

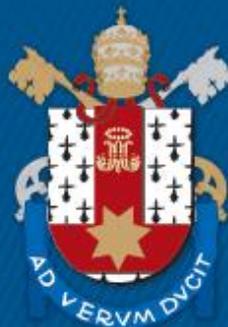
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

RAFAEL BRAGA

**MODELAGEM DA RESPOSTA DE DEPÓSITOS DE HIDRATOS DE METANO NO LEQUE
DEPOSICIONAL DO AMAZONAS, BRASIL, SUBMETIDOS A AUMENTOS DE PRESSÃO E
TEMPERATURA**

Porto Alegre
2020

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**MODELAGEM DA RESPOSTA DE DEPÓSITOS DE HIDRATOS DE
METANO NO LEQUE DEPOSICIONAL DO AMAZONAS, BRASIL,
SUBMETIDOS A AUMENTOS DE PRESSÃO E TEMPERATURA**

RAFAEL BRAGA
ENGENHEIRO MECÂNICO

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

Porto Alegre
Julho, 2020



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**MODELAGEM DA RESPOSTA DE DEPÓSITOS DE HIDRATOS DE
METANO NO LEQUE DEPOSICIONAL DO AMAZONAS, BRASIL,
SUBMETIDOS A AUMENTOS DE PRESSÃO E TEMPERATURA**

RAFAEL BRAGA

ENGENHEIRO MECÂNICO

ORIENTADOR: PROF. DR. FELIPE DALLA VECCHIA

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS

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

Trabalho vinculado a Projeto IODP-CAPES/edital n° 38/2014

**Porto Alegre
Julho, 2020**

Ficha Catalográfica

B813m Braga, Rafael

Modelagem da Resposta de Depósitos de Hidratos de Metano no Leque Depositional do Amazonas, Brasil, Submetidos a Aumentos de Pressão e Temperatura / Rafael Braga . – 2020.

101 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Dalla Vecchia.

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias.

1. Hidratos de metano. 2. modelagem numérica. 3. TOUGH+HYDRATE. 4. mudança climáticas. I. Dalla Vecchia, Felipe. II. Iglesias, Rodrigo Sebastian. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

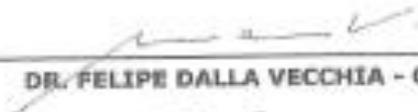
Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

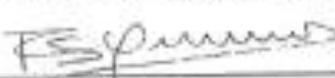


Modelagem da Resposta de Depósitos de Hidratos de Metano no Leque Deposicional do Amazonas, Brasil, Submetidos a Aumentos de Pressão e Temperatura

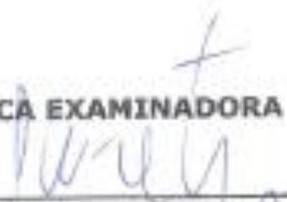
CANDIDATO: RAFAEL BRAGA

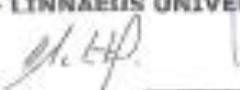
Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.


DR. FELIPE DALLA VECCHIA - ORIENTADOR


DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - COORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA


DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - DEPARTAMENTO DE BIOLOGIA E CIÊNCIAS AMBIENTAIS - LINNAEUS UNIVERSITY - SUÉCIA


DR. JORGE HUGO SILVESTRINI - DO PGETEMA - PUCRS


DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - DO PGETEMA - PUCRS

*“Não sabendo que era impossível,
foi lá e fez!”
(Jean Cocteau)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Beatriz Pacheco Braga, pelo seu apoio, paciência e companheirismo constantes.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus pela oportunidade e pelo crescimento que este trabalho me tem proporcionado. Agradeço aos meus familiares, em especial à minha mãe, e aos meus amigos, pela paciência, pelo apoio e por compreenderem minha ausência, em alguns momentos.

Agradeço muito aos meus orientadores, Professores Doutores Felipe Dalla Vecchia e Rodrigo Sebastian Iglesias, por todo o auxílio, dedicação e paciência a mim endereçados. Meus agradecimentos aos colegas do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais – IPR, pelo apoio e troca de ideias, e ao Dr. Daniel Brian Praeg, pelos diálogos construtivos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos, meu muito obrigado!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE QUADROS	15
LISTA DE SÍMBOLOS	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Hidratos de Gás	25
3.2. Hidratos de Gás na Natureza	26
3.2.1. Estimativas da Quantidade de Metano em Hidratos Oceânicos	28
3.2.2. Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás	30
3.2.3. Detecção de Hidratos de Gás <i>in-situ</i>	32
3.3. Hidratos de Gás e Mudanças Climáticas	33
3.3.1. Estudos em Regiões Diversas	34
3.3.2. Estudos Referentes à Margem de Svalbard, no Ártico	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1. O Código TOUGH+HYDRATE	40
4.1.1. Visão Geral	41
4.1.2. Componentes e Fases	43
4.1.3. Variáveis Primárias	44
4.1.4. Equacionamento	45
4.1.5. Relações de Fases para os Hidratos de Metano	49
4.1.6. Discretização do Espaço e do Tempo	51
4.2. Região de Estudo Deste Trabalho	51

4.3. Modelos Unidimensionais	52
4.3.1. Dados de Entrada dos Modelos	55
4.3.2. Temperaturas Atuais da Água de Fundo	58
4.4. Parâmetros de Simulação.....	58
4.5. Procedimento Para Inicialização dos Modelos.....	59
4.5.1. Distribuição da Pressão e da Temperatura.....	60
4.5.2. Determinação da Extensão da MHSZ	61
4.5.3. Comentários Sobre o Procedimento de Inicialização	62
4.6. Aumento das Pressões e das Temperaturas da Água de Fundo, desde o Último Máximo Glacial até o Presente.....	63
4.6.1. Justificativa	63
4.6.2. Dados Necessários para as Simulações.....	64
4.6.3. Determinação do Gradiente Geotérmico no LGM	69
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1. Resultados para 600 m de Profundidade de Água	73
5.2. Resultados para 650 m e 700 m de Profundidade de Água	80
5.3. Discussão dos Resultados.....	89
6. CONCLUSÕES	94
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Estruturas dos hidratos de gás, os tipos e o número de cavidades em cada uma delas, e possíveis moléculas de “hóspedes”. Adaptada de Sloan (2003).....26
- Figura 3.2. Depósitos inferidos e conhecidos de hidratos de gás ao redor do mundo. Adaptada de Hester e Brewer (2009).....27
- Figura 3.4. Ilustração da Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás (GHSZ), da Zona de Ocorrência dos Hidratos de Gás (GHOZ) e do efeito de outros gases e da presença de sais sobre a estabilidade de hidratos de gás oceânicos. Adaptada de Hester e Brewer (2009).....31
- Figura 3.5. Ilustração da GHSZ (maior velocidade sísmica), de uma zona contendo gás livre (menor velocidade sísmica), e do BSR, marcando a fronteira entre as duas zonas. Adaptada de Clennell (2000).....33
- Figura 4.1. Relação pressão-temperatura de equilíbrio utilizada no **T+H** para o sistema H₂O-CH₄. As fases são: Lw = fase aquosa, V = fase gasosa, H = hidrato e I = gelo. Q₁ é o ponto quádruplo (coexistência das fases aquosa, gasosa, gelo e hidrato). Fonte: Moridis (2014).....50
- Figura 4.2. Leque Depositional do Amazonas. A área em azul representa a região de estudo deste trabalho e marca a faixa de profundidades do limite superior da MHSZ, calculada por Ketzer et al. (2019). Adaptado de Ketzer et al. (2019).....52
- Figura 4.3. Representação esquemática do modelo 1D (não está em escala).53
- Figura 4.4. Representação esquemática dos 3 modelos 1D utilizados neste estudo. Os modelos são representativos de profundidades de água de 600 m, 650 m e 700 m.54
- Figura 4.5. Curvas de aumento do nível relativo do mar (NRM) e da temperatura da água de fundo (TAF), desde o LGM (há aproximadamente 20.000 anos atrás) até o presente, para o Atlântico Norte, segundo os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002) (AP = antes do presente).....65
- Figura 4.6. Localização aproximada **(A)** do Leque Depositional do Amazonas (entre 0°0' – 5°0'N e 45°0' – 50°0' W) e **(B)** da região na qual foram obtidos os dados utilizados por Waelbroeck et al. (2002), para a reconstrução da temperatura da água de fundo, para o Atlântico Norte (em torno de 55°29'N e 14°42' W).....66

Figura 4.7. Curvas de aumento (A) da pressão e (B) da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, para os modelos referentes a 600 m, 650 m e 700 m de água.	68
Figura 4.8. Curvas esperadas de distribuição da temperatura para 600 m de profundidade de água, caso o gradiente geotérmico (26°C/km) houvesse se mantido inalterado desde o LGM até o presente (gráfico construído para temperatura da água de fundo 4,3°C mais baixa que a atual).	69
Figura 4.9. Curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente, para o modelo referente a 600 m de profundidade de água, obtidas nos testes preliminares.	70
Figura 4.10. Determinação dos gradientes geotérmicos no LGM para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água.	72
Figura 5.1. 600 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano (SH) e da fase gasosa (SG) (AP = antes do presente).	74
Figura 5.2. 600 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_hid) e volume de metano gasoso (V_CH4) dentro do modelo (AP = antes do presente).	75
Figura 5.3. 600 m de profundidade de água: Fluxo de metano gasoso e aquoso no fundo marinho (AP = antes do presente).	75
Figura 5.4. 600 m de profundidade de água: Massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).	76
Figura 5.5. Perfis da pressão nos poros (P) e da pressão de equilíbrio dos hidratos de metano (P_{eq}) para 600 m de profundidade de água, há 8.000 anos atrás.	78
Figura 5.6. Curvas de distribuição da temperatura no modelo, no LGM e no presente, para 600 m de profundidade de água.	80
Figura 5.7. 650 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa (AP = antes do presente).	82
Figura 5.8. 700 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa (AP = antes do presente).	83
Figura 5.9. 650 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_hid) e volume de metano gasoso (V_CH4) no modelo (AP = antes do presente).	84

Figura 5.10. 700 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_{hid}) e volume de metano gasoso (V_{CH4}) no modelo (AP = antes do presente).	84
Figura 5.11. 650 m de profundidade de água: Fluxos de metano gasoso e aquoso no fundo marinho e massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).	87
Figura 5.12. 700 m de profundidade de água: Fluxos de metano gasoso e aquoso no fundo marinho e massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).	88
Figura 5.13. Curvas de distribuição da temperatura, no LGM e no presente, para os modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água.	89
Figura 5.14. Representação esquemática da redução da espessura da MHSZ para 600, 650 e 700 m de profundidade de água (não está em escala).	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Dados de entrada utilizados nos modelos.....	55
Tabela 4.2. Temperaturas atuais da água de fundo para cada profundidade de água.	58
Tabela 4.3. Parâmetros de simulação.....	59
Tabela 4.4. Temperaturas da água de fundo no presente e no LGM, para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água.....	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Variáveis primárias (VPs) para o modelo de equilíbrio de formação/dissociação de hidratos. Adaptado de Moridis (2014).	45
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

BSR	Bottom Simulating Reflection	—
c_{pR}	Capacidade térmica da rocha seca	$\frac{J}{kg \cdot ^\circ C}$
F_β	Fluxo da fase β ($= A, G$)	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
F^θ	Fluxo de calor	$\frac{W}{m^2}$
F_β^κ	Fluxo do componente κ na fase β	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
g	Vetor aceleração da gravidade	$\frac{m}{s^2}$
GHSZ	Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás	—
GHOZ	Zona de Ocorrência dos Hidratos de Gás	—
h	Profundidade de água	m
H_β	Entalpia específica da fase β	$\frac{J}{kg}$
ISM	Interface Sulfato-metano	—
k	Permeabilidade absoluta do meio poroso	m^2
$k_{r\beta}$	Permeabilidade relativa do meio poroso à fase β ($\equiv A, G$)	—
$\overline{\lambda_\theta}$	Condutividade térmica composta	$\frac{W}{m \cdot ^\circ C}$
LGM	Último Máximo Glacial (<i>Last Glacial Maximum</i>)	—
M^κ	Termo de acumulação do componente κ	$\frac{kg}{m^3}$
MHSZ	Zona de Estabilidade dos Hidratos de Metano	—
OAM	Oxidação Anaeróbica do Metano	—
p_{hid}	Pressão hidrostática	Pa
P_β	Pressão da fase β ($\equiv A, G$)	Pa
q^κ	Termo fonte/sumidouro do componente κ	$\frac{kg}{m^3 \cdot s}$
S_β	Saturação da fase β ($\equiv A, G, H, I$)	—
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
TAF	Temperatura da água de fundo	$^\circ C$
T_0	Temperatura de referência (273,15 K)	K
U_β	Energia interna específica da β	$\frac{J}{kg}$

X_{β}^{κ}	Fração mássica do componente κ na fase β	—
ZRS	Zona de Redução do Sulfato	—
ΔH^0	Entalpia específica da formação/dissociação dos hidratos de CH ₄	$\frac{J}{kg}$
ΔT_D	Redução da temperatura induzida pelo inibidor	K
$\Delta T_{D,r}$	Redução da temperatura na fração molar de referência	K
μ_{β}	Viscosidade dinâmica da fase β	$Pa \cdot s$
ρ_{am}	Densidade da água do mar	$\frac{kg}{m^3}$
ρ_{β}	Densidade da fase β ($\equiv A, G, H, I$)	$\frac{kg}{m^3}$
ρ_R	Densidade dos grãos da rocha	$\frac{kg}{m^3}$
ϕ	Porosidade do meio poroso	%

RESUMO

BRAGA, Rafael. **Modelagem da Resposta de Depósitos de Hidratos de Metano no Leque Deposicional do Amazonas, Brasil, Submetidos a Aumentos de Pressão e Temperatura.** Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Hidratos de gás são compostos cristalinos, nos quais moléculas de gás são aprisionadas em cavidades poliédricas formadas por moléculas de água. Os mesmos ocorrem na natureza em sedimentos marinhos e em solos permanentemente congelados (*permafrosts*), onde as condições de altas pressões e baixas temperaturas os mantêm estáveis. Na margem continental brasileira, hidratos de gás (predominantemente metano) foram recuperados no Leque Deposicional do Amazonas (situado na região da foz/delta do Rio Amazonas). Vários estudos foram desenvolvidos, nos últimos anos, com o objetivo de estudar o comportamento da zona de estabilidade dos hidratos de metano (MHSZ, do inglês *methane hydrate stability zone*) em sedimentos marinhos e potenciais liberações de metano para o oceano. No entanto, o efeito de variações simultâneas da pressão e da temperatura sobre depósitos de hidratos de gás, em escalas de tempo de milênios, ainda é um campo a ser explorado. Esse trabalho teve como objetivo investigar, através de modelagem matemática e simulação numérica com o código TOUGH+HYDRATE, o comportamento de hidratos de metano no limite superior da MHSZ, no Leque Deposicional do Amazonas, submetidos a aumentos simultâneos da pressão (nível do mar) e da temperatura da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial até o presente. Os resultados indicaram que, para 600 m de profundidade de água, a espessura da MHSZ diminuiu até que a mesma ficou ausente no modelo e, após, uma nova MHSZ se formou próximo ao topo do modelo. Para 650 e 700 m de profundidade de água, a espessura da MHSZ diminuiu, mas a MHSZ não deixou de existir nos modelos. Metano gasoso foi liberado para o oceano somente no modelo referente a 600 m de profundidade de água (em torno de 66 kg, entre cerca de 14.000 e 6.000 anos atrás).

Palavras-Chaves: Hidratos de metano, modelagem numérica, TOUGH+HYDRATE, mudanças climáticas.

ABSTRACT

BRAGA, Rafael. **Modelling the Response of Methane Hydrate Deposits on the Amazon Deep-sea Fan, Brazil, Forced by Pressure and Temperature Increases.** Porto Alegre. 2020. Master/PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Gas hydrates are solid crystalline compounds, in which gas molecules are trapped within polyhedral cavities formed by water molecules. In nature, they occur in permafrosts and within oceanic sediments, where the conditions of high pressures and low temperatures keep them stable. In the Brazilian continental margin, gas hydrates (predominantly methane) have been recovered on the Amazon Deep-sea Fan (in the Amazon River Delta region). Several studies have been developed recently, in order to investigate the methane hydrate stability zone (MHSZ) behavior of oceanic hydrates and potential methane releases into the ocean. However, the effect of simultaneous pressure and temperature variations on methane hydrate deposits, in millennia time scales, is still a field to be explored. This work aimed to investigate, through mathematical modelling and numerical simulation with the TOUGH+HYDRATE code, the response of methane hydrates within the feather edge of the MHSZ on the Amazon Deep-sea Fan, to simultaneous pressure and bottom water temperature increases, since the Last Glacial Maximum up to present days. The results indicated that, for 600 meters water depth (mwd), the thickness of the MHSZ decreased, the MHSZ disappeared in the model and then a new MHSZ developed close to the top of the model. For 650 mwd and 700 mwd, the MHSZ thickness decreased, but the MHSZ did not disappear in the models. Gaseous methane was released into the ocean only in the model for 600 mwd (approximately 66 kg, from 14.000 to 6.000 years before present).

Key-words: Methane hydrates, numerical modelling, TOUGH+HYDRATE, climate changes.

1. INTRODUÇÃO

Hidratos de gás são compostos cristalinos, não-estequiométricos, similares em aspecto físico ao gelo, nos quais as moléculas do gás (denominadas “hóspedes”) são aprisionadas em cavidades poliédricas formadas por moléculas de água (Sloan e Koh, 2007 apud Boufares et al., 2018). Sua formação requer condições de alta pressão e baixa temperatura, o que faz com que ocorram naturalmente em sedimentos abaixo de solos permanentemente congelados (*permafrost*) e em sedimentos marinhos, em taludes continentais (e.g. Tréhu et al., 2006). Na natureza, os hidratos são compostos por gás natural, cujo principal componente é o metano (CH₄) (e.g. Chong et al., 2016). Segundo Makogon (2010), 97% dos hidratos de gás natural estão localizados *offshore* (isto é, em sedimentos marinhos), e apenas 3% em terra (*permafrost*).

Em sedimentos marinhos, a zona de estabilidade dos hidratos de gás (GHSZ, do inglês *Gas Hydrate Stability Zone*) é função do nível do mar (pressão), da temperatura da água de fundo, do gradiente geotérmico, da salinidade e da composição do gás (e.g. Dickens e Quinby-Hunt, 1994; Reagan et al., 2011; Chong et al., 2016). Portanto, ao serem expostos a variações de pressão e/ou a variações da temperatura da água de fundo, os hidratos podem se dissociar, liberando água e metano (ou outros hidrocarbonetos leves). Vários estudos têm sido realizados visando estimar, a nível global, a quantidade de metano em hidratos oceânicos. Apesar de as quantidades variarem muito – por exemplo, de 3.000 giga toneladas de metano (Gt de CH₄) (Buffet e Archer, 2004) até 74.400 Gt de CH₄ (Klauda e Sandler, 2005), os resultados de tais estudos indicam a existência de grandes quantidades de metano aprisionado em hidratos nos oceanos.

Na margem continental brasileira, hidratos de gás foram recentemente recuperados em duas regiões – na Bacia de Pelotas (no Cone de Rio Grande, no Sudeste), e na Bacia do Amazonas (no Leque Depositional do Amazonas, na região equatorial) (Miller et al., 2015; Ketzer et al., 2018, 2019). Em ambas as regiões, liberações de gás do fundo marinho para o oceano foram detectadas ocorrendo ao longo do limite superior da GHSZ e também em regiões mais profundas, dentro da GHSZ (Ketzer et al., 2019). Segundo Ketzer et al. (2019), a liberação de gás ao longo da GHSZ pode estar relacionada à dissociação de hidratos de metano ou a fluxos verticais de gás através da zona de estabilidade.

O Leque Depositional do Amazonas, localizado na margem Equatorial Atlântica, próximo à foz/delta do Rio Amazonas, estende-se 700 km em direção ao mar, a partir da plataforma continental, até profundidades de água superiores a 4.000 m, ocupando uma área de 330.000 km² (Ketzer et al., 2018, 2019). A presença de hidratos de gás nessa região foi inicialmente reportada nos anos oitenta, a partir da observação de BSRs (do inglês “*Bottom Simulating Reflectors*”) (Ketzer et al., 2019), e foi confirmada por Ketzer et al. em 2018. Os autores detectaram 53 plumas de gás na coluna de água, em profundidades entre 650 e 2.600 m de água. Dessas 53 plumas, 40% estão próximas do limite superior da GHSZ, entre 650 e 715 m de profundidade de água, estando provavelmente relacionadas à dissociação de hidratos de gás devido ao aquecimento das águas de fundo do oceano em escalas de tempo antropogênicas ou pós-glaciais, e/ou devido a variações sazonais das temperaturas das águas de fundo (Ketzer et al., 2018). As demais plumas (60%) ocorrem dentro da GHSZ, ao longo de falhas no fundo marinho, que marcam estruturas mais profundas relacionadas ao colapso gravitacional do Leque Depositional (Ketzer et al., 2018).

Diversos estudos de modelagem e simulação numérica têm sido realizados com o objetivo de investigar relações entre variações climáticas, dissociação de hidratos de metano e liberação do gás para o oceano. Modelagem matemática e simulação numérica são ferramentas importantes no estudo de sistemas com hidratos de gás, pois permitem investigar cenários que podem ter ocorrido no passado e que poderão ocorrer no futuro, e realizar testes de sensibilidade para os muitos parâmetros envolvidos na descrição desses sistemas.

Alguns programas de computador foram desenvolvidos para resolver numericamente problemas que envolvam hidratos de metano. Em 2008, Wilder et al. realizaram um estudo comparando esses programas. Dentre eles, se destaca o código TOUGH+HYDRATE (T+H) (Moridis, Kowalsky e Pruess, 2008, 2012; Moridis e Pruess, 2014; Moridis, 2014) que, desde sua primeira versão em 2008, tem sido largamente utilizado em estudos que investigam a relação entre hidratos de metano, variações climáticas e liberação de metano para o oceano (e.g. Reagan e Moridis, 2008; Reagan et al., 2011; Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno et al., 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016; Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017; Braga et al., 2020).

Apesar desse grande número de trabalhos, a maioria deles é referente a regiões polares (Reagan et al., 2011; Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno et al., 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016). Além disso, esses estudos investigaram a resposta de depósitos de hidratos a variações apenas da temperatura da água de fundo – normalmente considerando aumentos lineares da mesma, e escalas de tempo de décadas ou séculos, até no máximo 2.000 anos, nos quais a pressão foi mantida constante, indicando nível do mar constante. Essa hipótese é válida para os períodos de tempo considerados nesses estudos.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que investiguem o comportamento de depósitos de hidratos de gás submetidos a variações simultâneas da pressão e da temperatura da água de fundo em escalas de tempo de milênios. Tal investigação é relevante no sentido de fornecer informações referentes ao comportamento da zona de estabilidade dos hidratos de gás e de possíveis dissociações dos hidratos e liberações de metano para o oceano, a longo prazo, induzidas por mudanças climáticas.

Além disso, com exceção do trabalho de Braga et al. (2020) – no qual os autores investigaram o efeito de oscilações sazonais da temperatura da água de fundo sobre a estabilidade de hidratos de metano localizados no limite superior da zona de estabilidade, no Cone de Rio Grande (Bacia de Pelotas) – não há estudos publicados com modelos de dissociação de hidratos marinhos na América do Sul. Com isso, a possível magnitude de liberação de metano devido a variações da zona de

estabilidade dos hidratos ao longo da margem continental brasileira é praticamente desconhecida (Ketzer et al., 2019).

Isso posto, e considerando a possibilidade de liberações significativas de metano para o oceano devido à dissociação de hidratos no limite superior da sua zona de estabilidade, induzidas por mudanças climáticas, torna-se de grande relevância o estudo das respostas de depósitos rasos de hidratos de metano, submetidos a perturbações resultantes de alterações climáticas de longo prazo na margem continental brasileira.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho conceitual é estudar, com o uso de modelagem matemática e simulação numérica, o comportamento de depósitos de hidratos de metano localizados no limite superior da sua zona de estabilidade, submetidos a aumentos da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial até o presente, no Leque Depositional do Amazonas, Brasil.

2.1. Objetivos Específicos

- Estudar o comportamento da zona de estabilidade dos hidratos de metano, em escalas de tempo de milênios, frente ao aumento simultâneo da pressão e da temperatura, no Leque Depositional do Amazonas, tendo em vista que o aumento da pressão favorece a estabilidade dos hidratos, enquanto que o aumento da temperatura prejudica sua estabilidade.
- Investigar a possibilidade de ocorrência e a magnitude da liberação de metano para o oceano, devido à dissociação dos hidratos, em função do aumento simultâneo da pressão e da temperatura, em escalas de tempo de milênios, no Leque Depositional do Amazonas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta inicialmente algumas informações básicas referentes a hidratos de gás, sendo em seguida abordada a ocorrência de hidratos de gás na natureza. Por fim, são apresentados alguns estudos publicados que avaliaram as relações entre mudanças climáticas, dissociação de hidratos de metano e liberação do gás para o oceano e para a atmosfera, ressaltando os principais resultados obtidos por esses estudos.

3.1. Hidratos de Gás

Hidratos ou clatratos de gás são compostos cristalinos, não-estequiométricos, similares ao gelo em aspecto físico, nos quais as moléculas de gás (denominadas “hóspedes”) são aprisionadas em cavidades poliédricas, formadas por moléculas de água (Sloan e Koh, 2007 apud Boufares et al., 2018). As estruturas dos hidratos de gás são estabilizadas por ligações de hidrogênio entre as moléculas de água, e por interações de van der Waals entre a rede de moléculas de água e as moléculas de “hóspedes” (Boufares et al., 2018). De acordo com o raio dessas moléculas, três estruturas podem ser formadas – estrutura sI, estrutura sII e estrutura sH (Boufares et al., 2018).

A Figura 3.1 apresenta as estruturas sI, sII e sH, o tipo e o número de cavidades que compõem cada uma dessas estruturas, além de possíveis moléculas de “hóspedes”. De acordo com a Figura 3.1, o cristal unitário da estrutura sI, por exemplo, é composto por 2 cavidades 5^{12} , 6 cavidades $5^{12}6^2$ e 46 moléculas de água (Sloan, 2003). As condições de temperatura e pressão, o tamanho e a natureza química das moléculas de gás determinam qual estrutura é formada (Sloan e Koh, 2008 apud Chong et al., 2016).

