

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

KARINNE DO NASCIMENTO VIEIRA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA EM  
ROCHA CARBONÁTICA ARTIFICIAL UTILIZANDO CIMENTO**

Recife  
2018

KARINNE DO NASCIMENTO VIEIRA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA EM  
ROCHA CARBONÁTICA ARTIFICIAL UTILIZANDO CIMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Simulação e Gerenciamento de Reservatórios de Petróleo

Linha de Pesquisa: Análise Acoplada Geomecânica e Geoquímica de Rochas Carbonáticas - Efeito da Injeção de Fluidos Reativos

Orientador: Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães.

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Analice França Lima Amorim.

Recife

2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- V658e Vieira, Karinne do Nascimento.  
Estudo experimental e numérico da dissolução ácida em rocha carbonática artificial utilizando cimento / Karinne do Nascimento Vieira. - 2018.  
105 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães.  
Coorientadora: Profa. Dra. Analice França Lima Amorim.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.  
Inclui Referências.
1. Engenharia Civil. 2. Rocha artificial. 3. Cimento. 4. Dissolução. 5. Transporte reativo. I. Guimarães, Leonardo José do Nascimento. (Orientador). II. Amorim, Analice França Lima. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-303



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

A comissão examinadora da Defesa de Dissertação de Mestrado

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA EM  
ROCHA CARBONÁTICA ARTIFICIAL UTILIZANDO CIMENTO**

defendida por

Karinne do Nascimento Vieira

Considera a candidata APROVADA

Recife, 20 de julho de 2018

Orientador - Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães – UFPE

Coorientadora - Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Analice França Lima Amorim - UFPE

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Analice França Lima Amorim - UFPE  
(coorientadora)

---

Prof. Dr. Manoel Porfírio Cordão Neto – UnB  
(examinador externo)

---

Dr. Jonathan da Cunha Teixeira – UFPE  
(examinador externo)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por ser minha direção e proteção em todos os momentos e toda minha família que sempre me apoiou e torceu por meu sucesso, especialmente à minha mãe Marilene Vieira pelas renúncias que precisou fazer e pela educação e amor incondicional que me permitiram chegar até aqui.

Ao meu orientador Prof Dr Leonardo Guimarães e à minha co-orientadora Prof Dra Analice Lima por acreditarem em meu trabalho e por todo conhecimento transmitido.

A Antônio Brito e Gutemberg pelo suporte experimental e por sempre estarem dispostos a ajudar.

As queridas Andréa, Claudiana, Cleide, Priscila e Rose da secretaria da pós-graduação e do LMCG que de forma atenciosa me ajudaram com todas as documentações.

A Laís e aos alunos de iniciação científica Katarina e Rafael pelo apoio nos experimentos.

Aos meus amigos Cláudia e Diego por todos os momentos de descontração e por sempre estarem presentes.

A todos que conheci no LMCG e na pós-graduação em especial a Ana Maria, Helena, Jean, Lucíolo, Marinésio, Pedro, Ricardo e colegas do GRS pelo incentivo e por tornarem a rotina mais leve.

À UFPE e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil por contuibirem para o meu crescimento profissional.

À FACEPE e ao Energi Simulation pelo apoio financeiro para realização desse trabalho.

Aos laboratórios GRS, LTM, LC, DEN e LSA que disponibilizaram infraestrutura para o desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

Os arenitos, calcarenitos e todas as rochas sedimentares, com de porosidade intergranular, que sejam permeáveis, podem ser caracterizadas como rochas reservatórios. Essa rocha pode estar relacionada a processos de recuperação avançada de petróleo, através da injeção do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), injeção alternada de água e gás (WAG) ou mesmo ao armazenamento geológico de  $\text{CO}_2$ . Os efeitos químicos da injeção de um fluido ácido podem afetar drasticamente a injetividade de um poço e propriedades petrofísicas do reservatório. A utilização de rochas carbonáticas sintéticas tem se tornado uma tendência devido aos custos operacionais para extrair plugues de blocos naturais, a logística para se obter acesso aos afloramentos e pelo maior controle de parâmetros e repetibilidade das análises das amostras em laboratório em relação às amostras naturais. O objetivo desse trabalho foi produzir em laboratório uma rocha carbonática artificial, utilizando cimento na sua composição, com características semelhantes às de uma rocha carbonática natural e avaliar a influência da interação rocha-fluido reativo através de ensaios de dissolução e da modelagem geoquímica do problema. Para isso, foi fabricada uma rocha carbonática composta por halimeda, areia quartzosa e Cimento Portland na qual foi injetada ácido clorídrico de pH 3. Foram realizadas caracterizações mineralógica, petrofísica, mecânica, química e elaborado um modelo de transporte reativo no PHREEQC para compreender o processo de dissolução/precipitação. Os minerais carbonáticos presentes na rocha foram a calcita, a aragonita e a portlandita. As amostras de 1,48 e 1,73  $\text{g/cm}^3$  de densidade obtiveram permeabilidade média de 630 e 7,49 mD, respectivamente. As permeabilidades das amostras de menor densidade aumentaram em média 3 vezes o valor inicial em menos de 8 horas de ensaio e foram reduzidas em 70% no final do ensaio. A porosidade encontrada na rocha de menor densidade através da tomografia computadorizada foi de 23% antes do ensaio de dissolução e 20% após o ensaio. Com 14 dias de tempo de cura a amostra rompeu no ensaio de resistência à compressão uniaxial com uma tensão de 3,73 MPa, tendo módulo de elasticidade de 3,71 MPa. Após a dissolução a amostra rompeu com 4,36 MPa e 4,91 MPa de módulo de elasticidade. A queda de permeabilidade, porosidade e aumento da resistência foram provavelmente consequências de fenômenos de obstrução da garganta de poros, da formação de uma camada estável na superfície reativa resultante da dissolução do cimento e da supersaturação de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  ocasionando a precipitação. O modelo geoquímico construído representou bem a dissolução mais severa na entrada do sistema e a precipitação causada pela dispersão proveniente do transporte reativo.

Palavras-chave: Rocha artificial. Cimento. Dissolução. Transporte reativo.

## ABSTRACT

The sandstones, limestones and all the sedimentary rocks, with intergranular porosity, that are permeable, can be characterized as reservoir rocks. This rock can be related to oil advanced recovery, through the injection of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), water alternating gas injection process (WAG) or even the geological storage of CO<sub>2</sub> avoiding environment damages caused by gas release. The chemical effects of acid fluid injection can drastically affect the well injectivity and the reservoir petrophysical properties. The use of synthetic carbonate rocks has become a trend due the operational costs of extracting plugs from natural blocks, the outcrops' access logistics to obtain the samples, and better parameters control and repeatability of laboratory sample analyses when compared to natural samples. The aim of this work was to produce in laboratory an artificial carbonate rock, using cement in its composition, with natural carbonate rock similar characteristics. For this, hydrochloric acid of pH 3 was injected in a carbonate rock composed by halimeda, quartz and Portland Cement. Mineralogical, petrophysical, mechanical and chemical characterization were performed and the reactive transport was modelled in PHREEQC to better understand the dissolution / precipitation process. The carbonate minerals in the rock were calcite, aragonite and portlandite. The samples with 1.48 and 1.73 g/cm<sup>3</sup> density obtained average permeability of 630 and 7.49 mD, respectively. The permeabilities increased was 3 times the initial value in less than 8 hours and were reduced by 70% at the end of the test. The porosity found in the lowest density rock through computed tomography was 23% before the dissolution test and 20% after the test. The samples with 14 days drying time had uniaxial compression strength (UCS) of 3.73 MPa and 3.71 MPa Young Modulus. After dissolution, the UCS was 4.36 MPa and Young Modulus was 4.91 MPa. The permeability and porosity decrease and UCS increase were probably due to pore throat obstruction phenomena, the formation of a stable layer on the reactive surface resulting from the cement dissolution and the supersaturation of Ca<sup>+2</sup> cations causing precipitation. The constructed geochemical model represented harder dissolution at the system input and the precipitation caused by the dispersion from the reactive transport at the output.

Keywords: Synthetic rock. Cement. Dissolution. Reactive transport.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Classificação dos carbonatos segundo Dunham (1962).....	21
Figura 2	– Fotomicrografias de amostras de rocha do poço 1 (W1) e 2 (W2) em que a) W1-02m ( <i>mudstone</i> ), b) W1-06g ( <i>grainstone</i> ), c) W2-01m ( <i>mudstone</i> ) e d) W2-07cg ( <i>grainstone cimentado</i> ). Porosidade em azul. Escala de 100µm.....	23
Figura 3	- Fragmentos utilizados na confecção da rocha carbonática sintética. a) areia quartzosa lavada, b) areia que passou pela peneira 0,42 mm, c) halimeda lavada, d) halimeda retida na peneira de abertura 0,297 mm e e) cimento CP V ARI.....	38
Figura 4	- Ensaio de compactação utilizando o proctor normal. a) mistura formada a partir dos sedimentos que passaram pela peneira de abertura 0,42 mm, b) molde cilíndrico de 1000 cm <sup>3</sup> , c) soquete cilindro utilizado para efetuar os golpes e d) amostras de diferentes etapas do ensaio para determinação da umidade.....	39
Figura 5	– Amostra de rocha sintética dentro do molde de compressão recebendo a pressão de 5MPa.....	41
Figura 6	– Sistema utilizado na dissolução contendo o triflex, tanque de solução ácida e célula de dissolução.....	42
Figura 7	– Ensaio de a) filtração e b) fotometria de chama realizados na solução de saída do ensaio de dissolução.....	43
Figura 8	– Equipamentos utilizados para a análise das lâminas petrográficas: a) microscópio digital e b) microscópio petrográfico.....	44
Figura 9	– Amostra de rocha sintética a) destorroada e b) vácuo no picnômetro para ensaio de massa específica dos grãos.....	46
Figura 10	– Ensaio de absorção por imersão, a) amostras imersas e b) medição da massa das amostras imersas.....	47
Figura 11	– Tomógrafo de raio-X utilizado para fazer os escaneamentos das rochas a) vista externa e b) vista interna.....	49
Figura 12	- Curva de compactação da rocha artificial.....	56
Figura 13	– Amostras de rocha sintética após preparação, (a) densidade média de 1,48±0,04 g/cm <sup>3</sup> (b) densidade média de 1,73±0,03 g/cm <sup>3</sup> .....	57

Figura 14	– Evolução temporal da permeabilidade no ensaio de dissolução utilizando HCl (CP1, CP7 e CP15) e H <sub>2</sub> O (CP10). As setas vermelhas indicam paradas para troca de solução e durante a noite.	58
Figura 15	– Evolução da permeabilidade com o volume poroso injetado, no ensaio de dissolução com HCl (CP1, CP7 e CP15) e H <sub>2</sub> O (CP10).	59
Figura 16	– Evolução do pH durante o ensaio de dissolução das amostras 1, 7, 15 e 10.....	61
Figura 17	– Observação do (a) topo (entrada de fluxo) e (b) base (saída de fluxo) da amostra 7 após o ensaio de dissolução.....	62
Figura 18	- Evolução da permeabilidade de rocha carbonática artificial.....	63
Figura 19	– Evolução temporal da permeabilidade (a) da amostra 2, (b) da amostra 12 e (c) Evolução temporal do pH da solução de saída do ensaio de dissolução.....	65
Figura 20	– Evolução temporal (a) da permeabilidade, (b) do pH da solução de saída e (c) amostra 16 após dissolução.....	67
Figura 21	– Evolução temporal do volume de fluido acumulado.....	69
Figura 22	– Evolução temporal do volume de fluido acumulado da dissolução da amostra 16.....	70
Figura 23	– Concentração de cálcio aquoso [Ca] em função do tempo de dissolução.....	71
Figura 24	– Fotografia da rocha sintética observada em microscópio digital com aumento de 200 vezes.....	72
Figura 25	– Fotomicrografia da rocha artificial (resolução de 50µm): (a) porosidade interpartícula, (b) porosidade intrapartícula, (c) porosidade em fratura da halimeda e (d) golfo de dissolução (seta preta) e dissolução localizada de cristais de halimeda (seta vermelha).....	73
Figura 26	– Fotomicrografia mostrando o empacotamento (a) parcialmente fechado e (b) completamente fechado.....	74
Figura 27	– Fotomicrografia (a) da zona de transição entre a rede porosa (extremidade inferior direita) e a rede que sofreu redução da porosidade (extremidade superior esquerda) e (b) dos fragmentos de halimeda que sofreram severo processo de dissolução após a aplicação do ácido (setas pretas).....	75
Figura 28	– Difratoograma da halimeda utilizada para sintetizar as amostras...	75

Figura 29	– Difratoograma dos fragmentos da rocha antes do ensaio de dissolução.....	76
Figura 30	– Difratoograma dos fragmentos da rocha após o ensaio de dissolução.....	76
Figura 31	- Imagens tomográficas das amostras de menor densidade (a) da base e (b) do topo antes da dissolução (LCP 14); (c) da base e (d) do topo após a dissolução (LCP 7) e de maior densidade (e) da base e (f) do topo antes da dissolução (HCP 18); (g) da base e (h) do topo após a dissolução (HCP 16).....	80
Figura 32	- Perfil de radiodensidade das quatro amostras.....	82
Figura 33	– Curvas tensão-deformação para rochas sintéticas com diferentes tempos de cura, obtidas no ensaio de compressão uniaxial.....	84
Figura 34	– Curvas tensão-deformação para as amostras antes e após a dissolução.....	85
Figura 35	– Ruptura da amostra no ensaio de compressão uniaxial.....	86
Figura 36	- Curva tensão-deformação da amostra 16.....	87
Figura 37	– Evolução da concentração de aragonita nos blocos 1 e 2.....	90
Figura 38	– Evolução da concentração da portlandita nos blocos de 1 a 5.....	91
Figura 39	– Evolução da porosidade calculada a partir da variação do volume dos minerais presentes nos blocos de 1 a 5.....	92
Figura 40	– Evolução da concentração de cálcio aquoso no bloco 1.....	93
Figura 41	– Evolução da concentração do íon bicarbonato no bloco 1.....	93
Figura 42	– Evolução do pH no bloco 1.....	94
Figura 43	– Avanço da permeabilidade calculada a partir da relação de Carman-Kozeny em relação à porosidade no bloco 1.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Propriedades petrofísicas de rochas do poço 1 (W1) e do poço 2 (W2) caracterizadas mineralogicamente como <i>mudstone</i> (m), <i>grainstone</i> (g) e <i>grainstone</i> cimentado (cg).....	23
Tabela 2	– Propriedades petrofísicas de amostras de rochas carbonáticas dos poços C e D antes e após a injeção de CO <sub>2</sub> supercrítico.....	24
Tabela 3	– Teores dos componentes do cimento Portland de alta resistência inicial.....	30
Tabela 4	– Compostos do clínquer do CP V e composição.....	30
Tabela 5	– Picos e variâncias encontrados na etapa de extração de <i>voxels</i> puros (PVE).....	50
Tabela 6	– Dados de entrada da etapa de segmentação.....	51
Tabela 7	– Classificação dos vazios e seus tamanhos para a resolução de 65 $\mu\text{m}$ .....	51
Tabela 8	– Dimensões, densidades, tempos de cura e finalidades das amostras utilizadas.....	55
Tabela 9	– Valores de permeabilidade e tempo no processo de dissolução das amostras 1, 7, 15 e 10.....	60
Tabela 10	– Avaliação da porosidade pela metodologia de massa específica dos grãos.....	77
Tabela 11	– Índices físicos obtidos da absorção de água por imersão para as amostras antes da dissolução.....	78
Tabela 12	– Índices físicos obtidos da absorção por imersão para as amostras após a dissolução.....	79
Tabela 13	– Distribuição das porosidades antes e após o ensaio de dissolução.	83
Tabela 14	– Tensão de ruptura (UCS) e módulos de elasticidade ( $E_t$ ) das amostras com tempos de cura de 7, 14 e 28 dias.....	85
Tabela 15	– Valores de UCS e módulo de elasticidade das amostras antes e após a dissolução.....	86
Tabela 16	– Composição mineral do problema.....	88
Tabela 17	– Composição dos fluidos utilizados no modelo.....	88
Tabela 18	– Massas e proporções dos sedimentos utilizados para a amostra de menor densidade.....	105
Tabela 19	– Minerais e número de moles utilizados na modelagem do problema de transporte reativo.....	105

## LISTA DE SÍMBOLOS

$V_c$	Volume do cilindro
$N_c$	Número de camadas
$N_g$	Número de golpes
$P_{soq}$	Peso do soquete
$\gamma$	Massa específica aparente úmida
$\omega$	Teor de umidade
$\gamma_d$	Massa específica aparente seca
$m_c$	Massa do cilindro
$m_{su}$	Massa de solo úmido
$m_{ss}$	Massa de solo seco
$m_{H2O}$	Massa de água
$EC$	Energia de compactação
$Q$	Vazão de fluido
$k$	Permeabilidade absoluta do meio poroso
$\mu$	Viscosidade do fluido
$\Delta P$	Diferença de pressão
$\lambda$	Comprimento de onda
$n$	Ordem de difração
$d$	Distância interplanar
$\theta$	Ângulo de Bragg
$m_p$	Massa do picnômetro
$m_{ps}$	Massa do picnômetro com o solo
$m_{pas}$	Massa do picnômetro, água e solo
$m_{pa}$	Massa do picnômetro com a água
$\gamma_s$	Massa específica real
$\gamma_{ss}$	Massa específica da amostra seca

$e$	Índice de vazios
$\Phi$	Porosidade
$m_s$	Massa da amostra seca
$m_i$	Massa da amostra saturada imersa em água
$m_{sat}$	Massa da amostra saturada com superfície seca
$m_{eb\ i}$	Massa da amostra saturada imersa em água após ebulição
$m_{eb\ sat}$	Massa da amostra saturada com superfície seca após ebulição
$ABS_{sat}$	Absorção de água após saturação
$ABS_{eb}$	Absorção de água após saturação e fervura
$e_{sat}$	Índice de vazios após saturação
$e_{eb}$	Índice de vazios após saturação e fervura
TC	Tomografia computadorizada
PVE	Extração de voxel puros
NAN	Sem número
$V_{poro}$	Volume do poro
$V_{voxel}$	Volume em voxel
$\varepsilon_{axial}$	Deformação axial
$\sigma$	Tensão
$E_m$	Módulo de Young médio
$E_t$	Módulo de Young tangente
$E_s$	Módulo de Young secante
$C_i$	Concentração da espécie i
$\vec{q}_f$	Fluxo de Darcy
$\vec{D}$	Tensor de dispersão hidrodinâmica
$f_i$	Somatório de velocidades de reação da espécie i
$\vec{v}_f$	Velocidade do fluido
$C_{eq}$	Concentração de equilíbrio
$Da_l$	Número de Damköhler para fluxo advectivo

$Da_{II}$  Número de Damköhler para fluxo não-advectivo

$Pe$  Número de Peclet

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
<b>1.1</b>	<b>Considerações iniciais.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos do trabalho.....</b>	<b>17</b>
1.2.1	Geral.....	17
1.2.2	Específicos.....	18
<b>1.3</b>	<b>Estrutura da dissertação.....</b>	<b>18</b>
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
<b>2.1</b>	<b>Rocha reservatório.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Propriedades das rochas carbonáticas.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Rochas sintéticas.....</b>	<b>26</b>
2.3.1	Composição do cimento CP V ARI.....	29
<b>2.4</b>	<b>Geoquímica da dissolução/precipitação.....</b>	<b>31</b>
2.4.1	Fatores determinantes.....	31
2.4.2	Transporte reativo.....	34
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	37
<b>3.1</b>	<b>Preparação da rocha carbonática sintética.....</b>	<b>37</b>
<b>3.2</b>	<b>Ensaio químicos.....</b>	<b>41</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização mineralógica.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização estrutural.....</b>	<b>45</b>
3.4.1	Massa específica dos grãos.....	45
3.4.2	Absorção de água por imersão.....	46
3.4.3	Tomografia computadorizada.....	48
<b>3.5</b>	<b>Caracterização mecânica.....</b>	<b>52</b>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
<b>4.1</b>	<b>Características das rochas sintéticas.....</b>	<b>55</b>
<b>4.2</b>	<b>Ensaio de compactação.....</b>	<b>56</b>
<b>4.3</b>	<b>Ensaio químicos.....</b>	<b>58</b>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização mineralógica.....</b>	<b>72</b>
4.4.1	Análise de lâmina delgada antes da dissolução.....	72
4.4.2	Análise de lâmina delgada após a dissolução.....	73
4.4.3	Difração de raios X (DRX).....	75
<b>4.5</b>	<b>Caracterização estrutural.....</b>	<b>77</b>
4.5.1	Massa específica dos grãos.....	77

4.5.2	Absorção de água por imersão.....	77
4.5.3	Tomografia computadorizada.....	79
<b>4.6</b>	<b>Caracterização mecânica.....</b>	<b>83</b>
<b>4.7</b>	<b>Modelagem do problema.....</b>	<b>87</b>
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	96
<b>5.1</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>96</b>
<b>5.2</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>98</b>
	REFERÊNCIAS.....	99
	APÊNDICE A – CÁLCULOS UTILIZADOS NA MODELAGEM.....	105

## 1 INTRODUÇÃO

Este capítulo contém a motivação do estudo do problema de transporte reativo em rochas carbonáticas artificiais, bem como os objetivos desta dissertação.

