação 3.4)

Particularizando a equação anterior para o cálculo da distribuição de concentrações no nível do solo ($z=0$), tem-se:

$$C(x, y, 0) = \frac{Q}{\pi U_p \sigma_y \sigma_z} * \exp\left[\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right] * \exp\left[-\frac{H_p^2}{2\sigma_z^2}\right]$$

(Equação 3.5)

Particularizando ainda mais para a pluma emanada de uma fonte, situada no nível do solo, tem-se:

$$C(x, y, 0) = \frac{Q}{\pi U_p \sigma_y \sigma_z} * \exp\left[\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right] \quad \text{(Equação 3.6)}$$

PASQUILL-GIFFORD (PASQUILL, 1961), (GIFFORD,1960) foram os primeiros a correlacionar os parâmetros característicos da pluma (σ_y , σ_z) com a estabilidade atmosférica, necessários para o cálculo das concentrações.

A turbulência atmosférica, que é o mecanismo de mistura vertical da atmosfera, é intensificada pelo aquecimento do ar por convecção a partir do solo. A Tabela 3.1 compila as categorias de estabilidade atmosférica, propostas por Pasquill (indo de muito instável ou com muita mobilidade vertical, correspondendo à categoria A, até muito estável, pouca ou nenhuma mobilidade vertical, correspondendo à categoria F) e a estratificação proposta por Monin-Obukhov, que tem por base o parâmetro LMO, correspondendo à altitude abaixo da qual a turbulência atmosférica é dominante, detalhada em MONIN-Obukhov (1954), (MONIN, 1971).

Tabela 3.1: Correlação entre intensidade do vento, categorias de estabilidade atmosférica (Pasquill-Gifford) e o parâmetro LMO (Comprimento de Monin-Obukhov).

Classificação	Estabilidade atmosférica (P-G)	Condição Atmosférica	Faixa de Velocidade do vento (m.s⁻¹)	LMO
Muito instável	A	Dia ensolarado	< 3 m/s	-10 m
Instável	B, C	Dia ensolarado	2-6 m/s	-50 m
Neutra	D	Dia nublado e/ou ventando	> 3-4 m/s	L > 100 m
Estável	E	Dia nublado e/ou ventando	2-4 m/s	+ 50 m
Muito estável	F	Noite clara, céu aberto	< 3 m/s	+10 m

Elaborado a partir de HANNA, DRIVAS, CHANG (1996)

Importante ressaltar que uma das melhorias implementadas no AERMOD foi a de incorporar a teoria de similaridade, proposta por MONIN-Obukhov (1954, 1971) para os cálculos dos parâmetros característicos da pluma (σ_y , σ_z).

APÊNDICE D – Artigos científicos publicados e submetidos



CrossMark

AVAILABLE ONLINE AT WWW.SCIENCEDIRECT.COM

SCIENCE DIRECT

Energy

Procedia

Energy Procedia 63 (2014) 6215 – 6226

GHGT-12

The first Brazilian Field Lab fully dedicated to CO₂ MMV experiments: a closer look at atmospheric leakage detection

Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira^{a,b*}, Eduardo Landulfo^c, Walter M. Nakaema^c, Marcia T.A. Marques^c, José A.G. Medeiros^d, Ana Paula Santana Musse^a, Fatima do Rosario^a, Lee H. Spangler^e, Laura M. Dobeck^e

^aPETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A. Research Center – CENPES, Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, 21941-915, Brazil

^bUniversidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ – PPGMA, Rua São Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro, RJ, 20550-900, Brazil

^cInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242-São Paulo, SP, 05508-000, Brazil,

^dUniversidade Cidade de São Paulo - UNICID-TATUAPÉ, Rua Cesário Galeno, 448/475-São Paulo, SP, 03071-

000, Brazil ^eEnergy Resesarch Instiute, Montana State University, Bozeman, MT 59717 USA

Abstract

The first CO₂ Field Lab built in Brazil was developed at the Ressacada Farm, in Florianópolis, SC with the goal of diminishing technical gaps in CO₂ storage covering research in Measuring, Monitoring and Verification (MMV) techniques, a need identified in the PETROBRAS Strategic Plan. Through the Company R&D Center (CENPES), and the Climate Change Mitigation Technological Program (PROCLIMA), PETROBRAS is sponsoring a joint 4-year research Project, in which both company and local academia personnel are collaborating to deploy, test and assess multiple near-surface CO₂ detection technologies. Longer term objectives include the validation of accurate and efficient detection, measurement and quantification tools to be deployed in large scale commercial CGS (Carbon Geological Storage) sites scheduled to be installed in the country to assist in validating storage efficiency and minimizing risk. In September 2013, the first CO₂ injection campaign was carried out, in which small volumes of gaseous food-grade industrial CO₂ (with a delta ¹³C signature of ca.-32 ppmil) were injected into the ground at shallow levels through a vertical 3 m depth well and then migrated into the atmosphere. The campaign was run over 12 days, for 24 hours a day, at injection rates low enough not to offer any risks to the formation integrity and enabled the simultaneous assessment of CO₂ behavior in the soil, in the groundwater, at the surface and in the air. This paper presents an overview of the atmospheric measurements carried out at Ressacada, covering the background, injection and post-injection scenarios.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Organizing Committee of GHGT-12

* Corresponding author at: PETROBRAS RESEARCH CENTER -CENPES, Brazil. Tel.: +55-21-21626186; Fax: +55-21-21626011
E-mail addresses: andreamoreira@gmail.com; andreamoreira@petrobras.com.br



CrossMark

AVAILABLE ONLINE AT WWW.SCIENCEDIRECT.COM

SCIENCE DIRECT

Energy

Procedia

Energy Procedia 63 (2014) 6227 – 6238

GHGT-12

The first Brazilian Field Lab fully dedicated to CO₂ MMV experiments: from the start-up to the initial results

Andréa Cristina de Castro Araujo Moreira^{a,b,*}, Ana Paula Santana Musse^a, Fátima do Rosário^a, Helen Simone Chiaranda Lazzarin^c, Gabriel Cavelhão^c, Hung Kiang Chang^d, Andresa Oliva^d, Eduardo Landulfo^e, Walter Morinobu Nakaema^e, Clarissa Lovato Melo^f, Lia Weigert Bressan^f, João Marcelo Ketzer^f, Marcelo Jardim Constant^f, Lee H. Spangler^g, Laura M. Dobeck^g

^aPETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A. Research Center – CENPES, Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro – 21941-915, Brazil ^b Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ – PPGMA, Rua São Francisco Xavier, 524, Rio de Janeiro – 20550-900, Brazil ^c Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, Rua José Olímpio da Silva, 1326, Florianópolis – Santa Catarina - 88049-500, Brazil ^d Universidade Estadual Paulista – UNESP, Av. 24A, 1515, Rio Claro – São Paulo - 13506-900, Brazil

^eInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN-CNEN-SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242-São Paulo, SP, Brazil, 05508-000 ^fPontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS – CEPAC, Av. Bento Gonçalves, 4592, Porto Alegre, Brazil, 90619-900 ^gEnergy Resesarch Institute, Montana State University, Bozeman, MT 59717 USA

Abstract

Currently one of the main challenges in CO₂ storage research is the development, testing and validation of accurate and efficient Measuring, Monitoring and Verification (MMV) techniques to be deployed at geological sequestration sites that are cost effective yet help minimize risk. This perspective motivated PETROBRAS, the National Oil Major in Brazil, through its R&D investments portfolio to prioritize research projects that would contribute to decreasing the technological gap in the area. The Company's periodic surveys indicated the lack of infrastructure, as well as expertise in CO₂ MMV, as two of the most critical issues at the national level. In order to bridge that gap, initial steps were taken in 2010 for the start-up and development of the first CO₂ MMV Field Lab in Brazil, fully sponsored by PETROBRAS, with a long term goal of enabling the ranking of the best, most cost-effective MMV technology alternatives to be deployed at commercial large scale CCGS sites scheduled to be installed in the country. In addition to providing basic infrastructure to carry out the CO₂ injection and controlled release experiments, the facility was designed for the simultaneous testing of multiple measuring methodologies. Additional benefits of the initiative are the creation of expertise and the acceleration of the know-how in MMV in Brazil, as well as the development of a deeper and more

* Corresponding author at: PETROBRAS RESEARCH CENTER -CENPES, Brazil. Tel.: +55-21-21626186; Fax: +55-21-21626011

E-mail addresses: andreacamoreira@gmail.com; andreamoreira@petrobras.com.br

practical knowledge of CO₂ dynamics and impacts in a real world, open air scenario. Under the full support of the PETROBRAS R&D Center (CENPES), through its Climate Change Mitigation Technological Program (PROCLIMA), the Brazilian Pilot CO₂ MMV Lab was made possible through a joint 4-year research Project, conceived and carried out by PETROBRAS and local academia in Brazil, in close cooperation with international experts. An overview of the Project and the multiple research areas encompassed will be presented, together with the preliminary results of the first CO₂ injection campaign, which took place in 2013.