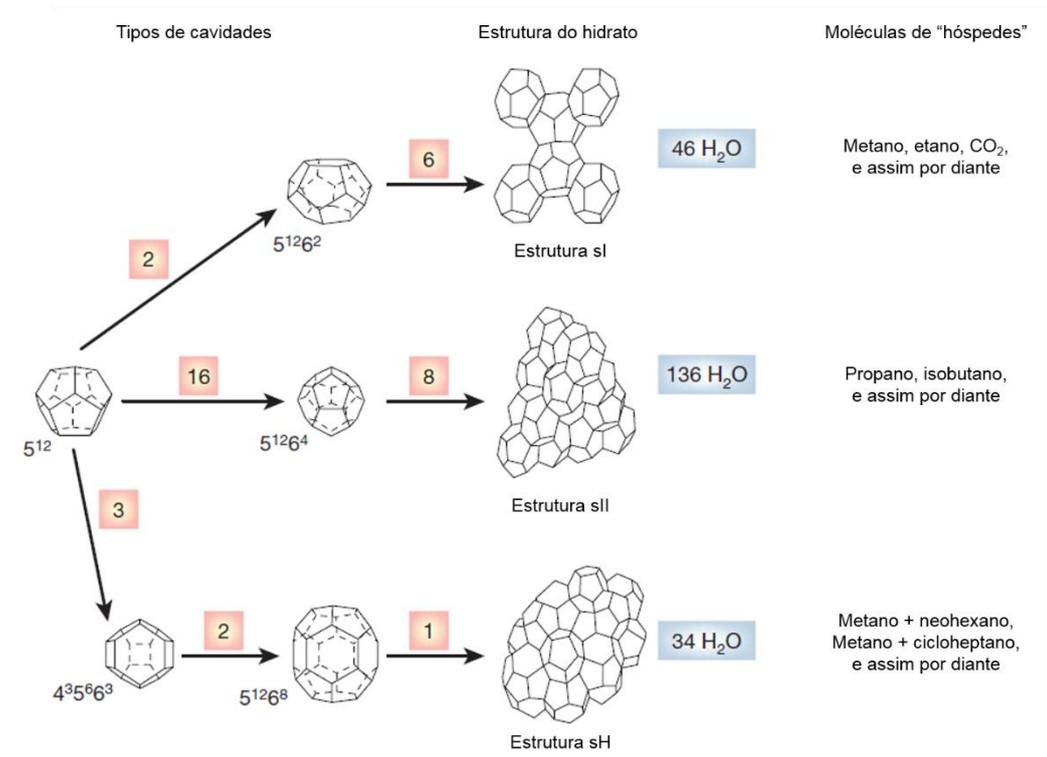


Figura 3.1. Estruturas dos hidratos de gás, os tipos e o número de cavidades em cada uma delas, e possíveis moléculas de "hóspedes". Adaptada de Sloan (2003).

3.2. Hidratos de Gás na Natureza

Hidratos de gás natural foram detectados na natureza pela primeira vez entre as décadas de 1960 e 1970 (em 1964, no campo de gás Messoyakha, na Sibéria, e durante a década de 1970, em sedimentos marinhos) (Demirbas, 2010). A Figura 3.2 apresenta os depósitos inferidos e conhecidos de hidratos de gás ao redor do mundo. Nessa figura, obtida de Hester e Brewer (2009), os depósitos de hidratos de gás na margem brasileira foram modificados de "inferidos" para "conhecidos". A confirmação de depósitos de hidratos de gás no Cone de Rio Grande (Bacia de Pelotas) e no Leque Depositional do Amazonas (Bacia do Amazonas) ocorreu em 2015 (Miller et al., 2015) e em 2018 (Ketzner et al., 2018), respectivamente.

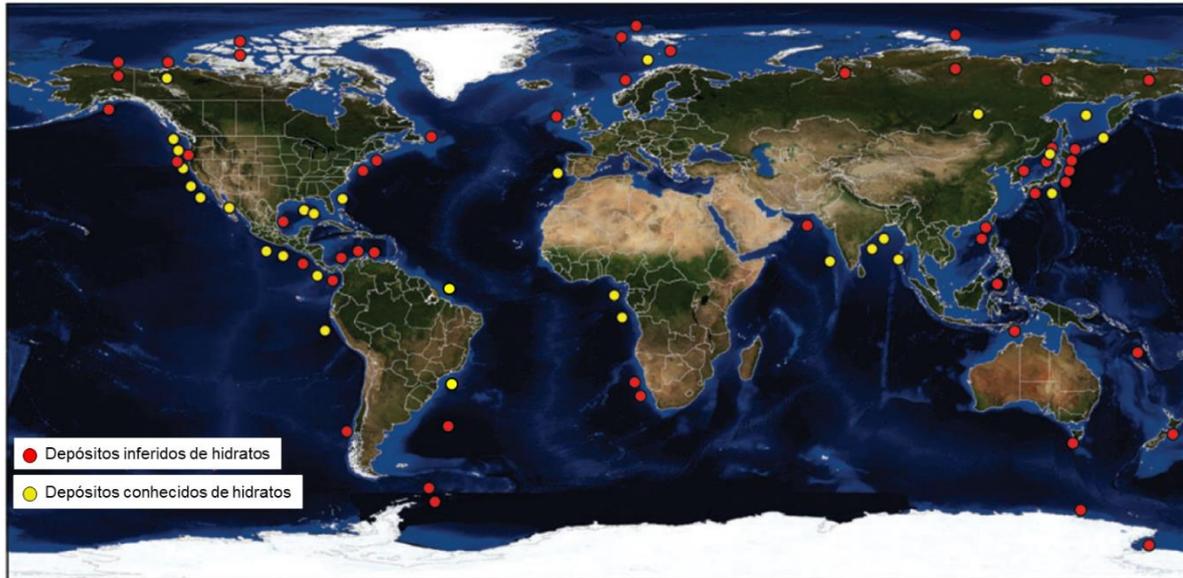


Figura 3.2. Depósitos inferidos e conhecidos de hidratos de gás ao redor do mundo. Adaptada de Hester e Brewer (2009).

O principal componente dos hidratos de gás natural é o metano, mas eles podem conter também CO_2 , etano, propano e butano (Demirbas, 2010). Os hidrocarbonetos que formam hidratos podem ter duas origens – biogênica ou termogênica (e.g. Tréhu et al., 2006; Chong et al., 2016). O gás natural biogênico é formado por micro-organismos geradores de metano e caracteriza-se pelo alto teor de metano (Chong et al., 2016). Por outro lado, o gás natural termogênico é formado pela decomposição térmica de matéria orgânica ou de petróleo em profundidades maiores que 1.000 m nos sedimentos (Seol e Lee, 2013).

A origem do gás pode ser determinada pela composição molecular (C_1/C_{2+}) dos gases de hidrocarbonetos em amostras de hidratos de gás, juntamente com medições do isótopo de carbono do metano ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1}$) (Seol e Lee, 2013). Valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1} < -60\text{‰}$ indicam uma origem biogênica para o metano e hidrocarbonetos biogênicos possuem $\text{C}_1/\text{C}_{2+} > 1.000$ (Seol e Lee, 2013). No entanto, metano com $\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_1} > -60\text{‰}$ e acompanhado de quantidades significativas de hidrocarbonetos de maior peso molecular (e.g., etano e propano), possui origem termogênica (Schoell, 1988 apud Seol e Lee, 2013).

Segundo Rodrigues et al. (2017), a oxidação anaeróbica do metano (OAM) e a redução do sulfato (SO_4^{2-}) – que dá origem à zona de redução do sulfato (ZRS), são

processos dominantes em sedimentos ricos em matéria orgânica. A ZRS inicia no fundo marinho e não tem espessura fixa (Hunter et al., 2013). Dentro da ZRS, metano e sulfato são consumidos pela OAM (Hunter et al., 2013). Abaixo da ZRS, ocorre a zona metanogênica, na qual metano se difunde para cima, e a fronteira entre a ZRS e a zona metanogênica é denominada interface sulfato-metano (ISM) (Rodrigues et al., 2017). Assim, hidratos de gás podem se formar na zona metanogênica, mas não na ZRS, pois as baixas concentrações de metano nessa zona limitam a formação dos hidratos (Hester e Brewer, 2009). A Figura 3.3 apresenta de maneira esquemática a zona de redução do sulfato (ZRS), a interface sulfato-metano (ISM) e a zona metanogênica.

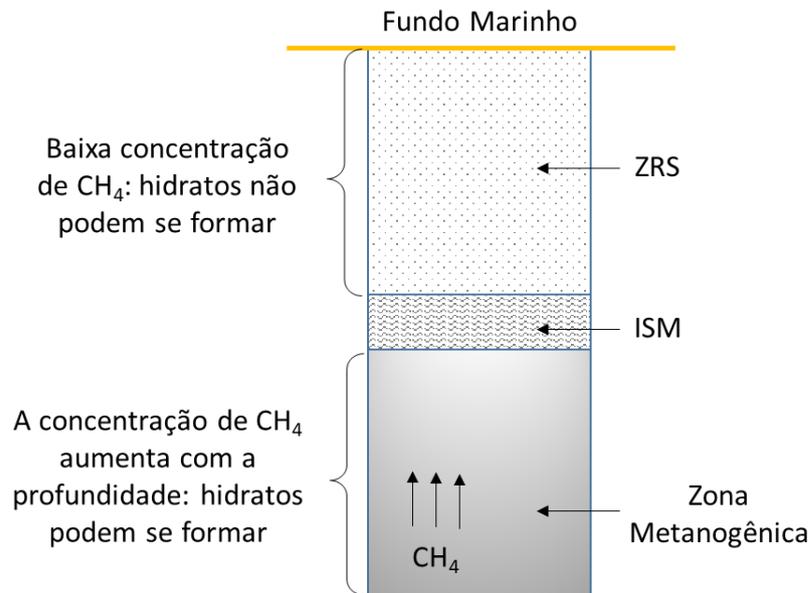


Figura 3.3. Representação esquemática da ZRS, da ISM e da zona metanogênica. Fonte: este estudo.

3.2.1. Estimativas da Quantidade de Metano em Hidratos Oceânicos

Desde a descoberta de que hidratos de gás ocorrem naturalmente na natureza, vários estudos foram realizados visando estimar a quantidade de metano em hidratos oceânicos, a nível global. Os primeiros estudos publicados na década de 1970 e início da década de 1980 estimaram entre $10^{17} - 10^{18} \text{ m}^3$ de metano em hidratos submarinos (Milkov, 2004). Essa estimativa diminuiu para 10^{16} m^3 na década de 1980 e início da década de 1990, passando para $10^{14} - 10^{15} \text{ m}^3$ no final da década de 1990 (Milkov,

2004). Segundo Milkov (2004), essa redução nas estimativas foi resultado de uma melhor compreensão da distribuição e da concentração de hidratos de gás em sedimentos marinhos. Em seu trabalho, Milkov (2004) afirma que a estimativa que melhor reflete o conhecimento atual referente a hidratos submarinos é ~ 500 – 2.500 Gt de metano ($1 - 5 \times 10^{15} \text{ m}^3$).

Em 2004, Buffett e Archer estimaram em cerca de 3.000 Gt a quantidade de metano aprisionado em hidratos oceânicos, valor próximo daquele proposto por Milkov (2004). Frente a essas reduções das estimativas, Milkov (2004) levantou a hipótese de que o papel dos hidratos de gás no ciclo global do carbono poderia não ser tão significativo como anteriormente especulado. Entretanto, em 2005, Klauda e Sandler estimaram quantidades muito maiores do que as obtidas por Milkov (2004) e por Buffett e Archer (2004): Klauda e Sandler (2005) estimaram em 74.400 Gt ($1,2 \times 10^{17} \text{ m}^3$) a quantidade de metano em hidratos submarinos, sendo que, desse valor, cerca de 27.300 Gt de CH_4 ($4,4 \times 10^{16} \text{ m}^3$) estariam em margens continentais. Estudos posteriores, no entanto, voltaram a obter estimativas menores. Em 2015, Kretschmer et al. estimaram em cerca de 1.146 Gt a quantidade de metano aprisionado em hidratos marinhos. Em 2013, Piñero et al. estimaram que, desconsiderando fluxos de fluidos, a quantidade de carbono aprisionado em hidratos marinhos estaria entre 3 e 455 Gt, dependendo da taxa de sedimentação; ao considerar fluxos de fluidos ricos em metano, tal estimativa passa para cerca de 550 Gt de carbono, segundo Piñero et al. (2013). Os autores ponderam, no entanto, que consideram esse valor de 550 Gt de carbono como uma estimativa mínima, devido à falta de maiores informações referentes à migração vertical de metano gasoso através da zona de estabilidade dos hidratos de gás.

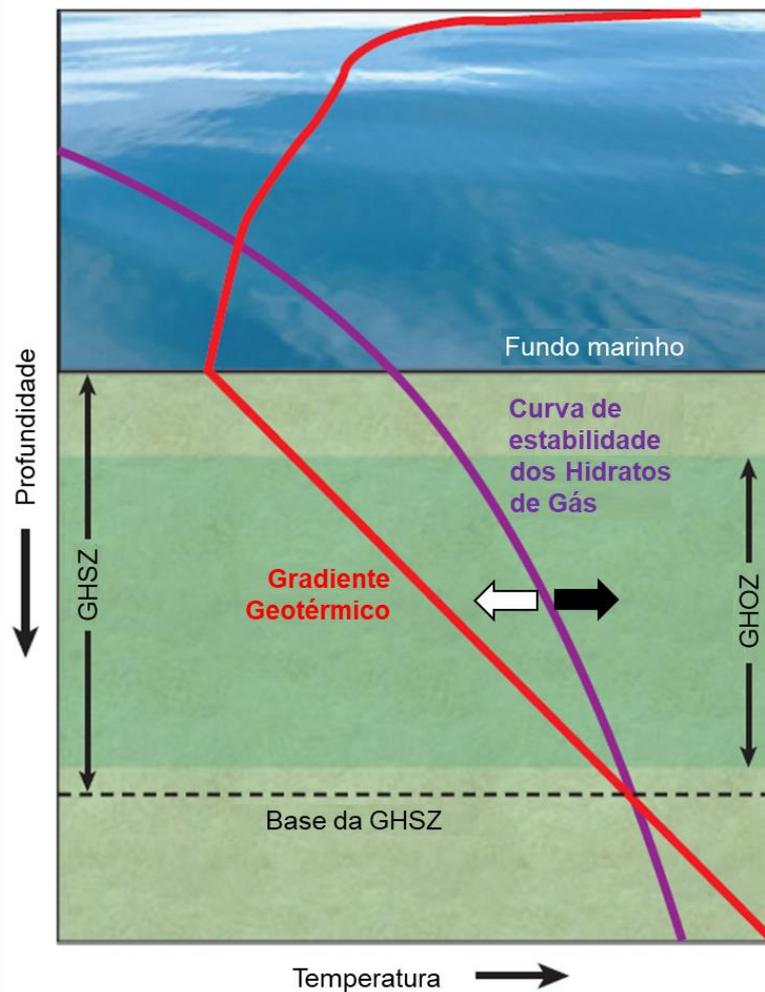
Como se pode perceber, apesar dos esforços que vários pesquisadores e grupos de pesquisa vêm empreendendo para estimar a quantidade de metano aprisionado em hidratos oceânicos, as estimativas ainda são incertas e muito variáveis. Entretanto, a quantidade de metano em hidratos marinhos é significativa, mesmo para as menores estimativas. Para fins de comparação, Chong et al. (2016) afirmam que a quantidade de carbono em hidratos de gás natural é duas vezes maior que em todos os combustíveis fósseis juntos.

3.2.2. Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás

Para hidratos de gás que ocorrem em sedimentos marinhos, a zona de estabilidade dos hidratos de gás (GHSZ, do inglês *Gas Hydrate Stability Zone*) se refere à região, a partir do fundo marinho, na qual as condições de pressão e temperatura são tais que permitem a existência de hidratos de gás. A GHSZ é limitada (ou seja, sua base é dada) pela intersecção entre o gradiente geotérmico regional e a curva referente ao limite de estabilidade dos hidratos de gás (e.g. Buffett e Archer, 2004; Tréhu et al. 2006; Reagan e Moridis, 2008; Hester e Brewer, 2009).

Conforme mencionado anteriormente, no entanto, o metano é o gás que predomina nos hidratos oceânicos. Devido à redução do sulfato (mencionada na seção anterior), nem sempre o metano está disponível ao longo de toda a GHSZ, o que significa que a disponibilidade de metano é geralmente o fator limitante na formação dos hidratos, pois os mesmos somente se formarão onde a concentração de metano dissolvido na água dos poros for maior que sua solubilidade nessa água (Tréhu et al., 2006; Hester e Brewer, 2009). Devido a esse fato, alguns autores (e.g. Hester e Brewer, 2009) definem a *Zona de Ocorrência dos Hidratos de Gás* (GHOZ, do inglês *Gas Hydrate Occurrence Zone*), que é sempre menor que a GHSZ. A Figura 3.4 apresenta uma ilustração dos conceitos de GHSZ e de GHOZ para hidratos oceânicos.

A estabilidade dos hidratos de gás é influenciada pela presença de sais dissolvidos na água – como ocorre com a água do mar, e pela presença de outros gases além do metano nos hidratos, conforme também ilustrado na Figura 3.4. A presença de outros gases aumenta a estabilidade dos hidratos (e.g. Clennell, 2000; Chong et al., 2016), enquanto que sais dissolvidos reduzem sua estabilidade (e.g. Clennell, 2000).



➡ Efeito de outros gases (CO_2 , H_2S , C_2+ ...) sobre a estabilidade dos hidratos de gás

⇨ Efeito de sais sobre a estabilidade dos hidratos de gás

Figura 3.4. Ilustração da Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás (GHSZ), da Zona de Ocorrência dos Hidratos de Gás (GHOZ) e do efeito de outros gases e da presença de sais sobre a estabilidade de hidratos de gás oceânicos. Adaptada de Hester e Brewer (2009).

A “curva de estabilidade dos hidratos de gás” ilustrada na Figura 3.4 se refere à curva que define o limite de estabilidade (ou fronteira de fase) dos hidratos de gás. Essa curva pode ser obtida experimentalmente (e.g., Dickens e Quinby-Hunt, 1994) ou utilizando softwares (e.g., o *CSMGem* – Sloan e Koh, 2008 apud Chong et al., 2016), para sistemas metano–água pura ou metano–água do mar. Para hidratos que ocorrem em sedimentos marinhos, onde a temperatura *in-situ* é dada pelo gradiente geotérmico regional, hidratos de gás podem estar presentes onde a temperatura é menor que a temperatura de dissociação dos hidratos (ou seja, à esquerda da curva de estabilidade dos hidratos de gás).

Apesar da diferenciação entre GHSZ e GHZOZ, é comum em trabalhos envolvendo modelagem matemática e simulação numérica utilizar apenas “GHSZ” para denominar a zona de estabilidade dos hidratos de gás (e.g. Reagan e Moridis, 2008; Reagan et al., 2011; Marín-Moreno et al., 2015a; Stranne et al., 2016), ou “MHSZ” (do inglês, *Methane Hydrate Stability Zone*), para denominar a zona de estabilidade dos hidratos de metano (e.g. Thatcher et al., 2013; Stranne, O’Regan e Jakobsson 2016, 2017), sem a utilização de “GHZOZ”. Modelar as condições que definem a GHZOZ é bastante complexo, pois torna necessário modelar as reações químicas de geração e de consumo de metano. Portanto, neste trabalho foram utilizados apenas os termos “GHSZ” e “MHSZ”.

3.2.3. Detecção de Hidratos de Gás *in-situ*

Pesquisas geofísicas são uma das principais maneiras de detectar a presença de hidratos de gás em sedimentos marinhos, e constituem um precursor essencial para expedições de perfuração (Tréhu et al., 2006). Um dos indicadores geofísicos mais amplamente utilizados para detecção de hidratos de gás é uma reflexão sísmica distinta, denominada “*Bottom Simulating Reflection*”, ou BSR (Tréhu et al., 2006). O BSR, que ocorre abaixo do fundo marinho, é interpretado como o resultado de um contraste de velocidades sísmicas entre sedimentos contendo hidratos de gás (velocidades sísmicas mais altas), localizados acima de sedimentos contendo gás livre (velocidades sísmicas mais baixas) (Tréhu et al., 2006; Haacke, Westbrook e Hyndman, 2007). Desse modo, o BSR marca a base da GHSZ, que coincide com a interface entre uma zona contendo hidratos de gás (acima), e uma zona contendo gás livre (abaixo) (Tréhu et al., 2006; Haacke, Westbrook e Hyndman, 2007). A Figura 3.5 apresenta uma ilustração da GHSZ, do BSR e de uma zona de gás livre.

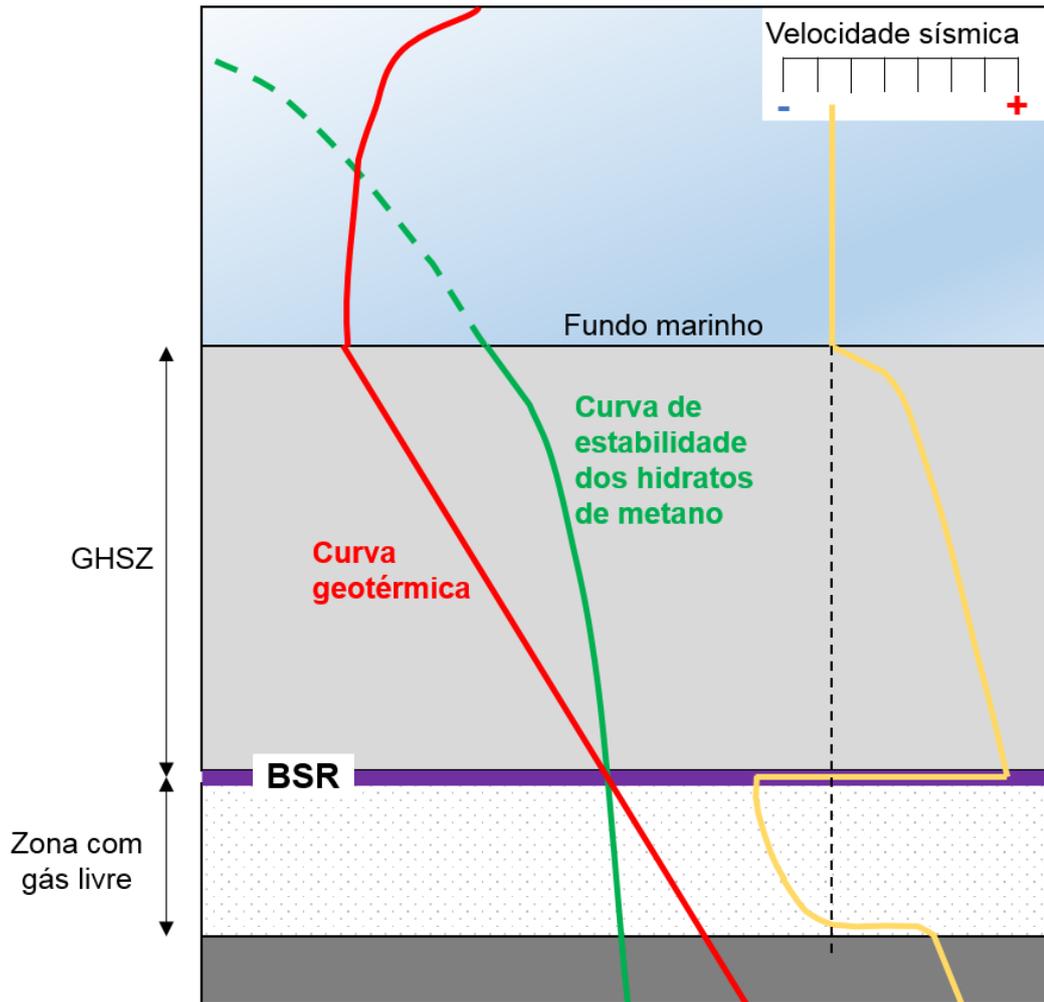


Figura 3.5. Ilustração da GHSZ (maior velocidade sísmica), de uma zona contendo gás livre (menor velocidade sísmica), e do BSR, marcando a fronteira entre as duas zonas. Adaptada de Clennell (2000).

A presença de BSRs é, portanto, um forte indicador de que pelo menos pequenas quantidades de hidratos de gás estão presentes nos sedimentos, no entanto, a ausência do BSR não implica necessariamente ausência de hidratos, visto que hidratos já foram documentados sem observação de BSRs (Tréhu et al., 2006; Haacke, Westbrook e Hyndman, 2007).

3.3. Hidratos de Gás e Mudanças Climáticas

Vários estudos de modelagem e simulação numérica foram realizados com o objetivo de investigar relações entre mudanças climáticas, dissociação de hidratos de metano e liberação de gás para o oceano e para a atmosfera. Nesta seção, são

apresentados alguns desses estudos, com seus principais resultados. A grande maioria dos estudos apresentados aqui (com exceção de apenas um), utilizou o código TOUGH+HYDRATE (**T+H**) (Moridis, Kowalsky e Pruess, 2008, 2012; Moridis e Pruess, 2014; Moridis, 2014).

3.3.1. Estudos em Regiões Diversas

Em um estudo conceitual, não aplicado a uma região específica, Reagan e Moridis (2008) avaliaram a estabilidade de três tipos de depósitos de hidratos de metano com o uso de modelos 1D verticais, com o software **T+H**. Os resultados indicaram que, enquanto depósitos profundos (1.000 m de profundidade de água) são estáveis sob a influência de aumentos moderados da temperatura do oceano, depósitos rasos (≤ 570 m de profundidade de água) podem ser muito instáveis e liberar quantidades significativas de metano, sob a influência de aumentos de 1°C da temperatura do fundo oceânico.

Marín-Moreno et al. (2015b) investigaram, utilizando também o **T+H** e modelos 1D verticais, a resposta de um depósito de hidratos de gás, entre 375 e 450 m de profundidade de água, na margem ao sul de Shetland (península Antártica), ao aquecimento do oceano, entre os anos 1958 e 2100. Os resultados indicaram que, se as temperaturas da água de fundo seguirem uma tendência de aumento de 0,023°C/ano, podem ocorrer emissões de metano devido à dissociação de hidratos, em profundidades de água entre 375 – 425 m, ao longo do século 21, com quantidades de metano liberado para o oceano entre 1,06 – 1,21 x 10³ mols/ano por metro, ao longo da margem.

Utilizando modelos 1D, Stranne, O'Regan e Jakobsson (2016) investigaram a resposta de depósitos rasos de hidratos de metano, na borda superior da zona de estabilidade, a um aumento de temperatura da água de fundo de 0,03°C/ano, ao longo de 100 anos. Os autores realizaram essa investigação de duas maneiras: (i) utilizando o código de fluxo multifásico **T+H** e (ii) utilizando uma abordagem baseada na estabilidade dos hidratos de metano, que consiste basicamente em relacionar a variação na espessura da zona de estabilidade com as quantidades de hidrato dissociado e de metano liberado para o oceano. Os autores afirmam que, por

desconsiderar processos dinâmicos importantes (e.g. mobilidade do gás dentro dos sedimentos) que reduzem a taxa de dissociação dos hidratos e a quantidade de metano liberado para o oceano, a abordagem baseada na estabilidade dos hidratos superestimou as quantidades de CH₄ liberado, em comparação com os resultados obtidos com o **T+H**. Isso sugere que, apesar da simplicidade, essa abordagem pode não ser a mais adequada. Além disso, os autores afirmam que o intervalo de tempo entre o início do aquecimento do oceano e o escape de gás (> 40 anos), indica que liberações de gás a partir de taludes continentais é um processo iminente, que iniciará nas regiões mais sensíveis e que poderá se espalhar para áreas cada vez maiores, se o aquecimento do oceano continuar.

Utilizando o **T+H** e um arranjo de 48 modelos 1D verticais Stranne et al. (2016) investigaram o potencial de liberação de metano para o oceano em uma área no talude continental da Sibéria Oriental, ao longo dos próximos 100 anos, considerando um aumento de 3°C da temperatura da água de fundo (0,03°C/ano). Após os 100 anos de aumento da temperatura, a mesma foi mantida constante até 1.000 anos (tempo total das simulações). Os resultados indicaram que os fluxos de metano através do fundo marinho são limitados pela baixa permeabilidade dos sedimentos, mesmo quando fraturas são formadas devido à sobre-pressão no interior dos poros, e que caminhos permeáveis devem se formar para o gás escapar do fundo do mar. Além disso, os autores afirmam que, para uma distribuição de hidratos conforme as condições atuais de pressão e temperatura, 0,35 Gt de CH₄ são liberadas do talude da Sibéria Oriental, durante os 100 primeiros anos de simulação.