### 1.1 Considerações iniciais

O petróleo, após o longo processo de geração através da matéria orgânica, condições ideais de temperatura e pressão seguidos da migração, acumula-se em rochas chamadas rochas reservatório. Podem constituir rochas reservatório os arenitos, calcarenitos e todas as rochas sedimentares, dotadas de porosidade intergranular, que sejam permeáveis. Algumas rochas, como os folhelhos e alguns carbonatos normalmente porosos, porém impermeáveis, podem vir a se constituir reservatórios, quando se apresentam naturalmente fraturados. Nas bacias sedimentares brasileiras produtoras de petróleo, os reservatórios são predominantemente convencionais, arenitos e calcarenitos. Porém, existem exemplos de acumulações de hidrocarbonetos em rochas tanto sedimentares quanto ígneas e metamórficas não convencionais, como os folhelhos fraturados na Bacia do Recôncavo (BA), os basaltos na Bacia de Campos (RJ) e metamórficas fraturadas na Bacia SÉrgipe-Alagoas (THOMAS, 2001).

Uma característica importante das rochas carbonáticas é que estas são suscetíveis a mudanças rápidas e contínuas como a dissolução, cimentação e recristalização, quando submetidas a fluidos reativos. A porosidade e a permeabilidade dos reservatórios de carbonatos dependem de mudanças diagenéticas que podem continuar após a deposição primária pelo aterramento das camadas e por padrões de fratura relacionados com os campos de tensão. O sistema de poros nos carbonatos não é homogêneo, dessa forma as características de permeabilidade não são somente influenciadas pela porosidade (AHR, 2008).

A expectativa de aumento da produção de petróleo no Brasil se deve principalmente às imensas reservas do pré-sal. A exploração dessas reservas enfrenta desafios do ponto de vista técnico, científico e econômico visto que se encontram a localizações marítimas muito distantes (a mais de 200 km da costa), a grandes profundidades (acima de 2000 m), possuem grandes volumes de gás associado, requerem a perfuração da camada de sal mecanicamente instável e de reservatórios carbonáticos fraturados, exigem elevados investimentos e sua produção enfrenta consideráveis obstáculos técnicos e custos de tecnologia (MELLO, 2011).

A estimulação de poços de petróleo vem sendo utilizada para maximizar a produtividade da formação. Atualmente, são utilizadas técnicas como o fraturamento hidráulico e a acidificação de matrizes que aumentam a porosidade e permeabilidade da rocha. Técnicas de recuperação terciária de petróleo como a injeção alternada de água e gás (WAG) também podem alterar as características da rocha. Para a dissolução de carbonatos são comumente utilizados o ácido clorídrico (HCl) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Os fluidos ácidos em contato com o carbonato causam formas diferentes de dissolução e além do processo de dissolução, quando o fluido reativo já está saturado de carbonatos, pode ainda haver o processo de precipitação na garganta de poros.

Além disso, o aquecimento global causado pelos gases do efeito estufa preocupa autoridades e grupos ambientais tornando técnicas de armazenamento geológico uma das alternativas para redução de emissões de CO<sub>2</sub>. Segundo Holloway (1997) a disposição de CO<sub>2</sub> em formações geológicas inclui principalmente aquíferos salinos profundos e reservatórios de óleo depletados que representam capacidades estimadas em torno de 10<sup>13</sup> kg e 10<sup>11</sup> kg, respectivamente. Assim, o armazenamento de CO<sub>2</sub> em rochas carbonáticas pode afetar as características iniciais dessa rocha provocando dissolução ou precipitação de minerais.

A utilização de rochas carbonáticas sintéticas tem se tornado uma tendência nos campos de pesquisa da engenharia de reservatório de petróleo. Um dos grandes desafios é a síntese de rochas com características mecânicas próximas às encontradas em rochas carbonáticas naturais. A importância da síntese de rochas artificiais é devido aos custos operacionais para extrair plugues de blocos naturais, a logística para se obter acesso aos afloramentos e pelo maior controle de parâmetros e repetibilidade das análises das amostras em laboratório, em relação às rochas naturais.

## **1.2 Objetivos do trabalho**

Desta forma, visto que esse tema precisa de mais investigação tanto teórica quanto prática, os objetivos desse trabalho são os que se seguem.

### **1.2.1 Geral**

Esta dissertação foi realizada com o objetivo de produzir em laboratório uma rocha carbonática artificial, utilizando o Cimento Portland do tipo V, de Alta Resistência Inicial (CP V-ARI) na sua composição, com características mineralógicas, mecânicas e petrofísicas semelhantes às de uma rocha carbonática natural de forma a obter um melhor controle de

parâmetros estruturais que influenciam nas propriedades das rochas carbonáticas e estudar os efeitos de um fluido reativo utilizando ensaios de dissolução e da modelagem geoquímica do problema.

### 1.2.2 Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Construir rochas carbonáticas artificiais com propriedades (tamanho de grão, classificação e cimentação) conhecidas, resistentes e representativas de rochas naturais;
- Realizar o ensaio de dissolução e encontrar a evolução da permeabilidade no tempo através do confinamento da rocha artificial e injeção de ácido clorídrico;
- Caracterizar a amostra antes e após a injeção do fluido ácido em relação às propriedades mineralógicas, petrofísicas e mecânicas;
- Caracterizar quimicamente o fluido de saída da dissolução com a finalidade de obter a concentração dos íons de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) presentes na rocha durante a dissolução e utilizar esses dados na modelagem;
- Realizar a modelagem geoquímica do problema de transporte reativo através dos parâmetros da rocha artificial e condições do problema.

### 1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está organizada na seguinte sequência de temas:

O capítulo 1 contém os desafios existentes na exploração de reservatórios carbonáticos, a importância do estudo em laboratório das interações fluido-rocha carbonática e objetivos geral e específicos do trabalho.

O capítulo 2 apresenta os principais temas para compreensão do problema estudado, como o conceito de rocha reservatório, sua importância dentro da exploração de petróleo, algumas de suas propriedades e classificação. Também mostra trabalhos que foram feitos

sobre rochas artificiais e a dissolução de rochas reais, a influência do cimento na composição de amostras sintéticas, os mecanismos conhecidos da geoquímica de dissolução e precipitação de carbonatos, bem como um estudo do problema de transporte reativo.

O capítulo 3 expõe a metodologia experimental utilizada para a confecção das amostras, caracterização mineralógica, petrofísica e mecânica, destacando os fundamentos dos ensaios.

No capítulo 4 são mostradas as características da amostra sintetizada, os resultados das caracterizações antes e após a dissolução, discussão do comportamento obtido e justificativas. Os dados de entrada e resultados da modelagem também são apresentados e discutidos.

No capítulo 5 estão as principais conclusões obtidas através da dissertação bem como sugestões para os trabalhos futuros.

Em seguida são apresentadas as referências utilizadas durante a pesquisa e redação da dissertação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contém uma abordagem teórica dos principais temas necessários para a compreensão deste trabalho. O capítulo está subdividido em 4 seções que abordam os conceitos de rocha reservatório e suas propriedades, bem como alguns trabalhos importantes que utilizam rochas artificiais e tratam da geoquímica do processo de dissolução e precipitação.

### 2.1 Rocha reservatório

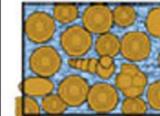
A matéria orgânica originada de microorganismos e algas como o *fitoplâncton*, os sedimentos de baixa permeabilidade e as condições termoquímicas apropriadas são responsáveis pelo início da cadeia de processos que leva à formação do petróleo na rocha geradora. Para que se possa ter uma acumulação é necessário que após o processo de geração ocorra a expulsão do petróleo da rocha geradora (migração primária), em seguida ocorra outra migração (secundária) para a rocha reservatório até que seu caminho seja interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica como uma rocha de baixa permeabilidade chamada rocha selante (THOMAS, 2001).

Adicionalmente, no ano de 2006, a Petrobras anunciou a descoberta do campo de Tupi, atual campo de Lula, na Bacia de Santos, que concentra uma grande quantidade de petróleo abaixo da camada de sal, região também conhecida como pré-sal. Desde então vem sendo realizados estudos para conseguir explorar a região de maneira economicamente viável. O reservatório é composto por rochas carbonáticas e segundo dados da Petrobras, estão localizados a 300 quilômetros de distância da costa da região sudeste do Brasil e estão depositados a uma profundidade entre 5000 e 7000 metros abaixo do nível do mar, além disso estão recobertos por uma camada de sal que pode atingir 2000 metros de espessura. No reservatório de Lula a pressão inicial do reservatório foi de  $560 \text{ kgf/cm}^2$  (54,9 MPa) e a temperatura inicial foi de  $64^\circ \text{ C}$ , o reservatório também possui grande percentual de dióxido de carbono, variando de 8% a 12% e grande volume de gás natural associado. Esses fluidos são importantes na interação com as rochas carbonáticas (FORMIGLI FILHO *et al.*, 2009; NAKANO *et al.*, 2009).

Os calcários mais comuns que formam as rochas carbonáticas são a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), a dolomita ( $\text{CaMgCO}_3$ )<sub>2</sub> e a aragonita ( $\text{CaCO}_3$  cristalizada no sistema ortorrômbico). Suas classificações transmitem informações sobre a composição das rochas com base no teor da sua matriz e nos principais grãos componentes. O sistema de classificação mais usado na

indústria de petróleo preocupa-se com a textura deposicional por ser mais adequado ao trabalho de descrição de rochas com lente de mão ou microscópio binocular. Trata-se da classificação de Dunham (1962) que é mostrada na Figura 1. Segundo essa classificação se os grãos do calcário se tocam e os sedimentos não contêm lama (partículas de argila e/ou silte fino) é classificado como *grainstone*. Se o carbonato é constituído por grãos, mas contém uma pequena percentagem de lama é conhecido como *packstone*. Se o sedimento é constituído pela lama, mas contém mais que 10% de grãos então é *wackestone*. E se contém menos que 10% de grãos e é constituído pela lama é chamado de *mudstone* (HOPLEY, 2011).

Figura 1 - Classificação dos carbonatos segundo Dunham (1962).

Componentes originais não unidos organicamente durante a deposição				Componentes unidos organicamente durante a deposição
Contém lama		Sem lama		
Suportado pela lama		Suportado pelo grão		
Menos que 10% de grãos	Mais que 10% de grãos			
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	
				
Boundstone				

Fonte: Adaptado de Hopley (2011).

## 2.2 Propriedades das rochas carbonáticas

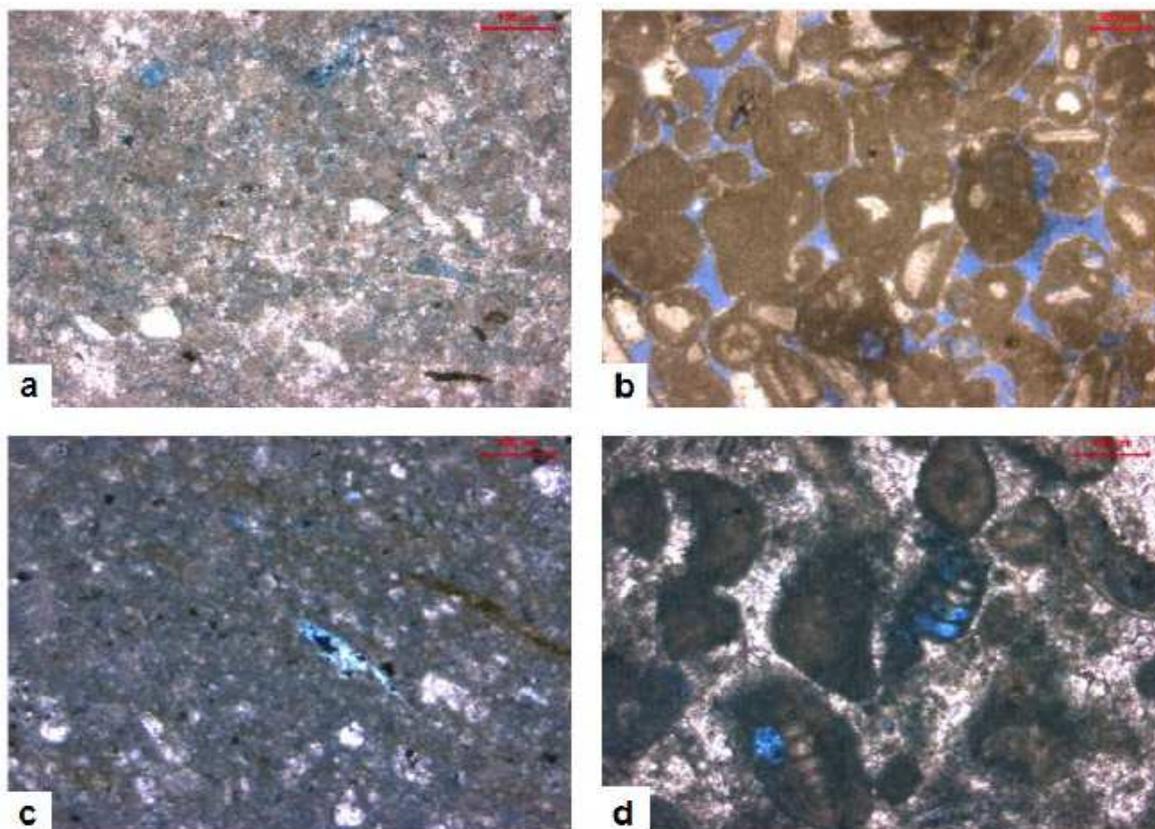
Visto que as rochas carbonáticas são muito heterogêneas, suas propriedades petrofísicas, como porosidade e permeabilidade, são bastante peculiares. A porosidade primária é aquela que se desenvolveu durante a deposição do material sedimentar e a porosidade secundária é a resultante de processos geológicos que ocorreram após a conversão dos sedimentos em rochas. A porosidade absoluta é a razão entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total da mesma. Já a porosidade efetiva é a relação entre os espaços vazios interconectados de uma rocha e o volume total desta. Este é o valor que se deseja descobrir do ponto de vista de engenharia de reservatórios (ROSA *et al.*, 2006). A porosidade absoluta geralmente decresce com a profundidade e com a idade das rochas e o sistema de poros nos carbonatos

não é homogêneo como nos arenitos, sua porosidade é geralmente secundária. A faixa de porosidade para sedimentos carbonáticos mais recentes é de aproximadamente 40% a 70%, mas é de 5%-15% para rochas mais antigas (CHOQUETTE E PRAY, 1970).

A permeabilidade é uma medida da facilidade de passagem do fluido pelo meio poroso. A equação de maior utilização para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos foi proposta por Henry Darcy, em 1856. A unidade de medida da permeabilidade absoluta é o darcy ou milidarcy. Por definição, um darcy é a permeabilidade de um meio poroso no qual um gradiente de pressões de  $1,013 \times 10^5$  Pa/cm promove uma vazão de  $1,0 \text{ cm}^3/\text{s}$  de um fluido, cuja viscosidade é de  $1,0 \text{ MPa.s}$  através de uma seção transversal de  $1,0 \text{ cm}^2$  (ROSA *et al.*, 2006).

As rochas carbonáticas são suscetíveis a mudanças rápidas e contínuas como a dissolução, cimentação e recristalização, durante seu processo de formação e quando submetidas a fluidos reativos e esses processos afetam a porosidade e a permeabilidade do reservatório. Archilla *et al.* (2013), por exemplo, caracterizaram amostras de dois poços *offshore* da Bacia de Campos, de carbonatos da idade geológica do Albiano. Uma seção das amostras mostrou dois tipos de textura deposicional *mudstone* e *grainstone*. A Figura 2 mostra em a) e c) um *mudstone* (m) com porosidade de baixa visibilidade mostrada nas áreas em azul. Em b) um *graisntone* (g) de porosidade predominantemente interpartícula e em d) o *grainstone* cimentado (cg) apresenta porosidade intrapartícula.

Figura 2 – Fotomicrografias de amostras de rocha do poço 1 (W1) e 2 (W2) em que a) W1-02m (*mudstone*), b) W1-06g (*grainstone*), c) W2-01m (*mudstone*) e d) W2-07cg (*grainstone cimentado*). Porosidade em azul. Escala de 100 $\mu$ m.



Fonte: Archilla *et al.* (2013).

Um porosímetro de hélio e permeâmetro a gás foram utilizados para determinar as características petrofísicas das rochas. Algumas dessas propriedades são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades petrofísicas de rochas do poço 1 (W1) e do poço 2 (W2) caracterizadas mineralogicamente como *mudstone* (m), *grainstone* (g) e *grainstone cimentado* (cg).

Amostras	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)
W1-02m	19,689	0,638
W1-06g	25,713	221,500
W2-01m	12,253	-
W2-02m	15,122	0,185
W2-07cg	22,113	1,020

Fonte: Adaptado de Archilla *et al.* (2013).

Como esperado dado as imagens da Figura 2 o *mudstone* tem menor porosidade e permeabilidade tanto no poço 1 quanto no 2. A maior porosidade e permeabilidade são as do

*grainstone* do poço 1 e a diferença é muito pequena entre o *mudstone* e o *grainstone* cimentado do poço 2.

Zekri *et al.* (2009) também avaliaram as propriedades petrofísicas das rochas carbonáticas através das interações do CO<sub>2</sub> supercrítico, petróleo e salmoura em formações de Abu Dhabi. Foi observado o fenômeno da precipitação de asfaltenos e dissolução de rochas carbonáticas. Os ensaios foram realizados em um *core holder* injetando CO<sub>2</sub> supercrítico puro a 4000 psia (27,58 MPa) e 250° F (121,11° C).