© 2014 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of the Organizing Committee of GHGT-12

Keywords: Geological carbon sequestration; Carbon dioxide monitoring; Carbon dioxide controlled release; Carbon dioxide atmospheric detection; Eddy Covariance; Carbon dioxide flux; Geophysical monitoring; Near surface monitoring.

USING AERMOD TO ASSESS THE ATMOSPHERIC DISPERSION OF CARBON DIOXIDE SEEPAGE IN THE BRAZILIAN CO₂ PILOT PROJECT

A.C.C.A.MOREIRA^{1,2}, J.C.ALMEIDA³, S. OLIVEIRA⁴, W. NAKAEMA⁵, E. LANDULFO⁵, M.BRUNO² & S.CORREA²

¹PETROBRAS Research Center (CENPES), Brazil

²Multidisciplinary Post Graduate Program in Environmental Sciences, Rio de Janeiro State University (UERJ), Brazil

³Rio de Janeiro Pontifical Catholic University, PUC, Brazil

⁴Climatic and Environmental Studies System, SECA, Brazil

⁵Energy and Nuclear Research Institute, IPEN, Brazil

ABSTRACT

A long-term joint R&D project has been started-off in Brazil, under the full sponsorship of the National Major Oil Company (PETROBRAS) Research Centre (CENPES), encompassing the work of **the Company's** experts, international and national consultants and members of the Brazilian Academy. The scarcity of technical expertise in Geological Carbon Sequestration (GS) in the country and the lack of infrastructure justified the start-up of the Brazilian CO₂ Pilot Project in 2012 at a 6,280 m² experimental cell located at Santa Catarina Federal University (UFSC). This pioneer initiative was carried out as a joint technical cooperation, targeting: (1) the establishment of a dedicated field facility to run carbon dioxide controlled release experiments in the open environment, under the endorsement of FATMA, the local environmental agent; (2) to enable CO₂ simultaneous detection in the atmosphere, the subsurface, the soil and the shallow aquifer, by deploying, testing and assessing multiple monitoring techniques, likely to be replicated in future large-scale GS sites; (3) as a long-term commitment, to contribute to decreasing technical gaps in CO₂ M&V (Monitoring and Verification), mapped-out in PETROBRAS corporate surveys as a critical step in the full establishment of GS at the national level, as the preferred greenhouse gas emissions (GHG) abatement strategy for the oil & energy business. This work presents the assessment of carbon dioxide seepage, by deploying a commercial Gaussian-plume, dense gas model to the 2013 CO₂ controlled-release experiment, together with a short overview of the atmospheric measurements carried out on field through a standard CO₂ Eddy Covariance System (ECS) and a CO₂ (delta ¹³C) Isotope Gas Analyser (IGA). The dispersion studies were performed using AERMOD 8.8.9. Multiple scenarios were build, in which CO₂ atmospheric concentration distribution trends were assessed and a subset of the model output was confronted with experimental data. The results showed overall consistent trends.

Keywords: Geological Carbon Sequestration; CO₂ Monitoring & Verification; CO₂ seepage; atmospheric dispersion.

1 INTRODUCTION

It is accepted that the significant increase in global CO₂ atmospheric concentrations taking place in the last century (up to 40%, as compared to preindustrial levels) correlates closely with the intensification of fossil energy usage, as presented in the Intergovernmental Panel on Climate Change series reports, issued from 1990 until today [1], [2], and endorsed by abundant references therein. Amongst the contributions of many other global climate experts, the assessments carried out in [3], [4], [5], [6] and [7] provide scientific evidence of the likely **alterations on the earth's** climate dynamics due to the anthropogenic contributions.

If no effective and urgent control measurements are undertaken, the intensification of extreme climatic events and the associated catastrophic unfolding are plausible risks, triggered by the growth in energy demand, in parallel with the direct increase in CO₂ emissions, eventually leading

APÊNDICE E - Trabalhos apresentados em congressos internacionais.

IMPLANTAÇÃO DO PRIMEIRO LABORATÓRIO DE CAMPO NO BRASIL PARA CONDUÇÃO DE EXPERIMENTOS DE LIBERAÇÃO

CONTROLADA DE CO₂ E AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE MMV

Andréa C.C.A. Moreira^{1,2}, Fátima do Rosário¹, Clarissa L. Melo³, Lia W. Bressan³,
Eduardo Landulfo⁴, Walter M. Nakaema⁴, Andresa Oliva⁵, Chang H. Kiang⁵, Enio

L. Pedrotti⁶, Helen
S. C. Lazzarin⁶

Copyright 2013, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 2º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado em abril de 2013, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 2º Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Resumo

O Sequestro Geológico de Carbono (CCGS) é uma das principais estratégias de redução das emissões atmosféricas dos Gases de Efeito Estufa (GEE), com ênfase no dióxido de carbono (CO₂) de origem industrial, sendo um dos pilares do Gerenciamento de Carbono, conforme concepção do Painel Intergovernamental para a Mitigação das Mudanças Climáticas (IPCC). Em nível mundial, o CCGS é considerado pelas *major*s do setor de petróleo como a principal rota tecnológica para a promoção segura e expedita de substancial redução das emissões de CO₂. Segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), considerando-se o cenário de referência de estabilização das concentrações atmosféricas de CO₂ em torno de 450 ppmv, a implantação de projetos de CCGS pode efetivamente contribuir com a redução direta de 20% do total das emissões antrópicas de GEE nos próximos 40 anos. Para que tal ocorra, é necessário que sejam viabilizados cerca de 3.000 projetos de armazenamento geológico, com capacidade para estocar aproximadamente 6 Gtons CO₂ eq por ano. Dentre os desafios na área de armazenamento de CO₂, destaca-se a importância do fomento às atividades de P&D&I em desenvolvimento, implantação e validação de técnicas de Medição, Monitoramento e Verificação (MMV) de CO₂, aplicadas ao *site* de estocagem, para garantia de eficiência do armazenamento e minimização de risco. O estabelecimento de um laboratório de campo no Brasil para condução de experimentos de vazamento de CO₂ em condições controladas é uma oportunidade estratégica de testar múltiplas metodologias e abordagens, de desenvolver, adaptar e classificar as diferentes técnicas de medição passíveis de aplicação, em função de indicadores de desempenho e resposta, para fins de validação e recomendação quanto ao potencial de replicação em projetos de escala comercial. Além disto, se propicia o aprofundamento do conhecimento da dinâmica do CO₂ e de seu comportamento no meio ambiente, com o benefício da capacitação brasileira neste tema altamente transversal.