Em um estudo conceitual, não aplicado a uma região específica, Stranne, O'Regan e Jakobsson (2017), acoplaram um modelo geomecânico ao **T+H** e, desse modo, avaliaram os efeitos de sobre-pressão e da propagação de fraturas sobre o escape de gás pelo fundo marinho. Tal avaliação foi realizada para um aquecimento de 0,03°C/ano da água de fundo, ao longo de 100 anos, com a temperatura mantida constante entre 100 anos e 200 anos (tempo final da simulação). Dentre os resultados, destacam-se:

(i) O desenvolvimento de sobre-pressão e a propagação de fraturas mostraram ser de extrema importância em sedimentos com baixa permeabilidade ($\leq 10^{-16}$ m²), visto que,

se desconsideradas sobre-pressão e propagação de fraturas, não ocorreria liberação de gás para o oceano, ao passo que, ao considerá-las, tal liberação é maior que em sedimentos de alta permeabilidade. Nas condições do estudo, fraturas hidráulicas não controlam o fluxo de fluidos em sedimentos homogêneos com permeabilidade $\geq 10^{-15}$ m² (tal controle ocorre apenas em sedimentos com permeabilidade $\leq 10^{-16}$ m²). Desse modo, os autores sugerem que sedimentos marinhos contendo hidratos só poderiam ser simulados com acurácia, utilizando o **T+H**, se a permeabilidade dos sedimentos fosse maior que 10^{-15} m².

(ii) O tempo entre o início do aquecimento e a liberação de metano para o oceano é reduzido quando fraturas hidráulicas são consideradas, podendo diminuir de séculos para apenas algumas décadas, em condições de baixa permeabilidade.

(iii) A geração de sobre-pressão e a propagação de fraturas resultam em taxas de fluxo de metano para o oceano altamente não-lineares.

Utilizando o **T+H** e um modelo 2D com inclinação, Braga et al. (2020) investigaram o efeito de oscilações sazonais da temperatura da água de fundo sobre a estabilidade de hidratos de metano localizados no limite superior da zona de estabilidade, no Cone de Rio Grande, Bacia de Pelotas (Oceano Atlântico Sul). Os resultados indicaram que as oscilações sazonais produzem uma zona de estabilidade dos hidratos de metano sazonal e outra permanente, e que volumes significativos de metano gasoso foram liberados para o oceano durante os 10 primeiros anos de simulação, enquanto que metano aquoso (i.e., dissolvido na fase aquosa) foi liberado ao longo dos 100 anos simulados. Os autores afirmam ainda que as oscilações sazonais sozinhas não podem ser responsáveis por escapes de gás a longo prazo (e.g. 100 anos) para o oceano, sendo necessário para isso um aumento constante da temperatura da água de fundo ou um aporte constante de gás oriundo de regiões mais profundas.

3.3.2. Estudos Referentes à Margem de Svalbard, no Ártico

Em 2009, Westbrook et al. descobriram mais de 250 plumas de gás (predominantemente metano) emanando do fundo marinho, a oeste de Svalbard, no Oceano Ártico, em uma faixa de profundidades de água de 150 a 400 m, no limite superior da GHSZ e acima dela. Os autores sugeriram que um aumento de 1°C na temperatura da água nos últimos 30 anos poderia ter causado a dissociação de hidratos de gás devido à redução da GHSZ, aumentando a liberação de metano. Tal descoberta motivou a realização de vários estudos apresentados a seguir.

Reagan et al. (2011) realizaram simulações numéricas utilizando a versão paralelizada do **T+H** e um modelo 2D, representativo da margem do Oceano Ártico, para avaliar se a dissociação de hidratos poderia contribuir com as liberações de metano observadas por Westbrook et al. (2009). Os resultados indicaram que depósitos rasos, com baixa saturação de hidratos, podem liberar quantidades de metano em magnitudes similares às observadas, se submetidos a aumentos da temperatura da água de fundo de 1°C e 3°C, em escalas de tempo de décadas. Além disso, os autores afirmam que os resultados indicam fortemente que dissociação de hidratos e liberação de metano devido a mudanças climáticas pode ser um fenômeno real, já em curso.

Thatcher et al. (2013) utilizaram o **T+H** e quatro modelos 1D, localizados entre 380 e 410 m de profundidade de água, para investigar a hipótese de que o metano nas plumas observadas por Westbrook et al. (2009) recebeu contribuição da dissociação de hidratos devido ao aquecimento do oceano em 1°C, nos últimos 30 anos. Os resultados indicaram que o gás emitido do fundo marinho vinha da dissociação de hidratos que ocupavam a região antes do início do aquecimento da água, e da migração de gás abaixo da GHSZ. Além disso, segundo os autores, é possível que as emissões de gás atinjam a atmosfera, se o aquecimento acelerar no futuro.

Marín-Moreno et al. (2013), utilizando o **T+H** e oito modelos 1D, cobrindo uma faixa de 350 a 800 m de profundidade de água, modelaram a resposta dinâmica de sedimentos contendo hidratos de gás, a oeste de Svalbard, nos próximos 300 anos, a

um aumento da temperatura do oceano. Eles investigaram o aquecimento do oceano como uma possível causa para a dissociação dos hidratos no presente e no futuro. Os autores, através de reconstruções das temperaturas da água de fundo para a região, desde o ano 1 até o ano 2005, obtiveram distribuições de hidratos de gás e de gás livre nos sedimentos, próximas daquelas indicadas em dados sísmicos. Desse modo, segundo os autores, as previsões referentes ao comportamento do sistema de hidratos de gás e às emissões de metano a partir da dissociação dos hidratos, são baseadas em observações atuais, e não em suposições referentes às condições iniciais. Para o período entre os anos 2005 e 2300, os autores utilizaram séries de temperaturas para a água de fundo, dadas por dois modelos climáticos e dois cenários futuros, representativos de altas e baixas emissões de gases de efeito estufa. Os resultados sugeriram que, ao longo dos próximos 300 anos, entre 5,3 e 29 Gg/ano de CH₄ podem ser liberados para o Oceano Ártico, na margem oeste de Svalbard.

Marín-Moreno et al. (2015a) ampliaram o estudo realizado por Marín-Moreno et al. (2013). Fazendo novamente uso do **T+H**, eles modelaram o comportamento da GHSZ, entre 400 e 500 m de profundidade de água, em resposta a variações de temperatura da água de fundo ocorridas no passado. Eles utilizaram sete modelos climáticos e dois cenários futuros (baixas e altas emissões de gases de efeito estufa), para modelar variações futuras da temperatura da água de fundo ao longo do século 21, e seu impacto nas emissões de metano a oeste de Svalbard. Nesse estudo, os autores também avaliaram efeitos de flutuações sazonais e em períodos de décadas, da temperatura da água de fundo, sobre a resposta passada e futura dos hidratos de gás. Os resultados indicaram que as emissões de metano para o oceano, devido à dissociação de hidratos, podem liberar entre 97 e 1.050 TgC (Tera-gramas de carbono), ao longo do século 21. Os autores afirmam que, até 2050, as emissões de metano previstas são, em sua maioria, insensíveis à escolha do modelo climático e dos cenários futuros. No entanto, as emissões previstas no período entre 2050 e 2100 são significativamente sensíveis tanto ao modelo climático, como aos cenários futuros.

Berndt et al. (2014) realizaram simulações numéricas com um modelo de elementos finitos (em 2D) de condução de calor dependente do tempo, no software *COMSOL Multiphysics*[®], para investigar o efeito de oscilações sazonais da temperatura da água de fundo sobre hidratos de gás, entre 214 e 502 m de

profundidade de água, na margem de Svalbard. Assim como em outros estudos, os autores também afirmam que hidratos têm participação nas liberações de gás observadas. Além disso há evidências (i) de que tais liberações podem estar ocorrendo há pelo menos 300 anos, e (ii) de que oscilações sazonais de 1°C a 2°C da temperatura da água de fundo causam formação e dissociação periódica de hidratos de gás, gerando uma GHSZ permanente e uma GHSZ sazonal, com essa formação/dissociação periódica dos hidratos promovendo liberações de gás.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia adotada para este estudo. A primeira seção aborda o código TOUGH+HYDRATE, explicando suas principais características. Na segunda seção, é apresentada a região de estudo escolhida para este trabalho e a justificativa da escolha. Na terceira seção, são apresentados os modelos utilizados. A quarta seção apresenta alguns parâmetros de simulação comuns a todas as simulações realizadas. A quinta seção descreve e explica o procedimento de inicialização dos modelos. Enfim, a sexta seção justifica a escolha da perturbação adotada, isto é, o aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial até o presente, e explica como foram obtidos os dados necessários para realizar essas simulações.

4.1. O Código TOUGH+HYDRATE

O código TOUGH+HYDRATE foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho pois: (1) o código foi examinado e refinado com resultados de experimentos em laboratório e a partir de estudos de campo (Stranne et al., 2016), (2) o código tem sido amplamente utilizado em estudos referentes à resposta dinâmica de depósitos de hidratos de metano em cenários de variações climáticas (Reagan e Moridis, 2008; Reagan et al., 2011; Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno et al., 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016; Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017; Braga et al., 2020) e (3) o código está disponível no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR), da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, onde este trabalho foi desenvolvido.

Nesta seção, praticamente todas as informações, conceitos e equações foram obtidas no Manual do usuário do HYDRATE v1.5 (Moridis, 2014), opção para o TOUGH+ v1.5 (Moridis e Pruess, 2014). Essa informação é fornecida no início desta

seção para evitar repetições da mesma referência bibliográfica (i.e., Moridis, 2014). Para informações obtidas de outras fontes, as respectivas referências são citadas no texto.

4.1.1. Visão Geral

O código TOUGH+HYDRATE (**T+H**) é um código para a simulação do comportamento de sistemas geológicos contendo hidratos de metano. A versão 1.5 consiste na terceira atualização desde que foi lançado em 2008 (versão 1.0: Moridis, Kowalsky e Pruess 2008; versão 1.2: Moridis, Kowalsky e Pruess, 2012; versão 1.5: Moridis, 2014). O código foi desenvolvido no *Lawrence Berkeley National Laboratory*, na Califórnia, e escrito em FORTRAN 95/2003.

A partir da versão 1.5 do código, o núcleo do TOUGH+ é completamente genérico, incluindo os procedimentos que são comuns a todas as simulações (e.g., leitura dos dados de entrada comuns a qualquer estudo, avanço do tempo, solução da matriz Jacobiana, atualização das variáveis primárias e secundárias, etc.) não sendo, portanto, específico a nenhum problema. Isso significa que o TOUGH+, sozinho, não pode conduzir nenhuma simulação, sendo necessária uma unidade de código adicional, denominada *opção*, que se refere a um tipo de problema específico ou a uma equação de estado. Para hidratos, essa opção chama-se HYDRATE v1.5 e, combinada com o TOUGH+ v1.5, pode resolver problemas que envolvam o comportamento de sistemas contendo hidratos de metano em meios geológicos porosos.

Nesta versão do código, apenas hidratos de metano estão implementados. Ao resolver as equações acopladas do balanço de calor e de massa, o **T+H** permite:

- Modelar a liberação não-isotérmica de gás, o comportamento de fases e o fluxo de fluidos e de calor em meios geológicos complexos.
- Simular a formação de depósitos de hidratos de metano, ou a produção de metano a partir de hidratos, em sedimentos marinhos e em *permafrost*, bem como a formação/dissociação de hidratos de metano em meios porosos e/ou fraturados.

- Descrever de maneira completa a formação e a dissociação de hidratos, mudanças de fases e os correspondentes efeitos térmicos, bem como os efeitos de inibidores.
- Descrever todos os mecanismos possíveis de dissociação de hidratos, isto é, depressurização, estimulação térmica, efeitos de dessalinização e efeitos induzidos por inibidores, bem como combinações entre eles.

O **T+H** v1.5 apresenta algumas simplificações, conforme resumido abaixo:

- 1) A lei de Darcy é válida no domínio simulado, nas condições do estudo;
- 2) No transporte de gases dissolvidos e de inibidores, a dispersão mecânica é desprezada, por ser pequena comparada com a advecção;
- 3) O movimento do meio geológico durante o congelamento não é descrito; os efeitos na pressão, causados por diferenças de densidade entre as fases líquida e sólida, são acomodados através de compressibilidades de poro do meio geológico relativamente altas;
- 4) Sais dissolvidos não precipitam com o aumento de sua concentração, durante o congelamento da água. Consequentemente, a fase aquosa não pode desaparecer quando sais estão presentes;
- 5) A concentração de inibidores dissolvidos é tal que não afeta as propriedades termofísicas da fase aquosa;
- 6) O inibidor é não-volátil na faixa de temperatura e pressão do estudo;
- 7) A pressão é menor que 100 MPa.

4.1.2. Componentes e Fases

O código trabalha com até cinco componentes (κ) – quatro componentes de massa, que podem estar distribuídos entre quatro fases (β), e um componente de calor, conforme apresentado abaixo:

- Componentes (κ):
 - Hidrato (h),
 - Água (w),
 - Metano (m),
 - Inibidor solúvel em água (sal ou substância orgânica) (i),
 - Calor (θ).

- Fases (β):
 - Hidrato sólido (H). Componentes: m , w (equilíbrio); h (cinético);
 - Fase aquosa (A). Componentes: m dissolvido e i dissolvido;
 - Fase gasosa (G). Componentes: m , vapor w ;
 - Fase Gelo (L). Componentes: w

O **T+H** conta com dois modelos de formação/dissociação de hidratos – modelo de equilíbrio e modelo cinético. No modelo cinético, o hidrato é tanto uma fase como um componente; no modelo de equilíbrio, o hidrato é tratado apenas como um estado do sistema CH₄-H₂O, isto é, apenas como uma fase. Isso significa que, para o modelo cinético, o número máximo de componentes de massa é 4 (h , w , m , i), e o número máximo de equações é 5 (4 componentes de massa e um componente de calor). Já para o modelo de equilíbrio, o número máximo de componentes de massa é 3 (w , m , i), e o número máximo de equações é 4 (3 componentes de massa e um componente de calor). Neste trabalho é utilizado o modelo de equilíbrio de formação/dissociação de hidratos de gás, de modo que nas próximas seções serão apresentadas as informações referentes apenas a esse modelo.

4.1.3. Variáveis Primárias

No **T+H**, o sistema é definido por um conjunto de N_{κ} variáveis primárias, que especificam de maneira completa o estado termodinâmico do sistema (κ denota o número de componentes de massa e de calor).

Nos tipos de problemas resolvidos pelo **T+H**, não é possível determinar apenas uma variável primária (VP) que defina completamente o estado dos sistemas. Portanto, são utilizados conjuntos de VPs, que dependem das fases presentes. O Quadro 4.1 apresenta as VPs para o modelo de equilíbrio de formação/dissociação de hidratos. As possíveis VPs são definidas abaixo:

- P = pressão [Pa];
- P_{gas} = pressão do gás [Pa];
- T = Temperatura [°C];
- X_{m_A} = fração mássica de CH₄ dissolvido na fase aquosa [adimensional];
- Y_{m_G} = fração mássica de CH₄ na fase gasosa [adimensional];
- S_{aqu} = saturação da fase aquosa [adimensional];
- S_{gas} = saturação da fase gasosa [adimensional];
- S_{ice} = saturação da fase gelo [adimensional];
- S_{hyd} = saturação da fase hidrato [adimensional];
- X_{i_A} = fração mássica de inibidor dissolvido na fase aquosa [-].

Quadro 4.1. Variáveis primárias (VPs) para o modelo de equilíbrio de formação/dissociação de hidratos. Adaptado de Moridis (2014).

Fase	Identificador de Estado	VP 1	VP 2	VP 3	VP 4
1 Fase: G	Gas	P_{gas}	Y_{m_G}	X_{i_A}	T
1 Fase: A	Aqu	P	X_{m_A}	X_{i_A}	T
2 Fases: A+G	AqG	P_{gas}	S_{aqu}	X_{i_A}	T
2 Fases: I+G	IcG	P_{gas}	S_{ice}	X_{i_A}	T
2 Fases: H+G	GsH	P_{gas}	S_{gas}	X_{i_A}	T
2 Fases: A+H	AqH	P	S_{aqu}	X_{i_A}	T
2 Fases: A+I	AqI	P	S_{aqu}	X_{i_A}	X_{m_A}
2 Fases: I+H	IcH	P	S_{ice}	X_{i_A}	T
3 Fases: A+H+G	AGH	S_{gas}	S_{aqu}	X_{i_A}	T
3 Fases: A+I+G	AIG	P_{gas}	S_{aqu}	X_{i_A}	S_{gas}
3 Fases: A+I+H	AIH	P	S_{aqu}	X_{i_A}	S_{ice}
3 Fases: I+H+G	IGH	S_{gas}	S_{ice}	X_{i_A}	T
Ponto Quádruplo: I+H+A+G	QuP	S_{gas}	S_{aqu}	X_{i_A}	S_{ice}

4.1.4. Equacionamento

O sistema de equações resolvido pelo **T+H** é apresentado nas Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, que se referem aos balanços de massa para o metano, para a água, para o inibidor (sal), e ao balanço de energia, respectivamente. Essas equações foram obtidas considerando as seguintes condições:

- Modelo de equilíbrio de formação/dissociação dos hidratos de metano;
- Modelo unidimensional (fluxos apenas no eixo Z);

- Sem formação de gelo;
- Sem injeção ou remoção de massa;
- Difusão molecular desconsiderada;
- Sem efeitos de deslizamento da fase gasosa sobre as superfícies dos grãos da rocha (efeito Klinkenberg desconsiderado).

Balanco de massa para o metano:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\beta=A,G,H} (\phi S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^m) \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\sum_{\beta=A,G} (X_{\beta}^m F_{\beta}) \right] = 0 \quad (4.1)$$

Balanco de massa para a água:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\beta=A,G,H} (\phi S_{\beta} \rho_{\beta} X_{\beta}^w) \right] + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\sum_{\beta=A,G} (X_{\beta}^w F_{\beta}) \right] = 0 \quad (4.2)$$

Balanco de massa para o inibidor:

$$\frac{\partial (\phi S_A \rho_A X_A^i)}{\partial t} + \frac{\partial (X_A^i F_A)}{\partial Z} = 0 \quad (4.3)$$

Balanco de energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial [(1 - \phi) \rho_R c_{pR} T]}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{\beta=A,G,H} (\phi S_{\beta} \rho_{\beta} U_{\beta}) \right] + \frac{\partial [\Delta (\phi S_H \rho_H \Delta H^0)]}{\partial t} + (-\bar{\lambda}_{\theta}) \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} \\ + \frac{\partial}{\partial Z} \left[\sum_{\beta=A,G} (H_{\beta} F_{\beta}) \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

Os termos presentes nas Equações 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 são:

- m = Componente de massa metano;
- w = Componente de massa água;
- i = Componente de massa inibidor (sal);
- θ = Componente de energia (calor);
- β = Fase aquosa ($\beta = A$), fase gasosa ($\beta = G$), ou fase hidrato ($\beta = H$);
- ϕ = Porosidade [adimensional];
- c_{pR} = Calor específico da rocha [$\text{J.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$];
- F_β = Fluxo da fase β ($= A, G$) [$\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$];
- H_β = Entalpia específica da fase β [J.kg^{-1}];
- S_β = Saturação da fase β [adimensional];
- X_β^κ = Fração mássica do componente κ (m, w, i) na fase β [adimensional];
- t = Tempo [s];
- T = Temperatura [°C];
- U_β = Energia interna específica da fase β [J.kg^{-1}];
- $\bar{\lambda}_\theta$ = Condutividade térmica composta [$\text{W.kg}^{-1}.\text{°C}^{-1}$];
- ρ_R = Densidade dos grãos da rocha [kg.m^{-3}];
- ρ_β = Densidade da fase β [kg.m^{-3}];
- ΔH^0 = Entalpia específica da formação/dissociação dos hidratos [J.kg^{-1}].

As fases móveis são a fase aquosa e a fase gasosa. Desse modo, o fluxo da fase β (F_β), é dado conforme a Equação 4.5,

$$F_\beta = \left(\frac{-kkr_\beta\rho_\beta}{\mu_\beta} \right) \left(\frac{\partial P_\beta}{\partial Z} - \rho_\beta g \right), \quad \beta = A, G \quad (4.5)$$

na qual:

- k = Permeabilidade absoluta do meio poroso [m^2];
- kr_β = Permeabilidade relativa do meio poroso à fase β [adimensional];
- μ_β = Viscosidade dinâmica da fase β [Pa.s];

- P_β = Pressão da fase β [Pa];
- g = Aceleração da gravidade [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$].

A condutividade térmica composta " $\bar{\lambda}_\theta$ " é dada pela Equação 4.6 (Moridis, 2014),

$$\bar{\lambda}_\theta = \lambda_{dry} + (\sqrt{S_A} + \sqrt{S_H})(\lambda_{wet} - \lambda_{dry}) \quad (4.6)$$

na qual:

- λ_{dry} = Condutividade térmica da formação quando não está saturada com a fase aquosa (condutividade térmica "seca") [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$];
- λ_{wet} = Condutividade térmica da formação totalmente saturada com a fase aquosa (condutividade térmica "molhada") [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$];

As permeabilidades relativas do meio poroso à fase aquosa (k_{rA}) e à fase gasosa (k_{rG}) são calculadas através da versão modificada do Método de Stone (*Modified version of Stone's first three-phase relative permeability method*) (Stone, 1970 apud Moridis e Pruess, 2014), conforme a Equação 4.7,

$$\begin{cases} k_{rA} = \left[\frac{S_A - S_{irA}}{1 - S_{irA}} \right]^n, \text{ com } S_{irA} = 0,20 \text{ e } n = 4,0 \\ k_{rG} = \left[\frac{S_G - S_{irG}}{1 - S_{irG}} \right]^{n_G}, \text{ com } S_{irG} = 0,02 \text{ e } n_G = 4,0 \\ k_{rH} = 0 \end{cases} \quad (4.7)$$

na qual:

- k_{rH} = Permeabilidade relativa do meio poroso à fase hidrato [adimensional];
- S_A = Saturação da fase aquosa [adimensional];
- S_G = Saturação da fase gasosa [adimensional];
- S_{irA} = Saturação irreduzível da fase aquosa [adimensional];
- S_{irG} = Saturação irreduzível da fase gasosa [adimensional];

A saturação irreduzível de uma fase é definida como a saturação mínima a partir da qual a fase em questão torna-se móvel, ou seja, pode escoar. Os valores dos parâmetros “ S_{irA} ”, “ S_{irG} ” e “ n ” apresentados na Equação 4.7 foram obtidos de Reagan e Moridis (2008). Vale destacar que, uma vez que $S_{irG} = 0,02$, a fase gasosa torna-se móvel quando sua saturação é de 0,02 (2%) ou maior.

A pressão capilar “ P_{cap} ” é calculada através do modelo de van Genuchten (*van Genuchten function*) (van Genuchten, 1980, apud Moridis e Pruess, 2014), conforme a Equação 4.8:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{cap} = -P_0 \left[(S^*)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right]^{1-\gamma} \\ S^* = \frac{(S_A - S_{irA})}{(S_{mxA} - S_{irA})}, -P_{max} \leq P_{cap} \leq 0 \\ \gamma = 0,45; S_{irA} = 0,19; P_0 = 2.000 \text{ Pa}; P_{max} = 10^6 \text{ Pa}; S_{mxA} = 1,0 \end{array} \right. \quad (4.8)$$

Na Equação 4.8, os valores dos parâmetros “ γ ”, “ S_{irA} ” e “ P_0 ” foram obtidos de Reagan e Moridis (2008), e os valores dos parâmetros “ P_{max} ” e “ S_{mxA} ” foram obtidos de Thatcher et al. (2013).

4.1.5. Relações de Fases para os Hidratos de Metano

A Figura 4.1 apresenta, para o sistema H_2O-CH_4 , a relação pressão-temperatura de equilíbrio dos hidratos de metano utilizada no **T+H**. Para hidratos que ocorrem em sedimentos marinhos, a região de interesse é aquela na qual coexistem as fases aquosa e hidrato (i.e., Lw – H) (Reagan e Moridis, 2008).

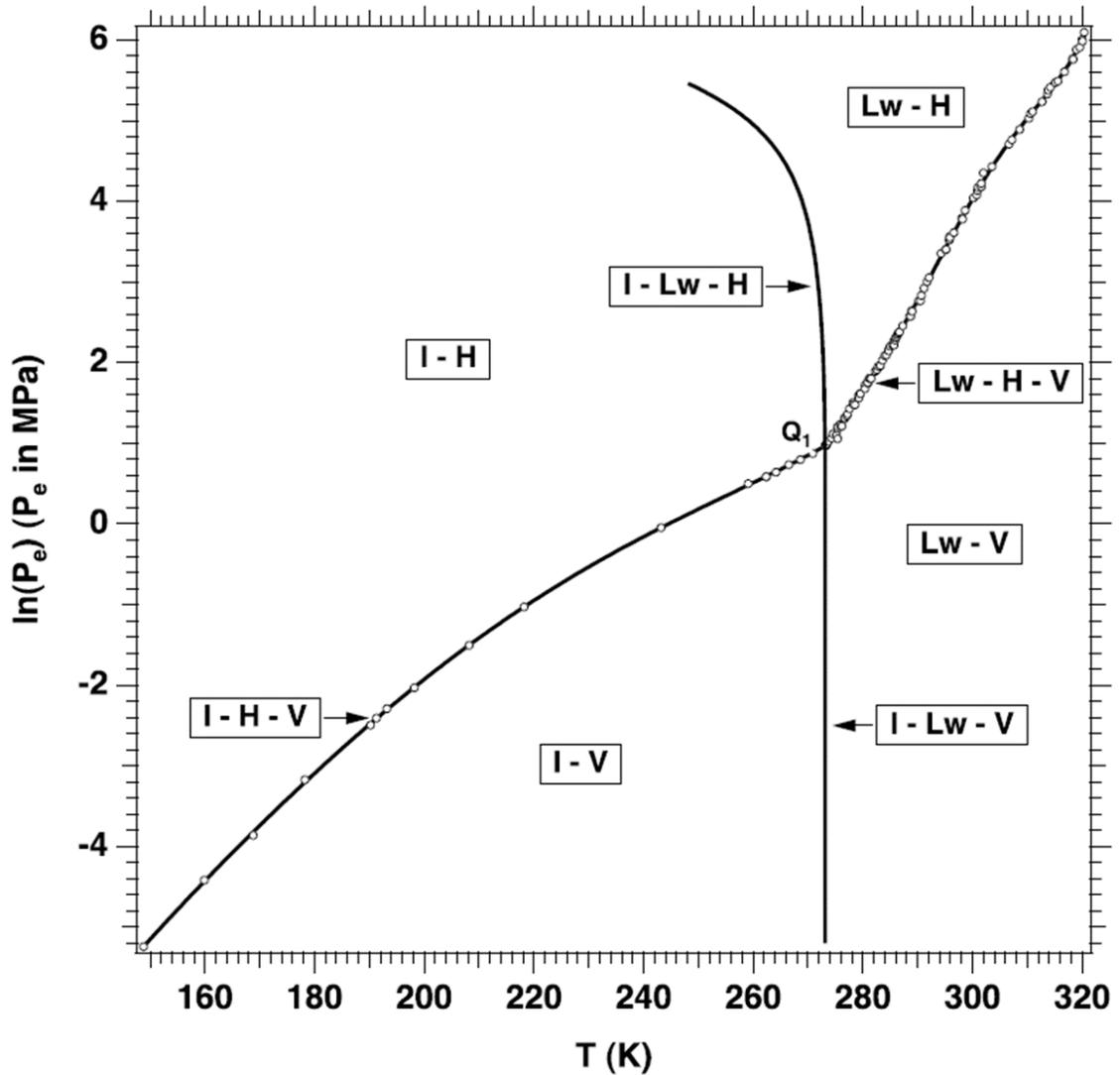


Figura 4.1. Relação pressão-temperatura de equilíbrio utilizada no **T+H** para o sistema H₂O-CH₄. As fases são: Lw = fase aquosa, V = fase gasosa, H = hidrato e I = gelo. Q₁ é o ponto quádruplo (coexistência das fases aquosa, gasosa, gelo e hidrato). Fonte: Moridis (2014).