Na Tabela 2 podem ser observadas as propriedades petrofísicas das amostras de rocha obtidas pelos autores antes e após a injeção em amostras dos poços C e D.

Tabela 2 – Propriedades petrofísicas de amostras de rochas carbonáticas dos poços C e D antes e após a injeção de CO<sub>2</sub> supercrítico.

Amostra	Φ (%) (antes)	Φ (%) (após)	k (mD) (antes)	k (mD) (após)
C-S1	21	23	1,60	1,71
C-S2	21	24	1,70	1,56
C-S3	19	21	1,19	1,10
D-S4	23	21	170,74	139,82
D-S6	25	20	22,60	7,86

Fonte: Adaptado de Zekri *et al.* (2009).

As porosidades das amostras do poço C aumentaram mesmo que algumas permeabilidades (C-S2 e C-S3) tenham diminuído. Isso mostrou que a interação entre a salmoura, o CO<sub>2</sub> e a rocha teve menor efeito sobre a permeabilidade do sistema do que a distribuição do mineral na rocha que pode aumentar a permeabilidade (como na amostra C-S1). Enquanto que no poço D, tanto as porosidades quanto as permeabilidades diminuíram com a passagem do dióxido de carbono supercrítico. As análises mineralógicas mostraram que as rochas do poço C tinham mais calcita que as amostras obtidas do poço D. E os autores relacionaram regiões de maior dissolução (ainda foi possível observar dissolução na amostra C-S1) com a presença de calcita. Os resultados indicaram, portanto, que a dissolução/precipitação da calcita é a maior razão do aumento/diminuição de permeabilidade e que a proporção de danos à permeabilidade depende do tipo de rocha, da salinidade da salmoura e da permeabilidade inicial.

Alguns trabalhos envolvendo armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, carstes e recuperação avançada de petróleo já trataram dos efeitos da interação entre o fluido ácido e as rochas carbonáticas. Abbaszadeh *et al.* (2016) saturaram duas amostras de rochas carbonáticas (dolomita) com salmoura, em seguida injetaram CO<sub>2</sub> a pressões de 6,20 a 13,78 MPa por 72h para avaliar condições experimentais de baixa e alta pressão. A injeção de CO<sub>2</sub> foi repetida em 4 tempos durante 12 dias. Foi notada uma variação considerável na porosidade (+8,09%), permeabilidade ( $\pm 9,73\%$ ) e perda de massa das amostras (+0,82%). A dissolução dos componentes carbonáticos pela solução carbonatada aumentou a permeabilidade das rochas carbonáticas, embora também foi observado que a diminuição da pressão pode causar a precipitação de sais e conseqüentemente diminuir a permeabilidade.

Grigg *et al.* (2003) estudaram a viabilidade e as implicações do sequestro de CO<sub>2</sub> em amostras de calcita da Indiana (Salem) e de dolomita de San Andres do campo de Seminole na Bacia do Permiano (Gaines County, Texas). Os ensaios em laboratório foram comparados com as previsões de um modelo realizado no simulador TRANSTOUGH. Segundo os autores, a maior influência no processo de sequestro foi a litologia, seguido da magnitude do fluido no meio em relação a área superficial. Além disso, a adição de traçadores na salmoura, que se depositam como carbonatos que não estavam inicialmente na amostra, pode criar um depósito na borda principal do canal de solução.

Liu *et al.* (2005) destacaram a importância da velocidade de conversão do CO<sub>2</sub> na dissolução da calcita e da dolomita. De acordo com a pesquisa os processos determinantes da taxa de dissolução de rochas carbonáticas incluem as reações heterogêneas na superfície das rochas, o transporte de massa de íons dentro da solução a partir da superfície da rocha via difusão e da reação de conversão do CO<sub>2</sub> em H<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O mais lento desses processos é o que limita a taxa de dissolução da rocha carbonática. Os autores utilizaram a enzima anidrase carbônica que está presente na natureza em animais, plantas e algumas bactérias e catalisa a reação de conversão do CO<sub>2</sub>. A adição da anidrase carbônica aumentou a taxa de dissolução da calcita e da dolomita. A dissolução da calcita foi mais forte do que a da dolomita. Os mecanismos de forte conversão de CO<sub>2</sub> e controle pelo transporte de massa da calcita indicaram que sua dissolução é caracterizada principalmente por ser preferencial em pontos da amostra com maior concentração de calcita, causada pela velocidade de fluxo e pela anidrase carbônica. Já a dissolução da dolomita é principalmente homogênea e determinada pela reação superficial. Como resultado disso a carstificação e aquíferos com dolomita são mais homogêneos.

A maioria dos modelos numéricos de simulação da dissolução/precipitação em reservatórios são baseados nas leis clássicas relacionando a permeabilidade com a

porosidade usando apenas parâmetros dependentes das características da rocha e que consideram implicitamente as hipóteses de que i) as variações de porosidade são homogeneamente distribuídas independentemente da composição do fluido e ii) os processos nos quais a porosidade controla a permeabilidade são locais no espaço e no tempo. A validade dessas premissas é uma questão importante para a modelagem de sistemas altamente reativos, como os esperados durante a injeção maciça de CO<sub>2</sub> em reservatórios sedimentares. Por exemplo, essas suposições não consideram que as variações da porosidade com o tempo se relacionam não só com as variações de permeabilidade no tempo, mas com a permeabilidade relativa e a força química as quais induzem a formação de canais altamente condutivos chamados *wormholes* (FREDD E FOGLER, 1998; LUQUOT E GOUZE, 2009).

Desta forma, Luquot e Gouze (2009) conduziram ensaios nas condições de reservatório de 100° C de temperatura e 12 MPa de pressão para simular os efeitos da injeção do CO<sub>2</sub> em pontos mais próximos e mais distantes do poço injetor. Foram realizados ensaios de percolação com CO<sub>2</sub> em amostras de rochas compostas por calcita sob quatro condições de pressão de 0,7 MPa a 10MPa, de forma que a maior pressão representaria o ponto mais próximo ao poço e a menor, o ponto mais distante. Os autores impuseram maior concentração de cátions bivalentes da água de formação conforme simularam maior distância do poço (devido à provável dissolução e propagação desses íons no reservatório). A pressão de 10 MPa foi responsável por uma dissolução não uniforme associada à transferência de massa controlada pelo transporte, a de 6MPa representou a transição entre a dissolução controlada pelo transporte para a reação, a de 2,5 MPa mostrou uma dissolução uniforme controlada pela reação, enquanto que a condição de menor pressão (0,7 MPa) e também de maior concentração de cátions bivalentes representou a diminuição da porosidade desencadeada pela precipitação (longe do poço injetor) da calcita rica em magnésio (Mg).

Para todos os ensaios de dissolução realizados por Luquot e Gouze (2009) a porosidade no tempo pôde ser modelada por uma equação simples não-linear incluindo parâmetros que caracterizaram o regime de dissolução desencadeado pela reatividade do fluido de entrada (medida pelo número de Damkohler). Foi observado que a dissolução a valores de Damkohler moderados levou a aumentos de permeabilidade mais eficientes e à propagação rápida da frente de reação enquanto que induziram uma modificação mínima da porosidade na vizinhança do poço de injeção de CO<sub>2</sub>.

### **2.3 Rochas sintéticas**

A principal vantagem em utilizar rochas sintéticas em medições de parâmetros mecânicos e investigação do comportamento das rochas frente à ação de um fluido ácido é que se podem tomar unidades reproduzíveis do fenômeno e elaborar leis que modelem o que

foi observado. Nesse intuito, alguns trabalhos buscaram reproduzir o comportamento de rochas formadas por sedimentos clásticos, como os arenitos e argilas e por sedimentos químicos e bioquímicos, como os carbonatos.

Al-Homadhi e Hamada (2003) sintetizaram arenitos e a partir de cinco grupos de tamanho de grãos entre 45 e 300  $\mu\text{m}$ , massas de 4 a 5% de material cimentante e pressão de compactação de 78,25 a 162,03 MPa produziram uma variedade de amostras de rochas. Foram obtidas permeabilidades de 15 a 5000 mD e porosidade de 20 a 33%. O principal tamanho de poro dessas amostras estava entre 11 e 50  $\mu\text{m}$ .

Já Vanorio *et al.* (2003) utilizaram métodos experimentais independentes para medir os módulos de elasticidade dos minerais argilosos como funções da pressão e da saturação. As medições foram realizadas em pós de argila pura prensados (até 20 MPa) à temperatura ambiente. Segundo os autores a presença de minerais argilosos pode alterar significativamente o comportamento elástico das rochas e embora os minerais argilosos sejam comuns em formações sedimentares as medidas das propriedades elásticas dos minerais argilosos têm se mostrado difíceis. Os valores teóricos para o módulo de Young de argilas são relatados entre 20 a 50 GPa.

Alguns trabalhos usaram amostras sintéticas para observar a propagação de ondas sísmicas em rochas fissuradas. Ass'ad *et al.* (1992) usaram amostras construídas com epóxi e borracha para observar a anisotropia por onda de cisalhamento, mas essas rochas diferiram de rochas naturais. Rathore *et al.* (1995) utilizaram arenito sintético ligado por epóxi e sugeriram que várias amostras deveriam ser testadas para um estudo completo da anisotropia elástica em meios fissurados. Tillotson *et al.* (2011) e Tillotson *et al.* (2012) construíram rochas sintéticas cimentadas com silicato para observar a divisão da onda de cisalhamento.

Ding *et al.* (2017) estudaram a dependência da anisotropia sísmica na densidade de fissuras, usando rochas sintéticas com geometria de fissura controlada. Os autores construíram rochas sintéticas com composição mineral, estrutura porosa e cimentação similares às de rochas naturais. Os materiais utilizados para construção das rochas foram areia silicosa, minerais argilosos e o silicato de sódio que foi usado como aglutinante. O pó de areia silicosa e a argila foram misturadas em um moinho de bolas por 24h para garantir a homogeneidade e depois foram misturados com o silicato de sódio. A mistura foi então vertida em um molde camada por camada. Foram inseridos disco de material polimérico pré-fabricados em forma de moeda através de espalhamento sobre a superfície de cada camada. O molde foi então comprimido sob 10 MPa por 10h, depois foi retirado e aquecido por 7 dias a 80°C. Após a consolidação do bloco sob essas condições ele foi colocado em uma mufla para ser sinterizado em um ambiente de alta temperatura a 900°C. Os discos de

material polimérico se decomposeram em gás que vazou sob a alta temperatura deixando as fissuras em forma de moeda.

Zhang e Spiers (2005) usaram carbonatos sintéticos (amostras de calcário esmagado e de calcita superpura) para estudar o comportamento da compactação sob condições que favorecem a dissolução de grãos por pressão. Inicialmente fizeram uma pré-compactação seca aplicando 8MPa por 30 min, aplicando em seguida tensão efetiva de 1 a 4 MPa. Foram investigados os efeitos do tamanho do grão (e distribuição), comportamento da tensão de compactação e compararam com modelos teóricos para dissolução por pressão. Além disso, testaram os efeitos de composições fluidas como magnésio, íons fosfato e salinidade (NaCl).

Niraula (2004) fez uma rocha sintética utilizando calcário, cimento Portland e água. E a submeteu a testes de resistência à compressão não confinada e de tração de 3 a 5 vezes para conferir repetibilidade. O calcário foi passado por peneira nº 10 (abertura de 2 mm) e as proporções dos constituintes foram variadas de modo a obter três tensões na faixa de 10 a 40 tsf (aproximadamente 1 a 4 MPa), que foram valores similares aos encontrados para o seu calcário natural. A porcentagem de cimento foi baseada na massa do agregado seco (calcário) e a porcentagem de água foi baseada na soma das massas do agregado e do cimento. Através de seus ensaios, concluiu que com uma umidade de pelo menos 20% eram produzidas amostras com valor de tensão repetíveis devido à mistura apropriada dos constituintes na presença dessa quantidade de água. A preparação das amostras ocorreu num misturador de tambor e a mistura foi compactada em moldes de latão de 2 in de diâmetro e 4 in de altura (aproximadamente 5 e 10 centímetros respectivamente) utilizando uma sonda vibratória. As amostras foram levadas a cura por 14 dias em temperatura ambiente.

Fedrizzi *et al.* (2014) baseados no trabalho de Al-Homathi e Hamada (2003) e de Niraula (2004) sintetizaram amostras de rochas carbonáticas misturando quantidades fixas de calcita (95%) e areia (5%) variando a quantidade de material cimentante (cimento comercial e água). As amostras foram submetidas à compressão mecânica de 6 MPa por 24h e foram secas num forno a 100°C por 24h, aumentando em seguida a temperatura por um fator de 25°C por hora até chegar a 300°C. Os autores investigaram o comportamento da porosidade, permeabilidade e ondas P e S além de comparar as características das rochas sintéticas com as de rochas naturais da Bacia de Campos. Essa dissertação foi baseada nesta metodologia.

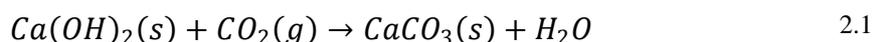
Husseiny e Vanorio (2013) investigaram o efeito do conteúdo de micrita em propriedades acústicas de microestruturas bem controladas de amostras análogas à carbonatos. Os autores examinaram o efeito da micrita nas velocidades acústicas, na sensibilidade da velocidade à pressão e sua resposta à dissolução sobre a saturação com um fluido reativo. As amostras foram preparadas misturando grãos grosseiros (250 – 500 µm de diâmetro) de carbonatos

obtidos na praia e grãos finos (<10 µm) dos White Cliffs de Dover para formar o pó micrítico. Os sedimentos foram prensados a frio à temperatura ambiente por 7 dias sob uma pressão de 8MPa. Foram elaboradas 4 amostras com diferentes percentagens em massa de micrita: 0% (100% de grãos grosseiros), 30%, 70% e 100% de micrita e os grãos grosseiros completaram a composição.

Ismail *et al.* (2002) utilizaram uma técnica de cimentação para reproduzir o comportamento mecânico de calcarenitos naturais da plataforma noroeste da Austrália. A técnica (KUCHARSKI *et al.*, 1996) consiste em injetar através do meio poroso uma mistura de soluções químicas, o chamado Sistema de Precipitação in situ de Calcita – CIPS, uma tecnologia inovadora desenvolvida pelo CSIRO, Divisão de Exploração e Mineração, na Austrália e disponível comercialmente através do Lithic Technology Pty Ltd. A precipitação da calcita ocorre devido à reação dos ingredientes da solução.

Giger *et al.* (2011) desenvolveram um aparato de cisalhamento direto para permitir a deformação de amostras de rochas grandes e intactas sob condição de fluido fechado. Os experimentos foram conduzidos em 3 amostras, uma de arenito e duas de arenito cimentadas com o fluido CIPS. Palmén (2012) também realizou mais estudos para entender a técnica CIPS e o processo químico da precipitação resultante da utilização desse fluido.

Melo (2012) preparou amostras de 1,5 g/cm<sup>3</sup> de densidade, com 25% de halimeda (fragmentos de algas calcárias), 50% de areia quartzosa, utilizando como cimentante o carbonato de cálcio resultante da reação do hidróxido de cálcio (25%) com o CO<sub>2</sub> (Equação 2.1) e submeteu à um fluido reativo (ácido clorídrico de pH 0,6). Oliveira (2016) confeccionou a célula de dissolução para medição da permeabilidade de amostras com a mesma composição e investigou a influência da ação do ácido clorídrico com diferentes concentrações. Tais investigações foram realizadas pelo grupo de Análise Acoplada Geomecânica e Geoquímica de Rochas Carbonáticas do Departamento de Engenharia Civil da UFPE, do qual este trabalho também faz parte. Porém, para o estudo das interações rocha-fluido reativo deste trabalho foi elaborada uma rocha diferente com halimeda, areia quartzosa e Cimento Portland em sua composição.



### 2.3.1 Composição do cimento CP V ARI

Nesse trabalho foi utilizado para compor a rocha artificial o Cimento Portland de alta resistência inicial (CP V – ARI) que, segundo a NBR 5733 (1991), é um aglomerante

hidráulico que atende às exigências de alta resistência inicial, obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos, ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Durante a moagem é permitido adicionar a esta mistura, materiais carbonáticos no teor especificado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teores dos componentes do cimento Portland de alta resistência inicial.

Sigla	Componentes (% em massa)	
	Clínquer + sulfatos de cálcio	Material carbonático
CP V-ARI	100 - 95	0 - 5

Fonte: NBR 5733 (1991).

O clínquer, de acordo com Mehta e Monteiro (2006), são nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de um material sinterizado que é produzido quando uma mistura crua de composição predeterminada é aquecida a altas temperaturas. A mistura é formada por calcário, argila e minério de ferro. O clínquer é formado essencialmente por 4 compostos anidros, 2 silicatos e 2 aluminatos, como mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Compostos do clínquer do CP V e composição.

Notação	Componentes	Nomenclatura	Composição (%)
C <sub>3</sub> S	3 CaO.SiO <sub>2</sub>	Silicato tri-cálcico (alita)	40-50
C <sub>2</sub> S	2 CaSiO <sub>2</sub>	Silicato di-cálcico (belita)	25-35
C <sub>3</sub> A	3 CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato tri-cálcico	0-4
C <sub>4</sub> AF	4 CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ferro aluminato tetra-cálcico	10-15

Fonte: Adaptado de Mehta e Monteiro (2006).

O gesso (sulfato de cálcio hidratado) é adicionado ao cimento para retardar o processo de cura. A reação do C<sub>3</sub>A com água é muito rápida, de maneira que a adição do gesso se torna importante. Essa reação do C<sub>3</sub>A, com o gesso e a água forma então a etringita.

O cimento Portland anidro não pode ligar a areia e a rocha, ele adquire sua propriedade adesiva somente quando misturado com água, daí a importância da hidratação. Dois mecanismos de hidratação do cimento são conhecidos. A hidratação através da solução envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e, devido à sua baixa solubilidade, eventual precipitação dos hidratos da solução supersaturada. De acordo com o outro mecanismo proposto, chamado de hidratação topoquímica ou de estado sólido de cimento, as reações ocorrem diretamente na superfície

dos compostos de cimento anidro sem que os compostos entrem em solução. A partir dos estudos de microscopia eletrônica das pastas de cimento hidratantes o mecanismo de hidratação através da solução é dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. Nos estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação da partícula de cimento residual pode ocorrer por reações de estado sólido (MEHTA E MONTEIRO, 2006).

O ataque ácido ao cimento foi estudado por Gutberlet *et al.* (2015). Os autores observaram que durante o ataque ácido ao cimento foi desenvolvida uma camada degradada com alta porosidade e baixa em força mecânica contendo aluminosilica gel amorfa cuja propriedade de barreira protetora é decisiva para a durabilidade do concreto. Foi utilizada a espectroscopia de ressonância magnética e difração de raios-x para investigar essa camada degradada no endurecimento de pastas de cimento expostas ao ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Durante a investigação perceberam que na transição entre a camada degradada e o material não-danificado a portlandita se dissolve e o cálcio é removido. A espessura da camada degradada foi diferente para os dois ácidos. Durante a exposição ao ácido clorídrico os íons cloreto se difundiram muito além da camada degradada, aumentando a espessura da zona de transição onde o monossulfato foi convertido a etringita e sal de Friedel. Cálcio adicional também foi fornecido pela dissolução. Já na exposição ao ácido sulfúrico houve a precipitação do gesso na frente da camada degradada com redução do fluxo difusivo de íons sulfato resultando em diminuição da espessura da camada e redução da difusão de prótons ácidos para a zona de transição diminuindo a taxa de degradação.