Abstract

Carbon Capture and Geological Sequestration (CCGS or CCS, for short) is one of the main technological strategies targeting Greenhouse Gases (GHG) emissions reduction, with special emphasis on carbon dioxide (CO₂) coming from industrial sources. CCGS integrates the so called Carbon Management Strategies, as indicated by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), and is endorsed by the oil majors on a worldly basis as the main technical route likely to enable substantial emission reduction in a safe, quick and cost-effective way. According to the International Energy Agency (IEA), considering a reference scenario of

CO₂ average atmospheric concentrations stabilizing at roughly 450 ppmv, effective CCGS large scale, commercial projects may contribute with a direct reduction of ca 20% of the global GHG anthropogenic emissions within the next 40 years. In order to allow that to happen, roughly 3,000 CCS projects have to be established thus providing the sequestration of approximately 6 Gtons CO₂ eq per year. Currently one of the main challenges in the area of CO₂ storage research is to grant the development, testing and validation of accurate and efficient Measuring, Monitoring and Verification (MMV) techniques to be deployed at the final storage site, targeting maximum storage efficient at the minimal leakage risk levels. The implementation and start-up of the first CO₂ MMV field lab in Brazil, which is the focus of the current paper, is a strategic opportunity for running controlled release experiments in a real, open air environment. The idea is to provide the infrastructure and facilities for the testing of multiple measuring methodologies, thus allowing the ranking of the best, most cost-effective alternatives to be further deployed at future large scale CCGS sites. It is worth to mention the additional benefits of such initiative- apart from the undeniable gain in knowledge of CO₂ dynamics, environmental responses and impacts – is the acceleration of Brazilian know-how and the creation of expertise in a highly demanding and transversal theme.

¹ Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Mello, CENPES,
PETROBRAS ² PPGMA/UERJ-RJ
³ CEPAC/PUC-RS
⁴ IPEN/CNEN-SP
⁵ UNESP/RC- SP
⁶ UFSC-SP



RESULTS OF THE BRAZILIAN CO₂ PILOT PROJECT

Andréa C.C.A. Moreira^{1,2}, Fátima do Rosário¹, Ana Paula Musse¹, Andresa Oliva³, Hung K. Chang³, Clarissa Melo⁴, João M. Ketzer⁴, Lia Bressan⁴, Marcelo Constant⁴, Eduardo Landulfo⁵, Walter Nakaema⁵, Helen Lazzarin⁶

Copyright 2015, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 3^o Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado em abril de 2015, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 3^o Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

Resumo

Integralmente sob a chancela do Programa Tecnológico para Mitigação das Emissões Atmosféricas (então PROCLIMA, atual EMISSÕES) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS (CENPES), encontra-se em andamento um projeto de pesquisa e desenvolvimento envolvendo uma parceria entre o CENPES, 5 grupos de pesquisa no Brasil e consultoria internacional especializada. Esta iniciativa tem como objetivos de curto a médio prazo o desenvolvimento, a aplicação e a avaliação de desempenho de múltiplas técnicas de detecção e medição de dióxido de carbono, em condições ambientais reais e simultaneamente em três compartimentos (solo, aquífero e atmosfera) com vistas a diminuir as lacunas de conhecimento tecnológico no MMV (Medição, Monitoramento e Verificação) de CO₂. Esta área foi identificada, nos recentes e periódicos mapeamentos tecnológicos estratégicos da PETROBRAS, como crítica para o franco estabelecimento do Seqüestro Geológico de Carbono (do Inglês, GCS) como rota preferencial de mitigação das Mudanças Climáticas para a indústria do petróleo, via abatimento das emissões atmosféricas dos Gases de Efeito Estufa (GEE) a ela associados. À época, os prognósticos conduzidos pela Companhia evidenciaram, em âmbito nacional, que as duas limitações críticas majoritárias eram a precariedade da qualificação técnica disponível e a carência de infraestrutura dedicada, fatores estes que deveriam receber atenção preferencial e investimentos prioritários, visando à equiparação do país ao nível internacional. Assim sendo, foi iniciado em 2010 o Primeiro Laboratório de Campo de CO₂ no Brasil, também conhecido por Projeto Piloto Brasileiro de CO₂, no Campus da Universidade Federal de Santa Catarina, na Fazenda Experimental da Ressacada, em Florianópolis, SC. O presente artigo apresenta uma panorâmica dos principais resultados obtidos a partir de experimentos de vazamento controlado de dióxido de carbono conduzidos in *LOCU*, destacando a campanha de injeção de 2013, experimento de caráter mais complexo, que propiciou o emprego concomitante de todas as técnicas de monitoramento viabilizadas pelo Projeto.

Abstract

Under the full sponsorship of PETROBRAS R&D CENTER (CENPES) and managed through its Atmospheric Emissions Mitigation Technological Program (formerly PROCLIMA, now EMISSIONS), a joint 4-year development project was started-off, encompassing the work of CENPES CO₂ experts and 5 different research groups in Brazil, as well as international consultants. The short to mid-term goals were to develop, deploy and test multiple monitoring tools, covering the simultaneous detection of carbon dioxide in the open environment in three compartments (soil, aquifer, atmosphere), in order to diminish the technical gaps in CO₂ MMV (Measuring, Monitoring and Verification), which have been mapped out in the most recent PETROBRAS technological surveys as the most critical steps to establish Geological Carbon Sequestration (GCS) as a definitive technological strategy to curb greenhouse gas emissions (GHG) associated with the oil industry, thus contributing to climate change mitigation. At the time, the scarcity of technical expertise together with the lack of dedicated infrastructure were the major and most critical limitations at the national level, requiring urgent corrective actions and higher priority investments. In order to bridge these gaps, the initial steps were taken in

2010 to start-up and develop the first CO₂ MMV Field Laboratory in Brazil, a.k.a. the Brazilian CO₂ Pilot Project, at the Santa Catarina Federal University Campus, at the Ressacada Experimental Farm, in Florianopolis, SC. This paper presents an overview of the main results of the CO₂ controlled release experiments taking place at that location, with special emphasis on the 2013 run, in which a more sophisticated set of monitoring tools simultaneously applied to all compartments, was deployed on site.

Preliminary results of the atmospheric leakage dispersion modeling of the Brazilian CO₂ Pilot

A. Moreira^{1,2}, J. C. Almeida³, S. Oliveira⁴, W. Nakaema⁵,
E. Landulfo⁵, F. Rosario¹, A. P. Musse¹, M. Bruno² & S. Correa²

¹*PETROBRAS Research Center (CENPES), Brazil*

²*Multidisciplinary Post Graduate Program in Environmental Sciences, Rio de Janeiro State University (PPGMA/UERJ), Brazil*

³*Rio de Janeiro Pontifical Catholic University, PUC, Brazil*

⁴*Climatic and Environmental Studies System, SECA, Brazil*

⁵*Energy and Nuclear Research Institute, IPEN, Brazil*

Abstract

The Brazilian CO₂ Pilot Project was started off in 2012 in Florianopolis, SC, at a 6,280 m² experimental cell located at the Ressacada Farm, Santa Catarina Federal University (UFSC), fully sponsored by PETROBRAS Research Center (CENPES). This pioneer initiative was carried out as a technical cooperation among CENPES, the Brazilian Academy and international researchers, to provide field infrastructure for carbon dioxide simultaneous detection in the open environment, encompassing the atmosphere, subsurface and soil. The project goals are to deploy, test and assess the multiple measurement tools simultaneously deployed on site during CO₂ controlled releases. These methodologies are likely to be applied in future large scale carbon sequestration sites. This work presents the initial results of the atmospheric dispersion modeling studies and an overview of the atmospheric measurements carried out in the 2013 CO₂ controlled release, in which a standard CO₂ Eddy Covariance System (ECS) and a CO₂ (delta¹³C) Isotope Gas Analyser (IGA) were deployed to track CO₂ in the air. Dispersion studies, currently at an early stage, were carried out using AERMOD 8.8.9. Results showed overall consistent trends, when comparing the outcome from the monitoring set as well as when confronting model output with experimental data.

Keywords: geological carbon sequestration, CO₂ controlled release, atmospheric dispersion modelling, Eddy covariance, isotopic measures.