A relação pressão-temperatura de equilíbrio da Figura 4.1 é para água pura e metano. No entanto, a água do mar contém sal dissolvido e, conforme explicado anteriormente, a presença de sal na água altera o equilíbrio dos hidratos de metano (ver Seção 3.2.2). O efeito da presença de sal na água sobre a estabilidade dos hidratos de metano é considerado no **T+H** através da Equação 4.9 (Moridis, 2014),

$$\Delta T_D = \Delta T_{D,r} \frac{\ln(1 - Y_A^i)}{\ln(1 - Y_{A,r}^i)} \quad (4.9)$$

na qual:

- ΔT_D = Variação da temperatura induzida pelo inibidor [K];
- $Y_{A,r}^i$ = Fração molar de referência do inibidor na fase aquosa. Para NaCl (sal utilizado para modelar a água do mar), $Y_{A,r}^i = 1,335 \times 10^{-2}$ (Moridis, 2014).
- $\Delta T_{D,r}$ = Redução da temperatura na fração molar de referência “ $X_{A,r}^i$ ”. Para o NaCl, $\Delta T_{D,r} = 2,0 K$ (Moridis, 2014).
- Y_A^i = Fração molar de inibidor na fase aquosa [adimensional].

4.1.6. Discretização do Espaço e do Tempo

A discretização do espaço é realizada dividindo o domínio em células ou elementos de volume (*gridblocks*), com uma determinada dimensão em X (dx), em Y (dy) e em Z (dz). O tempo é discretizado como uma diferença finita de primeira ordem, e as equações resultantes da discretização são resolvidas através do método de Newton-Raphson (Moridis e Pruess, 2014).

4.2. Região de Estudo Deste Trabalho

Para este estudo conceitual, adotou-se uma região representativa do limite superior da Zona de Estabilidade dos Hidratos de Metano (MHSZ) no Leque Depositional do Amazonas, Brasil, entre profundidades de água de 600 e 700 m. Essa região foi escolhida pois: (1) há uma escassez de trabalhos publicados com modelos de formação/dissociação de hidratos de gás para a margem continental brasileira, de modo que, segundo Ketzer et al. (2019), “a possível magnitude de liberação de metano ao longo da margem continental brasileira é desconhecida”; (2) Ketzer et al. (2019) estimaram que o limite superior da MHSZ – região mais sensível a variações climáticas (e.g., Stranne, O’Regan e Jakobsson, 2016) – está entre 500 e 670 m de profundidade de água, no Leque Depositional do Amazonas. Além disso, das 53 plumas de gás detectadas por Ketzer et al. (2018) entre 650 e 2.600 m de profundidade de água no Leque Depositional do Amazonas, apenas aquelas entre 650 e 715 m de água podem estar relacionadas à dissociação de hidratos de gás devido a mudanças climáticas (Ketzer et al., 2018). Assim, optou-se por definir a região de estudo entre 600 e 700 m de profundidade de água pois essa faixa de

profundidades está dentro do limite superior da MHSZ (entre 500 e 670 m de profundidade de água – Ketzer et al., 2019) e devido às referidas plumas detectadas por Ketzer et al. (2018). A Figura 4.2 apresenta a região de estudo deste trabalho.

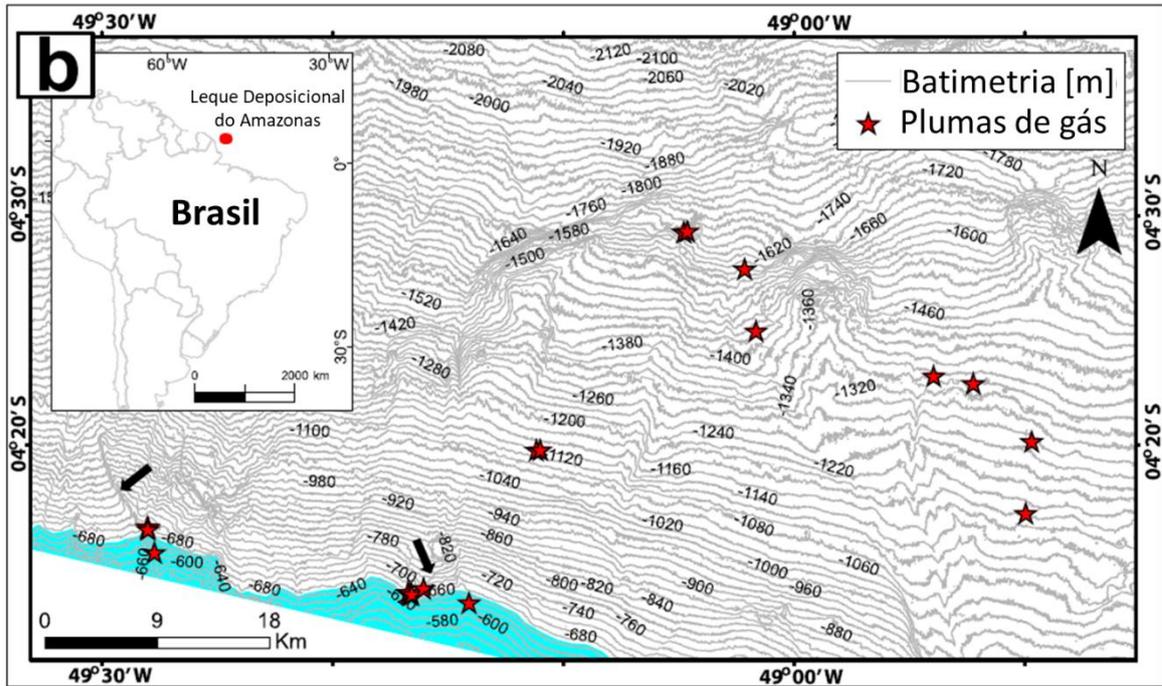


Figura 4.2. Leque Depositional do Amazonas. A área em azul representa a região de estudo deste trabalho e marca a faixa de profundidades do limite superior da MHSZ, calculada por Ketzer et al. (2019). Adaptado de Ketzer et al. (2019).

O Leque Depositional do Amazonas foi explorado durante o *Ocean Drilling Program* (ODP), Missão 155, ao longo da década de 1990. Foram realizadas 17 perfurações, denominadas pontos 930 a 946, entre profundidades de água de pouco mais de 2.700 m até mais de 4.000 m (Flood, Piper e Klaus et al., 1995, *Volume 155 Initial Reports, Chapter 1 – Introduction*, disponível em <http://www-odp.tamu.edu/publications/155_IR/155TOC.HTM>. Acesso em 10 maio 2019).

4.3. Modelos Unidimensionais

O modelo unidimensional adotado neste trabalho possui $(1,0) \times (1,0) \times (1.000)$ metros em (x, y, z) , respectivamente, ou seja, 1.000 metros de profundidade abaixo do fundo marinho. O modelo foi discretizado com 4.002 células, das quais 4.000 se referem à região de interesse contendo sedimentos e possuem espessura $dz = 0,25$

m cada, aproximadamente; as outras duas células são as fronteiras inferior (BOTBD) e superior (TOPBD). A TOPBD representa o fundo marinho e possui $dz = 0,001$ m (1,0 mm); trata-se de uma fronteira aberta, de modo a permitir fluxos de fluidos e de calor para dentro e para fora do sistema. A TOPBD contém apenas a fase aquosa (100% de saturação). A BOTBD, por sua vez, possui $dz = 0,25$ m. A Figura 4.3 traz uma representação esquemática do modelo 1D.

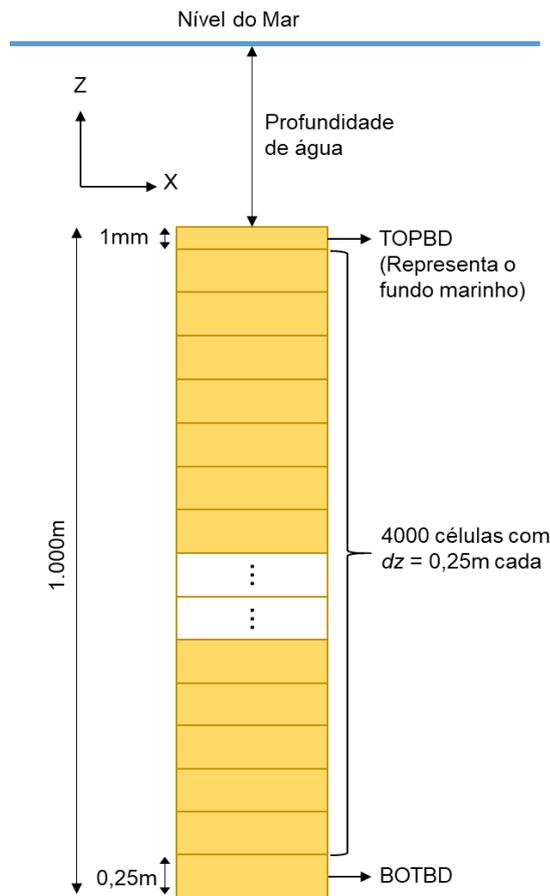


Figura 4.3. Representação esquemática do modelo 1D (não está em escala).

Para cobrir a região de estudo deste trabalho (entre 600 e 700 m de profundidade de água), foram utilizados três modelos 1D, com características conforme descrição acima, representativos de profundidades de água de 600 m, 650 m e 700 m, conforme esquematizado na Figura 4.4.

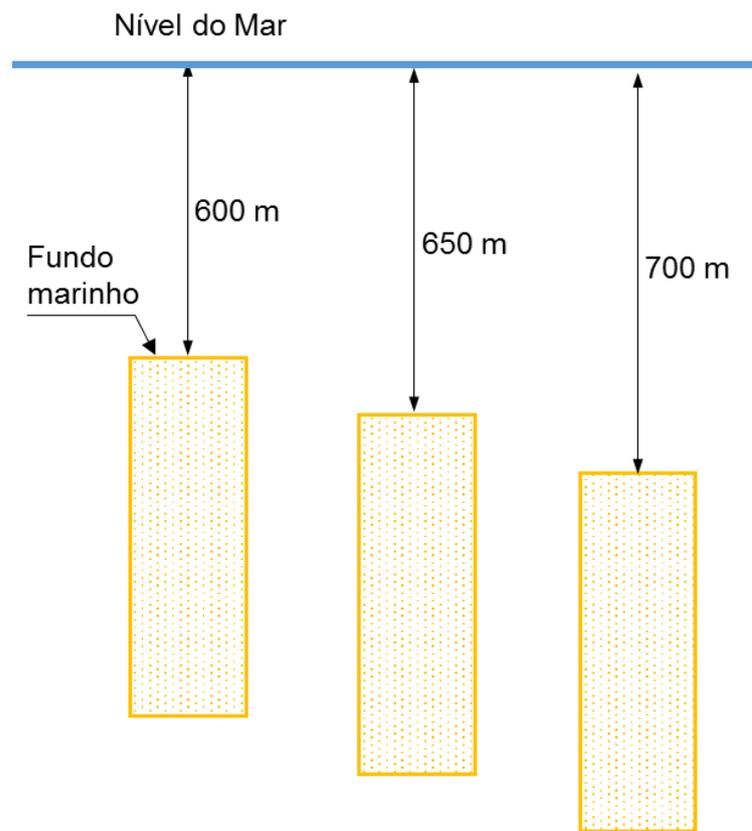


Figura 4.4. Representação esquemática dos 3 modelos 1D utilizados neste estudo. Os modelos são representativos de profundidades de água de 600 m, 650 m e 700 m.

4.3.1. Dados de Entrada dos Modelos

A Tabela 4.1 apresenta os dados de entrada utilizados nos modelos. Comentários a respeito desses dados são feitos abaixo.

Tabela 4.1. Dados de entrada utilizados nos modelos.

Propriedade	Valor	Unidade	Observação
Salinidade	0,035	-	Valor médio para os pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155 ¹ .
Densidade da água	1.025	kg/m ³	Valor médio para os pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155 ¹ .
Densidade dos grãos da rocha	2.883	kg/m ³	Valor médio para os pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155 ¹ .
Porosidade	56	%	Valor médio para os pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155 ¹ .
Gradiente geotérmico atual	26	°C/km	Valor médio para os pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155, de acordo com Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) ² .
Permeabilidade	1 x 10 ⁻¹⁵	m ² (≈ 1mD)	Definida apenas na direção Z. Valor médio da faixa de permeabilidades utilizada em vários estudos (e.g. Reagan e Moridis, 2008; Marín-Moreno et al., 2013; Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017); permite desconsiderar efeitos de sobre-pressão e desenvolvimento de fraturas (Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017).
Calor específico dos grãos da rocha	1.000	J/kg.°C	T+H Manual do usuário (Moridis, 2014).
Condutividade Térmica "molhada"	1,07	W/m.K	Condutividade térmica média, obtida de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) ² , a partir dos dados da ODP Missão 155, para os pontos 937B, 938A e 939B.
Condutividade Térmica "seca"	0,55	W/m.K	Obtida de Marín-Moreno et al. (2015a, 2015b).
Saturação inicial de hidrato	0,03	-	Klauda e Sandler (2005)

¹ Os dados dos pontos 937B, 938A e 939B, da ODP Missão 155, estão disponíveis em <http://www-odp.tamu.edu/publications/155_SR/COREDATA/CORE.HTM#Hole%20937>. Acesso em 13 maio 2019.

² Os dados de condutividade térmica e de gradiente geotérmico de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) estão disponíveis em: <<http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>>. Acesso em 13 maio 2019.

Conforme já mencionado, a ODP Missão 155, pontos 930 a 946, referem-se a explorações realizadas no Leque Deposicional do Amazonas, entre profundidades de

água de pouco mais de 2.700 m até mais de 4.000 m (Seção 4.2). Para quase todos os pontos do ODP Missão 155, há dados disponíveis referentes à densidade dos grãos, densidade da água, salinidade e porosidade dos sedimentos. A região de estudo deste trabalho, entretanto, é uma região mais rasa, entre 600 m e 700 m de profundidade de água, de modo que dados de regiões mais profundas podem não ser representativos. Tendo isso em vista, e devido à falta de outra fonte de dados para a região de estudo, optou-se por utilizar a média dos valores de densidade dos grãos, de densidade da água, de salinidade e de porosidade apenas dos pontos 937B, 938A e 939B, que são os que se localizam em profundidades de água de 2.760 m, 2.804 m e 2.792 m, respectivamente, ou seja, são os menos distantes (em termos de profundidade de água) da região de estudo deste trabalho (Flood, Piper e Klaus et al., 1995, *Volume 155 Initial Reports, Chapter 1 – Introduction*, Fig. 2). Os dados dos pontos 937B, 938A e 939B estão disponíveis em http://www-odp.tamu.edu/publications/155_SR/COREDATA/CORE.HTM#Hole%20937, acesso em 13 maio 2019. Assim, assumiu-se que esses dados são aplicáveis à região deste estudo.

De acordo com os referidos dados para os pontos 937B, 938A e 939B, a porosidade diminui com a profundidade abaixo do fundo marinho. No entanto, por tratar-se este de um estudo conceitual, optou-se por utilizar o valor médio das porosidades referentes aos três pontos, para cada célula dos modelos (i.e., 56%), de modo que a redução da porosidade com a profundidade abaixo do fundo marinho não foi considerada.

Para os pontos mencionados acima (937B, 938A e 939B), não estão disponíveis dados de permeabilidade. Portanto, para determinar a permeabilidade, recorreu-se a outros estudos publicados. Vários autores realizaram testes de sensibilidade para uma faixa de permeabilidades, geralmente entre 10^{-14} a 10^{-17} m² (e.g. Reagan e Moridis, 2008; Marín-Moreno et al., 2013; Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017). No entanto, Stranne O'Regan e Jakobsson (2016, 2017) sugerem que a simulação da dissociação de hidratos de gás, ocasionada por um aumento de temperatura do fundo marinho de 3°C ao longo de 100 anos, só poderia ser realizada com acurácia, utilizando o **T+H**, se a permeabilidade dos sedimentos fosse maior que 10^{-15} m² pois, para permeabilidades menores, o desenvolvimento de

sobre-pressão se tornaria relevante e precisaria ser considerado. Para este trabalho, portanto, foi admitida uma permeabilidade de $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ ($\approx 1 \text{ mD}$), de modo que essa permeabilidade (1) representa um valor médio da faixa de valores citada acima, e (2) teoricamente, possibilita trabalhar sem acoplar ao **T+H** um modelo geomecânico para levar em conta o desenvolvimento de sobre-pressão e propagação de fraturas.

Outra propriedade importante dos sedimentos é a condutividade térmica. O **T+H** trabalha com duas condutividades térmicas, a condutividade térmica “molhada” (formação totalmente saturada com fase aquosa), e a condutividade térmica “seca” (formação não saturada com fase aquosa) (ver seção 4.1.4). Um valor médio de condutividade térmica igual a $1,07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ foi obtido de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) (dados disponíveis em <http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>). Acesso em 13 maio 2019), a partir dos dados desses autores para os pontos 937B, 938A e 939B, do ODP Missão 155. No trabalho desses autores, não há distinção entre uma condutividade térmica “molhada” e outra “seca”, entretanto, outros estudos de modelagem e simulação numérica, empregando o **T+H**, utilizaram valores de condutividade térmica “molhada” entre 1,0 e $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno et al., 2013, 2015a, 2015b; Stranne, O’Regan e Jakobsson, 2016, 2017; Braga et al., 2020). Portanto, assumiu-se que o valor médio de $1,07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ obtido de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) refere-se à condutividade térmica “molhada”. Para a condutividade térmica “seca”, estudos recentes de modelagem matemática e simulação numérica, empregando o **T+H**, utilizaram valores de $0,34 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Stranne, O’Regan e Jakobsson, 2016, 2017; Braga et al., 2020) e $0,55 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Marín-Moreno et al., 2015a, 2015b). Devido à falta de dados disponíveis referentes a essa propriedade para a região de estudo, optou-se por utilizar $0,55 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ para a condutividade térmica “seca”.

O gradiente geotérmico atual de $26^\circ\text{C}/\text{km}$ foi também obtido de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000) (dados disponíveis em <http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>). Acesso em 13 maio 2019), a partir dos dados desses autores para os pontos 937B, 938A e 939B, do ODP Missão 155. Berryman, Kearns e Rodriguez (2015) sugeriram, para o Leque Depositional do Amazonas, gradientes geotérmicos de até $19^\circ\text{C}/\text{km}$, significativamente mais baixos que os $26^\circ\text{C}/\text{km}$. No entanto, para manter a coerência, visto que os demais dados de

entrada foram obtidos para os pontos 937B, 938A e 939B, foi utilizado o gradiente geotérmico de 26°C/km obtido de Pribnow, Kinoshita e Stein (2000).

Por fim, a saturação inicial de hidrato foi definida como 3% (0,03), considerando o trabalho de Klauda e Sandler (2005). Os autores sugerem uma média global de saturação de hidratos de 3,4%, diferente do valor de 5%, comumente suposto *a priori* (Klauda e Sandler, 2005).

4.3.2. Temperaturas Atuais da Água de Fundo

As temperaturas atuais da água de fundo para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água são valores médios para a região do Leque Depositional do Amazonas, obtidos de Ketzer et al. (2018) (Fig. 1b). Esses valores são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Temperaturas atuais da água de fundo para cada profundidade de água.

Profundidade de água [m]	Temperaturas atuais da água de fundo [°C] (Valores médios obtidos de Ketzer et al. (2018))
600	6,6
650	6,2
700	5,9

4.4. Parâmetros de Simulação

A Tabela 4.3 apresenta alguns parâmetros de simulação comuns a todas as simulações, isto é, parâmetros que foram utilizados para inicialização dos modelos (Seção 4.5), e para as simulações dos aumentos simultâneos das pressões e das temperaturas da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial até o presente (Seção 4.6).

Tabela 4.3. Parâmetros de simulação.

Parâmetro	Valor	Referência
Modelo de Formação /Dissociação dos hidratos	Equilíbrio	Moridis (2014)
Compressibilidade de Poro	Nula (etapas de Inicialização)	Este estudo
	$1,0 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ (simulações referentes aos aumentos da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente)	T+H Manual do usuário (Moridis, 2014); Moridis e Pruess (2014)
Determinação da Permeabilidade Relativa e da Pressão Capilar na presença de fases sólidas	Etapas da Inicialização: MOP(8) = 9 Baseado no modelo <i>OPM (Original porous medium model)</i> , sem escalonamento da pressão capilar	Moridis (2014); Moridis e Pruess (2014)
	Simulações referentes aos aumentos da pressão e da temperatura: MOP(8) = 4 Baseado no modelo <i>EPM #2 (Evolving porous medium model #2)</i> , sem escalonamento da pressão capilar.	
Avaliação da Mobilidade e da Permeabilidade nas interfaces	MOP(11) = 2 Mobilidades: <i>upstream-weighted</i> ; Permeabilidade: <i>harmonic-weighted</i> .	T+H Manual do usuário (Moridis, 2014)

4.5. Procedimento Para Inicialização dos Modelos

Antes de aplicar qualquer perturbação nos modelos (i.e., aumentos de pressão e de temperatura), é necessário realizar um processo de inicialização dos mesmos. Esse processo consiste em obter um estado de equilíbrio térmico, hidrostático e químico para cada modelo, bem como obter a fração mássica de metano dissolvido na fase aquosa; em outras palavras, trata-se de obter a condição inicial do sistema. O processo de inicialização possui as seguintes etapas:

- 1) Distribuição da pressão e da temperatura;
- 2) Obtenção da extensão da Zona de Estabilidade dos Hidratos de Metano (MHSZ). Nessa etapa, também se determina a fração mássica de metano dissolvido na fase aquosa, para cada célula que possui apenas a fase aquosa.

Uma vez que o TOUGH+HYDRATE trabalha apenas com hidratos de metano, a partir deste ponto do trabalho foi utilizada a sigla MHSZ para designar a Zona de Estabilidade dos Hidratos de Metano (do inglês *Methane Hydrate Stability Zone*), ao invés da sigla GHSZ (que se refere à Zona de Estabilidade dos Hidratos de Gás, do inglês *Gas Hydrate Stability Zone*). Isso foi feito para deixar claro e explícito que, neste trabalho, são considerados hidratos de metano apenas (sem outros gases presentes).

4.5.1. Distribuição da Pressão e da Temperatura

Inicialmente, todas as células são definidas contendo apenas a fase aquosa com um determinado valor de salinidade. Neste estudo, foi utilizada salinidade de 0,035 (3,5% - salinidade aproximada da água do mar), conforme apresentado na Tabela 4.1. Em todas as células, insere-se a pressão hidrostática, calculada conforme a Equação (4.10), e uma mesma temperatura – a temperatura da água de fundo, que será diferente para cada profundidade de água (Tabela 4.2).

A pressão hidrostática é calculada como

$$p_{hid} = \rho_{am} \cdot g \cdot h \quad (4.10)$$

na qual:

- p_{hid} = pressão hidrostática [Pa];
- ρ_{am} = densidade da água do mar [= $1.025 \text{ kg}/\text{m}^3$ - ver Tabela 4.1];
- g = aceleração da gravidade [= $9,81 \text{ m}/\text{s}^2$];
- h = profundidade de água [m].

Desse modo, ao executar a simulação, obtém-se uma distribuição hidrostática de pressão (Reagan e Moridis, 2008; Reagan et al., 2011; Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016, Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017). Para realizar essa simulação, fixa-se a célula referente à TOPBD (o que significa que suas variáveis primárias são mantidas constantes durante a simulação).

Para distribuir a temperatura, é inserido um fluxo constante de calor na célula referente à BOTBD, escolhido de acordo com o gradiente geotérmico desejado. Essa abordagem de distribuição da temperatura utilizando um fluxo constante de calor na base dos modelos foi utilizada por vários autores, uma vez que o gradiente geotérmico pode variar conforme as fases (aquosa, hidrato ou gasosa) presentes nos poros (Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno, 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016; Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017).

Para a simulação da etapa de distribuição da pressão e da temperatura, utiliza-se um tempo longo, de modo que o sistema atinja o estado estacionário. Neste trabalho, foi utilizado um tempo máximo de 10^{20} segundos.

4.5.2. Determinação da Extensão da MHSZ

Após a distribuição da pressão e da temperatura, é possível inserir hidratos no sistema, determinando quais células podem conter hidratos e quais não podem. Para isso, no último passo de tempo do arquivo de saída da simulação referente à distribuição de pressão e temperatura, compara-se a pressão nos poros (ou pressão *in-situ*, ou simplesmente pressão, P) com a pressão de equilíbrio dos hidratos de metano (P_{eq} , pressão mínima necessária para que hidratos de metano possam estar presentes), para cada célula, conforme explicado abaixo:

- Células com $P \geq P_{eq}$: nessas células, hidratos podem estar presentes. Assim, a saturação da fase aquosa " S_A " é calculada como $S_A = 1 - S_H$ (S_H = saturação inicial de hidrato = 0,03 – ver Tabela 4.1).
- Células com $P < P_{eq}$: nessas células, hidratos não podem estar presentes. Portanto, essas células continuam contendo apenas a fase aquosa ($S_A = 1$), e a fração mássica de metano dissolvido é modificada para um valor alto.

A célula referente à TOPBD deve conter apenas fase aquosa, mesmo que a comparação das pressões explicada acima permita que hidratos estejam presentes. Para essa célula, a fração mássica de metano dissolvido na fase aquosa foi definida

como sendo igual a zero. Assim como na etapa anterior, o tempo final da simulação deve ser longo. Nesta etapa também foi utilizado um tempo máximo de 10^{20} segundos.

Ao executar a simulação, o **T+H** apresentará mensagens de alerta (uma para cada célula contendo apenas a fase aquosa), indicando que o valor da fração mássica de metano dissolvido está muito alto, e automaticamente corrigirá esse valor para 99% do valor máximo possível, para cada célula que contém apenas a fase aquosa, sem interromper a simulação (a fração mássica de metano dissolvido na fase aquosa tem ordem de grandeza típica de 10^{-3}). O recurso de atribuir às células aquosas um valor alto de fração mássica de metano dissolvido é necessário para evitar que hidratos se dissociem nas células que contêm as fases aquosa e hidrato, devido a um gradiente de concentrações, em função de insaturação das células aquosas com relação a metano dissolvido.