## **2.4 Geoquímica da dissolução/precipitação**

Alguns fatores físico-químicos poderam alterar a natureza das interações entre o fluido ácidos e os carbonatos.

### **2.4.1 Fatores determinantes**

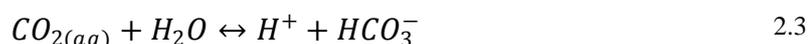
A calcita e a dolomita se dissolvem facilmente em águas subterrâneas fornecendo a estas a característica de água dura (com alto pH). Sedimentos recentes de carbonato geralmente são compostos por aragonita e soluções sólidas com alta concentração de Mg-Calcita, enquanto que os mais antigos contêm calcita e dolomita que são mais estáveis. Comumente as rochas carbonáticas mais antigas ainda carregam traços de sua origem orgânica, mas geralmente são amplamente recristalizadas e possuem alta porosidade e baixa permeabilidade. O fluxo de águas subterrâneas é então restrito a zonas de fratura mais

permeáveis e canais cársticos produzidos pela dissolução dos carbonatos. A dissolução prolongada ao longo de períodos de milhares de anos pode resultar no desenvolvimento de características particulares em cavernas (APPELO E POSTMA, 2005).

Ainda segundo Appelo e Postma (2005) a maior parte da concentração de íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) nas águas subterrâneas é devido à reação da calcita com o  $\text{CO}_2$  derivado da respiração e da oxidação da matéria orgânica. O  $\text{CO}_2$  gasoso está em equilíbrio com o aquoso segundo a Equação 2.2.



O dióxido de carbono aquoso reage com a água para formar o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que rapidamente se dissocia liberando íons hidrônio ( $\text{H}^+$ ) e o íon bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ).

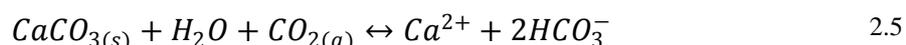


O ácido carbônico também pode formar o íon carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) porém a quantidade formada é muito pequena se comparada à quantidade do íon bicarbonato.

Os íons hidrônio são responsáveis pela dissolução do carbonato. A ação do HCl é análoga à do  $\text{CO}_2$  justamente pela liberação do íon hidrônio. Dessa forma o equilíbrio mostrado na Equação 2.4 desloca-se para a direita.

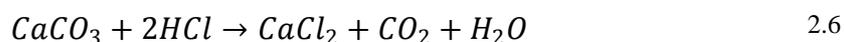


A Equação 2.5 é a reação geral para o processo de dissolução da calcita pelo dióxido de carbono.



Essa reação é fundamental para entender o comportamento de dissolução e precipitação do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) na natureza. Um aumento na concentração de  $\text{CO}_2$  resulta em dissolução de  $\text{CaCO}_3$  enquanto que uma redução de  $\text{CO}_2$  resulta em precipitação de calcita.

Já a reação do ácido clorídrico em contato com o carbonato é dada pela Equação 2.6.



A reação do ácido clorídrico com a calcita é bem agressiva e o produto da dissolução é solúvel.

Segundo Sayegh *et al.* (1990), três tipos de fatores podem alterar as propriedades da rocha reservatório:

1. Fatores químicos como fluidos ácidos ou alcalinos passando pela rocha que podem induzir o aumento da permeabilidade pela dissolução da matriz e alargamento de poros e canais ou perda de permeabilidade por causa da liberação, migração e posterior deposição de finos na garganta de poros.
2. Fatores físicos como o efeito da velocidade do fluxo no deslocamento, arraste e posterior deposição de finos.
3. Fatores físico-químicos como mudanças nas características da salmoura em contato com a rocha que podem causar dilatação, floculação e defloculação de argilas finas.

As pesquisas de Ross *et al.* (1982) indicaram que a solubilidade da calcita aumenta (1) com o aumento da temperatura a uma concentração e pressão parcial de CO<sub>2</sub> constantes, (2) com o aumento da pressão total a uma temperatura e concentração de CO<sub>2</sub> constantes e (3) até um máximo de cinco por cento em peso de concentração de CO<sub>2</sub> antes de cair gradualmente a uma concentração mais elevada de CO<sub>2</sub>, a uma temperatura e pressão total constantes. Segundo Bacci *et al.* (2011) os efeitos das variações de temperatura entre o ponto de injeção e o reservatório embora não sejam significativamente grandes podem levar a reprecipitação e redução da permeabilidade resultando em perda de injetividade de poços.

Os materiais carbonáticos também podem ser cimentantes de arenitos. Nesse caso a dissolução do cimentante pode fazer com que essas partículas sejam liberadas, permitindo que se movam no caminho do fluxo e se acumulem nas gargantas de poros, reduzindo a permeabilidade. Por outro lado, se as partículas liberadas forem menores que o tamanho da garganta de poro a permeabilidade aumenta (SAYEGH *et al.*, 1990).

Ainda segundo Sayegh *et al.* (1990), a formação do carbonato de cálcio pode causar uma redução na permeabilidade da matriz porosa e este problema é comum na região próxima aos poços, onde ocorre uma grande queda de pressão. Przybylinski (1987) notou que a taxa de precipitação de calcita é controlada pela difusão das espécies carbonáticas através da camada limite. Segundo ele, esta taxa é proporcional à área de superfície, à taxa de saturação e aumenta com o aumento da concentração do íon bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ou carbonatos totais.

Em geral a taxa de dissolução com ácido clorídrico (HCl) um molar em rochas de reservatórios carbonáticos aumenta quando a concentração de calcita aumenta, por isso o

ataque do ácido à calcita é geralmente considerado mais rápido do que à dolomita. A dissolução preferencial de acumulações de calcita com perda mecânica pode aumentar bastante a taxa de dissolução se comparada a de uma rocha homogênea de calcita ou dolomita. Entretanto, a presença de argilas como a ilita e uma mistura de ilita e esmectita em quantidade substancial (2 a 3% em massa) na calcita podem reduzir as taxas de dissolução significativamente devido à formação de uma camada estável de argila na superfície reativa agindo como uma barreira física à reação ácida (TAYLOR *et al.*, 2006).

Algumas vezes a dissolução da calcita não é desejada. Nesses casos injeta-se um sal solúvel em água (oxalado de sódio ou fluoreto de sódio) seguido de uma quantidade de CO<sub>2</sub> e fluido de injeção para uma melhor recuperação de óleo de uma formação subterrânea. O sal solúvel é capaz de reagir com íons de cálcio da formação para inibir a posterior dissolução mineral causada pela injeção do CO<sub>2</sub> (HALL E LUNSFORD, 1982).

Uma pesquisa conduzida por Rogers e Grigg (2001) sobre a injeção de CO<sub>2</sub> indicou que a perda de injetividade em ciclos WAG (Water Alternating Gas) tem sido um fator limitante em muitos projetos. Além disso, a perda de injetividade não é necessariamente um efeito próximo ao poço, é influenciada pela molhabilidade das fases e não existem conclusões concretas a respeito do efeito da dissolução, precipitação e migração de partículas durante o processo WAG.

De acordo com Cailly *et al.* (2005), vários efeitos mecânicos podem afetar o poço e o processo de injeção, sendo necessários modelos geomecânicos para identificar a pressão de injeção ideal que não danificará nem o poço nem o reservatório. Os efeitos químicos da injeção do CO<sub>2</sub> podem afetar drasticamente a injetividade. Na maioria dos casos as perdas de injetividade são atribuídas ao fluxo multifásico (efeitos de permeabilidade relativa), interações entre o óleo e o CO<sub>2</sub> e interações entre o mineral e o CO<sub>2</sub>. Em poucos casos o aumento de injetividade foi observado. Dentre os problemas de perda de injetividade atribuídos às interações entre o óleo e o CO<sub>2</sub> estão os de miscibilidade, dilatação, efeitos de viscosidade e precipitação de depósitos orgânicos (principalmente asfaltenos). Os autores destacam que poucos mecanismos sobre os problemas de injetividade foram estudados.

#### 2.4.2 Transporte reativo

O problema de transporte reativo consiste no transporte de várias espécies químicas através do meio poroso, que reagem entre si numa mesma fase (reações homogêneas) e com espécies químicas em outras fases (reações heterogêneas). Para cada espécie presente no meio há uma equação de conservação de massa composta por um termo de armazenamento,

um termo de fluxo e um termo de produção e consumo de espécies (reação). A Equação 2.7 é descrita para um fluido incompressível no meio poroso e é chamada de ARD (*Advection – Reaction – Dispersion*).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi C_i) + \nabla(\vec{q}_f C_i) - \nabla(\phi \vec{D} \nabla C_i) = f_i \quad 2.7$$

Onde  $\phi$  é a porosidade do meio,  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$ ,  $\vec{q}_f$  é o fluxo de Darcy no meio fluido  $f$  dado pela Equação 2.8,  $\vec{D}$  é o tensor de dispersão hidrodinâmica e  $f_i$  é o somatório das velocidades de reações que a espécie  $i$  participa.

O primeiro termo da direita refere-se à acumulação de massa de soluto, o segundo representa a advecção que é a translação no espaço do material dissolvido ou suspenso na taxa de movimento da fase fluida. O terceiro é o termo não advectivo, que pode ser difusivo e/ou dispersivo. A difusão é o movimento Browniano aleatório das moléculas, descrito pela primeira lei de Fick. E a dispersão mecânica é o resultado das variações nas velocidades de fluxo, mesmo quando uma taxa de fluxo média (como na lei de Darcy) pode ser definida para um volume elementar representativo específico (REV). Existem dois tipos de dispersão mecânica, a dispersão longitudinal que é causada por diferenças de velocidade ao longo das linhas de fluxo ao redor dos grãos e a dispersão transversal que é devido à passagem para linhas de fluxo adjacentes por difusão. A advecção é mais importante que a difusão em meios relativamente permeáveis (APPELO E POSTMA, 2005; STEEFEL, 2008).

$$\vec{q}_f = \phi \vec{v}_f = -\frac{k}{\mu}(\nabla P + \rho g \nabla z) \quad 2.8$$

Onde  $\vec{v}_f$  é a velocidade do fluido,  $k$  é a permeabilidade absoluta do meio,  $\mu$  é a viscosidade do fluido,  $P$  a pressão (carga piezométrica),  $\rho$  é a densidade do fluido,  $g$  é a aceleração gravitacional e  $z$  é distância (carga gravimétrica).

Considerando que o sistema de fluxo é caracterizado por uma reação de precipitação e dissolução de primeira ordem que pode ser descrita por componentes químicos simples, o meio poroso é homogêneo, fluxo é unidimensional e em estado estacionário é possível chegar a Equação 2.9, simplificação da Equação 2.7 (STEEFEL, 2008)

$$\vec{q}_f \frac{\partial C_i}{\partial x} - \phi \vec{D} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = kA \left( 1 - \frac{C_i}{C_{eq}} \right) \quad 2.9$$

Onde  $k$  é a constante de reação,  $A$  é a superfície reativa e  $C_{eq}$  é a solubilidade do mineral. Através de uma manipulação matemática da Equação 2.9 é possível identificar os números adimensionais de Damköhler (Equações 2.10 e 2.11) e de Peclet (Equação 2.12).

$$Da_I = \frac{Akl}{q_f C_{eq}} \quad 2.10$$

$$Da_{II} = \frac{Akl^2}{\phi D C_{eq}} \quad 2.11$$

$$Pe = \frac{v_f l}{D} \quad 2.12$$

Onde  $l$  é a escala de comprimento característico. Na Equação 2.10 o numerador é o termo de reação e o denominador o termo advectivo. Na Equação 2.11 o numerador é o termo de reação e o denominador é o termo difusivo/dispersivo. Enquanto que na Equação 2.12 o numerador é o termo advectivo e o denominador é o termo difusivo/dispersivo. Através desses números adimensionais fica aparente a dependência de processos dinâmicos como a reação química, a advecção e a dispersão hidrodinâmica. Quando o  $Da \gg 1$  o numerador das Equações 2.10 e 2.11 é muito maior que o denominador, de forma que, para a escala de tempo analisada, a reação química (velocidade cinética) é mais rápida que a taxa de transporte advectivo (para  $Da_I$ ) ou difusivo/dispersivo (para  $Da_{II}$ ). Assim, o equilíbrio químico entre as espécies contidas no meio é alcançado mais rápido do que o transporte dessas espécies. Quando o  $Pe \gg 1$  o fluxo difusivo e/ou dispersivo é negligenciável em relação ao transporte advectivo.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão detalhadas as etapas experimentais da fabricação da rocha sintética, caracterização mineralógica, estrutural, mecânica e ensaios químicos.

#### 3.1 Preparação da rocha carbonática sintética

Os componentes utilizados para confecção das amostras foram: areia quartzosa, halimeda e cimento de alta resistência inicial (CP V ARI). A areia foi retirada dos terraços marinhos, da beira do mar e da formação Paraíba da praia de Guadalupe, no município de Sirinhaem, Pernambuco. A halimeda (fragmentos de algas calcárias), a fonte de carbonato utilizada, foi retirada da praia dos Carneiros localizada no município de Tamandaré, Pernambuco. A areia e a halimeda utilizadas foram as mesmas coletadas por Oliveira (2016). O cimento CP V ARI foi doado pelo grupo de Estudo e Aplicação de Tecnologia de Materiais para o Desenvolvimento do Ambiente Construído do Departamento de Engenharia Civil da UFPE e foi utilizado com o objetivo de aumentar a resistência da rocha artificial de modo que alcançasse resistência próxima a de uma rocha carbonática natural.

A areia foi lavada com solução de ácido clorídrico na proporção de 1:10, onde ficou imersa por 30 min e em seguida foi lavada com água destilada, já a halimeda foi submetida a imersão a quente por 30 min e em seguida lavada com água destilada para retirada de fragmentos orgânicos, segundo metodologia realizada por (MELO, 2012). Depois disso, tanto a areia quanto a halimeda lavadas seguiram para estufa a 65° C no período de no mínimo 72h.

Após a secagem, os componentes do agregado seguiram para o peneiramento. A areia foi passada pela peneira número 40 (abertura 0,42 mm) e a fração que passou foi reservada. A halimeda foi destorroada suavemente para quebra dos maiores fragmentos e em seguida passada na peneira de número 16 (abertura 1,18 mm) e a fração que passou foi peneirada novamente na peneira de número 50 (abertura 0,297 mm) e tomou-se a fração que ficou retida nesta peneira. A Figura 3 mostra os componentes e o tamanho dos grãos dos fragmentos que foram utilizados na confecção das amostras.

Figura 3 - Fragmentos utilizados na confecção da rocha carbonática sintética. a) areia quartzosa lavada, b) areia que passou pela peneira 0,42 mm, c) halimeda lavada, d) halimeda retida na peneira de abertura 0,297 mm e e) cimento CP V ARI.



Fonte: A autora.

A proporção dos componentes seguiu a metodologia proposta por Fedrizzi *et al.* (2014), utilizando as seguintes porcentagens em massa: um agregado composto por 95% de halimeda e 5% de areia e ao agregado acrescentou-se 40% de cimento e 20% de água (em porcentagens em massa totais tem-se 59,37% de halimeda, 25% de cimento, 12,5% de água e 3,13% de areia). A densidade utilizada inicialmente foi de 1,5 g/cm<sup>3</sup>, com as dimensões da amostra de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Após a pesagem dos componentes seguiu-se a homogeneização dos mesmos com a água destilada.

A granulometria dos fragmentos foi selecionada para que fosse possível a utilização da célula de compactação. Ao contrário, se a granulometria fosse menor, levaria um longo tempo para observar a variação da permeabilidade utilizando a célula de dissolução.

Posteriormente diminuiu-se a granulometria da halimeda destorroando-a de modo que passasse pela peneira que a areia foi passada (número 40, abertura 0,42 mm). O agregado dessa vez foi composto, em massa, de 70% de halimeda e 30% de areia e ao agregado

acrescentou-se 40% de cimento (em porcentagens em massa totais tem-se 50% de halimeda, 28,57% de cimento e 21,43% de areia).

Além disso, foi feito um ensaio de compactação com proctor normal, segundo a NBR 7182 (1986) para determinar a densidade e a quantidade de água a ser utilizada na amostra. O ensaio de compactação é um método de estabilização de solos que se dá por aplicação de energia. Através dele é observado um aumento do peso específico, da resistência ao cisalhamento e diminuição do índice de vazios e da permeabilidade. A Figura 4 ilustra o procedimento utilizado.

Figura 4 - Ensaio de compactação utilizando o proctor normal. a) mistura formada a partir dos sedimentos que passaram pela peneira de abertura 0,42 mm, b) molde cilíndrico de 1000 cm<sup>3</sup>, c) soquete cilindro utilizado para efetuar os golpes e d) amostras de diferentes etapas do ensaio para determinação da umidade.



Fonte: A autora.

Para o ensaio de compactação adicionou-se água (na quantidade de 2% da massa original do solo) à mistura mostrada na Figura 4 (a) até verificar uma certa consistência, homogeneizando bem os fragmentos. Compactou-se a amostra num molde cilíndrico de 997,46 cm<sup>3</sup> de volume ( $V_c$ ) em 3 camadas iguais ( $N_c$ ) aplicando-se em cada uma delas 25 golpes ( $N_g$ ) distribuídos uniformemente sobre a superfície da camada, com o soquete de 2,5 kgf de peso ( $P_{soq}$ ) caindo de 30,5 cm de altura ( $H$ ). Aplainou-se a superfície do material à altura do molde e pesou-se o conjunto cilindro e solo úmido compactado. Retirou-se a

amostra do molde com o auxílio de um extrator, partiu-se ao meio e coletou-se uma pequena quantidade para determinação da umidade que seguiu para a estufa a 100 °C. Reutilizou-se o material compactado no primeiro ensaio, misturando-o em seguida ao restante da amostra inicial. Adicionou-se água à amostra novamente e repetiu-se o processo por mais quatro vezes. Determinou-se a massa específica aparente úmida ( $\gamma$ ), o teor de umidade ( $\omega$ ) e a massa específica aparente seca ( $\gamma_d$ ) de acordo com as Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$\gamma = \frac{[(m_c + m_{su}) - m_c]}{V_c} \quad 3.1$$

$$\omega = \left( \frac{m_{H2O}}{m_{ss}} \right) \cdot 100 \quad 3.2$$

$$\gamma_d = \frac{100\gamma}{100 + \omega} \quad 3.3$$

Sendo,  $m_c$  é a massa do cilindro,  $m_{su}$  é a massa do solo úmido,  $m_{ss}$  é a massa do solo seco e  $m_{H2O}$  é a massa de água. Em seguida, plotou-se o gráfico da massa específica aparente seca em função da umidade para o estudo da densidade máxima e umidade ótima da amostra.

A densidade seca máxima e a umidade ótima determinada no ensaio normal de compactação (proctor normal) não são índices físicos do solo. Estes valores dependem da energia aplicada na compactação. A energia de compactação ( $EC$ ) é dada pela Equação 3.4.

$$EC = \frac{P_{soq} \cdot H \cdot N_g \cdot N_c}{V_c} \quad 3.4$$

Após a homogeneização da mistura, as amostras utilizadas foram moldadas através da compressão estática, dos componentes mencionados acima, em uma célula de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura com 6 camadas utilizando uma prensa servocontrolada com capacidade de 10 t modelo TESTOP RONALD-TOP. Foram utilizadas 6 camadas porque essa foi a quantidade de camadas ótima para alocar todos os sedimentos pesados de maneira eficiente. Após esta etapa, o molde foi transferido para outra prensa por um tempo de 24h e submetido a uma pressão de 5 MPa como mostrado na Figura 5. Após o tempo de 24h na prensa, a amostra foi desmoldada e transferida para mufla a 100 °C por 24h e em seguida aumentou-se a temperatura até 300 °C em um gradiente de 12,5 °C/h, com o objetivo de eliminar a água presente.