ANEXO A – Injeção de CO₂ no subsolo e demais técnicas de monitoramento não atmosférico empregadas no experimento de 2013.

Neste Anexo, é apresentada uma visão panorâmica quanto à injeção e CO₂ comercial e às metodologias não atmosféricas, empregadas no monitoramento ambiental deste gás, a partir de sua liberação no subsolo. Tais metodologias, junto aos aparatos de medição atmosférica analisados nesta Tese, compuseram o arcabouço de medição provido pelo Projeto CENPES, instalado na Fazenda Ressacada, para testagem de diversas técnicas de detecção de CO₂, sob a ótica do MMV para fins de aplicação futura em projetos de CCS.

Conforme já definido, o foco desta tese são as técnicas de medição na atmosfera; portanto, não integram o seu escopo a análise e a discussão dos resultados obtidos a partir do emprego das demais técnicas de medição.

Tais resultados servem, neste contexto, apenas como referenciamento de observações de campo. Ressalve-se que, como é o caso da técnica das câmaras de fluxo, aqui apresentada de forma bastante sucinta, alguns resultados são úteis para compor uma análise consolidada do escape atmosférico (exsudação) o do CO₂ injetado no subsolo, voltando para a atmosfera.

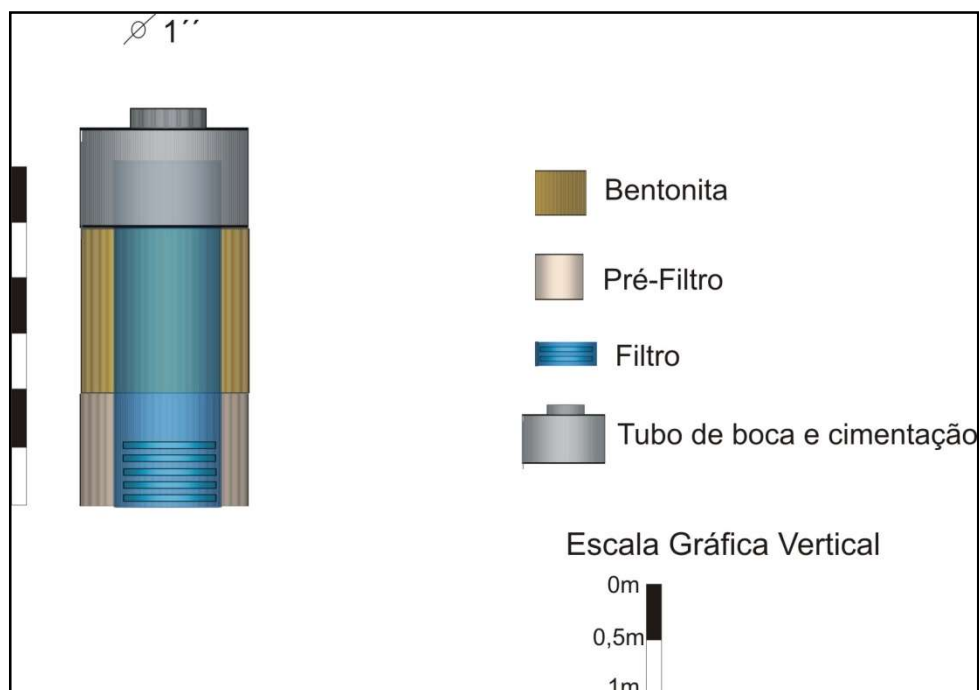
1 INJEÇÃO DE CO₂ NO SUBSOLO

1.1 Instalação e Detalhes Construtivos do Poço Vertical de Injeção de CO₂

Sob a responsabilidade e gestão da equipe da UNESP-RC/LEBAC, foi instalado um pequeno poço vertical de 3 m de profundidade, para viabilizar a injeção do CO₂ comercial gasoso no subsolo, permitindo a condução do experimento de injeção; esta mesma equipe foi responsável pela continuidade operacional da injeção, nas condições acordadas, durante a campanha, bem como pelo registro da pressão de injeção e da vazão mássica do gás.

O poço era constituído de um tubo oco de PVC branco, de diâmetro interno de 1", de rosca quadrada, instalado dentro da célula experimental. Foi instalada, na porção final deste tubo uma seção filtrante, de 30 cm de comprimento, para permitir a livre saída do CO₂, dentro do subsolo. O desenho esquemático, apresentado na Figura 1.1.1, detalha o perfil construtivo do tubo injetor.

Figura 1.1.1- Perfil construtivo do poço de injeção de CO₂.



Fonte: traduzido de MOREIRA (2014 b).

1.2 Campanha de Injeção de CO₂

A campanha de injeção de dióxido de carbono gasoso foi iniciada no dia 10 de setembro de 2013 e encerrada no dia 21 do mesmo mês.

O gás injetado era manufaturado comercialmente, com pureza maior do que 99,99% de dióxido de carbono (grau alimentar), porém sem pureza isotópica, acondicionado em um cilindro de 1,10 m de comprimento, comprimido à alta pressão. Foram consumidos no experimento apenas 32 kg de CO₂.

A Figura 1.2.1 ilustra a instalação, em campo, de um sistema simples, implantado para o controle da injeção de CO₂ gasoso no subsolo, composto de manômetro, controlador de fluxo mássico e registro contínuo de fluxo de gás. Esta configuração seguiu rigorosamente as recomendações técnicas apresentadas por SPANGLER & DOBECK (SPANGLER, 2012, 2010, 2009), em função da experiência, por eles acumulada, em numerosos experimentos e campanhas de injeção controlada de CO₂, conduzidos em Bozeman (SPANGLER et al, 2010,2009), durante as diversas discussões técnicas oportunizadas à equipe do Projeto CENPES/PETROBRAS PT-158.01.11435.

Figura 1.2.1 – Detalhe do sistema de controle de injeção de CO₂ gasoso no subsolo, no experimento de 2013.



Fonte: MOREIRA et al (2014 a).

O cilindro de CO₂ foi instalado aproximadamente a 80 metros do tubo vertical de injeção do gás no susolo. Para atendimento aos requisitos de segurança mínimos, o local foi devidamente sinalizado, sendo bloqueado o acesso geral de passantes.

Para a alimentação de CO₂ do cilindro ao poço, utilizou-se uma mangueira de 6 mm de diâmetro, especificada para uma pressão máxima admissível de 250 psi e engates rápidos. Para controle da vazão mássica de injeção, foi empregado um regulador mássico

eletro/eletrônico, com capacidade de controle até 450 g de CO₂ por hora e pressão de entrada máxima admissível de 45 psi.

Previamente, a equipe de geofísica adotou a fórmula de PAYNE (2008), aqui resumida, buscando justificar um patamar máximo para a pressão inicial admissível, com vistas a supostamente evitar o colapso da formação geológica. A Fórmula de PAYNE (2008) é transcrita das memórias de cálculo de OLIVA *et al* (2014, 2012), resumidamente:

$$P_{max} = [(\rho_{seco}gh_{seco} + \rho_{sat}gh_{sat}) - (\rho_{\acute{a}gua}gh_{sat})]$$

Onde:

P_{max} - pressão máxima (dinas/cm²);

ρ_{seco} - densidade do solo seco (zona vadosa) (g/cm³);

ρ_{sat} - densidade do solo saturada (g/cm³);

g - aceleração da gravidade (cm/s²);

h_{seco} - espessura da zona vadosa (cm);

h_{sat} - espessura da zona saturada acima do ponto de injeção (cm);

$\rho_{\acute{a}gua}$ - densidade da água (g/cm³).

Para o cálculo da pressão máxima admissível, foram considerados: densidade do solo de 2,0 g/cm³, espessura total de solo saturada de 300 cm (acima do ponto de injeção) e um fator de segurança de 60 %. Tal combinação de pressupostos redundou em uma pressão máxima admissível teórica estimada de 3,40 psi, que foi arredondada para 4 psi, incluindo perda de carga por atrito.