4.5.3. Comentários Sobre o Procedimento de Inicialização

O processo de inicialização descrito acima resulta em modelos com células contendo apenas a fase aquosa (com máxima fração mássica de metano dissolvido na fase aquosa) abaixo da MHSZ, e células contendo fase aquosa e fase hidrato dentro da MHSZ. Assim, não é considerada a presença de gás livre abaixo da MHSZ ao concluir a inicialização.

Outra característica do procedimento de inicialização explicado acima é que, como condição inicial, os hidratos de metano estão presentes desde o topo dos modelos (exceto na TOPBD, conforme descrito acima), até a base da MHSZ. Isso significa que a zona de redução do sulfato (ZRS – seção 3.2) não foi considerada neste estudo.

4.6. Aumento das Pressões e das Temperaturas da Água de Fundo, desde o Último Máximo Glacial até o Presente

4.6.1. Justificativa

Para investigar o comportamento de depósitos de hidratos de metano e a possibilidade de liberação de metano para o oceano, no limite superior da MHSZ, no Leque Depositional do Amazonas, foi utilizada a abordagem de aumentar simultaneamente a pressão e a temperatura da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial (LGM, do inglês *Last Glacial Maximum*, há aproximadamente 20.000 anos atrás – e.g. Stranne et al., 2016) até o presente.

Essa abordagem foi escolhida em função de alguns fatores. Não foram identificados na literatura trabalhos que consideram as influências de variações simultâneas, ao longo do tempo, da pressão e da temperatura no fundo marinho sobre hidratos de metano, e que utilizem um modelo de fluxo multifásico e multicomponente, que leva em consideração propriedades como permeabilidade e permeabilidades relativas do meio poroso às fases móveis (como o TOUGH+HYDRATE considera). Mienert, Posewang e Lukas (2001) realizaram um estudo no qual modelaram a zona de estabilidade dos hidratos de metano como uma função da pressão e da temperatura, no LGM e no presente; eles calcularam a diferença entre a espessura da zona de estabilidade dos hidratos de metano no presente e no LGM e, a partir disso, calcularam uma estimativa do volume de metano e da massa de carbono liberados, considerando uma determinada faixa de porosidade e de saturação de hidratos. Essa abordagem, no entanto, não leva em consideração fluxos das fases móveis e nem a possibilidade de retenção de gás nos sedimentos.

Além disso, tendo em vista os trabalhos encontrados na literatura que utilizaram o **T+H** para estudar o efeito de variações climáticas sobre depósitos de hidratos de metano em sedimentos marinhos, a maioria utiliza como perturbação aumentos da temperatura da água de fundo (frequentemente aumentos lineares), em escalas de tempo de décadas ou séculos, até no máximo 2.000 anos (Reagan e Moridis, 2008; Reagan et al., 2011; Thatcher et al., 2013; Marín-Moreno et al., 2013, 2015a, 2015b; Stranne et al., 2016, Stranne, O'Regan e Jakobsson, 2016, 2017). Nesses trabalhos,

a pressão (que se relaciona com o nível do mar) foi mantida constante, o que se justifica tendo em vista as escalas de tempo adotadas.

Desse modo, além de ser uma perturbação aparentemente ainda não explorada em trabalhos científicos, o aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, oferece um cenário interessante de estudo. Desde o LGM até o presente, a temperatura e a pressão aumentaram (o nível do mar subiu e a temperatura do planeta aumentou, o que se refletiu em um aumento da temperatura dos oceanos). O aumento da temperatura e da pressão têm efeitos opostos sobre a estabilidade dos hidratos de metano: o aumento da pressão favorece a estabilidade dos hidratos, enquanto que o aumento da temperatura reduz sua estabilidade. Portanto, investigar o efeito combinado do aumento da pressão e da temperatura sobre depósitos de hidratos de metano é uma importante contribuição para a compreensão do comportamento dos mesmos.

4.6.2. Dados Necessários para as Simulações

As informações necessárias para realizar as simulações do aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, para cada um dos três modelos (referentes a 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água) são:

- Variação da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, ou seja, quantos graus celsius mais fria estava a água de fundo em relação ao presente;
- Curva de aumento da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente;
- Nível do mar no LGM em relação ao atual;
- Curva de aumento do nível do mar, desde o LGM até o presente (da qual é obtida a curva de variação da pressão);
- Gradiente geotérmico no LGM.

As curvas de aumento da temperatura da água de fundo e do nível do mar foram obtidas no trabalho de Waelbroeck et al. (2002). Os autores reconstruíram o nível relativo do mar (média global), e as temperaturas da água de fundo para os Oceanos Atlântico Norte, Pacífico e Índico, desde 429.500 anos atrás até 500 anos atrás. Os dados tabulados com essas reconstruções estão disponíveis em <<https://www.ncdc.noaa.gov/paleo-search/study/10496>>, arquivo “waelbroeck2002.txt”. Segundo os autores, o nível do mar estava aproximadamente 123 m abaixo do nível atual e a temperatura da água de fundo estava aproximadamente 4,3°C mais baixa para o Atlântico Norte, no LGM (i.e., há 20.000 anos atrás), conforme apresenta a Figura 4.5.

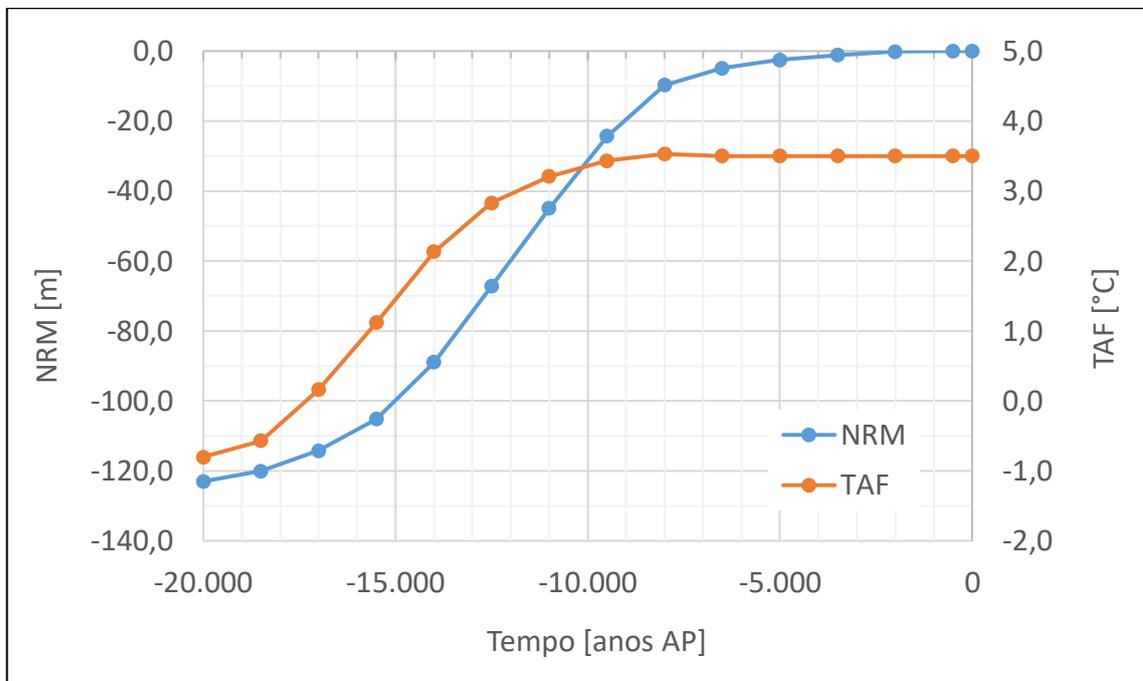


Figura 4.5. Curvas de aumento do nível relativo do mar (NRM) e da temperatura da água de fundo (TAF), desde o LGM (há aproximadamente 20.000 anos atrás) até o presente, para o Atlântico Norte, segundo os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002) (AP = antes do presente).

As reconstruções de Waelbroeck et al. (2002) para o Atlântico Norte, no entanto, foram realizadas a partir de dados obtidos em uma região mais ao norte (em torno de 55°29' N e 14°42' W), para profundidades de água de 2.161 m, 2.179 m e 2.320 m (Waelbroeck et al., 2002, Tab. 1). Nessa região e para essas profundidades de água, as condições são diferentes daquelas da região de estudo deste trabalho (Leque Deposicional do Amazonas, entre 600 m e 700 m de profundidade de água,

no Atlântico Norte, próximo ao Equador, entre $0^{\circ}0' - 5^{\circ}0'N$ e $45^{\circ}0' - 50^{\circ}0' W$, ver Figura 4.2). A Figura 4.6 apresenta as localizações aproximadas da região de estudo deste trabalho e da região da qual Waelbroeck et al. (2002) obtiveram os dados para a reconstrução da temperatura da água de fundo para o Atlântico Norte. Devido à falta de outra fonte de dados, no entanto, assumiu-se que os dados de Waelbroeck et al. (2002) podem ser aplicados à região de estudo deste trabalho.



Figura 4.6. Localização aproximada **(A)** do Leque Depositional do Amazonas (entre $0^{\circ}0' - 5^{\circ}0'N$ e $45^{\circ}0' - 50^{\circ}0' W$) e **(B)** da região na qual foram obtidos os dados utilizados por Waelbroeck et al. (2002), para a reconstrução da temperatura da água de fundo, para o Atlântico Norte (em torno de $55^{\circ}29'N$ e $14^{\circ}42' W$).

De acordo com os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002), o nível do mar estava aproximadamente 123 m abaixo do nível atual há 20.000 anos atrás. A curva de aumento da pressão, desde o LGM até o presente, foi construída convertendo os dados tabulados de nível relativo do mar de Waelbroeck et al. (2002) em valores de pressão hidrostática, para os modelos referentes a 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água, utilizando a Equação 4.10. A Figura 4.7a apresenta as curvas de aumento da pressão para 600, 650 e 700 m de profundidade de água.

Para construir as curvas de aumento das temperaturas da água de fundo, desde o LGM até o presente, para cada um dos modelos, foi adotado o seguinte procedimento. Inicialmente, foi necessário determinar as temperaturas da água de fundo no LGM. De acordo com os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002), para o Atlântico Norte, a água de fundo estava aproximadamente 4,3°C mais fria em relação à temperatura atual. Desse modo, as temperaturas da água de fundo no LGM foram determinadas subtraindo 4,3°C dos valores médios de temperaturas da água de fundo no presente, obtidas de Ketzer et al. (2018, Fig. 1b – ver Tabela 4.2). A Tabela 4.4 apresenta as temperaturas da água de fundo no presente e no LGM.

Tabela 4.4. Temperaturas da água de fundo no presente e no LGM, para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água.

Profundidade de água [m]	Temperaturas da água de fundo no presente (T_{ATUAL}) [°C] (Valores médios obtidos de Ketzer et al. (2018), Fig. 1b) (Tabela 4.2)	Temperaturas da água de fundo no LGM [°C] [$T_{\text{ATUAL}} - 4,3^{\circ}\text{C}$]
600	6,6	2,3
650	6,2	1,9
700	5,9	1,6

Uma vez determinadas as temperaturas da água de fundo no LGM, foi necessário determinar a forma como as mesmas aumentaram nos últimos 20.000 anos, ou seja, as curvas de aumento. Para isso, assumiu-se que a curva de aumento da temperatura da água de fundo para o Atlântico Norte, obtida a partir dos dados de Waelbroeck et al. (2002) (Figura 4.5), pode ser aplicada ao Leque Depositional do Amazonas. Com isso, foi possível obter as curvas de aumento das temperaturas da água de fundo para os modelos referentes à 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água, apresentadas na Figura 4.7b.

Além dos procedimentos explicados acima, a construção dessas curvas envolveu a hipótese de que as temperaturas da água de fundo e a pressão (nível do mar) não variaram significativamente nos últimos 500 anos, de modo que a pressão e a temperatura da água de fundo, há 500 anos atrás, foram consideradas iguais às atuais. Essa última hipótese foi adotada pois os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002) vão até 500 anos atrás.

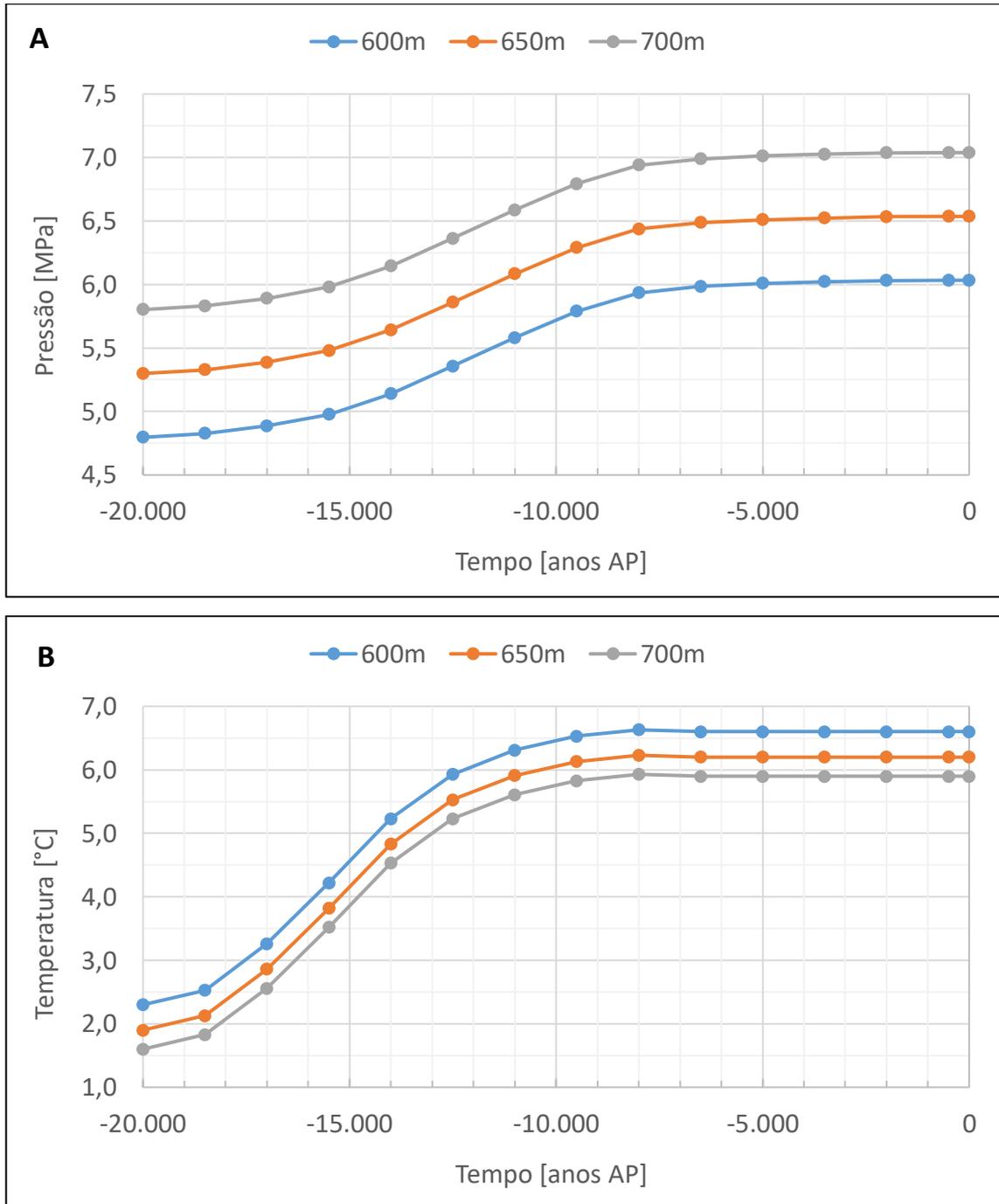


Figura 4.7. Curvas de aumento **(A)** da pressão e **(B)** da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, para os modelos referentes a 600 m, 650 m e 700 m de água.

4.6.3. Determinação do Gradiente Geotérmico no LGM

Conforme mencionado na seção anterior, uma das informações necessárias para as simulações do aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente, é o gradiente geotérmico no LGM. Optou-se por reservar uma seção para apresentar o procedimento utilizado para determiná-lo em função de algumas observações importantes feitas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Inicialmente, estava sendo utilizada a hipótese de que o gradiente geotérmico havia se mantido inalterado, desde o LGM até o presente, de modo que o gradiente geotérmico no LGM estava sendo considerado igual ao atual, ou seja, $26^{\circ}\text{C}/\text{km}$. Essa hipótese de que o gradiente geotérmico se manteve inalterado foi adotada por Mienert, Posewang e Lukas (2001), sob o argumento de que “o processo de re-equilíbrio térmico dos sedimentos induzido por uma perturbação da temperatura no fundo marinho é rápido comparado à escala de tempo de variações glaciais/pós-glaciais” (Mienert, Posewang e Lukas, 2001). Para gradientes geotérmicos constantes, a hipótese proposta por Mienert, Posewang e Lukas (2001) implica que as curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente deveriam ser paralelas, conforme esquematizado na Figura 4.8.

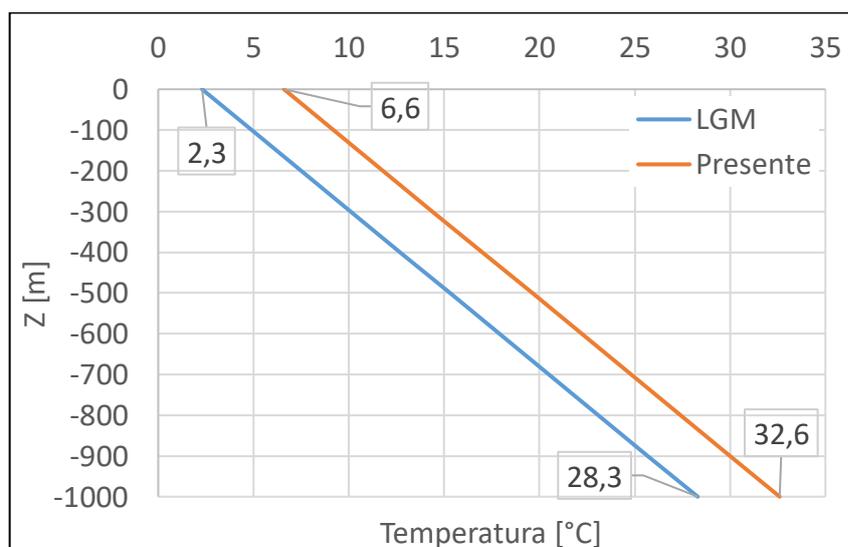


Figura 4.8. Curvas esperadas de distribuição da temperatura para 600 m de profundidade de água, caso o gradiente geotérmico ($26^{\circ}\text{C}/\text{km}$) houvesse se mantido inalterado desde o LGM até o presente (gráfico construído para temperatura da água de fundo $4,3^{\circ}\text{C}$ mais baixa que a atual).

Testes preliminares, no entanto, indicaram que essa hipótese não se sustenta. Esses testes indicaram que a temperatura na base do modelo praticamente não variou desde o LGM até o presente, o que faz com que as curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente não sejam paralelas, indicando, assim, que houve alteração do gradiente geotérmico, do LGM até o presente. Esses testes foram realizados inicializando o modelo para 600 m de profundidade de água com distribuição hidrostática da pressão de acordo com as condições no LGM (nível do mar 123 m abaixo do atual), temperatura da água de fundo 4,3°C mais baixa que a atual e distribuição da temperatura considerando o gradiente geotérmico no LGM igual ao atual, ou seja, 26°C/km. Com a condição inicial dada por essas condições no LGM, foi realizada a simulação do aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente. A Figura 4.9 apresenta as curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente (resultado da simulação), mostrando que essas curvas não são paralelas, uma vez que a temperatura na base do modelo permaneceu praticamente inalterada – indicando, assim, alteração do gradiente geotérmico, desde o LGM até o presente.

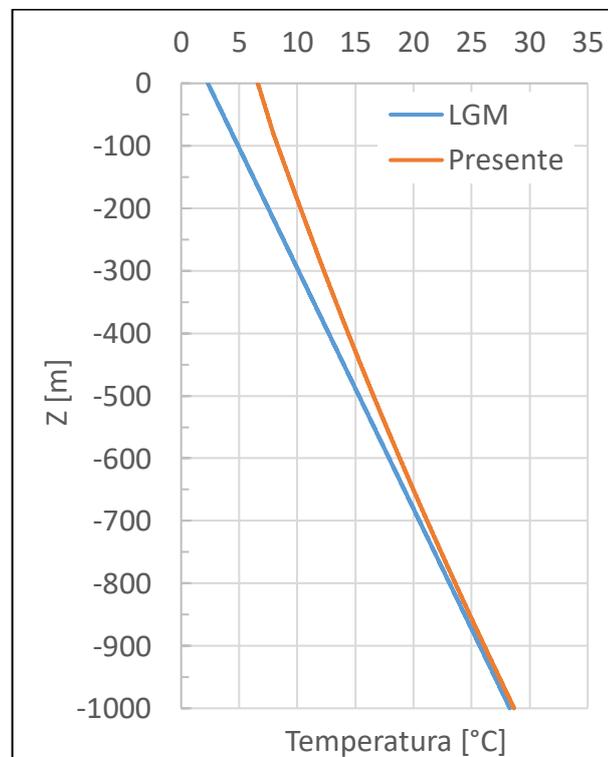


Figura 4.9. Curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente, para o modelo referente a 600 m de profundidade de água, obtidas nos testes preliminares.

Levando em consideração a indicação de que a temperatura na base do modelo praticamente não variou desde o LGM até o presente (Figura 4.9), o gradiente geotérmico no LGM foi determinado considerando que a temperatura na base do modelo, no LGM, era igual à temperatura atual. Assim, para o modelo referente a 600 m de profundidade de água, para gradiente geotérmico atual de $26^{\circ}\text{C}/\text{km}$ e temperatura atual da água de fundo de $6,6^{\circ}\text{C}$, a temperatura na base do modelo, no presente, é de $32,6^{\circ}\text{C}$; para temperatura da água de fundo no LGM $4,3^{\circ}\text{C}$ mais fria que a atual, a temperatura da água de fundo no LGM era de $2,3^{\circ}\text{C}$; assim, considerando que a temperatura na base do modelo, no LGM, era igual à atual, o gradiente geotérmico no LGM, foi determinado como $(32,6^{\circ}\text{C} - 2,3^{\circ}\text{C})/1.000\text{ m} = 30,3^{\circ}\text{C}/\text{km}$.

Para os modelos referentes a 650 m e 700 m de profundidade de água, o gradiente geotérmico no LGM foi determinado utilizando o mesmo procedimento descrito acima. A Figura 4.10 esquematiza esse procedimento e apresenta o cálculo do gradiente geotérmico no LGM para os três modelos. Vale destacar que, para aplicar esse procedimento, foi necessário considerar distribuições lineares das temperaturas no LGM, para os modelos referentes a 600 m, 650 m e 700 m de água.

Com esse procedimento, o gradiente geotérmico no LGM é maior que o atual. Uma vez que se assumiu gradiente geotérmico atual de $26^{\circ}\text{C}/\text{km}$ para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água, e que considerou-se que a temperatura da água de fundo estava $4,3^{\circ}\text{C}$ mais baixa que a atual para essas três profundidades, o gradiente geotérmico no LGM foi estimado como $30,3^{\circ}\text{C}/\text{km}$ para as três profundidades de água.

É importante ressaltar que esse procedimento adotado para estimar o gradiente geotérmico no LGM é essencialmente conceitual e muito simplificado. Alguns fenômenos e parâmetros – que podem influenciar o gradiente geotérmico – foram desconsiderados, como, por exemplo, a sedimentação e taxas de sedimentação. Isso foi feito pois, além de serem bastante complexos, a consideração desses fenômenos sairia do escopo deste trabalho. Além disso, ao considerar que a temperatura na base dos modelos se manteve constante desde o LGM até o presente, está implícita a consideração de que o fluxo de calor na bacia não se alterou nos últimos 20.000 anos.

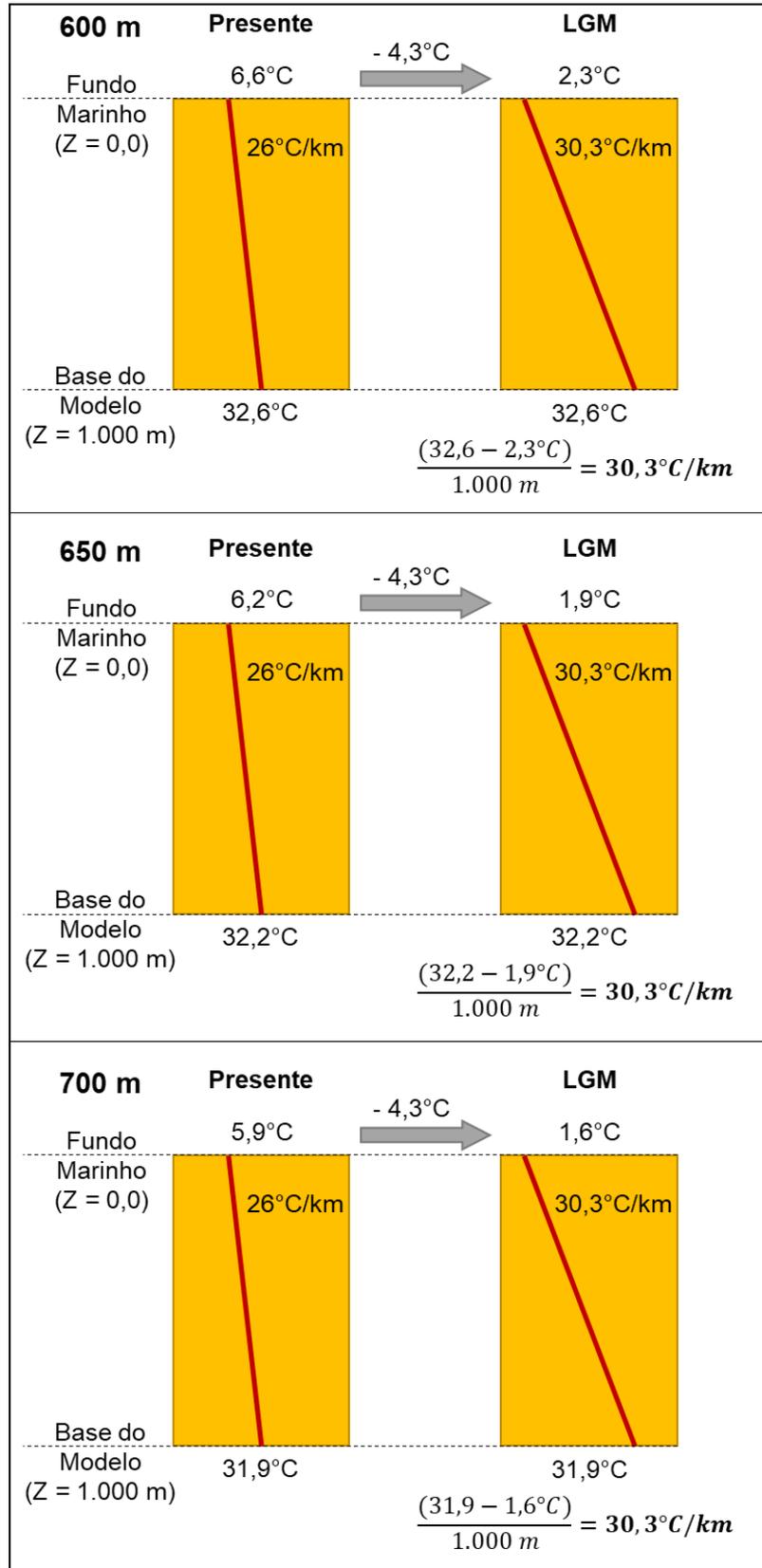


Figura 4.10. Determinação dos gradientes geotérmicos no LGM para 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Resultados para 600 m de Profundidade de Água

Antes de aplicar a perturbação (aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente), o modelo para 600 m de profundidade de água foi inicializado com as condições referentes ao LGM, conforme o procedimento descrito na Seção 4.5. A pressão seguiu uma distribuição hidrostática, considerando nível do mar 123 m abaixo do atual. A temperatura foi distribuída de acordo com o gradiente geotérmico de $30,3^{\circ}\text{C}/\text{km}$ (Seção 4.6.3) e considerando a temperatura da água de fundo $4,3^{\circ}\text{C}$ mais fria que a atual (ver Tabela 4.4).