Figura 5 – Amostra de rocha sintética dentro do molde de compressão recebendo a pressão de 5MPa.



Fonte: A autora.

As amostras destinadas aos ensaios mecânicos foram submetidas aos tempos de cura de 7, 14 e 28 dias a temperatura de 23 °C. As demais amostras foram ensaiadas com o tempo de cura de 14 dias.

### 3.2 Ensaios químicos

Após a confecção das amostras foram realizados os ensaios de dissolução. Injetou-se um fluido reativo, o ácido clorídrico (HCl), com concentração  $10^{-3}$  mol/L (pH 3). Também foi injetado, pelo menos em um dos ensaios, água destilada para observar a influência de um fluido com pH neutro (pH 7). Os ensaios foram realizados na célula de dissolução, modificada por Oliveira (2016). A rocha sintética foi colocada na célula de dissolução, no topo da amostra foi posicionada uma pedra porosa, com a finalidade de distribuir uniformemente o fluido injetado e todo o conjunto foi protegido com uma membrana de látex para impedir o contato com a água de confinamento da célula.

O fluido foi injetado no topo da amostra (fluido descendente) com pressão de injeção igual a 100 kPa e pressão de confinamento igual a 150 kPa. O reservatório contendo a solução de ácido clorídrico com capacidade de 7 litros foi projetado de maneira a minimizar

as interrupções dos ensaios para troca de solução. O sistema utilizado para medição e controle das pressões foi o Triflex 2-Soil Test. A célula de dissolução, o reservatório de solução e o Triflex são mostrados na Figura 6.

Figura 6 – Sistema utilizado na dissolução contendo o triflex, tanque de solução ácida e célula de dissolução



Fonte: A autora.

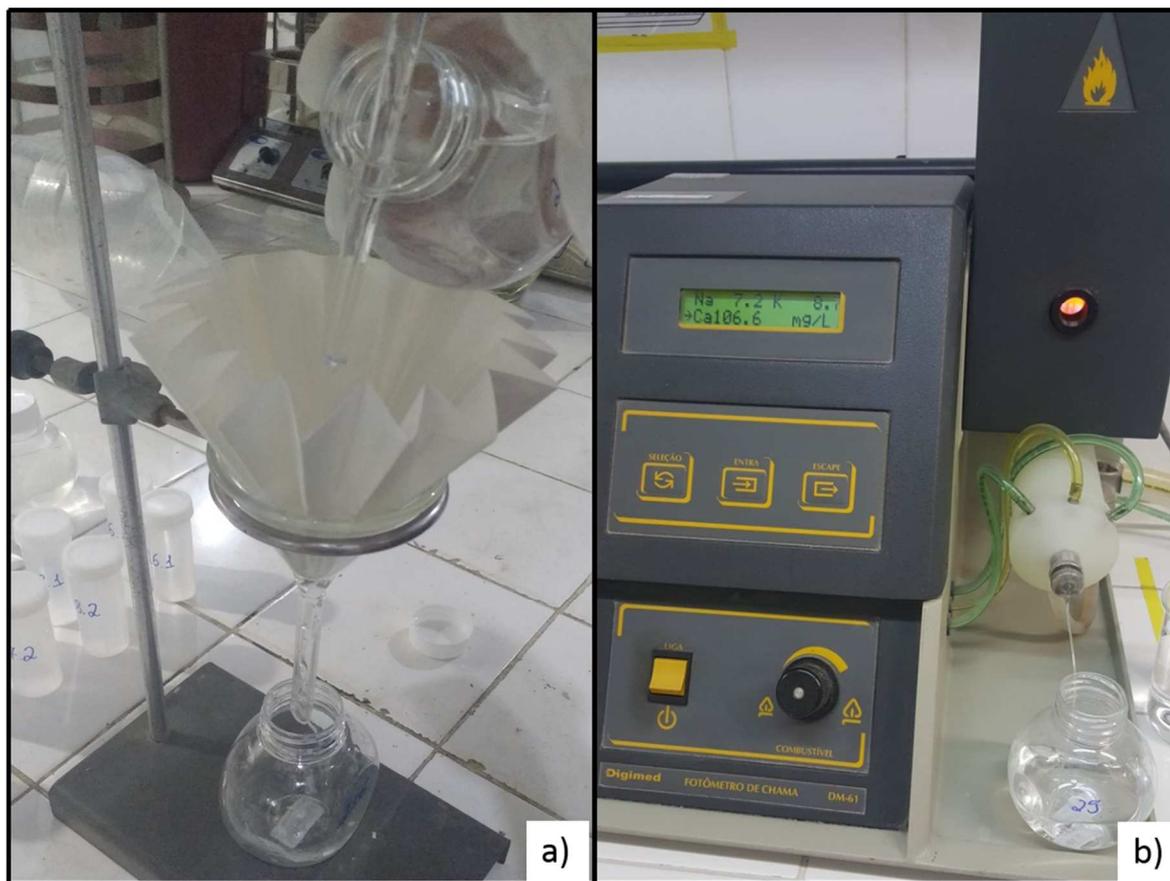
A permeabilidade da amostra ao longo da dissolução foi encontrada medindo-se o tempo de percolação de um volume fixo (500 mL) segundo a Lei de Darcy (1856) mostrada na Equação 3.5.

$$Q = \frac{-\kappa A \Delta P}{\mu L} \quad 3.5$$

Nesta equação  $Q$  é a vazão do fluido (volume por unidade de tempo),  $\kappa$  é a permeabilidade absoluta do meio poroso,  $\mu$  é a viscosidade do fluido,  $\Delta P$  é a diferença de pressão aplicada na amostra,  $A$  é a área da amostra e  $L$  o seu comprimento.

Após o ensaio de dissolução a solução de saída foi filtrada em papel filtro quantitativo faixa azul (ref. 42) para retirada do material em suspensão. Em seguida foi realizada uma diluição de 1/10 para determinação da concentração de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) em solução através do fotômetro de chama da marca Digimed, modelo DM-61 no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) do departamento de Engenharia Civil da UFPE (Figura 7). Também foram determinadas as concentrações iniciais de sódio e potássio aquoso ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , respectivamente) das soluções de saída, que serviram como dados de entrada na modelagem.

Figura 7 – Ensaio de a) filtração e b) fotometria de chama realizados na solução de saída do ensaio de dissolução.



Fonte: A autora.

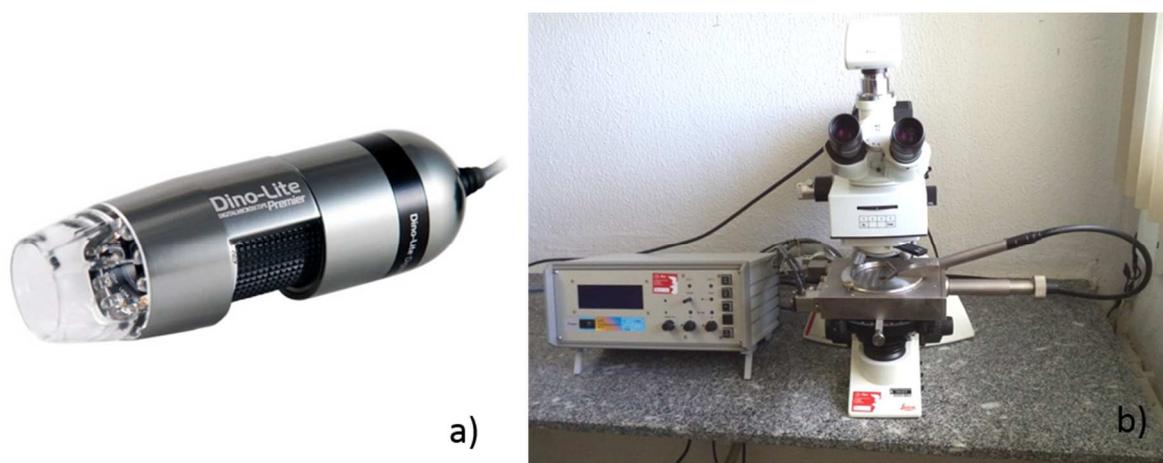
As caracterizações mineralógica, estrutural e mecânica foram realizadas com as amostras antes e após o ensaio de dissolução para verificar as mudanças ocasionadas pela injeção do fluido reativo.

### 3.3 Caracterização mineralógica

O conhecimento das características mineralógicas da rocha é importante para compreender seu comportamento frente a dissolução. Alguns dos métodos mais frequentemente usados são a difração de raios-X (DRX) e a microscopia ótica. Tais análises são qualitativas e permitem a identificação dos minerais presentes.

Foram feitas observações dos fragmentos da rocha artificial sintetizada e em seguida elaboraram-se duas lâminas petrográficas com tratamento especial para porosidade, uma com partículas da rocha sintetizada e outra com sedimentos obtidos após o procedimento de dissolução. As análises dos fragmentos da rocha artificial foram feitas no Laboratório de Catodoluminescência (LC), do Departamento de Geologia da UFPE com o auxílio de um microscópio digital da marca Dino-Lite 5MP USB AM7013MZT4, com capacidade de aumento de 200x. As lâminas petrográficas também foram analisadas através da observação de microscópio de luz transmitida (Zeiss/Axio Scope A1). Os microscópios utilizados são mostrados na Figura 8.

Figura 8 – Equipamentos utilizados para a análise das lâminas petrográficas: a) microscópio digital e b) microscópio petrográfico.



Fonte: CL UFPE.

Já o ensaio de difração de raio-X (DRX) foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE. Segundo Carvalho *et al.* (2015) a difração de raio-X consiste na utilização de um aparelho (difratômetro) que faz incidir um feixe de raio-X monocromático sobre o cristal de elétron. Esse feixe difratado é medido por um detector de raio-X centralizado estrategicamente para produzir um perfil de difração ou difratograma. Nesse gráfico são apresentados os picos que representam as distâncias interplanares entre as bases formadas pelos planos cristalinos do mineral. Os picos assim obtidos estão relacionados a vários ângulos de um goniômetro e, através desses ângulos, o espalhamento cristalográfico dos minerais são calculados pela lei de Bragg (Equação 3.6). Dois minerais distintos não possuem exatamente as mesmas distâncias interatômicas nas três dimensões. Os ângulos de difração determinados caracterizarão os diferentes tipos de minerais. Para a identificação de cada mineral, utiliza-se o pico primário ( $n=1$  na equação de Bragg), entretanto, o pico secundário de um mineral ( $n > 1$ ) pode coincidir com o primário

de outro. Assim, antes de realizar o ensaio e obter o difratograma é importante preparar as amostras adequadamente para não haver dificuldades na interpretação dos resultados e analisar os dois picos.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 3.6$$

Na Equação 3.6,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raio-X monocromático empregado na radiação (seu valor mais frequente nos equipamentos é 0,154 nm),  $n$  é o número inteiro que representa a ordem de difração do plano considerado,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de Bragg ou de incidência do feixe de raio-X.

Foram ensaiadas amostras da halimeda utilizada e das amostras antes e após o ensaio de dissolução. Tal análise foi realizada pelo método do pó no equipamento Bruker D2 PHASER, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ( $P = 300 \text{ W}$ ), radiação  $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$  e usando detector Bruker-AXS -Lynxeye. A faixa de varredura ( $2\theta$ ) foi de 4 a  $80^\circ$ , com passo do goniômetro de  $0,02019^\circ$  e rotação constante da amostra de 10 rpm. A abertura da fenda primária foi de 0,4 mm, a fenda utilizada foi de 3 mm e o tempo de contagem por passo de 0,5 segundo. As amostras foram indexadas usando o aplicativo DIFFRAC.EVA com o banco de dados COD (REV 89244 20131011).

### 3.4 Caracterização estrutural

A porosidade foi estudada através de três procedimentos. Através da determinação da massa específica real dos grãos, por absorção de água por imersão e tomografia computadorizada.

#### 3.4.1 Massa específica dos grãos

Para determinação da massa específica real dos grãos NBR 6508 (1984) pesou-se o picnômetro seco ( $m_p$ ), colocou-se 10 g da amostra da rocha destorroada e peneirada (número 10, abertura 2 mm), secou-se em estufa a  $100^\circ \text{C}$  por 24h e pesou-se novamente o picnômetro com o solo ( $m_{ps}$ ). Em seguida, adicionou-se água até metade do volume do picnômetro, aplicou-se vácuo por 15 minutos, preencheu-se todo o volume com água e pesou-se o conjunto picnômetro, solo e água ( $m_{pas}$ ), como mostrado na Figura 9. Também foi determinada a massa do conjunto picnômetro e água ( $m_{pa}$ ). Foram realizados dois ensaios com essa metodologia para verificar a repetibilidade dos resultados. A massa específica real ( $\gamma_s$ ) foi calculada segundo a Equação 3.7 e a partir desta e da massa específica da rocha seca ( $\gamma_{ss}$ ) calculou-se o índice de vazios ( $e$ ) e a porosidade da amostra ( $\Phi$ ), mostrados nas Equações 3.8 e 3.9.

$$\gamma_s = \frac{(m_{ps} - m_p)}{(m_{pa} - m_p) - (m_{pas} - m_{ps})} \quad 3.7$$

$$e = \left( \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_s} \right) - 1 \quad 3.8$$

$$\Phi = \frac{e}{(1 + e)} \quad 3.9$$

Figura 9 – Amostra de rocha sintética a) destorroada e b) vácuo no picnômetro para ensaio de massa específica dos grãos.

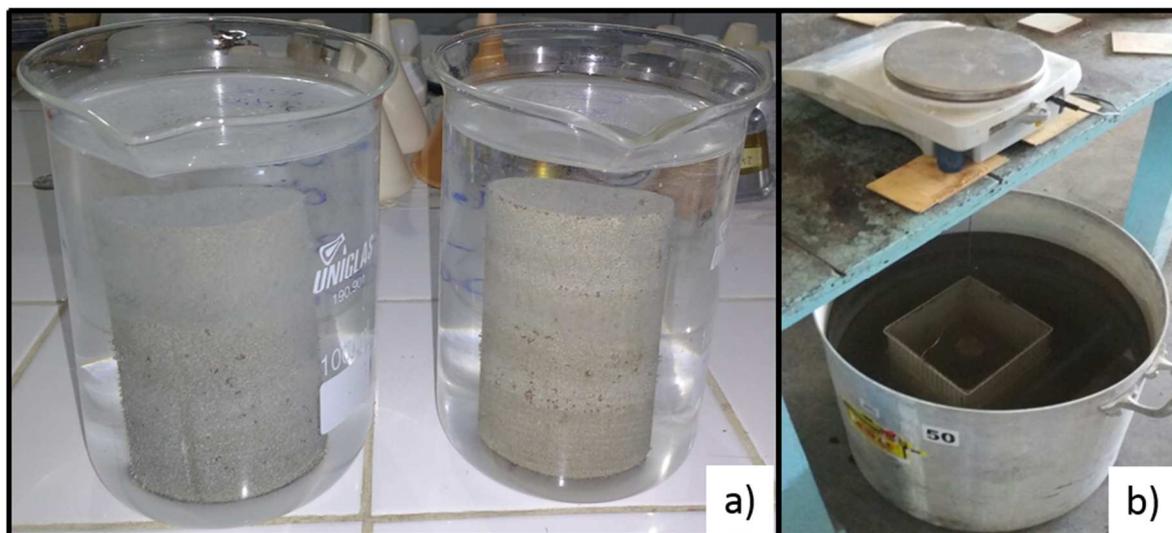


Fonte: A autora.

### 3.4.2 Absorção de água por imersão

Através do ensaio de absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica para argamassa e concreto endurecidos NBR 9778 (1987) também se estimou a porosidade da amostra. A Figura 10 mostra as amostras imersas e a adaptação da balança analítica para efetuar as pesagens em imersão.

Figura 10 – Ensaio de absorção por imersão, a) amostras imersas e b) medição da massa das amostras imersas.



Fonte: A autora.

O ensaio foi realizado utilizando duas amostras em uma balança analítica adaptada para reproduzir o efeito de uma balança hidrostática. A amostra foi seca em estufa por 72h à temperatura de  $(105\pm 5)$  °C, esfriada até a temperatura ambiente  $(23\pm 2)$  °C e foi determinada sua massa ( $m_s$ ). Em seguida saturou-se a rocha mantendo-a em água destilada com 1/3 de seu volume imerso nas primeiras 4h e 2/3 nas 4h subsequentes, sendo completamente imersa nas 64h restantes. Determinou-se a massa saturada imersa em água ( $m_i$ ) após 72 h de imersão através da balança hidrostática, secou-se a amostra e determinou-se a massa saturada ( $m_{sat}$ ) em balança analítica. Em seguida levou-se a amostra a ebulição por 5h repondo água à mesma temperatura de maneira que a amostra ficasse completamente imersa. E da mesma forma determinou-se a massa saturada imersa em água ( $m_{ebi}$ ), secou-se a amostra e determinou-se a massa saturada ( $m_{eb sat}$ ). A partir dessa metodologia foi possível determinar a absorção após imersão em água à temperatura de  $23\pm 2$  °C ( $ABS_{sat}$ ), a absorção após imersão e fervura ( $ABS_{eb}$ ), índice de vazios após saturação em água ( $e_{sat}$ ), índice de vazios após saturação e fervura ( $e_{eb}$ ), massa específica da amostra seca ( $\gamma_{ss}$ ) e massa específica real ( $\gamma_s$ ) como mostrado nas Equações 3.10 a 3.15.

$$ABS_{sat} = \left( \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \right) 100 \quad 3.10$$

$$ABS_{eb} = \left( \frac{m_{eb sat} - m_s}{m_s} \right) 100 \quad 3.11$$

$$e_{sat} = \left[ \frac{(m_{sat} - m_s)}{(m_{sat} - m_i)} \right] 100 \quad 3.12$$

$$e_{eb} = \left[ \frac{(m_{eb\ sat} - m_s)}{(m_{eb\ sat} - m_{eb\ i})} \right] 100 \quad 3.13$$

$$\gamma_{ss} = \left[ \frac{m_s}{(m_{eb\ sat} - m_{sat})} \right] \quad 3.14$$

$$\gamma_s = \left[ \frac{m_s}{(m_s - m_i)} \right] \quad 3.15$$

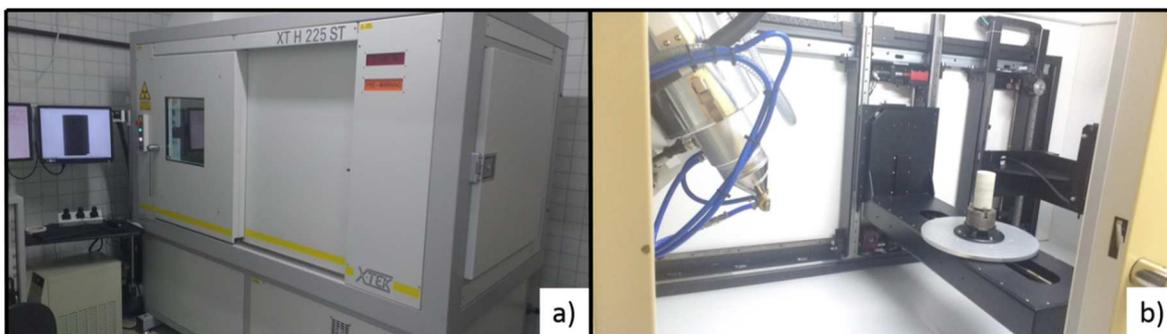
### 3.4.3 Tomografia computadorizada

A tomografia computadorizada (TC) é o processo de obtenção da imagem da seção transversal ou da fatia de um corpo. O processo ocorre por meio de múltiplas projeções obtidas da emissão de partículas com energia suficiente para atravessar o corpo de interesse, dentre as quais se tem raios-x, raios gama e ondas ultrassônicas. Ao serem atravessados pelo feixe de fótons, os materiais mais densos absorvem mais radiação que os menos densos. A energia do feixe ao atravessar o objeto é projetada em um dispositivo chamado de detector. Dessa forma, uma TC indica a quantidade de radiação absorvida por cada partícula do objeto analisado (radiodensidade) e traduz essas variações em uma escala de cinzas, produzindo uma imagem. Durante a varredura tomográfica, as projeções são obtidas em várias posições angulares igualmente espaçadas até completar 360°. Os dados são processados por computadores que geram a imagem tridimensional por meio de algoritmos de reconstrução implementados em programas especializados (HERMAN, 2009).