Registre-se aqui, conforme já apresentado no corpo da Tese, que essa autora considera que tal abordagem foi extremamente conservadora, uma vez que redundou em um patamar muitíssimo baixo para a injeção de CO₂ praticada (de 90 a até 150 g. h⁻¹). Essa faixa de valores praticada no experimento da Ressacada, foi, em média, até duas ordens de grandeza mais baixa do que o adotado nos projetos *benchmarkings*, análogos internacionais do Projeto Brasileiro (Tabela 2.5.1, texto desta Tese). Tal decisão foi prejudicial ao experimento, pois impactou severamente a percepção do CO₂ nos demais compartimentos, sobretudo na atmosfera, como espera ter evidenciado esta Tese.

2 CÂMARAS DE FLUXO DE CO₂ A PARTIR DO SOLO

Em experimentos de detecção de vazamentos de CO₂ a partir do solo para a subsuperfície e, a partir daí, de volta à atmosfera, alguns importantes insumos derivam da aplicação da técnica de câmaras de fluxo de gases do solo. A literatura, aludindo a aplicações semelhantes ao que foi feito no presente Projeto, traz os relatos de trabalhos relevantes, como as experiências de ELÍO (2013), LOCKE II (2011), SMITH (2013), COHEN (2013), RILLARD (2015), dentre muitos outros. O experimento relatado no trabalho de CHOJNICKI (2010), embora em um contexto algo diverso do CGS, traz subsídios interessantes e apresenta resultados similares aos coligidos no experimento da Ressacada, em função de semelhanças do ambiente de medição.

Os trabalhos de campo, contemplando a implantação e desenvolvimento da medição de fluxos a partir do solo, foram conduzidos pela equipe da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUC-RS/CEPAC), que integrou o Projeto coordenado e patrocinado pelo CENPES/PETROBRAS.

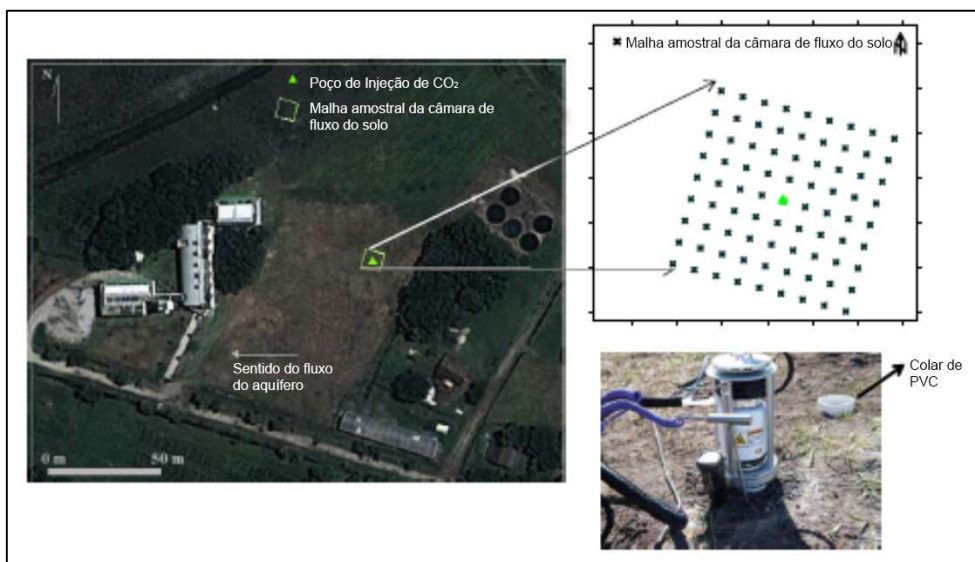
O objetivo deste estudo foi de coligir dados experimentais de exsudação do CO₂, a partir do subsolo, por meio do emprego de duas câmaras de fluxo dinâmicas, da marca LICOR, modelo LI8100-A, que permitiram medir, em leituras tomadas manualmente por três vezes ao dia (09h; 11:30 h; 15 h, para cada um dos 80 pontos da grade de monitoramento de subsuperfície, os fluxos do gás para a atmosfera, a partir do solo.

Juntamente com estas medidas, foram coligidas também observações experimentais de temperatura e a umidade do solo.

Para tanto, foram alocados, em menos de 40 m² de área amostral, centrada ao redor do poço de injeção vertical, os colares de PVC, dispostos em uma malha de monitoramento quadrada, com cerca de 1m de espaçamento entre os nós da grade.

A Figura 2.1 exibe a malha das câmaras de fluxo do solo, comparativamente à célula experimental.

Figura 2.1 – Imagem à esquerda destacando a grade de monitoramento das câmaras de fluxo de CO₂ do solo, situada dentro da célula experimental. No canto superior direito, zoom da malha amostral. No canto inferior direito, detalhe da câmara dinâmica de fluxo de CO₂ (LI8100-A).



Fonte: MOREIRA et al (2014 a).

3 MONITORAMENTO GEOFÍSICO

O objetivo da avaliação, usando o método geofísico inferencial aqui resumido, foi de identificar as possíveis mudanças, potencialmente vinculadas à presença de CO₂ em excesso (anomalia), nas propriedades geolétricas do solo da célula experimental (resistividade e condutividade elétrica, em resposta a estímulos elétricos induzidos externamente), durante a injeção de dióxido de carbono gasoso, buscando correlacioná-las com possíveis alterações advindas da injeção de CO₂.

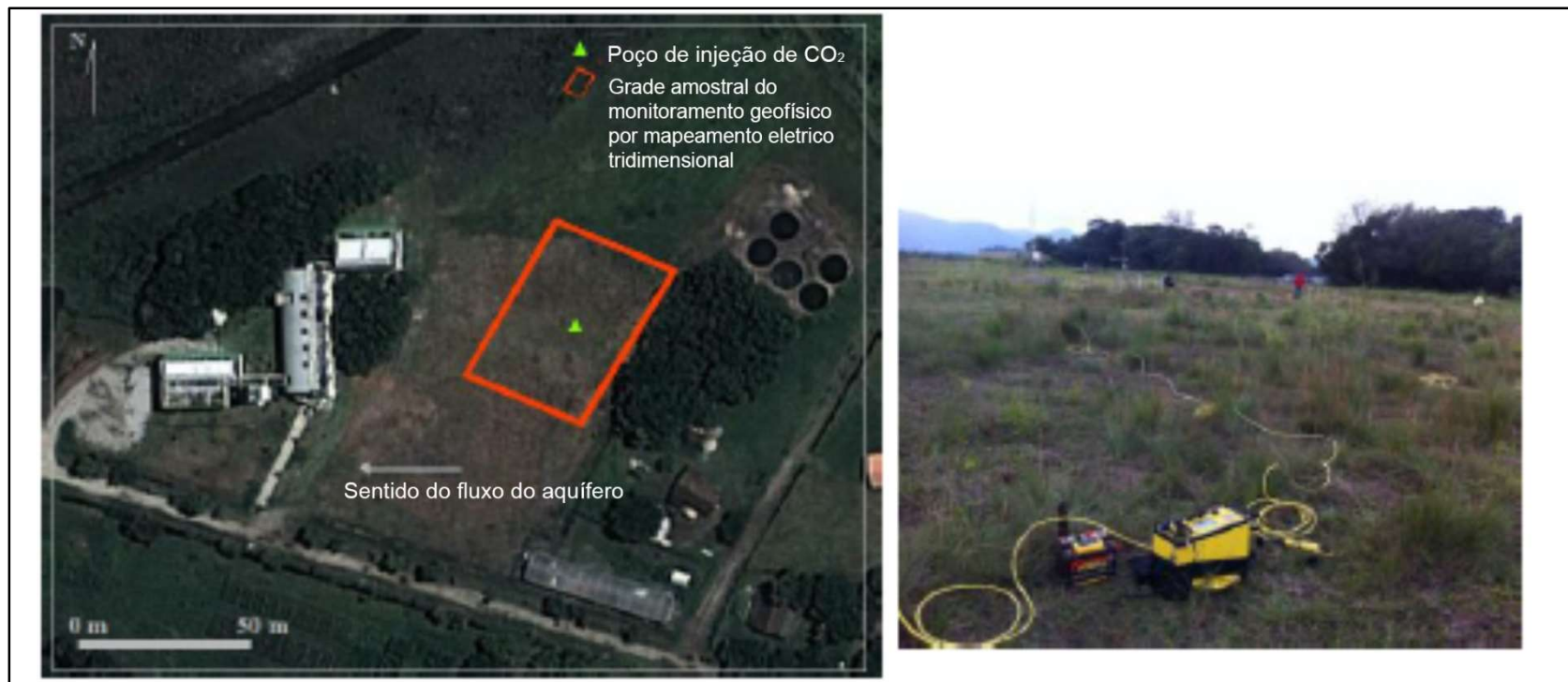
Os trabalhos de campo, contemplando a aplicação da metodologia aqui descrita, foram conduzidos pela equipe da Universidade Estadual de São Paulo (UNESP/LEBAC, Campus Rio Claro), que integrou o Projeto CENPES PT-158.01.11435, coordenado e patrocinado pela PETROBRAS. E, como nas demais técnicas empregadas *in locu*, os valores medidos durante a injeção foram comparados com aqueles coligidos antes do evento (pré-injeção ou *background*) e após cessar o experimento, até as condições próximas ao estado quasi- estacionário (pós-injeção).