A Figura 5.1 apresenta os perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa, para diferentes tempos. A Figura 5.2 apresenta a massa de hidratos de metano e o volume de metano gasoso dentro do modelo, ao longo dos 20.000 anos simulados. A Figura 5.3 apresenta o fluxo de metano gasoso e o fluxo de metano aquoso (i.e., dissolvido na fase aquosa) no fundo marinho e a Figura 5.4 apresenta as massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para oceano, ao longo dos 20.000 anos simulados.

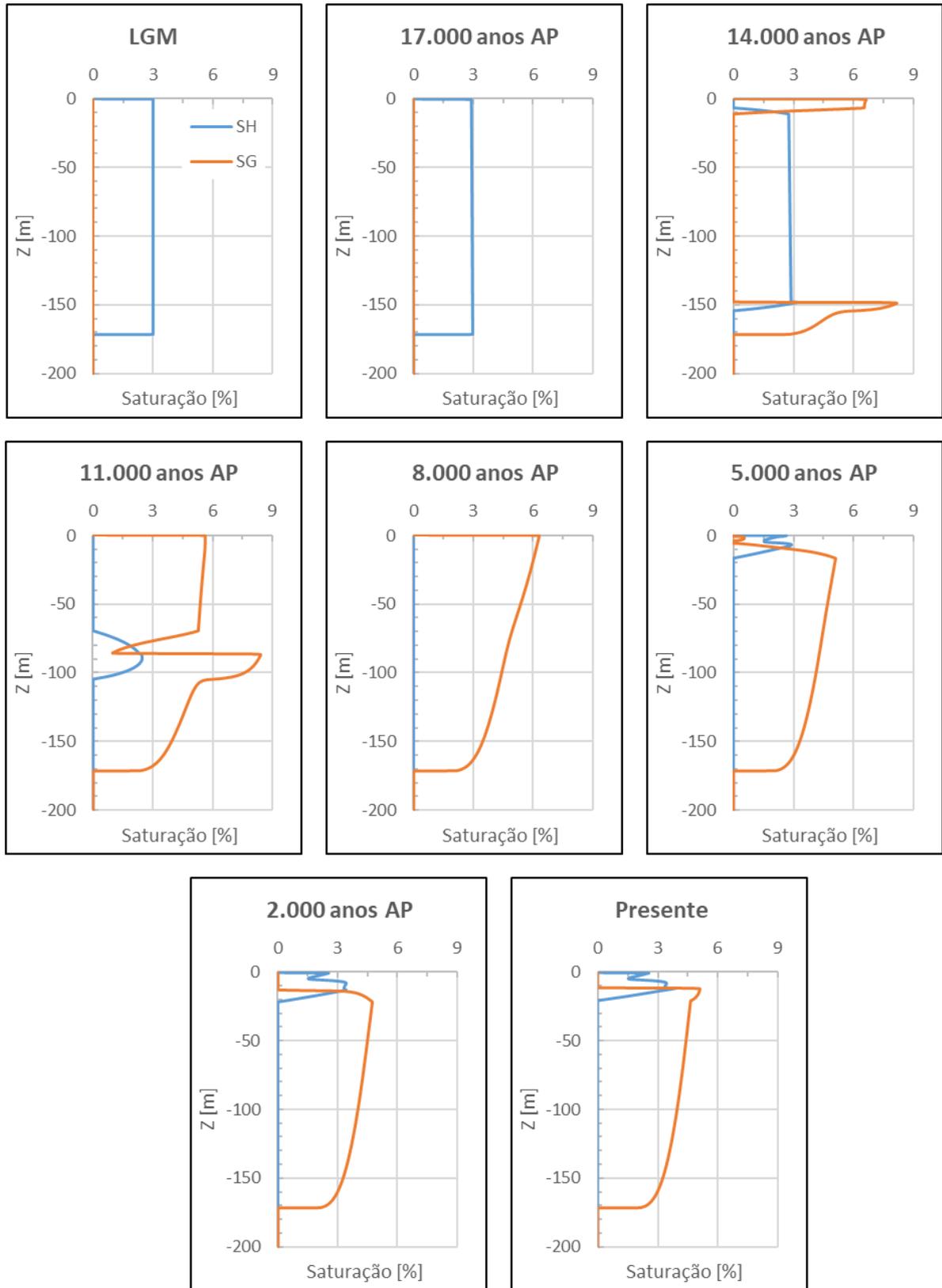


Figura 5.1. 600 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano (SH) e da fase gasosa (SG) (AP = antes do presente).

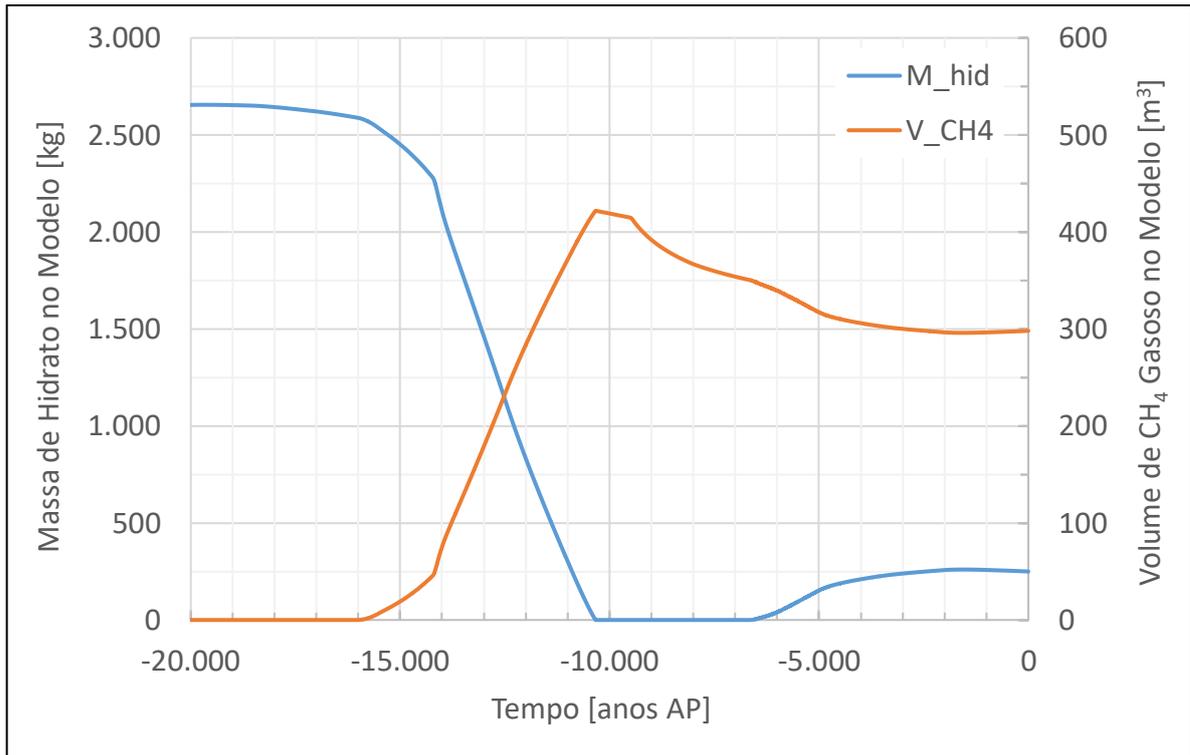


Figura 5.2. 600 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_hid) e volume de metano gasoso (V_CH4) dentro do modelo (AP = antes do presente).

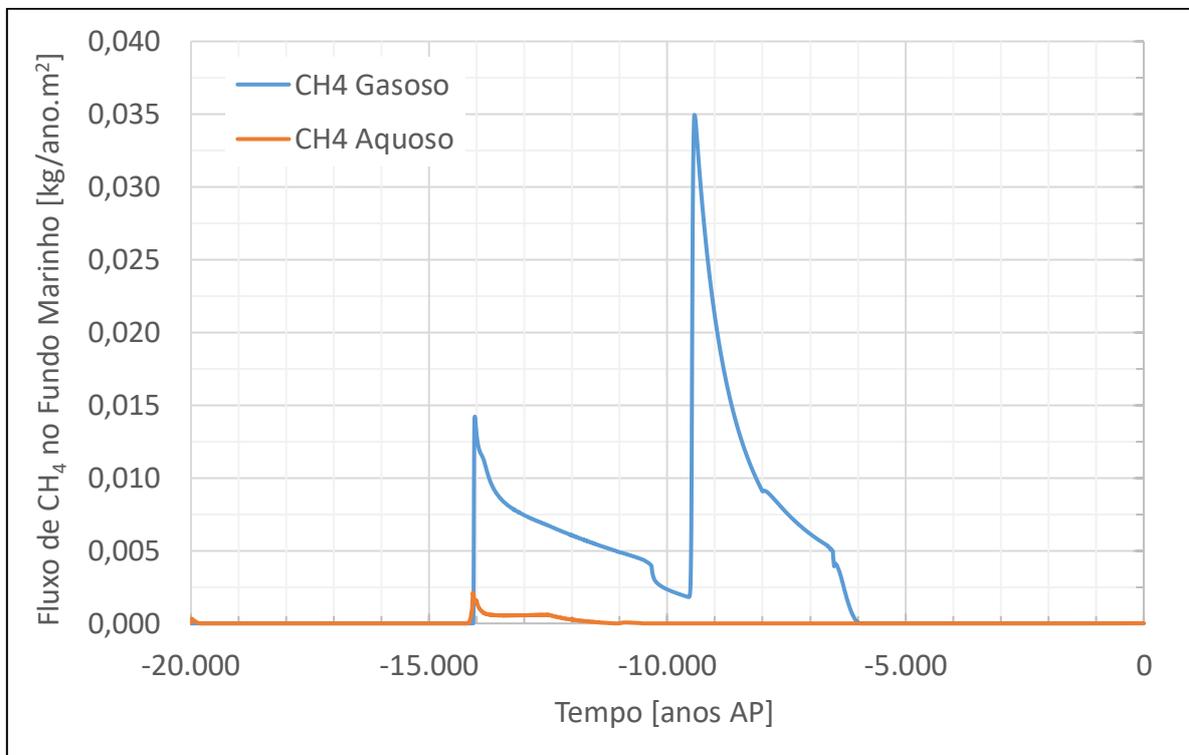


Figura 5.3. 600 m de profundidade de água: Fluxo de metano gasoso e aquoso no fundo marinho (AP = antes do presente).

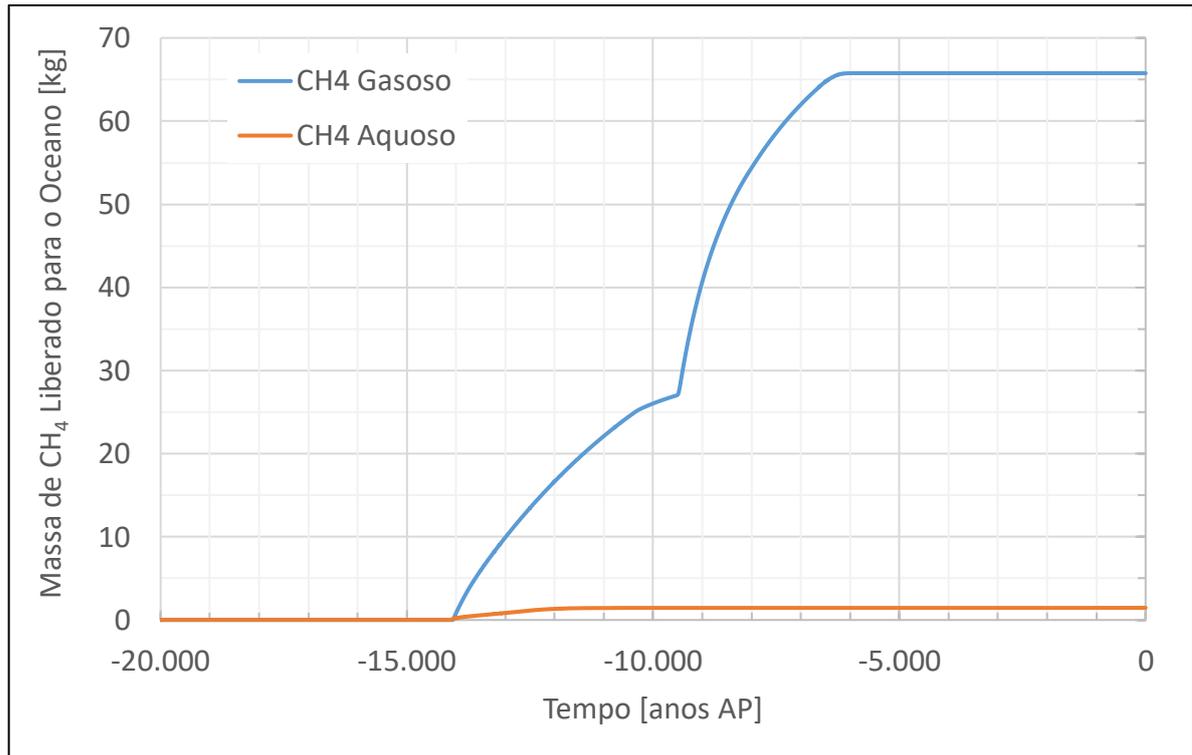


Figura 5.4. 600 m de profundidade de água: Massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).

Inicialmente (isto é, no LGM), havia aproximadamente 2.655 kg de hidratos de metano no modelo (Figura 5.2); conforme a pressão e a temperatura da água de fundo começaram a aumentar, a diminuição da estabilidade dos hidratos de metano – provocada pelo aumento da temperatura da água de fundo – superou o aumento da estabilidade provocado pelo aumento da pressão, resultando na dissociação dos hidratos e na liberação de água e de metano gasoso dentro do modelo (Figuras 5.1 e 5.2). Tal dissociação ocorreu de forma lenta até aproximadamente 16.000 anos atrás, de forma moderada entre 16.000 e 14.000 anos atrás e de forma bastante rápida entre 14.000 e 10.500 anos atrás, de modo que, de aprox. 10.500 até 6.500 anos atrás, o sistema ficou sem hidratos de metano (massa de hidratos igual a zero) (Figura 5.2). Somente a partir de aprox. 6.500 anos atrás é que hidratos de metano começaram a se formar de novo próximo ao topo do modelo, resultando em aproximadamente 250 kg de hidratos ao final da simulação (isto é, no presente) (Figura 5.2).

Parte do metano gasoso liberado durante a dissociação dos hidratos permaneceu retido dentro do modelo (Figuras 5.1 e 5.2), uma parcela dessa parte foi reaprisionada na forma de hidratos de metano durante o período de formação dos

mesmos (de aprox. 6.500 anos atrás até o presente), e parte foi liberada para o oceano, conforme apresenta a Figura 5.3. De acordo com essa figura, houve dois picos de liberação de metano gasoso para o oceano: o primeiro ocorreu há 14.000 anos atrás, e o segundo, há 9.500 anos atrás. Esse fluxo de metano gasoso no fundo marinho, com duração total estimada em 8.000 anos (entre 14.000 e 6.000 anos atrás – Figura 5.3), resultou em uma massa de metano gasoso liberado para o oceano de aproximadamente 66 kg, conforme apresentado na Figura 5.4. O fluxo de metano aquoso no fundo marinho e a massa de metano aquoso liberado para o oceano (Figuras 5.3 e 5.4) foram bem menores em comparação com os de metano gasoso. Foram liberados apenas cerca de 1,5 kg de metano dissolvido na fase aquosa, ao longo dos 20.000 anos simulados.

A ausência de hidratos de metano no modelo entre 10.500 e 6.500 anos atrás pode ser explicada através da comparação entre a pressão nos poros (ou pressão *in-situ*, ou simplesmente pressão) P , e a pressão de equilíbrio dos hidratos de metano P_{eq} (isto é, a pressão mínima para que os hidratos de metano possam estar presentes). Quando $P \geq P_{eq}$, hidratos de metano podem estar presentes; no entanto, quando $P < P_{eq}$, os hidratos não podem estar presentes. Esse critério é o mesmo que foi utilizado na inicialização dos modelos (Seção 4.5.2), e decorre da utilização do modelo de equilíbrio de formação/dissociação dos hidratos de metano, implementado no **T+H**. Em outras palavras, as células nas quais $P \geq P_{eq}$ representam a MHSZ. A Figura 5.5 apresenta a comparação entre P e P_{eq} para 8.000 anos atrás, tempo pertencente ao período no qual hidratos de metano estavam ausentes no modelo (Figuras 5.1 e 5.2). Uma vez que $P < P_{eq}$ para qualquer profundidade “Z” abaixo do fundo marinho, hidratos de metano não podem estar presentes.

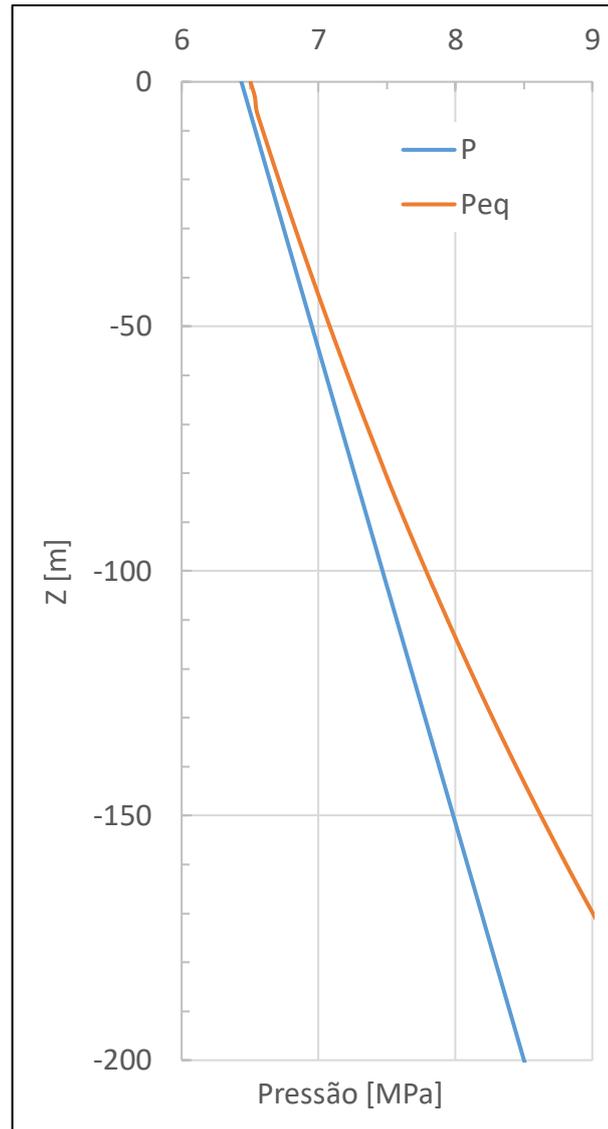


Figura 5.5. Perfis da pressão nos poros (P) e da pressão de equilíbrio dos hidratos de metano (P_{eq}) para 600 m de profundidade de água, há 8.000 anos atrás.

Na Figura 5.1, as regiões com saturação de hidrato maior que zero representam a MHSZ, de modo que a Figura 5.1 apresenta a evolução da MHSZ, desde o LGM até o presente. Há 20.000 anos atrás (no LGM), a MHSZ se estendia até aproximadamente 170 m abaixo do fundo marinho e a saturação de hidratos era de 3%, uniformemente distribuída dentro da MHSZ (de acordo com o procedimento de inicialização descrito na Seção 4.5). Durante um determinado tempo, a redução da estabilidade dos hidratos de metano devido ao aumento da temperatura da água de fundo superou o ganho de estabilidade provocado pelo aumento da pressão. Devido a isso, a espessura da MHSZ foi diminuindo até que a mesma deixou de existir no modelo. Conforme a espessura da MHSZ diminuía, ocorria dissociação dos hidratos

de metano e liberação de água e metano gasoso dentro do modelo, resultando na diminuição da saturação de hidratos de metano e no aumento da saturação da fase gasosa dentro do modelo (Figura 5.1). De acordo com a Figura 5.1, a dissociação dos hidratos ocorreu na base e no topo da MHSZ.

O período de ausência de hidratos de metano no modelo durou até aproximadamente 6.500 anos atrás (Figura 5.2). A partir desse momento, uma nova MHSZ passou a se desenvolver próximo ao topo do modelo, permitindo novamente a formação de hidratos de metano. Ao final da simulação (isto é, no presente), a nova MHSZ se estende até cerca de 20,4 m abaixo do fundo marinho, com seu topo a aproximadamente 0,4 m abaixo do fundo marinho, de modo que a espessura da nova MHSZ é de cerca de 20 m. Essa nova espessura é significativamente menor que aquela no LGM, que era de cerca de 170 m (Figura 5.1, gráfico para o LGM). Ao final da simulação, a saturação de hidratos de metano não é uniforme dentro da nova MHSZ, os valores variam em torno da saturação inicial de 3% definida na inicialização com condições referentes ao LGM. A saturação média de hidratos de metano dentro da nova MHSZ é de aproximadamente 2,4%.

Foi mencionado na Seção 4.6.3 que testes preliminares indicaram que a temperatura na base do modelo praticamente não variou, desde o LGM até o presente, fazendo com que o gradiente geotérmico fosse alterado durante esse período. Na seção mencionada, foi mostrado que se o gradiente geotérmico houvesse se mantido inalterado desde o LGM até o presente, as curvas de distribuição da temperatura no LGM e no presente deveriam ser paralelas. A Figura 5.6 apresenta as curvas de distribuição da temperatura no modelo, no LGM (resultado do processo de inicialização) e no presente (isto é, obtidas ao final da simulação do aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente). Nota-se que, de fato, a temperatura permaneceu praticamente constante na base do modelo ($Z = -1.000$ m) e que o gradiente geotérmico no presente é diferente do gradiente geotérmico no LGM. Outra observação importante é que o gradiente geotérmico no presente não é linear. Uma possível razão para isso é que o gradiente geotérmico no presente não foi obtido em estado estacionário, e sim como resultado da simulação de uma perturbação (aumento simultâneo da pressão e da

temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente), que envolveu vários processos dinâmicos (e.g., fluxos de fases e componentes para fora do modelo).

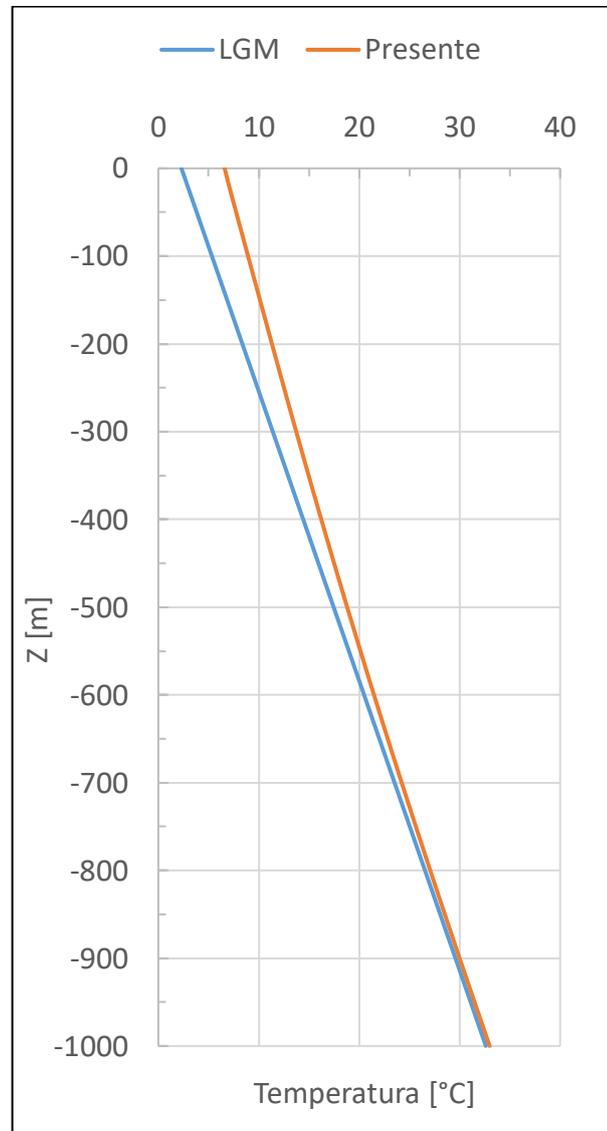


Figura 5.6. Curvas de distribuição da temperatura no modelo, no LGM e no presente, para 600 m de profundidade de água.

5.2. Resultados para 650 m e 700 m de Profundidade de Água

Da mesma forma que para 600 m de profundidade de água, os modelos para 650 e 700 m de profundidade de água foram inicializados com as condições referentes ao LGM, utilizando o procedimento descrito na Seção 4.5, antes de aplicar a perturbação (aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente). A pressão seguiu uma distribuição hidrostática, com

nível do mar 123 m abaixo do atual. A temperatura foi distribuída de acordo com o gradiente geotérmico de 30,3°C/km (Seção 4.6.3) e considerando a temperatura da água de fundo 4,3°C mais fria que a atual (ver Tabela 4.4).

Optou-se por apresentar os resultados para 650 e 700 m de profundidade de água numa mesma seção, pois as respostas à perturbação foram similares. As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam os perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa em diferentes tempos, para 650 e 700 m de profundidade de água, respectivamente. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam a massa de hidratos de metano e o volume de metano gasoso nos modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água, respectivamente, ao longo dos 20.000 anos simulados.