Foram realizadas imagens tomográficas de quatro amostras inteiras, duas delas com a densidade de 1,5 g/cm<sup>3</sup> (menor densidade) e duas com a densidade obtida a partir do ensaio de compactação (maior densidade), sendo uma amostra antes e outra após o ensaio de dissolução. Tais imagens foram obtidas no Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios-X (LTC-RX) do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE com o microtomógrafo de raios-x de terceira geração da marca X-TEK, modelo NIKON XT H 225 ST (Figura 11). O equipamento pode atingir voltagens de até 225 kV, correntes de até 2 mA e resolução de 10 μm. Foram utilizados como parâmetros no processo de aquisição de dados das amostras a tensão de 150 kV, a corrente de 200 μA, a resolução de 65 μm, o tempo de exposição de 500 ms e o filtro de cobre com espessura de 0,5 mm para minimizar os fótons de baixa intensidade. O subvolume de interesse foi reconstruído em 3D utilizando o CTPro

3D XT 3.0.3 (*Nikon Metrology NV*). No programa VGStudio MAX 2.2 (*Volumegraphics, Heidelberg, Alemanha*) as imagens foram convertidas para a escala de *Hounsfield*, na qual o ar apresenta valor de 0 e a água valor igual a 1000, e foi utilizado o filtro de Gauss para minimização de ruídos.

Figura 11 – Tomógrafo de raio-X utilizado para fazer os escaneamentos das rochas a) vista externa e b) vista interna.



Fonte: A autora.

Através das imagens obtidas e utilizando a metodologia de Costa (2017) foi possível fazer uma análise da variação da radiodensidade ao longo do comprimento das amostras. E para as amostras com menor densidade também foi realizado um processamento das imagens e avaliação quantitativa da porosidade destas amostras através da identificação dos vazios (pontos mais escuros) em meios aos tons de cinza (matriz). As amostras de maior densidade apresentaram baixa qualidade das imagens, não sendo possível identificar com precisão os vazios e, portanto, só foram avaliadas qualitativamente. Aqui serão descritos os parâmetros utilizados para o processamento das imagens desse trabalho. Mais detalhes do processo de obtenção dos dados e metodologia completa encontram-se em Costa (2017).

O processamento das imagens foi possível devido à diferença de radiodensidade entre os vazios e a matriz da rocha que se apresentam visualmente em tons de cinza. Através do histograma das imagens distingue-se os picos das diferentes fases da rocha e tenta-se identificar aqueles que são referentes aos vazios e à matriz da rocha em um processo que depende da interpretação do operador. Todo o processo foi feito no *cluster* do LTC-RX que possui boa capacidade de processamento das imagens. Foram utilizados o programa de domínio público Image J e uma rotina do Matlab (R Heck) desenvolvida para ajustar gaussianas ao histograma das imagens e calcular os valores dos picos (médias) e suas variâncias. Para isso foram necessárias três etapas, a identificação dos *voxels* (menor unidade tridimensional de uma imagem) puros – *Pure Voxel Extraction* (PVE), a segmentação das imagens e a análise das partículas resultantes.

A avaliação do perfil de radiodensidade foi feita nas quatro amostras. Para isso, a imagem original em escala *Hounsfield* foi importada para o Image J (*File* → *Import* → *Image sequence* → *Greyscale*), retirou-se a escala de polegadas para a de pixels (menor unidade bidimensional da imagem) de cada uma das fatias (*Analyze* → *Set Scale* → *Click to remove*), selecionou-se um cilindro representativo, limpou-se o restante da imagem a ser trabalhada (*Edit* → *Clear outside*) e converteu-se o que não era de interesse em NAN (*Not a Number*), ou seja, sem número (*Plugins* → *CTofSoil* → *NAN Converter*). Em seguida, para conseguir o valor médio da radiodensidade de cada fatia ao longo do perfil em Z do cilindro representativo utilizou-se o *Plot Z-axis Profile* (*Image* → *Stacks* → *Plot Z-axis Profile*).

Para encontrar a porosidade, a imagem original em escala *Hounsfield* foi importada para o Image J, retirou-se a escala e em seguida foi feito o PVE (*Plugins* → *CT of Soil* → *Pure Voxel Extraction*). O PVE busca os *voxels* de valores semelhantes aos da vizinhança dentro de um desvio padrão e de um coeficiente de variabilidade limite, fornecendo uma imagem dos *voxels* puros identificados, que são mostrados em um histograma. Através do método de tentativa e erro foram encontrados os valores do coeficiente variabilidade de 0,02 e desvio padrão de -0,10 a +0,10 que forneceram dois picos identificados como sendo de fragmentos da halimeda (menor pico) e a matriz (maior pico). Utilizando o RHeck tomaram-se os valores dos picos e as variâncias encontradas (Tabela 5).

Tabela 5 – Picos e variâncias encontrados na etapa de extração de *voxels* puros (PVE).

Amostra	Pico	Valor	Variância	Fase
14 (Antes da dissolução)	1	2445	44260	Halimeda
	2	2534	24170	Matriz
7 (Após a dissolução)	1	2283	43530	Halimeda
	2	2506	21828	Matriz

Fonte: A autora.

Não foi possível encontrar os vazios nessa etapa, porém inferiu-se que estes encontravam-se próximos ao pico da halimeda por visualmente estarem em menor quantidade que a matriz e que a halimeda. Para segunda etapa, a segmentação (*Plugin* → *CTofSoil* → *CTSegmentation*), que identifica os *voxels* mistos, ou seja aqueles que não se pôde diferenciar se eram vazios ou fragmentos de halimeda, tomou-se um prisma representativo da imagem a amostra original e através da tentativa e erro estimou-se um

desvio padrão em torno do pico da halimeda (Tabela 6) de maneira a separar as fases da rocha entre vazios e não-vazios. Nessa etapa foram executadas as atividades *Air-255* e *Solid-255*. O resultado da segmentação foi uma imagem completamente escura cujos pixels possuíam valor 1 (vazios) ou 2 (não-vazios). Para conseguir visualizar a imagem resultante e decidir se esta tinha uma boa representação dos vazios da rocha multiplicou-se esta imagem por 100 (*Process* → *math* → *multiply* → 100), convertendo os vazios em seguida para o valor de 255 (*Plugins* → *CTofSoil* → *Large Bitwidth Thresholding* → 100, 100), para serem utilizados na próxima etapa.

Tabela 6 – Dados de entrada da etapa de segmentação

Amostra	Dimensão ( <i>Voxels</i> )	Pico	Valor	Variância	Desvio Padrão
14 (Pré-dissolução)	548x432x1303	1	2445	44260	-5
		2	2445	44260	-2
7 (Pós-dissolução)	548x475x2513	1	2283	43530	-5
		2	2283	43530	-2

Fonte: A autora.

A terceira etapa consistiu em analisar as partículas encontradas na imagem resultante da etapa de segmentação através do Imagem J (*Plugins* → *Analyze* → *Particle Analyser*) e de planilhas previamente elaboradas em Microsoft Office Excel 2013. Para a quantificação dos vazios, Costa (2017) classificou em pequenos, médios e grandes, de acordo com a resolução utilizada pela autora, que foi de 40  $\mu\text{m}$ . Essa metodologia foi utilizada para classificar os vazios das imagens da rocha sintética, com a resolução de 65  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7 – Classificação dos vazios e seus tamanhos para a resolução de 65  $\mu\text{m}$ .

Classificação dos macroporos	Tamanho (voxel)
Pequeno	0 – 8
Médio	9 – 100000
Grande	$\geq 100001$

Fonte: Adaptado de Costa (2017).

Para os vazios pequenos realizaram-se as atividades de *Moments of inertia*, *Ellipsoids*, *Surface área*, *Euler characteristic* e *Record unit vectors* para separá-los. Com os médios executaram-se as mesmas atividades que para os pequenos. Já para os grandes foram executadas apenas as atividades *Surface área* e *Euler characteristic*.

O volume de cada poro em  $\text{mm}^3$  foi calculado a partir do volume em *voxel* fornecido pelo plugin e da resolução da imagem (tamanho do *voxel*) (Equação 3.16).

$$V_{\text{poro}} = V_{\text{voxel}} \cdot (\text{voxel}^3) \quad 3.16$$

O volume de vazios foi calculado pela soma dos volumes dos poros pequenos (P), médios (M) e grandes (G) (Equação 3.17).

$$V_{\text{total de poros}} = \sum V_{\text{poro}} (P) + \sum V_{\text{poro}} (M) + \sum V_{\text{poro}} (G) \quad 3.17$$

A porosidade então foi calculada pela razão entre o volume de vazios e o volume de controle tomado na etapa de segmentação (Equação 3.18).

$$\phi = \frac{V_{\text{total de poros}}}{V_{\text{controle}}} \cdot 100 \quad 3.18$$

### 3.5 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi feita através do ensaio de resistência à compressão uniaxial que é o mais utilizado para obtenção da resistência da rocha devido à sua simplicidade. Segundo Lobato (2009) no passado utilizavam-se amostras cúbicas ou cilíndricas com relação de diâmetro e comprimento de 1:1, porém observou-se que mesmo que a superfície da amostra e os *cap's* do aparelho sejam perfeitamente paralelos e lisos, a diferença de rigidez entre a amostra e o *cap* tende a conter a expansão lateral nas extremidades da amostra e a resistência diminui com o crescimento do comprimento em relação ao diâmetro. Para evitar esse efeito passou-se a utilizar uma relação de 1:2 entre o diâmetro e comprimento e essa é a relação que se usou nesse trabalho.

O ensaio de compressão simples ou uniaxial é utilizado para descobrir a resistência de amostras normalmente consolidadas e ligeiramente sobreconsolidadas evitando que a

amostra tenha planos de fratura e consiste na compressão axial de uma amostra cilíndrica com pressão confinante nula. Por não haver a presença da membrana e nem da tensão confinante pode estar sujeita a influências da umidade do meio. O ensaio pode ser do tipo carga controlada ou deformação controlada. No ensaio de deformação controlada (utilizado nesse trabalho) são impostas deformações na rocha, através do movimento ascendente da base da amostra, a uma velocidade constante, e o deslocamento no topo é impedido, e dessa forma é possível medir as tensões resultantes (KALINSKI, 2011).

O ensaio foi realizado na prensa de compressão servocontrolada com deslocamento a uma velocidade de 0,122 mm/min, utilizando extensômetros para medir os deslocamentos verticais da amostra e o deslocamento no anel de 5t com constante de 20,8 kgf/divisão (leitura da força através da calibração do anel). As amostras foram ensaiadas com diferentes tempos de cura de 7, 14 e 28 dias e repetidas. Adicionalmente, foi realizada uma comparação da resistência antes e após a passagem do fluido ácido. A partir do deslocamento do extensômetro ( $\Delta L$ ) em relação a altura da amostra ( $L$ ) calculou-se a deformação axial ( $\varepsilon_{axial}$ ) como mostrado na Equação 3.19. Através da área da amostra ( $A$ ) e das divisões do anel calibrado com sua constante determinou-se a carga aplicada ( $F$ ) e a tensão ( $\sigma$ ), segundo a Equação 3.20.

$$\varepsilon_{axial} = \left( \frac{\Delta L}{L} \right) 100 \quad 3.19$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad 3.20$$

Através desse ensaio também foi possível encontrar o módulo de Young ( $E$ ) das amostras (Equação 3.21).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon_{axial}} \quad 3.21$$

Segundo Vallejo *et al.* (2004) o módulo de Young pode ser determinado experimentalmente através da curva de tensão x deformação por três formas:

- Módulo médio ( $E_m$ ), em que se toma a inclinação da porção reta da curva;
- Módulo tangente ( $E_t$ ), que é obtido através da inclinação da curva em um ponto determinado da mesma (genericamente a 50% da resistência de pico). Podem ser tomados pontos entre 40 e 60% da força de pico para encontrar a inclinação;

- Módulo secante ( $E_s$ ), através da inclinação da linha reta que une a origem da curva com a resistência de pico.

As duas primeiras conferem resultados mais representativos e usualmente coincidentes. No tratamento de dados desse trabalho foi tomado o Módulo tangente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta as características da rocha sintética, suas propriedades mineralógicas, petrográficas, mecânicas e a comparação dos ensaios antes e após o processo químico a que foi submetida. Apresenta adicionalmente uma modelagem do problema para compreensão do mecanismo de dissolução e precipitação observados experimentalmente.

### 4.1 Características das rochas sintéticas

As amostras confeccionadas foram submetidas aos ensaios de dissolução ácida ( $D_{HCl}$ ), dissolução com água ( $D_{H_2O}$ ), resistência à compressão uniaxial ( $R_c$ ), massa específica real ( $\gamma_s$ ), absorção por imersão ( $A_{bs}$ ) e tomografia ( $T$ ). Os ensaios de DRX e lâmina petrográfica foram realizados utilizando fragmentos da rocha antes e após a dissolução. Também foi feita uma análise de DRX para os fragmentos da halimeda. E a solução de saída dos ensaios de dissolução foi analisada quimicamente utilizando a técnica de fotometria de chama ( $F_c$ ). A Tabela 8 mostra as dimensões, densidades, tempos de cura e finalidades das amostras confeccionadas.

Tabela 8 – Dimensões, densidades, tempos de cura e finalidades das amostras utilizadas.

Amostra	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Tempo de cura (dias)	Finalidade
1	5,08	10,19	1,46	14	$D_{HCl}, R_c, F_c$
2	5,08	9,96	1,47	14	$D_{HCl}, R_c, \gamma_s, F_c$
3	5,05	9,96	1,47	7	$R_c$
4	5,04	10,01	1,48	7	$R_c$
5	5,08	9,83	1,40	14	$A_{bs}$
6	5,10	10,22	1,56	14	$A_{bs}$
7	5,04	9,52	1,50	14	$D_{HCl}, T, F_c$
8	5,08	9,71	1,46	28	$R_c$
9	5,10	9,85	1,48	28	$R_c$
10	5,08	9,63	1,47	28	$D_{H_2O}, F_c$
11	5,05	9,99	1,47	14	$R_c, \gamma_s$
12	5,04	9,64	1,54	14	$D_{HCl}, A_{bs}, F_c$
13	5,05	9,89	1,48	14	$R_c$
14	5,05	9,97	1,48	28	$T$
15	5,07	9,61	1,52	14	$D_{HCl}, A_{bs}, F_c$
<b>16</b>	<b>5,04</b>	<b>10,02</b>	<b>1,77</b>	<b>28</b>	<b><math>D_{HCl}, T</math></b>
<b>17</b>	<b>5,13</b>	<b>10,02</b>	<b>1,70</b>	<b>7</b>	<b><math>R_c</math></b>
<b>18</b>	<b>5,05</b>	<b>10,03</b>	<b>1,74</b>	<b>216</b>	<b><math>T</math></b>

Fonte: A autora.

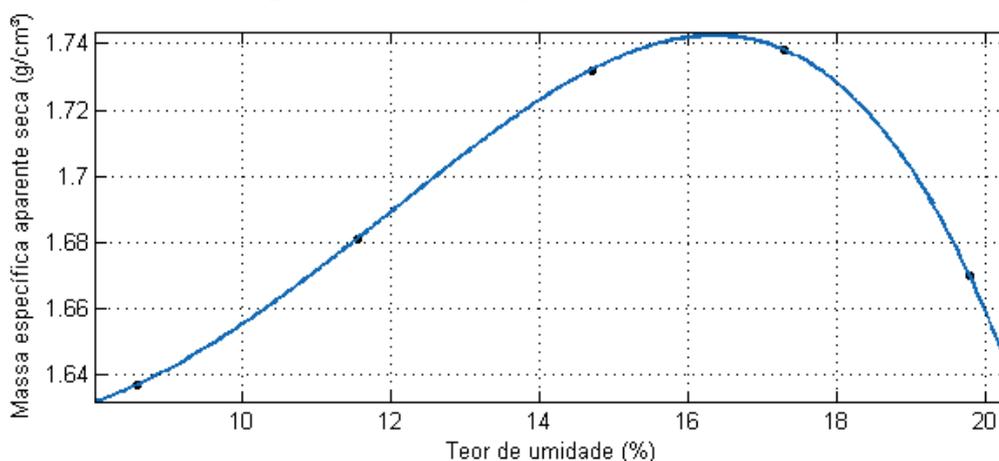
As amostras de 1 a 15 tinham densidade média de  $1,48 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  e seu teor de umidade foi de 14,28%, já as amostras 16 a 18 possuíam densidade média de  $1,73 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ . A densidade e o teor de umidade destas últimas foram determinados pelo ensaio de compactação com proctor normal. A amostra 18 foi ensaiada com maior tempo de cura porque estava aguardando a operação de manutenção do tomógrafo.

Para a confecção da amostra de rocha sintética foi necessário um esforço considerável. Encontrar a amostra com as proporções ideais dos constituintes, a forma ideal de compactá-los e o controle de realizar os ensaios no tempo de cura adequado foram responsáveis por grande parte do tempo utilizado nesse trabalho.

## 4.2 Ensaio de compactação

Com as massas da mistura do agregado e cimento, com diferentes quantidades de água calculou-se a massa específica aparente seca e o teor de umidade de cada uma das amostras confeccionadas durante o ensaio de compactação e a partir dessas variáveis foi possível obter a curva mostrada na Figura 12.

Figura 12 - Curva de compactação da rocha artificial.



Fonte: A autora.

A curva encontrada tem a forma de sino e foi possível observar que à medida que cresce o teor de umidade no ramo seco da curva até um certo valor (umidade ótima) houve a eliminação de ar dos vazios e o solo tornou-se mais trabalhável, resultando em massas específicas aparentes secas maiores. A massa específica seca é a ordenada máxima da curva de compactação ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) e a umidade ótima é o teor de umidade correspondente (16,5%).

A partir deste ponto, no ramo úmido da curva, os vazios da mistura já não podiam ser preenchidos e a massa específica seca diminuiu.

A energia de compactação utilizada no ensaio de proctor normal foi de  $5,82 \text{ kgf cm/cm}^3$  ou  $58,25 \text{ kJ/m}^3$ . Segundo Carvalho *et al.* (2015) à medida que se aumenta a energia de compactação há uma redução do teor de umidade ótimo e uma elevação do valor da massa específica seca máxima. Existem outras energias de compactação, como a do proctor intermediário ( $12,6 \text{ kgf cm/cm}^3$ ) e a do proctor modificado ( $25 \text{ kgf cm/cm}^3$ ), entretanto, a amostra com maior energia de compactação utilizada nesse trabalho foi aquela obtida através das propriedades resultantes do ensaio de proctor normal devido a limitações de tempo para realização dos ensaios de dissolução.