De forma bastante resumida, o monitoramento geofísico abarca uma gama diversa de técnicas, como métodos sísmicos, GPR (*ground penetrating radar*), métodos gravimétricos e eletromagnéticos, além da caracterização geolétrica (este método inferencial, adotado no Projeto do CENPES, conduzido no sítio da Ressacada).

Benchmarkings importantes nesta área, em projetos de MMV de CO₂ são: (a) os estudos de WILSON (2008), que avaliou os resultados da técnica GPR aplicada ao projeto piloto de West Pearl, Novo México, EUA; (b) os trabalhos de WHITE (2011), que compilam a série histórica de resultados obtidos com as técnicas de tomografia elétrica (LEERT) e micro-sísmica, empregadas no Projeto de P&D de Weyburn-Midale, Canadá; (c) OGAYA (2015), que reporta uma recente avaliação, com base em modelagem geolétrica da linha base, a partir da caracterização tridimensional da subsuperfície do sítio de Hontomin, na Espanha.; (d) ZHOU (2012), que descreve aplicação da técnica de eletrorresistividade aplicada a vazamento de CO₂ em superfície rasa.

Na campanha conduzida na Ressacada, foram avaliadas as anomalias de eletrorresistividade do solo, adotando-se as técnicas de Imageamento Elétrico 3D (tridimensional) e 4D (Figura 3.1). A técnica se baseia na introdução de correntes elétricas no subsolo, sendo calculada a resistividade aparente dos materiais geológicos em diferentes profundidades. Para tanto, foi utilizado o resistivímetro *Super Sting R8/IP+28* e os modelos empregados no tratamento de dados foram o *EarthImager 2D* e o *EarthImager 3D*. Foram mapeadas as resistividade do solo antes da injeção do CO₂ (pré-injeção), que permitiu caracterizar o modelo de resistividade base da área, durante a campanha (injeção) e após o término do experimento (pós-injeção). A rotina de leitura diária de resistividade do solo era feita apenas no período da manhã.

Figura 3.1 No campo à esquerda, destaque da área de monitoramento disponibilizada para a geofísica, dentro da célula experimental. À direita, detalhamento da distribuição dos cabos multieletrodos na área reservada para o Projeto de MMV de CO₂, para aquisição dos dados tridimensionais de eletrorresistividade do solo.



Fonte: MOREIRA et al (2014 a).

4 AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA

É aceito que a presença em excesso de dióxido de carbono pode alterar importantes propriedades da água. Com o aumento de interesse pelo sequestro geológico de carbono, a área de hidrogeologia, em especial, aspectos de hidrogeoquímica, experimentou um crescimento, dada a possibilidade de ocorrência de vazamentos do CO₂ para o aquífero. *Benchmarkings* importantes em projetos de MMV de CO₂, são os estudos recentes de TAMBACH (2015), CAHILL (2015, 2013) e KHARAKHA (2010).

Os trabalhos de campo, com aplicação das metodologias em questão, foram conduzidos pela equipe da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC/REMA), que integrou o Projeto coordenado e patrocinado pelo CENPES/PETROBRAS. A UFSC disponibilizou a célula experimental para os estudos de campo.

No caso da avaliação conduzida na Ressacada, o objetivo do estudo foi de levantar dados experimentais de alteração nas propriedades da água subterrânea, com base principalmente em dois parâmetros geoquímicos (pH, potencial redox) de amostras coletadas próximo ao poço de injeção: (a) adotando-se célula de fluxo para condutividade elétrica e (b) análises laboratoriais de acidez antes, durante e após a injeção de CO₂.

Figura 4.1-Vista geral dos poços de monitoramento instalados, utilizados pela equipe da UFSC-REMA no estudo de avaliação da qualidade da água.



Fonte: MOREIRA et al (2014 a).

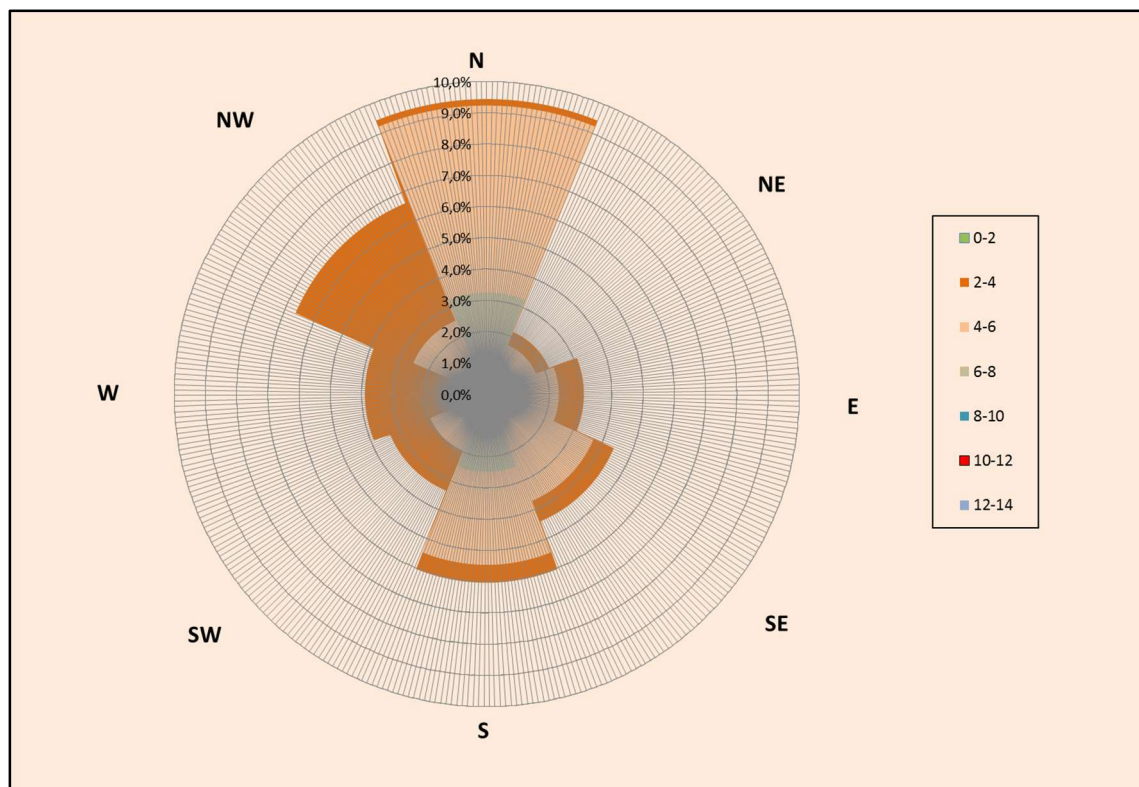
ANEXO B – Compilação dos parâmetros meteorológicos da região de Florianópolis relevantes para a dispersão atmosférica.