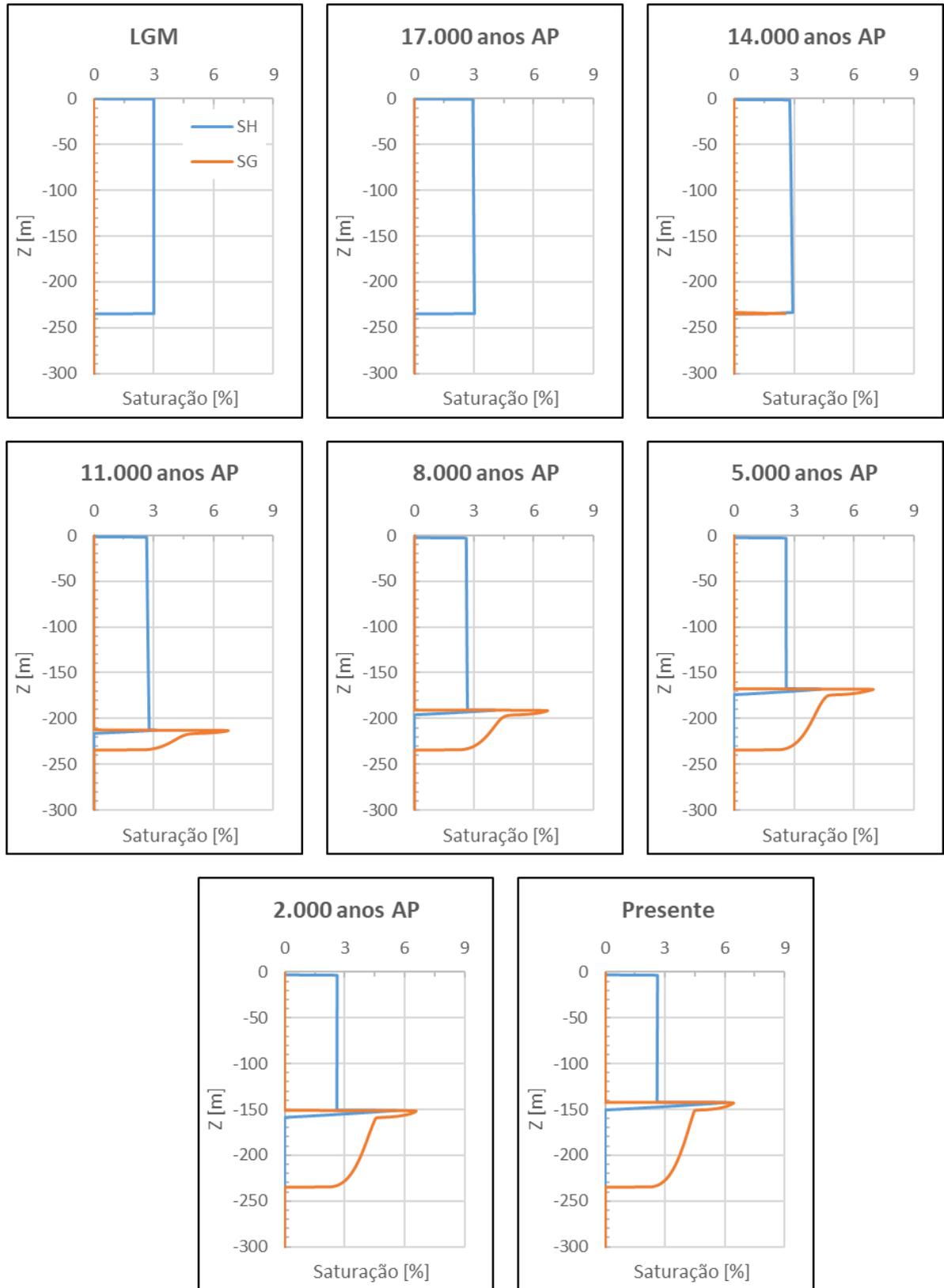


Figura 5.7. 650 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa (AP = antes do presente).

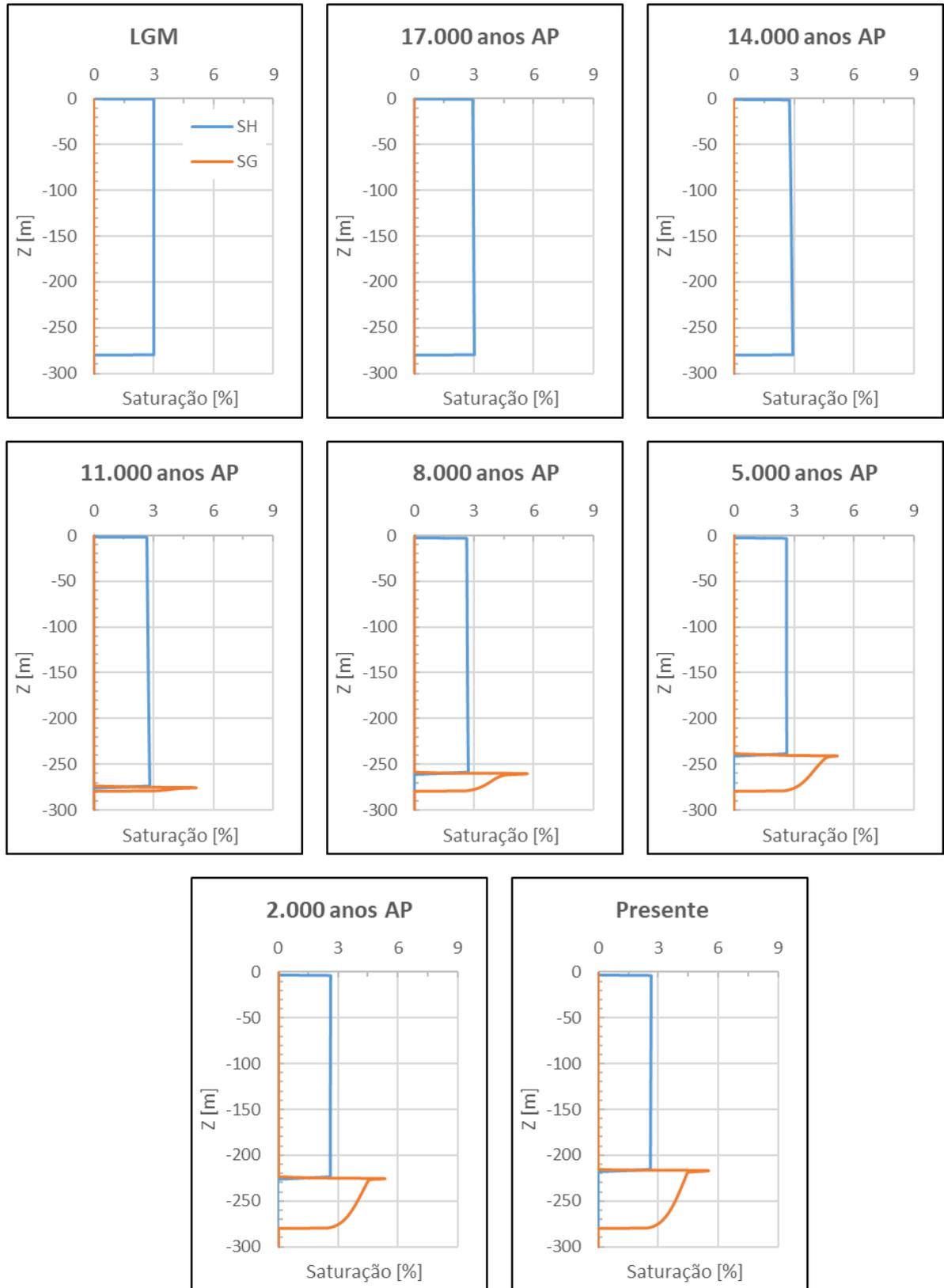


Figura 5.8. 700 m de profundidade de água: Perfis de saturação de hidratos de metano e da fase gasosa (AP = antes do presente).

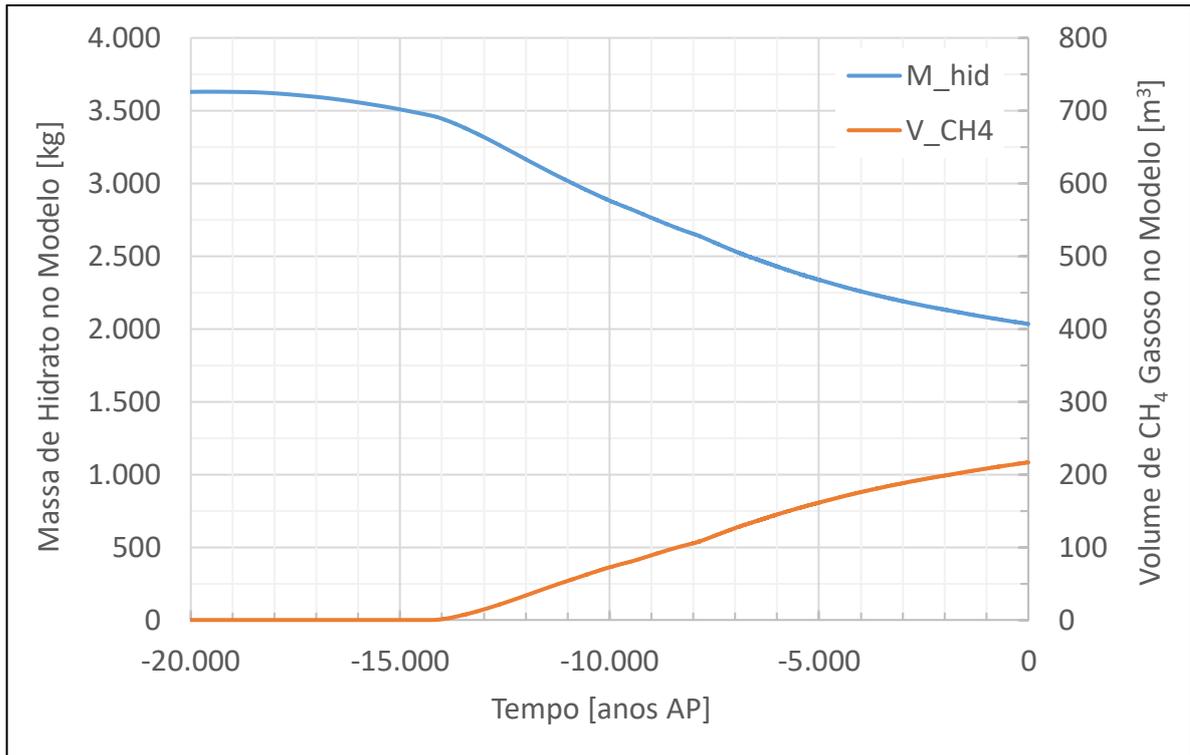


Figura 5.9. 650 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_hid) e volume de metano gasoso (V_CH4) no modelo (AP = antes do presente).

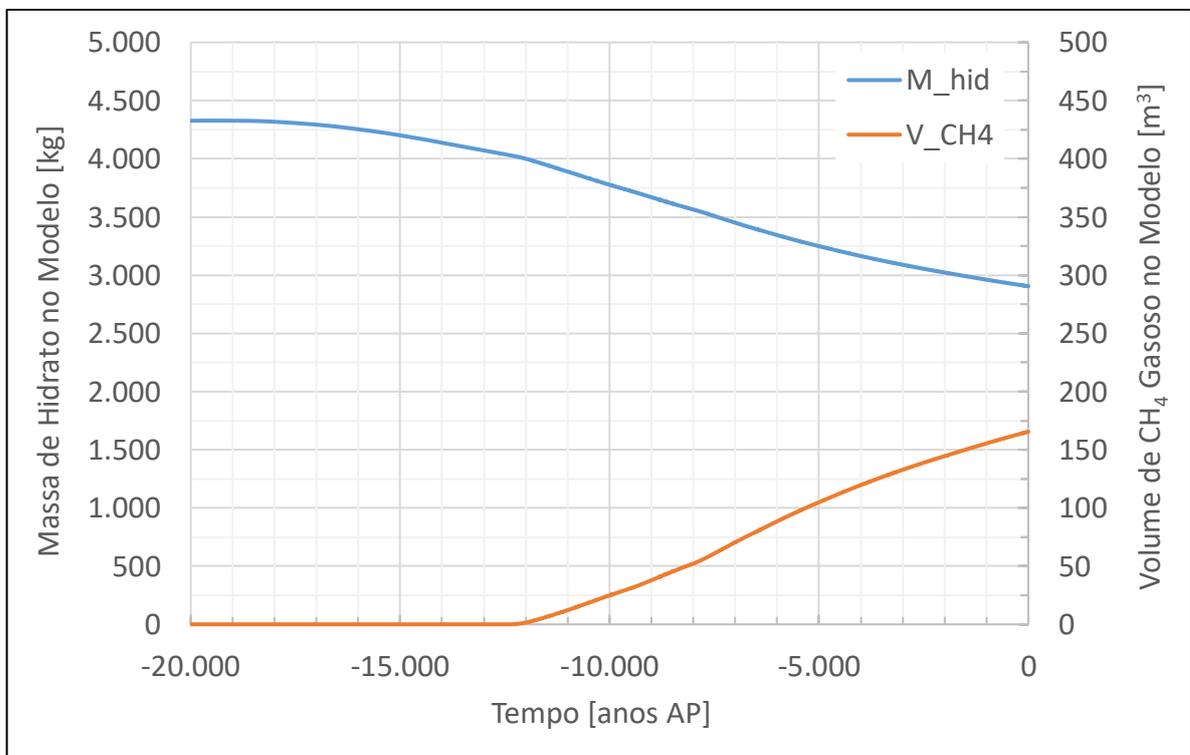


Figura 5.10. 700 m de profundidade de água: Massa de hidratos de metano (M_hid) e volume de metano gasoso (V_CH4) no modelo (AP = antes do presente).

Os resultados para 650 e 700 m de profundidade de água, apesar de similares entre si, apresentam diferenças significativas em comparação com os obtidos para 600 m de profundidade de água. Para 650 m e 700 m, a espessura da MHSZ diminuiu, mas a mesma não deixou de existir (Figuras 5.7 e 5.8). Nesses dois modelos, houve redução da massa de hidratos de metano, mas eles não se dissociaram completamente nos modelos, como ocorreu para 600 m de profundidade de água. Inicialmente (no LGM), havia cerca de 3.630 kg de hidratos de metano no modelo para 650 m de profundidade de água, e cerca de 4.327 kg de hidratos de metano no modelo para 700 m de profundidade de água. Ao final da simulação (no presente), há em torno de 2.034 kg e 2.905 kg de hidratos de metano, para 650 e 700 m de profundidade de água, respectivamente (Figuras 5.9 e 5.10).

A dissociação dos hidratos de metano provocou a liberação de metano gasoso dentro dos modelos, mas em momentos diferentes: para 650 m de profundidade de água, metano gasoso passou a estar presente a partir de aproximadamente 14.000 anos atrás (6.000 anos após o início da simulação, Figura 5.9), enquanto que, para 700 m de profundidade de água, isso ocorreu a partir de cerca de 12.000 anos atrás (8.000 anos após o início da simulação, Figura 5.10). Por outro lado, conforme apresentado na seção anterior, para 600 m de profundidade de água, metano gasoso passou a estar presente a partir de cerca de 16.000 anos atrás (4.000 anos após o início da simulação, Figura 5.2). Em outras palavras, metano gasoso levou mais tempo para aparecer dentro do modelo referente a 700 m de profundidade de água, indicando que a dissociação dos hidratos de metano demorou mais para iniciar nesse modelo. Isso era esperado, uma vez que a estabilidade dos hidratos de metano aumenta com a profundidade de água (pressão).

No que se refere à evolução da MHSZ, desde o LGM até o presente, a MHSZ no modelo para 650 m de profundidade de água se estendia até aproximadamente 235 m abaixo do fundo marinho no LGM; ao final da simulação (no presente), a mesma se estende até cerca de 150 m abaixo do fundo marinho, com seu topo a cerca de 3,0 m abaixo do fundo marinho (Figura 5.7). Assim, a espessura da MHSZ no presente para o modelo referente a 650 m de profundidade de água é em torno de 147 m. Para 700 m de profundidade de água, a MHSZ se estendia, no LGM, até cerca de 280 m abaixo do fundo marinho; no presente, a MHSZ se estende até cerca de 218 m abaixo

do fundo marinho, com seu topo a cerca de 3,4 m abaixo do fundo marinho (Figura 5.8). Desse modo, a espessura da MHSZ no presente para o modelo referente a 700 m de profundidade de água é em torno de 214,6 m. No presente, as saturações médias de hidratos de metano dentro da MHSZ, nos modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água, são em torno de 2,64% e 2,59%, respectivamente. São, portanto, menores que a saturação inicial de 3% definida na inicialização com as condições referentes ao LGM.

Um resultado significativo, obtido tanto para 650 m como para 700 m de profundidade de água, é que não ocorreu liberação de metano gasoso para o oceano, e a liberação de metano aquoso para o oceano foi praticamente nula ao longo dos 20.000 anos simulados (Figuras 5.11 e 5.12). Nos modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água, ocorreu liberação de metano gasoso dentro dos modelos, devido à dissociação dos hidratos, apenas na base da MHSZ. Essa pode ter sido a razão pela qual não houve liberação de metano gasoso para o oceano, nos modelos para 650 e 700 m de profundidade de água: não havia metano gasoso próximo ao fundo marinho para ser liberado para o oceano, e o metano gasoso liberado abaixo da MHSZ não conseguiu migrar para cima em direção ao topo dos modelos, de modo a poder escapar para o oceano. Tal comportamento foi diferente do observado para 600 m de profundidade de água, em que ocorreu dissociação dos hidratos na base e no topo da MHSZ (Figura 5.1).

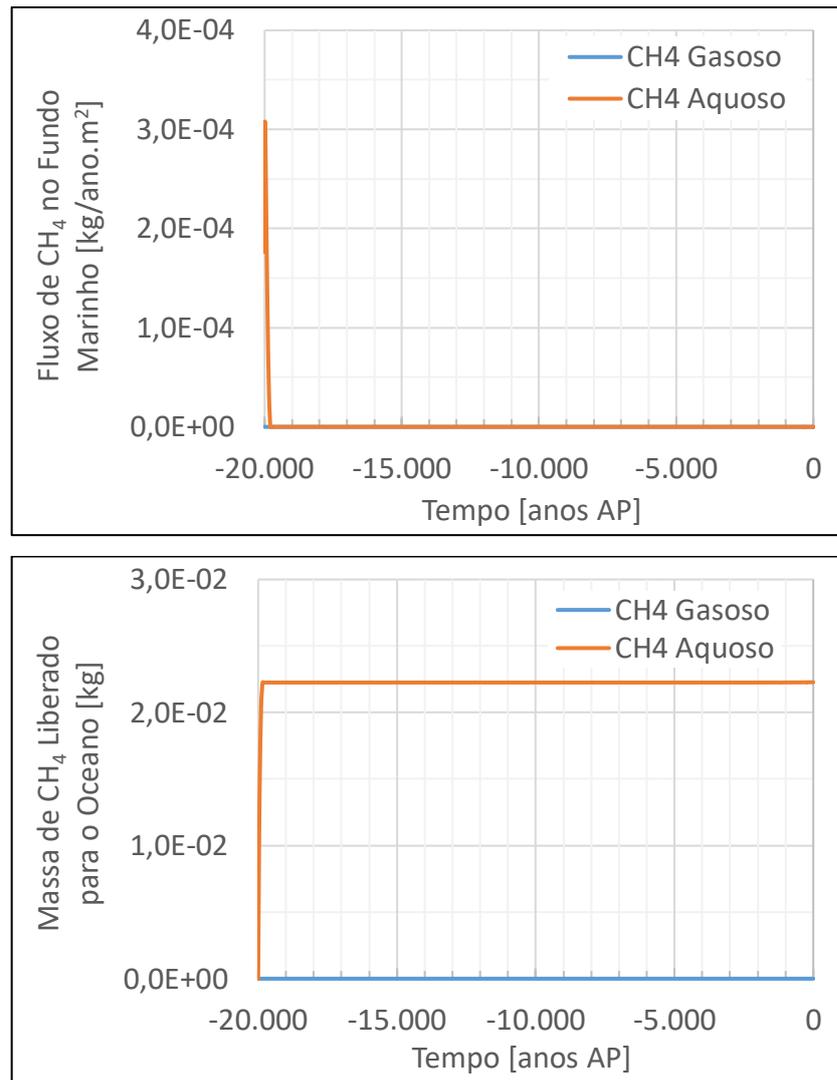


Figura 5.11. 650 m de profundidade de água: Fluxos de metano gasoso e aquoso no fundo marinho e massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).

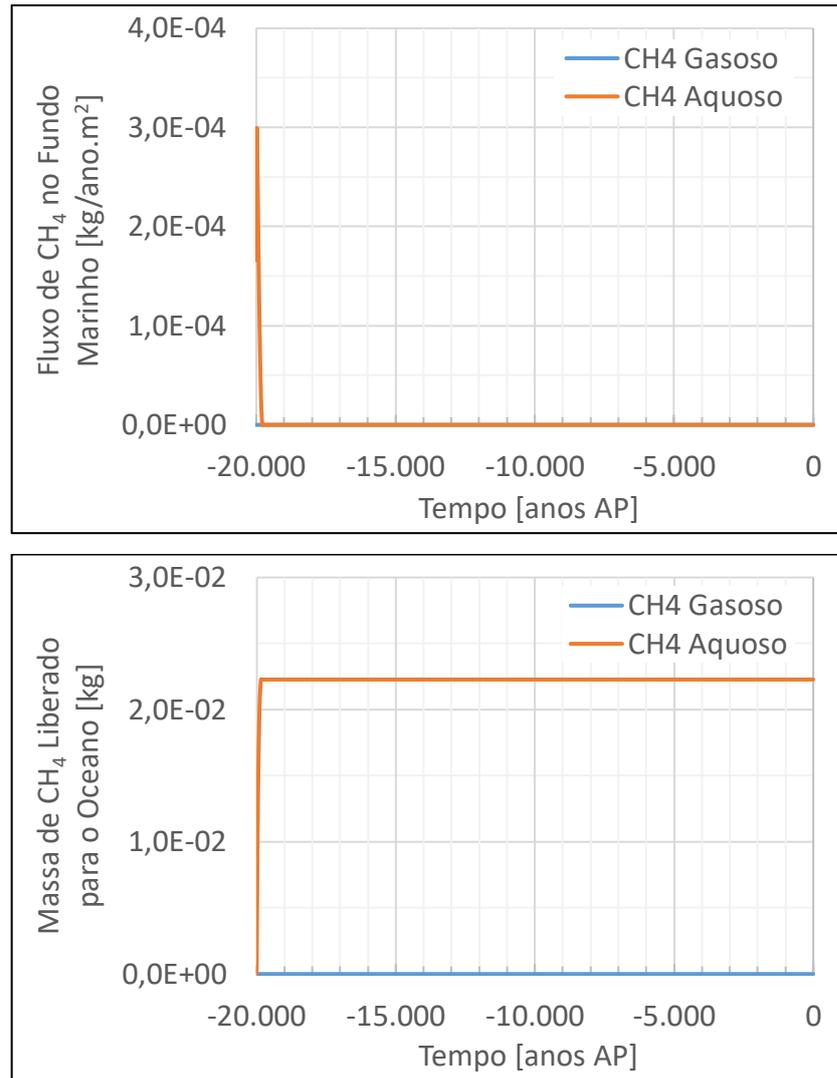


Figura 5.12. 700 m de profundidade de água: Fluxos de metano gasoso e aquoso no fundo marinho e massas cumulativas de metano gasoso e aquoso liberado para o oceano (AP = antes do presente).

A Figura 5.13 apresenta as curvas de distribuição da temperatura, no LGM e no presente, para os modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água. Da mesma forma que para 600 m, a temperatura na base dos modelos se manteve praticamente inalterada ao longo dos 20.000 anos simulados, provocando a alteração do gradiente geotérmico, do LGM até o presente. Assim como observado para 600 m de profundidade de água (Figura 5.6), os gradientes geotérmicos no presente (obtidos como resultados das simulações do aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente), não são lineares para 650 e 700 m de profundidade de água. Assim como argumentado para 600 m de profundidade de água, essa não linearidade pode ser devido aos processos dinâmicos considerados.

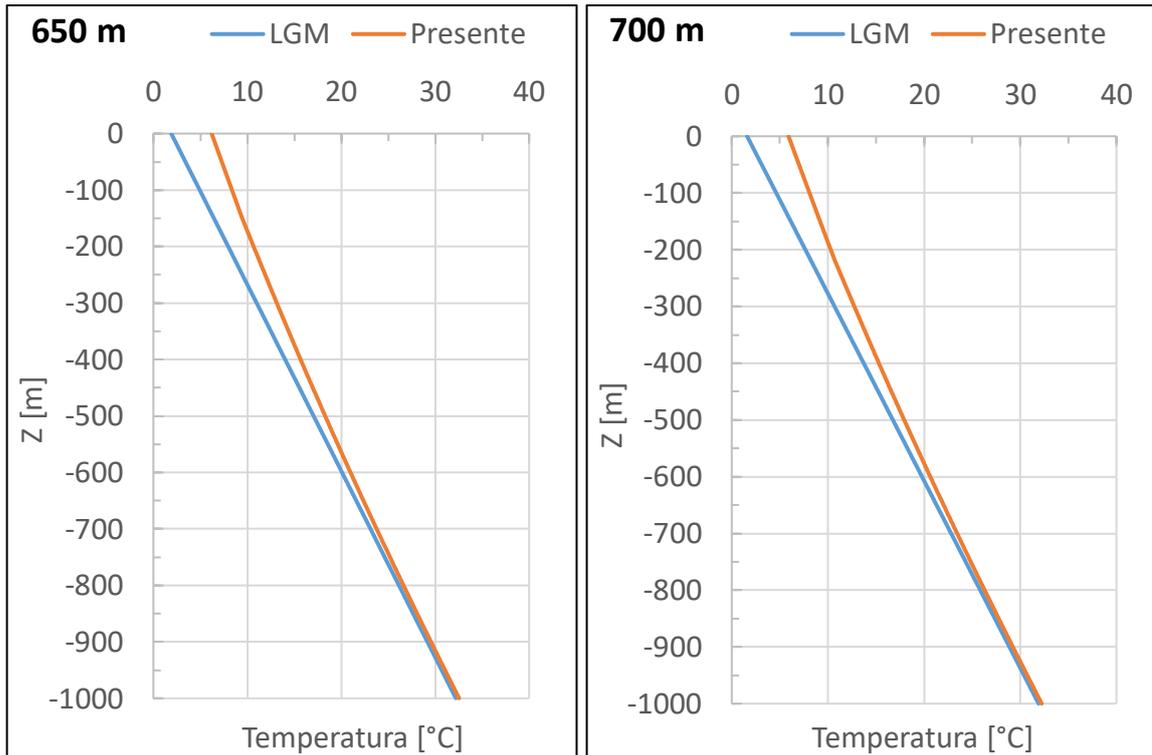


Figura 5.13. Curvas de distribuição da temperatura, no LGM e no presente, para os modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água.

5.3. Discussão dos Resultados

Um fator importante no desenvolvimento deste trabalho foi a indicação de que ocorreu alteração do gradiente geotérmico, desde o LGM até o presente. Conforme mencionado na Seção 4.6.3, Mienert, Posewang e Lukas (2001) adotaram a hipótese de que o gradiente geotérmico se manteve inalterado, desde o LGM até o presente, sob o argumento de que “o processo de re-equilíbrio térmico dos sedimentos induzido por uma perturbação da temperatura no fundo marinho é rápido comparado à escala de tempo de variações glaciais/pós-glaciais” (Mienert, Posewang e Lukas, 2001). Desse modo, os autores consideraram que os campos de temperatura são dados pelas soluções em estado estacionário no LGM e no presente (Mienert, Posewang e Lukas, 2001). No presente trabalho, as pressões e as temperaturas da água de fundo aumentaram simultaneamente, ao longo dos 20.000 anos simulados, provocando variações na MHSZ e a dissociação dos hidratos de metano, com liberação de água e metano gasoso dentro dos modelos; além disso, as fases aquosa e gasosa podiam escoar dentro dos modelos e para fora dos modelos. Ao considerar

esses processos dinâmicos, é plausível o resultado obtido de que o gradiente geotérmico sofreu alteração, desde o LGM até o presente. De fato, uma vez que a perturbação (i.e., aumento simultâneo da pressão e da temperatura) ocorreu ao longo dos 20.000 anos simulados, desequilíbrios foram continuamente induzidos nos modelos, de modo que o estado estacionário não foi atingido em nenhum momento, justificando a alteração do gradiente geotérmico. Em resumo, entendeu-se que a alteração do gradiente geotérmico, desde o LGM até o presente, verificada neste trabalho, ocorreu devido aos processos dinâmicos considerados.