A Figura 13 mostra as amostras obtidas através da metodologia descrita com as diferentes densidades. É possível observar que a amostra (a) é mais porosa, com elementos mais grossos que a amostra (b). À medida que se tem uma densidade maior, menor a porosidade, consequentemente menor a permeabilidade e maior o tempo necessário para realizar o ensaio de dissolução.

Figura 13 – Amostras de rocha sintética após preparação, (a) densidade média de  $1,48 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  (b) densidade média de  $1,73 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ .



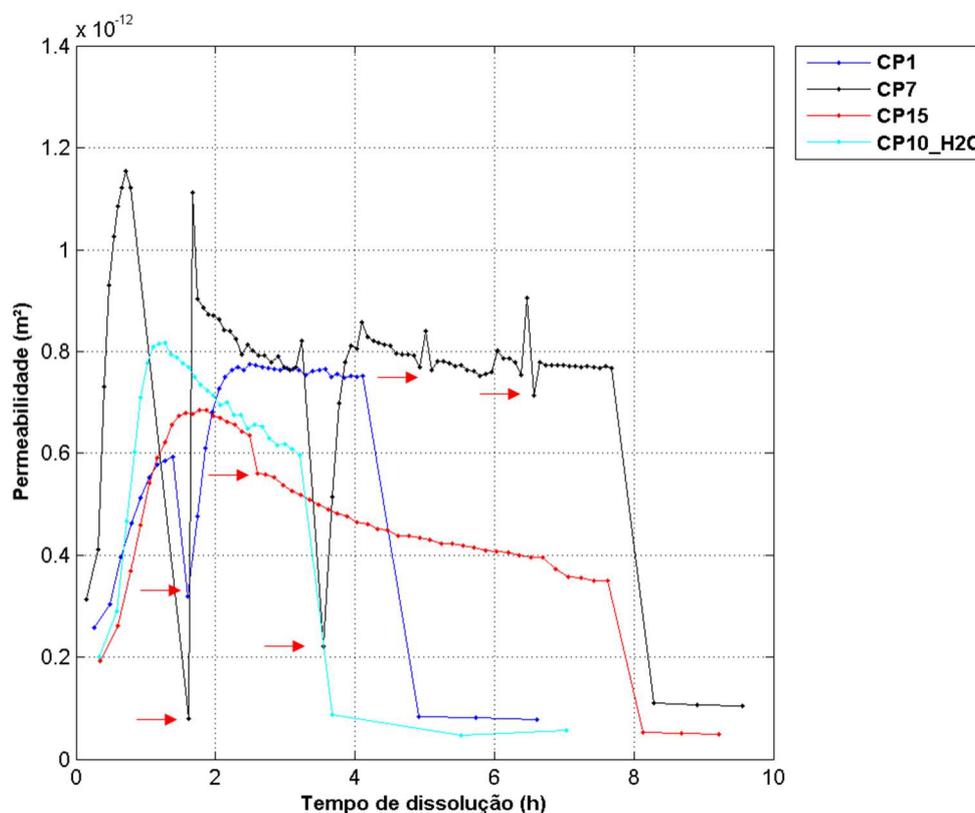
Fonte: A autora.

### 4.3 Ensaios químicos

Através do ensaio de dissolução das rochas com o ácido clorídrico de pH 3 e da análise da solução de saída foi possível obter as curvas de permeabilidade e a evolução da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ . Inicialmente será mostrado a evolução temporal da permeabilidade das amostras 1, 7, 15 (utilizando HCl) e 10 (utilizando água destilada) que mostraram comportamento semelhante. As dissoluções das rochas 2 e 12 mostraram resultados diferentes das demais rochas e serão apresentados posteriormente. Em seguida serão apresentados os resultados referentes à dissolução da rocha com a densidade maior (amostra 16).

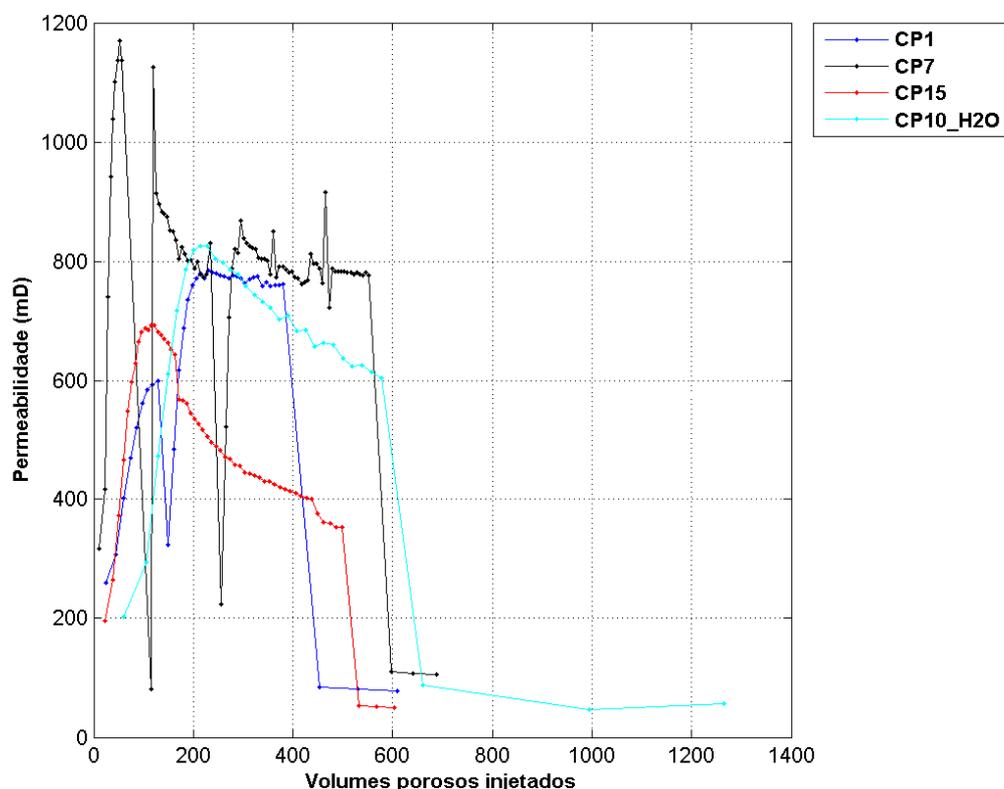
A Figura 14 mostra as curvas de dissolução com ácido clorídrico, pH 3, para as rochas 1, 7, 15 e a dissolução da rocha 10 com a água destilada utilizando medidas de permeabilidade em  $\text{m}^2$ . A Figura 15 mostra estes resultados em medidas convencionais da engenharia de reservatório, isto é, com permeabilidade em miliDarcy (mD) versus volumes porosos injetados (VPI), o qual foi obtido dividindo o tempo total pelo tempo que a primeira gota leva para percorrer a amostra.

Figura 14 – Evolução temporal da permeabilidade no ensaio de dissolução utilizando HCl (CP1, CP7 e CP15) e  $\text{H}_2\text{O}$  (CP10). As setas vermelhas indicam paradas para troca de solução e durante a noite.



Fonte: A autora.

Figura 15 – Evolução da permeabilidade com o volume poroso injetado, no ensaio de dissolução com HCl (CP1, CP7 e CP15) e H<sub>2</sub>O (CP10).



Fonte: A autora.

As oscilações nos valores de permeabilidade aconteceram durante as paradas para reposição de solução no tanque e durante a noite. É possível observar na Figura 14 – assinalado com setas vermelhas e Figura 15 que quando havia interrupção do ensaio, ainda nas primeiras horas de ensaio (CP 1 e CP 7), a permeabilidade diminuiu e voltou a aumentar quando reiniciou o ensaio, mantendo-se constante. Quando não houve interrupção do ensaio nas primeiras horas a permeabilidade decaiu lentamente, sendo possível observar nas amostras CP 15 e CP 10. A Figura 14 mostra que a dissolução, em todas as amostras, ocorreu nas primeiras horas do ensaio (cerca de 1,5 h do começo do ensaio), após a dissolução houve a diminuição da permeabilidade, que pode ser explicada pela possível obstrução da garganta de poros por partículas de diâmetro maior, como observado por Taylor *et al.* (2006). Gutberlet *et al.* (2015) também salientou que a dissolução do cimento com o ácido clorídrico leva à formação de uma camada estável na superfície reativa agindo como uma barreira física. Além disso, a supersaturação de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  durante as paradas do ensaio pode ter sido responsável pela precipitação. O aumento da permeabilidade ao reiniciar o ensaio pode ser entendido pelo fato de a pressão de injeção arrastar algumas partículas e a solução dissolver parte do que foi precipitado.

A comparação da escala dos VPI com a escala de tempo das quatro amostras apresentadas na Figura 14 e na Figura 15 mostra que foram injetados mais volumes na dissolução do CP 1 e do CP 10 (com água) que para as demais amostras (CP 7 e CP 15). Isso pode ser explicado porque o tempo de residência do fluido nas amostras CP 1 e CP 10 (39 segundos e 20 segundos, respectivamente) foi menor do que nas amostras CP 7 e CP 15 (em média 1 minuto).

A Tabela 9 mostra os valores de tempo e permeabilidade iniciais, os valores antes das últimas diminuições de permeabilidade e os valores finais.

Tabela 9 – Valores de permeabilidade e tempo no processo de dissolução das amostras 1, 7, 15 e 10.

CP	Permeabilidade								
	Inicial			Intermediária			Final		
	Tempo (h)	$\text{m}^2$ ( $\times 10^{-12}$ )	mD	Tempo (h)	$\text{m}^2$ ( $\times 10^{-12}$ )	mD	Tempo (h)	$\text{m}^2$ ( $\times 10^{-12}$ )	mD
1	<b>0,00</b>	<b>0,26</b>	260,15	<b>4,12</b>	<b>0,75</b>	762,51	6,60	0,08	78,44
7	<b>0,00</b>	<b>0,31</b>	317,22	<b>7,68</b>	<b>0,77</b>	776,16	9,55	0,10	104,92
15	<b>0,00</b>	<b>0,19</b>	195,37	<b>7,62</b>	<b>0,35</b>	352,75	9,22	0,05	49,96
10 (H <sub>2</sub> O)	<b>0,00</b>	<b>0,20</b>	202,41	<b>3,21</b>	<b>0,60</b>	604,68	7,03	0,06	57,11

Fonte: A autora.

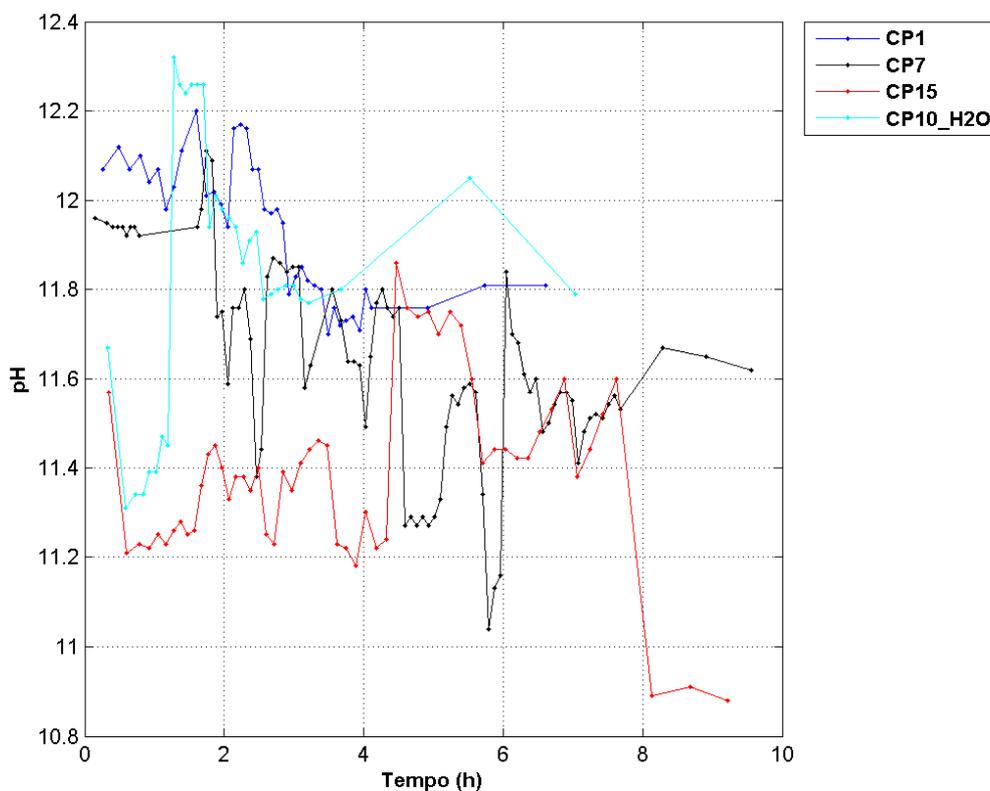
Na amostra 1 houve um aumento de permeabilidade que foi 3 vezes maior que o inicial em 4,1 horas de ensaio (antes da última diminuição de permeabilidade) até chegar ao valor de permeabilidade final de  $0,08 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$  (78mD). A amostra 7 aumentou sua permeabilidade 2,5 vezes no intervalo entre a permeabilidade inicial até a intermediária, no tempo de 7,7 h de ensaio, já a amostra 15 aumentou a permeabilidade 1,8 vezes em 7,6 horas de dissolução. Em média as permeabilidades iniciais foram reduzidas em 70% ao final do ensaio.

O aumento da permeabilidade em proporções e tempos diferentes pode ser explicado pela heterogeneidade própria dos carbonatos e do cimentante, que nesse caso foi o cimento CP V - ARI. O cimentante adiciona a portlandita que reage com o ácido e torna mais complexo o processo de dissolução.

Como visto na Figura 14 e na Figura 15, a dissolução com água destilada provocou um processo de transporte reativo semelhante ao observado com o fluido ácido. A permeabilidade da amostra 10, na qual foi injetada água destilada, aumentou 3 vezes em 3,2 horas. Esse efeito pode ser resultante da ação do íon hidrônio e de possíveis processos de arraste de partículas

A Figura 16 mostra a evolução temporal do pH medido na solução de saída, coletada a cada 500 mL, ao longo do ensaio de dissolução.

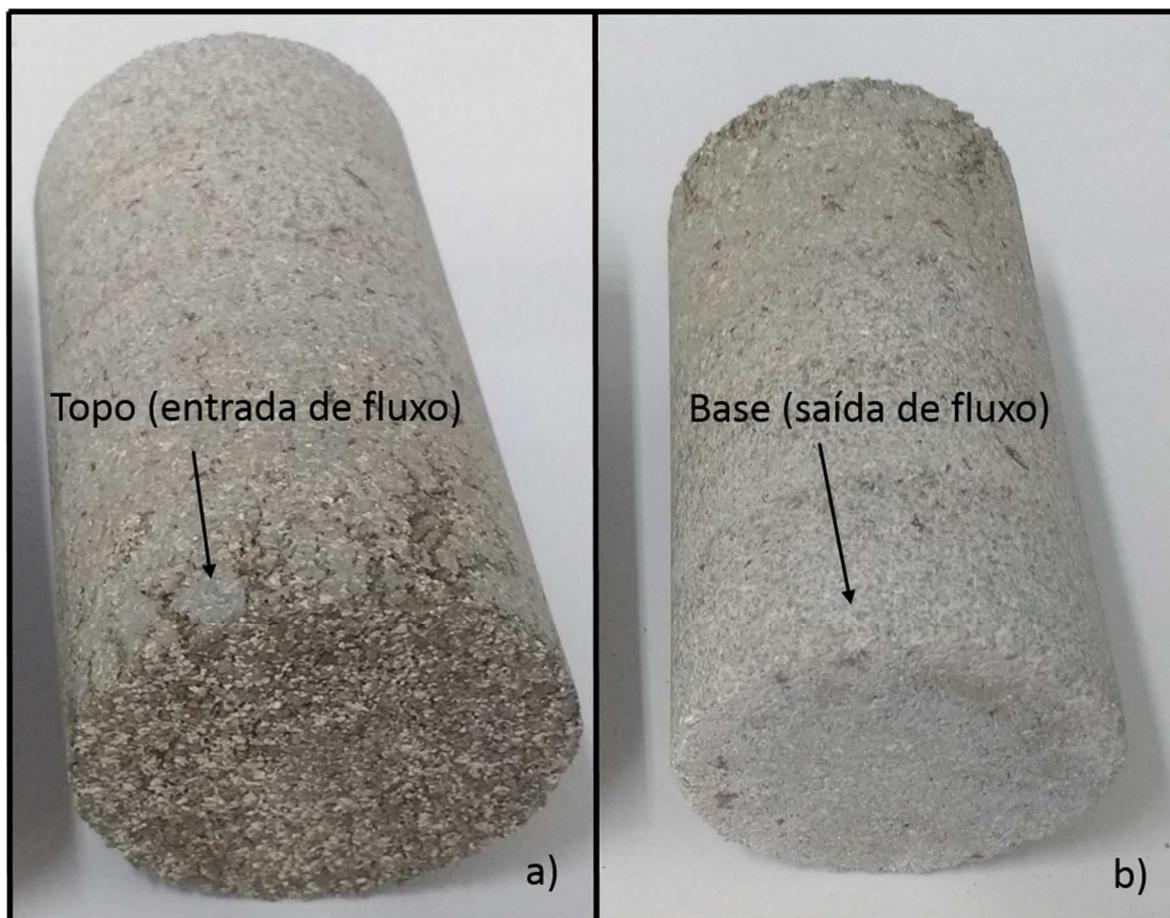
Figura 16 – Evolução do pH durante o ensaio de dissolução das amostras 1, 7, 15 e 10.



Fonte: A autora.

Os valores de pH na solução de saída, de maneira geral, mantiveram-se altos durante toda a dissolução, especialmente para as amostras CP 1 e CP 10. A alcalinidade das soluções de saída se deve ao processo de dissolução da halimeda e do cimento ainda presente. Os aumentos e diminuições do pH ocorrem devido a uma provável disputa de dissolução entre o cimento e a halimeda e possível formação de um tampão que mantém o pH constante em alguns momentos. Em todas as amostras, ao final do processo de dissolução observou-se no topo (entrada do fluxo) a formação de caminhos preferenciais devido a dissolução e na base (saída do fluxo), uma camada de coloração branca devido a precipitação do gesso, da portlandita ou reprecipitação da aragonita e da calcita, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Observação do (a) topo (entrada de fluxo) e (b) base (saída de fluxo) da amostra 7 após o ensaio de dissolução.



Fonte: A autora.

O pH do fluido de injeção pode ocasionar uma forte dissolução das rochas carbonáticas. Melo (2012) observou em uma de suas rochas sintéticas, durante a dissolução com ácido clorídrico de pH 0,6 a formação de um canal dominante (*wormhole*) que desviou o fluxo de ácido de outras regiões para este canal aumentando a permeabilidade aproximadamente 10 vezes em 1 hora e 15min e o pH da solução de saída chegou a ser igual a de entrada (pH 0,6).