São aqui apresentados dados de meteorologia de superfície, obtidos das bases públicas de dados do Aeroporto Hercílio Luz (Base de Dados de 10 anos), nas Figuras de 1 a 5, bem como uma estimativa para a série temporal da altura da camada limite (estimada pelo módulo AERMET do programa AERMOD), apresentada na Figura 6.

Como ilustra a Figura 1, na região, dominam localmente os ventos do quadrante Norte, em geral, na faixa de 6 a 10% das ocorrências, integralmente, no período de 2004-2014.

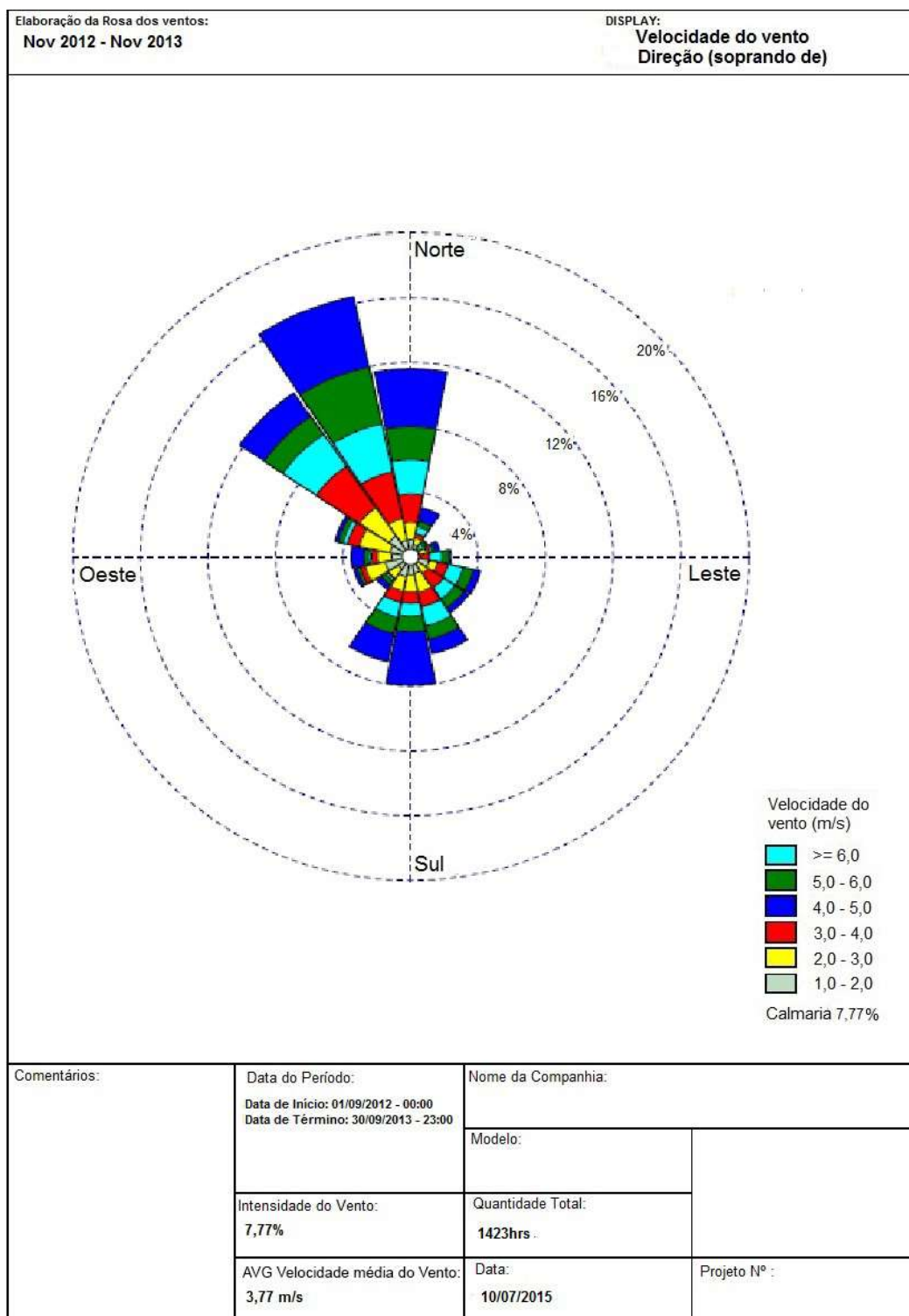
Na seqüência, são apresentadas: a Figura 2 (ilustrando a rosa dos ventos de superfície para a Fazenda Ressacada e cercanias, no período de novembro de 2012 a 2013); a Figura 3 (ilustrando a distribuição de ventos para o mesmo período); a Figura 4 (ilustrando dados locais decenais históricos de precipitação pluviométrica acumulada anual); a Figura 5 (ilustrando as séries temporais de temperatura atmosférica e umidade relativa do ar, para o período de 2012 a 2013) e, finalmente, a Figura 6 (ilustrando a estimativa da camada limite planetária local, mesmo período).

Figura 1 – Rosa dos Ventos evidenciando a prevalência de ventos do quadrante superior na distribuição de ventos de superfície locais. Legendas contendo intensidade de ventos de superfície ($m.s^{-1}$), a partir da Base Aeronáutica do Aeroporto Hercílio Luz.



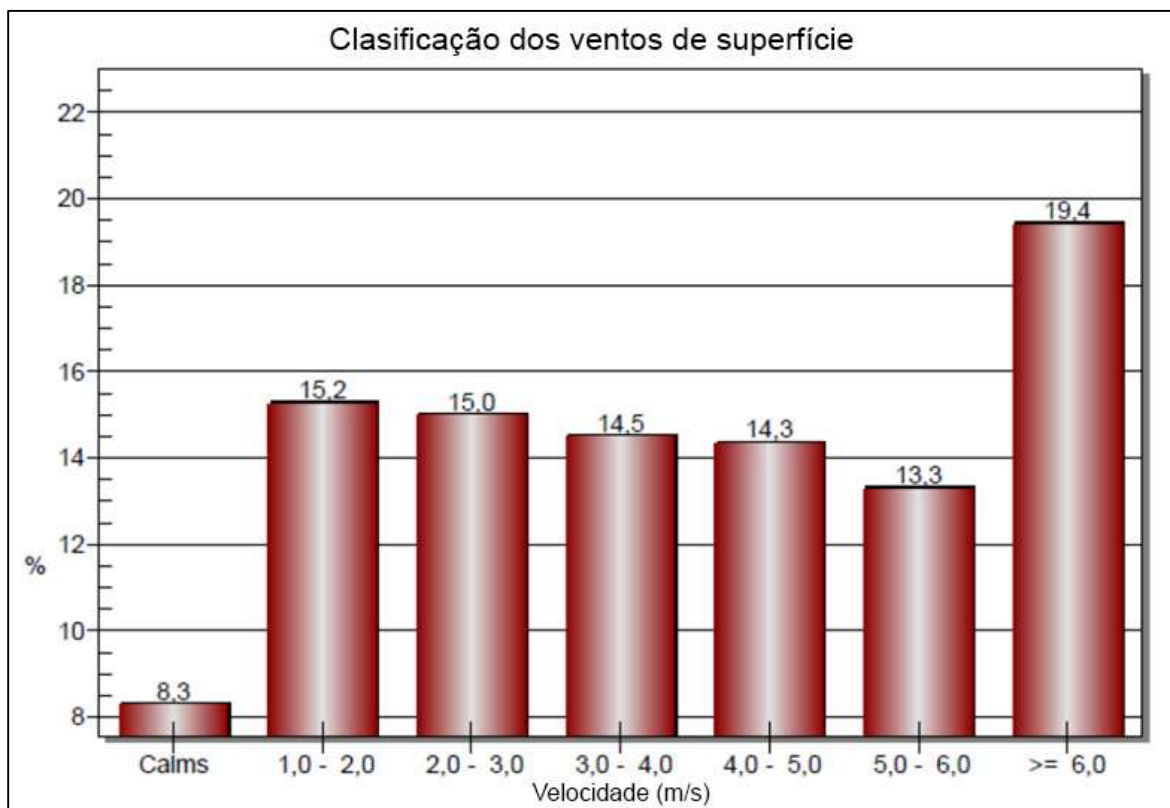
Fonte: Base METAR, período: 2004-2014.