Neste trabalho, não foram considerados fluxos de metano vindos de regiões mais profundas (na base dos modelos). Além disso, em função do processo de inicialização adotado, não havia metano gasoso nos modelos no início das simulações (i.e., no LGM), de modo que foi possível avaliar a liberação de metano gasoso para o oceano oriundo somente da dissociação dos hidratos em si mesma. Os resultados indicaram que só ocorreu liberação de metano gasoso para 600 m de profundidade de água, e que tal liberação ficou restrita ao período de 14.000 até 6.000 anos atrás, aproximadamente, sem liberação de metano gasoso para o oceano nos últimos séculos e no presente. Assim, pode-se especular que as plumas de gás detectadas por Ketzer et al. (2018) no Leque Depositional do Amazonas, em profundidades de água próximas a 600 m, podem não estar relacionadas à dissociação de hidratos de metano devido ao aumento da pressão e da temperatura da água de fundo, em escalas de tempo pós-glaciais. No entanto, é preciso cautela frente a essa consideração, devido às simplificações adotadas neste estudo.

Uma das simplificações adotadas foi a hipótese de que as temperaturas da água de fundo se mantiveram constantes nos últimos 500 anos. Essa hipótese foi adotada pois os dados tabulados de Waelbroeck et al. (2002) utilizados para obter as curvas de aumento da pressão e das temperaturas da água de fundo vão somente até 500 anos atrás (Seção 4.6.2). Seria necessário realizar outras simulações para investigar se eventuais aumentos da temperatura da água de fundo, ocorridos nos últimos 500 anos (e.g., desde o início da revolução industrial), podem ter provocado dissociação dos hidratos e liberação de metano gasoso para o oceano.

Outra simplificação adotada neste trabalho foi não considerar formação e propagação de falhas e fraturas, pois isso exigiria acoplar um modelo geomecânico ao **T+H**. Falhas e fraturas poderiam facilitar a migração de metano gasoso através da MHSZ dentro dos modelos, e para o oceano. Conforme mencionado na Seção 4.3.1, a permeabilidade de $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ utilizada nos modelos foi escolhida de modo a poder desconsiderar efeitos de sobre-pressão e desenvolvimento de fraturas, conforme sugerido por Stranne, O'Regan e Jakobsson (2016, 2017). No entanto, a perturbação utilizada por esses autores nos dois estudos foi um aumento linear da temperatura da água de fundo, a uma taxa de $0,03^\circ\text{C}/\text{ano}$, ao longo de 100 anos. Assim, é possível que a não ocorrência de sobre-pressão e de fraturas, ligada a essa permeabilidade, seja função da perturbação adotada pelos autores e das condições iniciais utilizadas por eles. Baseado nisso, não há garantias de que a permeabilidade de $1,0 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ possa de fato prevenir a ocorrência de sobre-pressão e de fraturas para a perturbação adotada neste trabalho. Outras simulações teriam que ser realizadas, acoplando um modelo geomecânico ao **T+H**, para investigar possíveis ocorrências de sobre-pressão e de fraturas relacionadas aos aumentos simultâneos da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente.

Para a perturbação considerada neste trabalho, a espessura da MHSZ reduziu para as três profundidades de água consideradas, mas houve diferenças significativas no comportamento da MHSZ para 600 m de profundidade de água em relação ao comportamento da MHSZ para 650 e 700 m de profundidade de água. A Figura 5.14 apresenta de forma esquemática a redução da espessura da MHSZ para as três profundidades de água consideradas. Para 600 m de profundidade de água, a espessura da MHSZ diminuiu até a mesma deixar de existir no modelo por um determinado período; então, uma nova MHSZ se formou próximo ao topo do modelo. Ao final da simulação (no presente), a espessura da nova MHSZ é de cerca de 20 m, significativamente menor que a espessura da MHSZ no LGM, que era de cerca de 170 m (Figura 5.14). Para 650 e 700 m de profundidade de água, por outro lado, a espessura da MHSZ diminuiu, mas a MHSZ não deixou de existir nos modelos. A espessura da MHSZ reduziu cerca de 88 m para 650 m de profundidade de água e cerca de 65,4 m para 700 m de profundidade de água (Figura 5.14). Assim, a maior profundidade de água considerada (700 m) apresentou a menor redução de espessura da MHSZ. Baseado nisso e considerando a abordagem e as simplificações

adotadas neste trabalho, pode-se especular que a redução da espessura da MHSZ será menor para profundidades de água maiores, quando provocada por um aumento simultâneo da pressão e da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente. Desse modo, a redução da espessura da MHSZ tenderia a zero com o aumento da profundidade de água. Simulações envolvendo maiores profundidades de água precisam ser realizadas para verificar essa tendência.

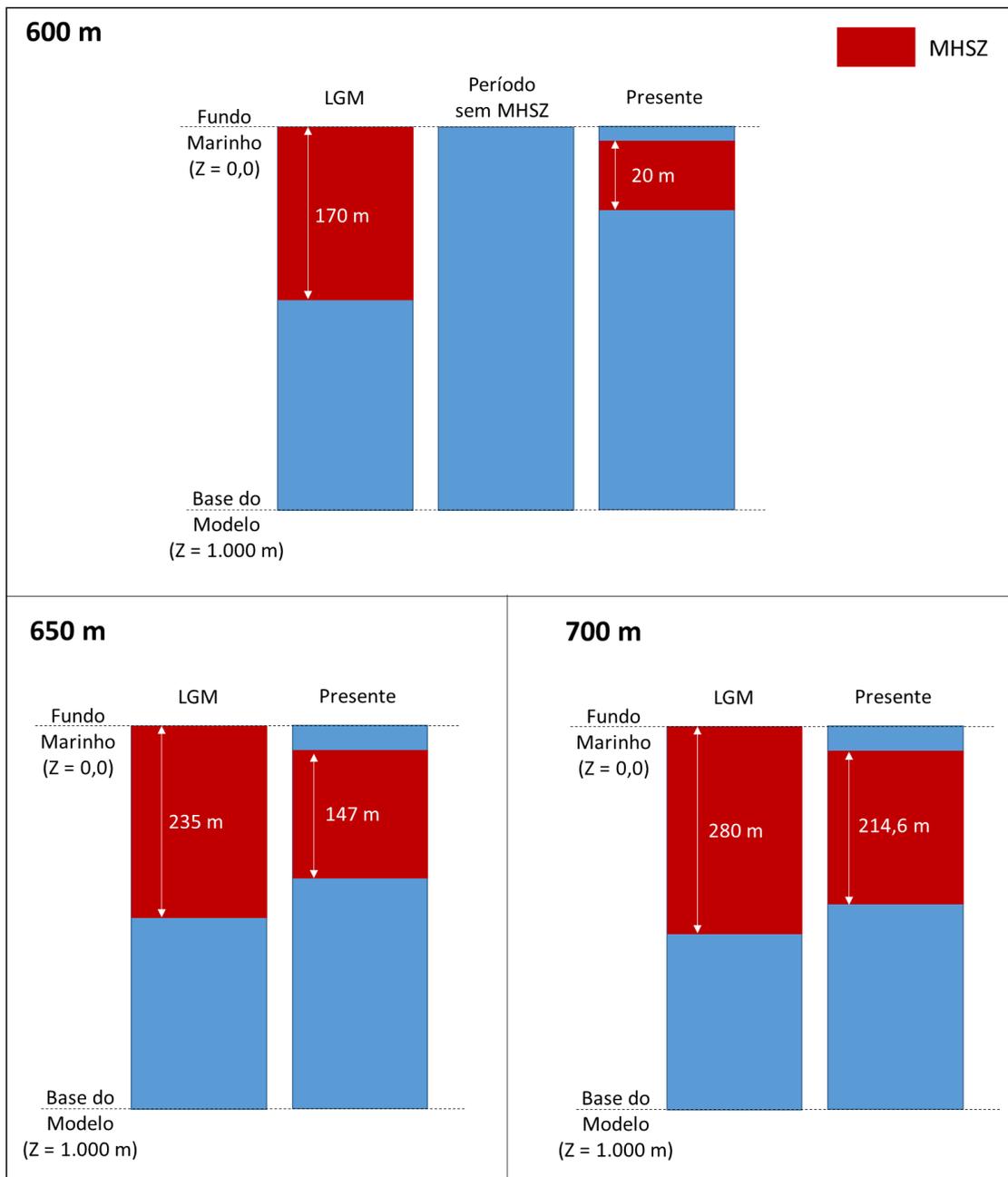


Figura 5.14. Representação esquemática da redução da espessura da MHSZ para 600, 650 e 700 m de profundidade de água (não está em escala).

Os resultados obtidos parecem indicar que, para um aumento de apenas 50 m de coluna de água (de 600 para 650 m), o aumento da estabilidade dos hidratos de metano – provocado pelo aumento da pressão – pode ter compensado, em parte, a diminuição da estabilidade provocada pelo aumento da temperatura da água de fundo, desde o LGM até o presente. Tal hipótese pode ser levantada uma vez que a espessura da MHSZ para 650 m de profundidade de água diminuiu, mas a mesma não deixou de existir no modelo durante a simulação, enquanto que para 600 m de profundidade de água, a MHSZ deixou de existir no modelo durante um determinado período. Além disso, parece vir ao encontro dessa hipótese o fato de a dissociação dos hidratos ter liberado metano gasoso apenas na base da MHSZ no modelo referente a 650 m de profundidade de água, enquanto que no modelo referente a 600 m de profundidade de água tal liberação ocorreu na base e no topo da MHSZ. É preciso considerar, no entanto, que conforme a profundidade de água aumenta, a pressão aumenta e a temperatura da água de fundo diminui, fatores que favorecem a estabilidade dos hidratos de metano e que, portanto, podem também ter influência nos resultados obtidos.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo conceitual, foram aplicados aumentos simultâneos da pressão (nível do mar) e da temperatura da água de fundo, desde o Último Máximo Glacial (LGM, há 20.000 anos atrás) até o presente, em três modelos unidimensionais correspondentes a uma coluna de sedimentos com o topo no fundo marinho, situada a 600 m, 650 m e 700 m de profundidade de água. Esses modelos são representativos do limite superior da Zona de Estabilidade dos Hidratos de Metano (MHSZ) no Leque Depositional do Amazonas, Brasil. Tal perturbação foi escolhida devido à ausência de trabalhos identificados na literatura que abordem os efeitos combinados de variações da pressão e da temperatura, em escalas de tempo pós-glaciais, sobre depósitos de hidratos de metano. O Leque Depositional do Amazonas foi escolhido para servir de base para este estudo devido à escassez de trabalhos publicados referentes à formação e dissociação de hidratos de gás na margem brasileira, e a faixa de profundidades de água (entre 600 e 700 m abaixo do nível do mar) no Leque Depositional do Amazonas foi escolhida por estar dentro do limite superior da MHSZ, região mais sensível a variações climáticas, e devido à detecção de plumas de gás na coluna d'água por Ketzer et al. (2018), possivelmente associadas à dissociação de hidratos de gás devido a variações climáticas (Ketzer et al., 2018).

Foram investigadas potenciais liberações de metano gasoso e aquoso para o oceano em função dos aumentos simultâneos da pressão e da temperatura, desde o Último Máximo Glacial até o presente, e os efeitos dessas perturbações sobre a MHSZ. Os resultados indicaram que o depósito de hidratos de metano no modelo referente a 600 m de profundidade de água foi significativamente afetado pela perturbação imposta: a espessura da MHSZ diminuiu e a MHSZ deixou de existir no modelo – resultando na ausência de hidratos de metano – entre aproximadamente 14.000 e 6.000 anos atrás, período durante o qual houve liberação de cerca de 66 kg

de metano gasoso para o oceano. Após esse período, uma nova MHSZ se formou próximo ao topo do modelo, promovendo a formação de hidratos de metano.

Já para 650 e 700 m de profundidade de água, os efeitos do aumento simultâneo da pressão e da temperatura, desde o LGM até o presente, foram menos intensos. Em ambos os modelos, essa perturbação alterou a MHSZ, reduzindo sua espessura, o que promoveu a dissociação dos hidratos de metano e a liberação de metano gasoso nos poros dos sedimentos, mas a MHSZ não deixou de existir nesses modelos. Essa liberação de metano gasoso, no entanto, ocorreu na base da MHSZ, e todo o metano gasoso liberado durante a dissociação dos hidratos ficou retido dentro dos modelos, abaixo da MHSZ. Assim, não houve liberação de metano gasoso para o oceano nos modelos referentes a 650 e 700 m de profundidade de água. A liberação de metano aquoso (isto é, dissolvido na fase aquosa) foi pouco significativa ao longo dos 20.000 anos simulados, para os três modelos (600, 650 e 700 m de profundidade de água).

Além disso, considerar o aumento simultâneo da pressão e da temperatura, ao invés de considera-los separadamente, se mostrou relevante no estudo do comportamento dos depósitos de hidratos de metano, tendo em vista que o aumento da estabilidade dos hidratos – provocado pelo aumento da pressão – pode ter compensado, em parte, a redução da estabilidade provocada pelo aumento da temperatura, para 650 e 700 m de profundidade de água.

Apesar de o exercício de simulação desenvolvido neste trabalho conceitual ter envolvido muitas simplificações e, conseqüentemente envolver muitas incertezas, o mesmo fornece *insights* importantes referentes ao comportamento de depósitos de hidratos de metano submetidos a perturbações de longo prazo. Além disso, os resultados aqui obtidos podem ser utilizados como dados de entrada para outros trabalhos.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista que o presente trabalho consistiu em um passo inicial no estudo dos efeitos dinâmicos de perturbações simultâneas da pressão e da temperatura, a longo prazo, em sistemas contendo hidratos de metano, são feitas as seguintes propostas para a continuação deste trabalho:

- Realizar testes de sensibilidade variando a porosidade, a permeabilidade e a saturação inicial de hidratos de metano, incluindo porosidades dependentes da profundidade abaixo do fundo marinho;
- Expandir o estudo para outras profundidades de água, de modo a investigar o comportamento da zona de estabilidade dos hidratos de metano, desde o Último Máximo Glacial até o presente, incluindo também profundidades de água fora do limite superior da zona de estabilidade dos hidratos de metano.
- Repetir as simulações deixando alguns metros entre o fundo marinho e o topo da região com hidratos de metano, para representar a Zona de Redução do Sulfato, de modo a avaliar o efeito sobre os resultados, em especial sobre a liberação de metano para o oceano;
- Realizar novas simulações inserindo diferentes fluxos de metano gasoso na base dos modelos, de modo a investigar o efeito desses fluxos sobre o comportamento da zona de estabilidade dos hidratos de metano e sobre a liberação de metano para o oceano;
- Acoplar um modelo geomecânico ao TOUGH+HYDRATE, de modo a investigar a possível formação de falhas e fraturas durante os aumentos simultâneos da pressão e das temperaturas da água de fundo, e seus efeitos sobre os resultados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNDT, C.; Feseker, T.; Treude, T.; Krastel, S.; Liebetrau, V.; Niemann, H.; Bertics, V. J.; Dumke, L.; Dünnbier, K.; Ferré, B.; Graves, C.; Gross, F.; Hissmann, K.; Hühnerbach, V.; Krause, S.; Lieser, K.; Schauer, J.; Steinle, L. Temporal Constraints on Hydrate-Controlled Methane Seepage off Svalbard. **Science**, v. 343, p. 284-287, 2014.

BERRYMAN, Jake; Kearns, Hannah; Rodriguez, Karyna. Foz do Amazonas Basin – A case for oil generation from geothermal gradient modelling. **First Break**, v. 33, 2015.

BOUFARES, Amokrane; Provost, Elise; Dalmazzone, Didier; Osswald, Véronique; Clain, Pascal; Delahaye, Anthony; Fournaison, Laurence. Kinetic study of CO₂ hydrates crystallization: Characterization using FTIR/ATR spectroscopy and contribution modeling of equilibrium/non-equilibrium phase-behavior. **Chemical Engineering Science**, v. 192, p. 371-379, 2018.

BRAGA, R.; Iglesias, R.S.; Romio, C.; Praeg, D.; Miller, D.J.; Viana, A.; Ketzer, J.M. Modelling methane hydrate stability changes and gas release due to seasonal oscillations in bottom water temperatures on the Rio Grande Cone, offshore southern Brazil. *Marine Petroleum and Geology*, v. 112, 2020.

BUFFET, Bruce; Archer, David. Global inventory of methane clathrate: sensitivity to changes in the deep ocean. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 224, p. 185-199, 2004.

CHONG, Rong Zheng; Yang, She Her Bryan; Babu, Ponnivalavan; Linga, Praveen; Li, Xiao-Sen. Review of natural gas hydrates as an energy resource: Prospects and challenges. **Applied Energy**, v. 162, p. 1633-1652, 2016.

CLENNELL, Michael B. Hidrato de gás submarino: Natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental brasileira. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18 (3), 2000.

CONSORTIUM FOR OCEAN LEADERSHIP, INC. Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University. Texas A&M University. National Science Foundation Contracts ODP83-17349 and OCE93-08410. Ocean Drilling Program Final Technical Report 1983 – 2007. Disponível em: <<http://www-odp.tamu.edu/>>. Acesso em 10 maio 2019.

DEMIRBAS, Ayhan. Methane hydrates as potential energy resource: Part 1 – Importance, resource and recovery facilities. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1547-1561, 2010.

DICKENS, Gerald R.; Quinby-Hunt, Mary S. Methane Hydrate Stability in Seawater. *Geophysical Research Letters*, v. 21, No. 19, p. 2115-2118, 1994.

FLOOD, R. D.; Piper, D. J.; Klaus, A. ODP Volume 155 Initial Reports, Chapter 1 – Introduction. Disponível em <http://www-odp.tamu.edu/publications/155_IR/155TOC.HTM>. Acesso em: 10 maio 2019.

HAACKE, Ross R.; Westbrook, Graham K.; Hyndman, Roy D. Gas hydrate, fluid flow and free gas: Formation of the bottom-simulating reflector. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 261, p. 407-420, 2007.

HESTER, Keith C.; Brewer, Peter G. Clathrate Hydrates in Nature. **Annual Review of Marine Science**, v. 1, p.303-327, 2009.

HUNTER, S. J.; Goldobin, D. S.; Haywood, A. M.; Ridgwell, A.; Rees, J. G. Sensitivity of the global submarine hydrate inventory to scenarios of future climate change. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 367, p. 105-115, 2013.

KETZER, João Marcelo; Augustin, Adolpho; Rodrigues, Luiz Frederico; Oliveira, Rafael; Praeg, Daniel; Pivel, Maria Alejandra Gomez; dos Reis, Antonio Tadeu; Silva,

Cleverson; Leonel, Bruno. Gas Seeps and Gas Hydrates in the Amazon Deep-sea Fan. **Geo-Marine Letters**, 2018.

KETZER, Marcelo; Praeg, Daniel; Pivel, Maria A. G.; Augustin, Adolpho H.; Rodrigues, Luiz F.; Viana, Adriano R.; Cupertino, José A. Gas seeps at the edge of the gas hydrate stability zone on Brazil's continental margin. doi:10.20944/preprints201904.0063.v1 (pre-print), 2019.

KLAUDA, Jeffery B.; Sandler, Stanley I. Global Distribution of Methane Hydrate in Ocean Sediment. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 459-470, 2005.

KRETSCHMER, Kerstin; Biastoch, Arne; Rüpke, Lars; Burwicz, Ewa. Modeling the fate of methane hydrates under global warming. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 29, p. 610-625, 2015.

MAKOGON, Yuri F. Natural Gas Hydrates – A Promising Source of Energy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 2, p. 49-59, 2010.

MARÍN-MORENO, Héctor; Minshull, Timothy A.; Westbrook, Graham K.; Sinha, Bablu, Sarkar, Sudipta. The response of methane hydrate beneath the seabed offshore Svalbard to ocean warming during the next three centuries. **Geophysical Research Letters**, v. 40, p. 4159-5163, 2013.

MARÍN-MORENO, Héctor; Minshull, Timothy A.; Westbrook, Graham K.; Sinha, Bablu. Estimates of future warming-induced methane from hydrate offshore west Svalbard for a range of climate models. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 16, p.1307-1323, 2015a.

MARÍN-MORENO, Héctor; Giustiniani, Michela; Tinivella, Umberta. The potential response of the hydrate reservoir in the South Shetland Margin, Antarctic Peninsula, to ocean warming over the 21st century. **Polar Research**, v. 34:1, 27443, 2015b.

MIENERT, Jürgen; Posewang, Jörg; Lukas, Dirk. Changes in the Hydrate Stability Zone on the Norwegian Margin and their Consequence for Methane and Carbon Releases Into the Oceanosphere. In: **The Northern Atlantic: A Changing Environment**. Berlin, 2001, p. 259-280.

MILKOV, Alexei V. Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there? **Earth-Science Reviews**, v. 66, p. 183-197, 2004.

MILLER, J.D.; Ketzer, J. M.; Viana, A. R.; Kowsmann, R. O.; Freire, A .F. M.; Oreiro, S. G.; Augustin, A. H.; Lourega, R. V.; Rodrigues, L. F.; Heemann, R.; Preissler, A. G.; Machado, and C. X; Sbrissa, G. F. Natural gas hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A new province in the western South Atlantic, **Marine and Petroleum Geology**, v. 67, p. 187-196, 2015.

MORIDIS, George J.; Kowalsky, Michael B.; Pruess, Karsten. **TOUGH+HYDRATE v1.0 User's Manual: A Code for the Simulation of System Behavior in Hydrate-Bearing Geologic Media**. Lawrence Berkeley National Laboratory, California, 2008.

MORIDIS, George J.; Kowalsky, Michael B.; Pruess, Karsten. **TOUGH+HYDRATE v1.2 User's Manual: A Code for the Simulation of System Behavior in Hydrate-Bearing Geologic Media**. Lawrence Berkeley National Laboratory, California, 2012.

MORIDIS, George J. **User's Manual for the HYDRATE v1.5 Option of TOUGH+ v1.5: A Code for the Simulation of System Behavior in Hydrate-Bearing Geologic Media**. Lawrence Berkeley National Laboratory, California, 2014.

MORIDIS G. J.; Pruess, K. **User's Manual of the TOUGH+ Core Code v1.5: A General-Purpose Simulator of Non-Isothermal Flow and Transport Through Porous and Fractured Media**. Lawrence Berkeley National Laboratory, California, 2014.

PIÑERO E.; Marquardt M.; Hensen C.; Haeckel M.; Wallmann K. Estimation of the global inventory of methane hydrates in marine sediments using transfer functions. **Biogeosciences**, v. 10, p. 959-975, 2013.

PRIBNOW, Daniel F. C.; Kinoshita, Masataka; Stein, Carol A. Thermal Data Collection and Heat Flow Recalculations for Ocean Drilling Program Legs 101-180. **Institute for Joint Geoscientific Research**, Alemanha, 2000. Dados disponíveis em: <<http://www-odp.tamu.edu/publications/heatflow/>>. Acesso em 13 maio 2019.

REAGAN, Matthew T.; MORIDIS, George J. Dynamic response of oceanic hydrate deposits to ocean temperature change. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, C12023, 2008.

REAGAN, Matthew T.; Moridis, George J.; Elliot, Scott M.; Maltrud, Mathew. Contribution of oceanic gas hydrate dissociation to the formation of Arctic Ocean methane plumes. **Journal of Geophysical Research**, v. 116, C09014, 2011.

RODRIGUES, Luiz Frederico; Ketzer, João Marcelo; Lourega, Rogério Vescia; Augustin, Adolpho Herbert; Sbrissa, Gesiane; Miller, Dennis; Heemann, Roberto; Viana, Adriano; Freire, Antonio Fernando Menezes; Morad, Sadoon. The influence of methane fluxes on the sulfate/methane Interface in sediments from the Rio Grande Cone Gas Hydrate Province, southern Brazil. **Brazilian Journal of Geology**, v. 47(3), p. 369-381, 2017.

SEOL, Jiwoong; Lee, Huen. Natural gas hydrate as a potential energy resource: From occurrence to production. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 30 (4), p. 771-786, 2013.

SLOAN, Dendy E. Jr. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. **Nature**, vol. 426, p. 353-359, 2003.

STRANNE, C.; O'Regan, M.; Jakobsson, M. Overestimating climate warming-induced methane gas escape from the seafloor by neglecting multiphase flow dynamics. **Geophysical Research Letters**, v. 43, p. 8703-8712, 2016.

STRANNE, C.; O'Regan, M.; Dickens, G. R., Crill, P.; Miller, C.; Preto, P.; Kakobsson, M. Dynamic simulations of potential methane release from East Siberian continental slope sediments. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**. v. 17, 2016.

STRANNE, C.; O'Regan, M.; Jakobsson, M. Modeling fracture propagation and seafloor gas release during seafloor warming-induced hydrate dissociation. **Geophysical Research Letters**, v. 44, p. 8510-8519, 2017.

THATCHER, K. E.; Westbrook, G. K.; Sarkar, S.; Minshull, T. A. Methane release from warming-induced hydrate dissociation in the West Svalbard continental margin: Timing, rates, and geological controls. **Journal of Geophysical Research**, v. 118, p. 22-38, 2013.

TRÉHU, M. Anne; Ruppel, Carolyn; Holland, Melanie; Dickens, Gerald R.; Torres, Marta E.; Collet, Timothy S.; Goldberg, David; Riedel, Michael; Schultheiss, Peter. Gas Hydrates in Marine Sediments: Lessons from Scientific Ocean Drilling. **Oceanography**, v. 19, no. 4, p. 124-142, 2006.

WESTBROOK, Graham K.; Thatcher, Kate E.; Rohling, Eelco J.; Piotrowski, Alexander M.; Pälike, Heiko; Osborne, Anne H.; Nisbet, Euan G.; Minshull, Tim A.; Lanoisellé, Mathias; James, Rachael H.; Hühnerbach, Veit; Green, Darryl; Fisher, Rebecca E.; Crocker, Anya J.; Chabert, Anne; Bolton, Clara; Beszczynska-Möller, Agnieszka; Berndt, Christian; Aquilina, Alfred. Escape of methane gas from the seabed along the West Spitsbergen continental margin. **Geophysical Research Letters**, v. 36, L15608, 2009.

WALBROECK, C.; Labeyrie, L.; Michel, E.; Duplessy, J. C.; McManus, J. F.; Lambeck, K.; Balbon, E.; Labracherie, M. Sea-level and deep water temperature changes derived from benthic foraminifera isotopic records. **Quaternary Science Reviews**, v. 21, p. 295-305, 2002. Dados tabulados disponíveis em <<https://www.ncdc.noaa.gov/paleo-search/study/10496>>. Acesso: em 10 maio 2019.

WILDER, Joseph W.; Moridis, George J.; Wilson, Scott J.; Kurihara, Masanori; White, Mark D.; Masuda, Yoshihiro; Anderson, Brian J.; Collett, Timothy S.; Hunter, Robert B.; Narita, Hideo; Pooladi-Darvish, Mehran; Rose, Kelly; Boswell, Ray. An International Effort to Compare Gas Hydrate Reservoir Simulators. In: **Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2008)**: 2008, Vancouver. Proceedings... Vancouver: ICGH, 200.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br