Figura 2 – Rosa dos Ventos elaborada no AERMET/AERMOD para a região da Fazenda Ressacada e cecanias, para o período de Nov 2012 a Nov 2013.



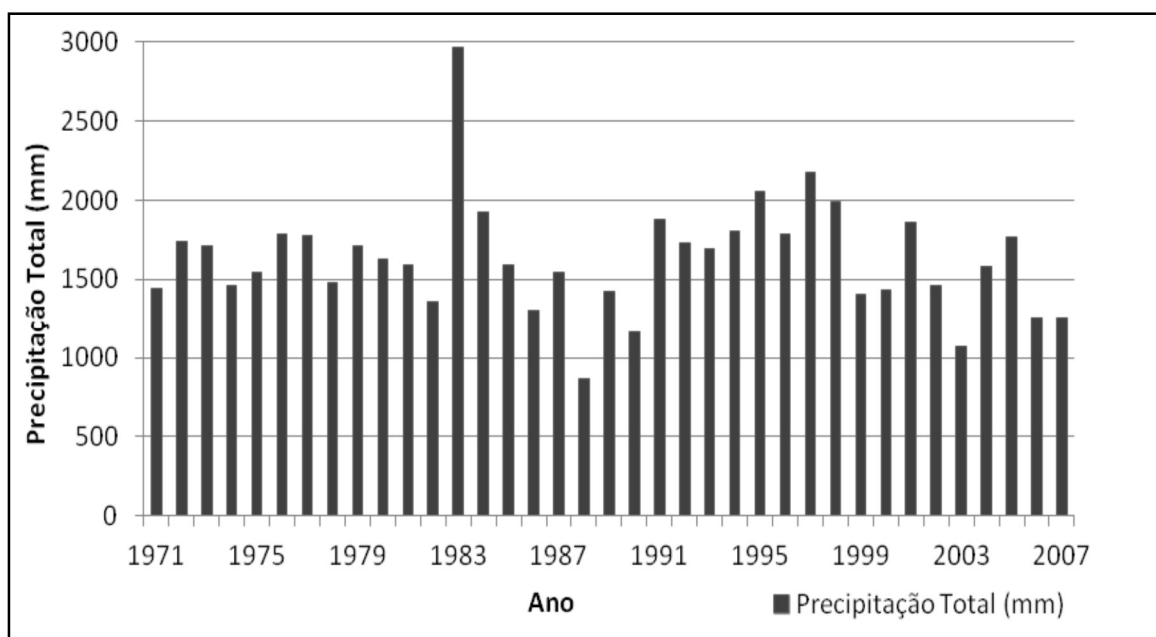
Fonte: Base METAR, Base Aeronáutica do Aeroporto Hercílio Luz.

Figura 3 – Distribuição percentual de frequência de calmaria e de faixa de intensidade de ventos de superfície, para a região da Fazenda Ressacada e cercanias, para o período de Novembro 2012 a Novembro 2013.



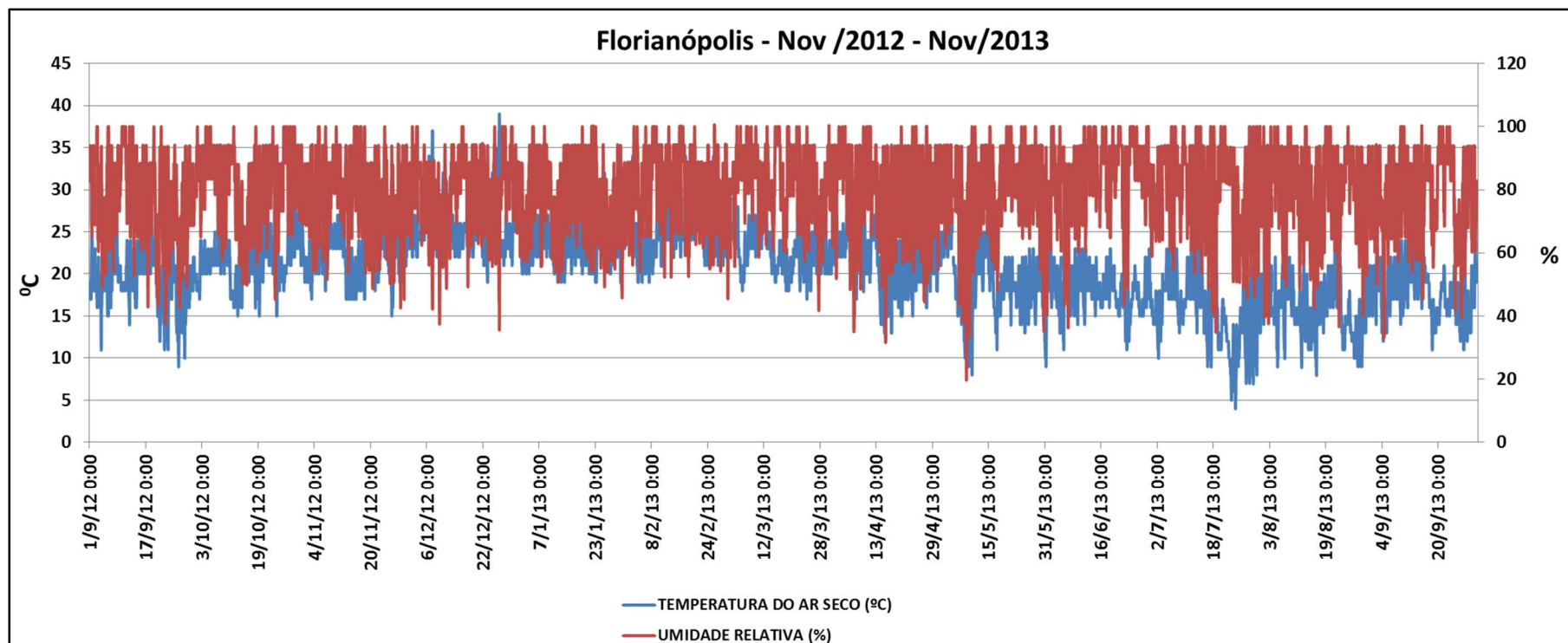
Fonte: Base METAR, Base Aeronáutica do Aeroporto Hercílio Luz.

Figura 4 - Dados históricos de precipitação úmida média anual, coligidos localmente, na Fazenda Ressacada.



Fonte: <http://fazenda.ufsc.br/files/2013/07/Cap-3.8-Hidrologico-EAS-Fazenda-UFSC-Final.pdf> (acesso em 28/11/2013).

Figura 5 -- Dados de Temperatura Atmosférica e Umidade Relativa para a região da Fazenda Ressacada e cercanias.



Fonte: Base METAR, período: Novembro de 2012-2013. Base Aeronáutica do Aeroporto Hercílio Luz.

Figura 6– Dados da Altura da Camada de Limite Atmosférica para a região da Fazenda Ressacada e cercanias, para o período de Novembro de 2012 a 2013, calculados pelo módulo AERMET /AERMOD, a partir dos dados de sondagem do Aeroporto Hercílio Luz.