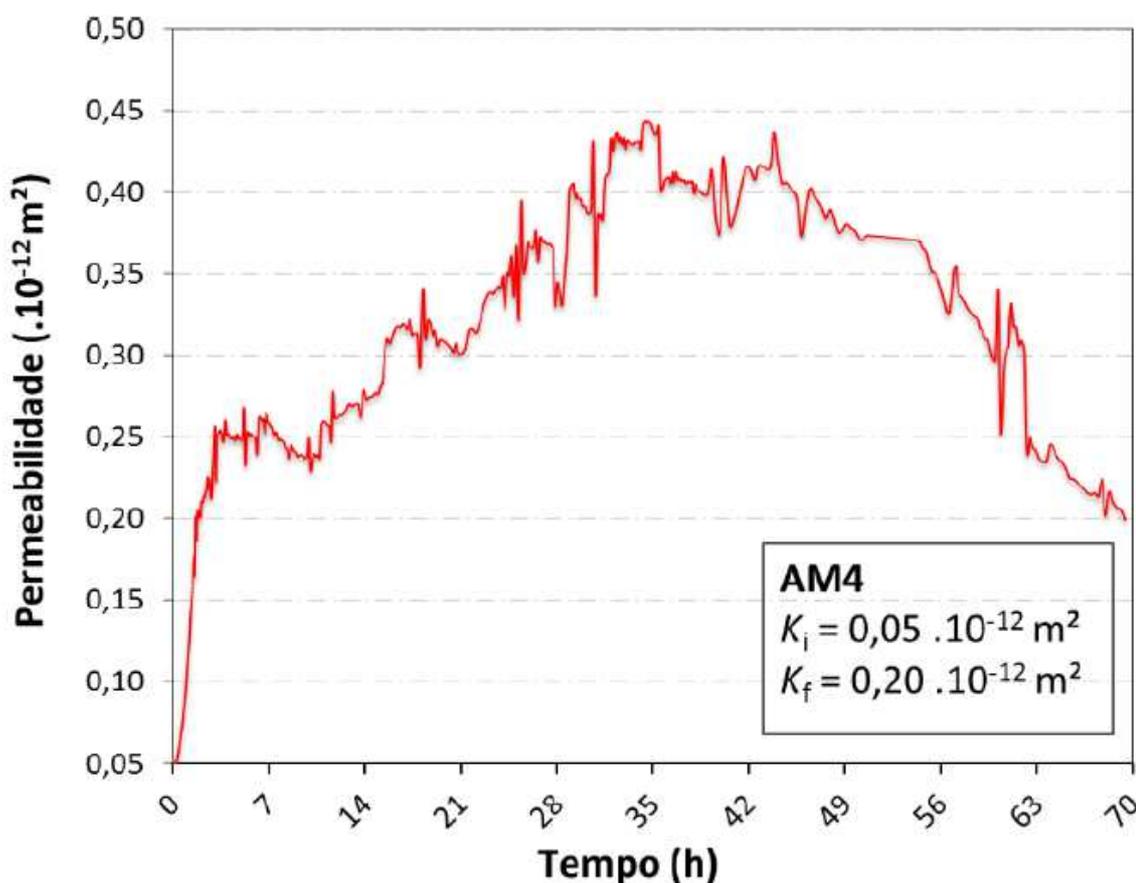
Oliveira (2016) também notou a formação de caminhos preferenciais e fragilização de uma de suas rochas artificiais. Utilizando um fluido de injeção de pH 2 a permeabilidade aumentou cerca de 50 vezes em 3,5 horas de ensaio, o pH da solução de saída chegou a 2,20, que indica que o mineral por onde a solução passou foi completamente dissolvido. A autora salientou ainda que este tipo de dissolução pode causar uma estimulação ineficiente de uma rocha reservatório, o que dificultaria uma dissolução uniforme e o fluxo de óleo nesses locais.

A ação de uma solução extremamente ácida causa a rápida dissolução de uma área predominante de carbonato, criando os caminhos preferenciais para o fluido que tem pouco

ou nenhum contato com outras partes da rocha e acaba não reagindo completamente com essas partes e dessa forma a velocidade do transporte é bem maior que a velocidade da reação.

Melo (2012) e Oliveira (2016) também notaram um processo de estabilização e redução da permeabilidade, respectivamente. Melo (2012) observou um ataque uniforme na matriz rochosa de sua amostra 04. As variações da permeabilidade foram menos acentuadas ficando em torno de  $2,15 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  (2mD) em 100 horas de ensaio e a solução de saída tinha pH igual a 12. Já a rocha 04 de Oliveira (2016) apresentou um aumento seguido de diminuição da permeabilidade em 69 horas e 38 minutos de ensaio. Sua solução de saída apresentou pH final de 9,34. A Figura 18 mostra a curva de permeabilidade obtida por Oliveira (2016).

Figura 18 - Evolução da permeabilidade de rocha carbonática artificial.



Fonte: Oliveira (2016)

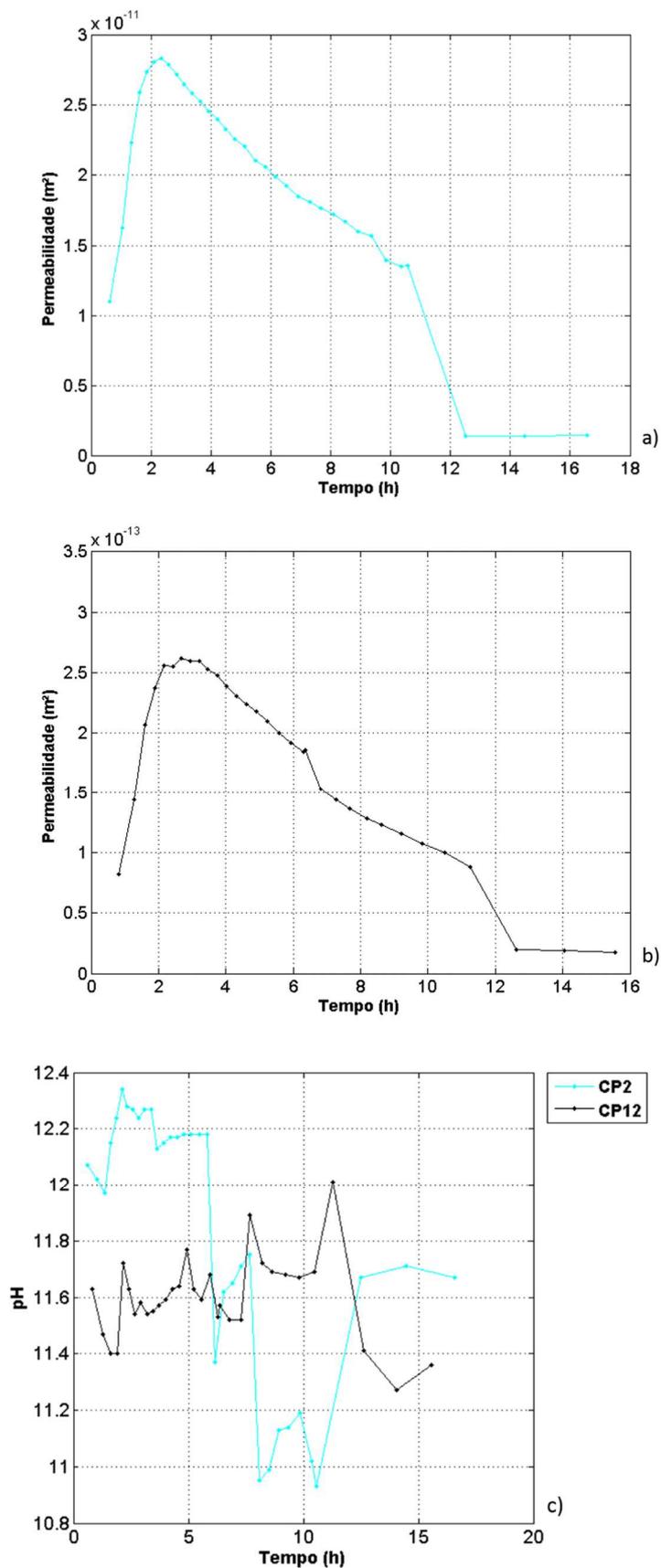
O aumento contínuo de permeabilidade bem como o aumento seguido de diminuição foi observado em rochas reais por Izgec *et al.* (2005) que injetaram uma solução com  $\text{CO}_2$  dissolvido em água em uma amostra de carbonato de St. Maximin (França) que era homogênea e com alta porosidade e permeabilidade (41,7% e 1,02 Darcy respectivamente) e em amostras de carbonatos da formação Midyat localizada no sudeste da Turquia (uma das

amostras tinha porosidade inicial de 24% e permeabilidade inicial de 44 mD). Foi observado que as rochas de St. Maximin apresentaram aumento contínuo de permeabilidade, pouca variação na porosidade e presença de *wormhole* que são característicos de uma dissolução não uniforme. Segundo os autores a rocha de St. Maximin tinha uma distribuição unimodal de tamanho de poro (poros grandes e distribuídos) e provavelmente as partículas de calcita não encontraram chance de se depositar ao longo da amostra. Enquanto que as rochas do Midyat tinham uma distribuição bimodal (os poros eram pequenos e grandes) e as partículas de calcita puderam se depositar ao longo do caminho de fluxo diminuindo a permeabilidade ao longo do ensaio.

Segundo Luquot e Gouze (2009) o aumento da concentração de cátions produzido pela dissolução do carbonato pode, eventualmente, supersaturar os fluidos com relação aos minerais de carbonato na parte mais externa da frente de dissolução. Neste caso, os processos de precipitação são esperados, levando à diminuição da porosidade e permeabilidade nesta frente.

A Figura 19 mostra as curvas de dissolução e de pH das amostras 2 e 12. Vale salientar, que essas amostras foram preparadas com o mesmo procedimento utilizado para as outras amostras descritas acima, com a mesma densidade, porém apresentaram comportamento diferente das demais.

Figura 19 – Evolução temporal da permeabilidade (a) da amostra 2, (b) da amostra 12 e (c) Evolução temporal do pH da solução de saída do ensaio de dissolução.

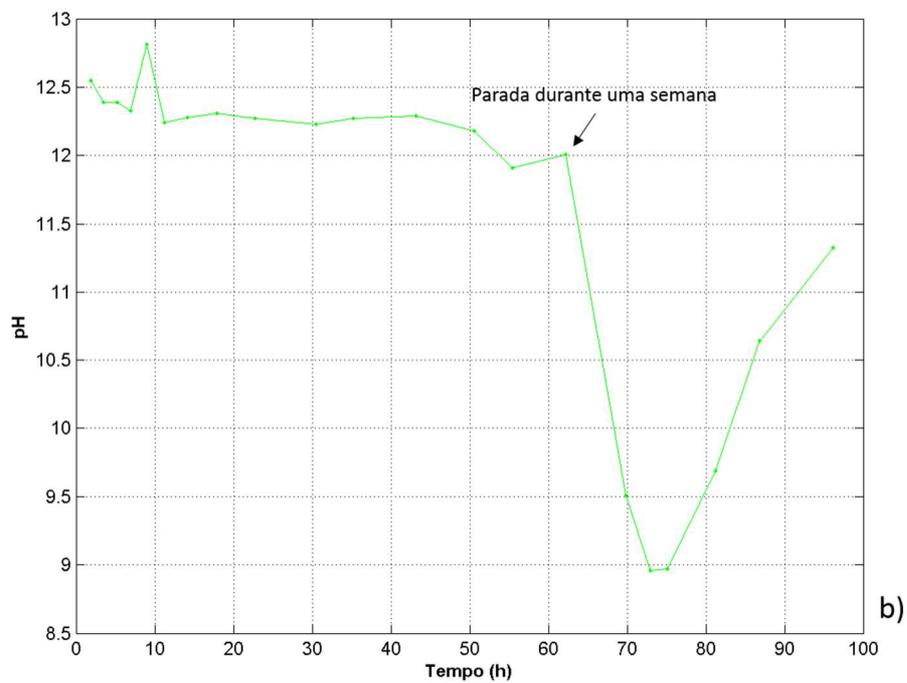
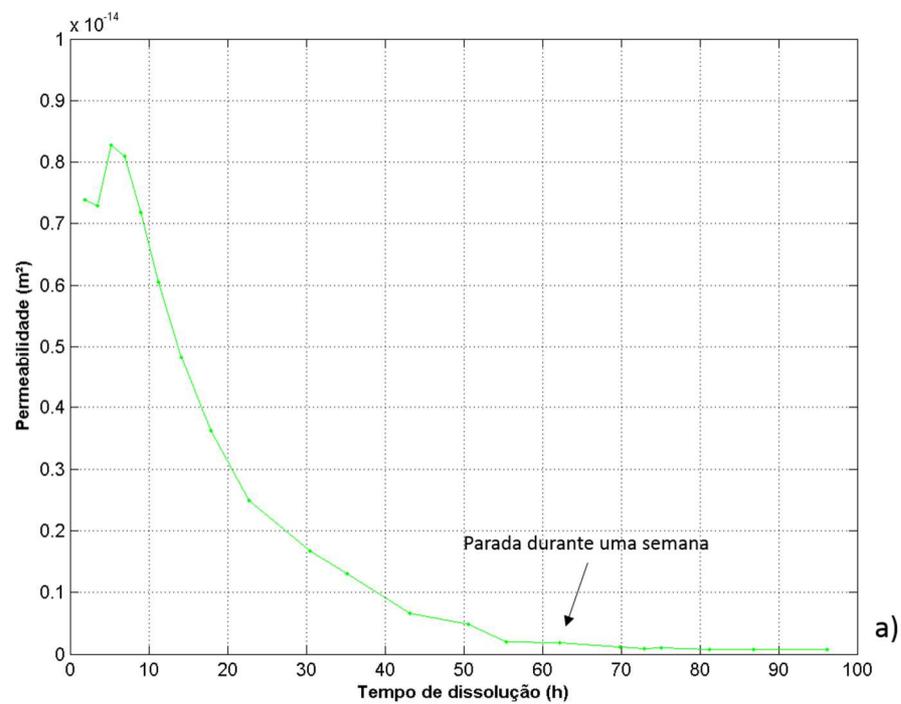


Fonte: A autora.

As permeabilidades das amostras 2 e 12 tiveram ordem de grandeza diferente ( $10^{-11}$  e  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>, respectivamente) das permeabilidades das amostras 1, 7, 10 e 15 ( $10^{-12}$  m<sup>2</sup>). O valor de permeabilidade inicial da amostra 2 foi 100 vezes maior que os valores mostrados anteriormente na Tabela 9. A permeabilidade inicial dessa amostra foi de  $10,98 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> aumentando até  $13,56 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> no tempo de 10,5 horas, antes da última diminuição da permeabilidade, chegando a um valor final de  $1,41 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>. Já a amostra 12 apresentou permeabilidade inicial 10 vezes menor que as permeabilidades iniciais mostradas na Figura 14. A permeabilidade inicial foi de  $0,08 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>, chegando a  $0,09 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup> em 11,3 horas, obtendo um valor final de permeabilidade de  $0,02 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>. Ou seja, não houve grande variação de permeabilidade como detectado nas outras amostras. O pH das soluções de saída manteve-se alto em torno de 11, tal como mostrado anteriormente nas outras amostras ensaiadas.

A Figura 20 mostra a evolução temporal da permeabilidade e do pH da amostra 16, com densidade maior que as demais amostras relacionadas anteriormente, submetida ao ensaio de dissolução.

Figura 20 – Evolução temporal (a) da permeabilidade, (b) do pH da solução de saída e (c) amostra 16 após dissolução.





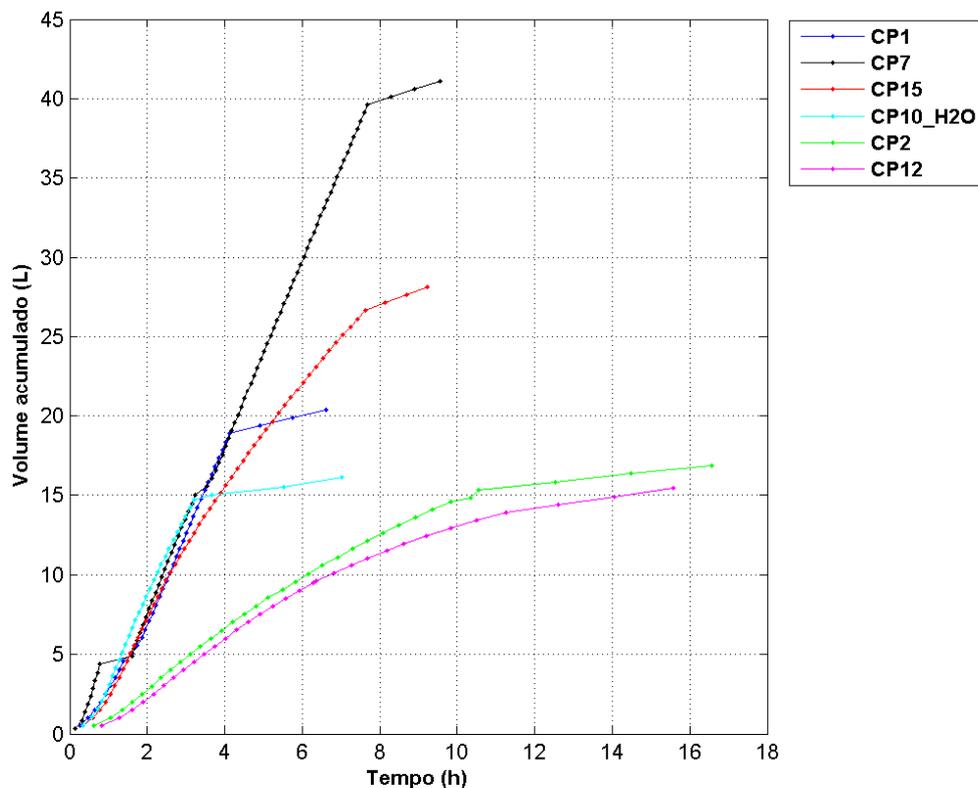
Fonte: A autora.

O ensaio de dissolução na amostra 16 foi realizado com pressão de injeção de 250kPa e pressão confinante de 300 kPa, sendo estas, maiores que nas amostras anteriores, prevendo o aumento do tempo do ensaio devido à densidade dessa amostra. O ensaio foi realizado sem interrupções (sem paradas para troca de solução ou durante a noite) até aproximadamente 22,8 horas para verificar se a tendência de diminuição da permeabilidade foi ocasionada pelas paradas e possível maior contato da solução com a amostra. Apesar disso, observou-se a diminuição da permeabilidade. As oscilações nos valores de permeabilidade melhoraram devido à menor granulometria dessa amostra e ao ensaio ter passado maior tempo de forma contínua, sem interrupções. A permeabilidade inicial foi de  $7,39 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$  (7,49mD) e a permeabilidade final de  $7,48 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2$  (0,08mD).

Durante as primeiras horas de ensaio o pH manteve-se constante devido a uma provável disputa de ataque entre a halimeda e o cimento, ocorrendo precipitação e formação de um tampão. O pH ainda sofreu uma diminuição de 12,5 para 9 em aproximadamente 75 horas de dissolução aumentando seu valor para 11 em seguida. Isto pode ser explicado pelo fato de o ensaio ter sido interrompido com 62 horas de dissolução, durante uma semana, sendo reiniciado em seguida. Durante a interrupção do ensaio ocorreu possivelmente a deposição de partículas, precipitação e equilíbrio do sistema. Quando o sistema foi reiniciado a solução ácida levou um tempo até conseguir dissolver o carbonato presente e aumentar o pH.

Para avaliar o consumo de solução durante os ensaios obteve-se a evolução de volume acumulado mostrado na Figura 21.

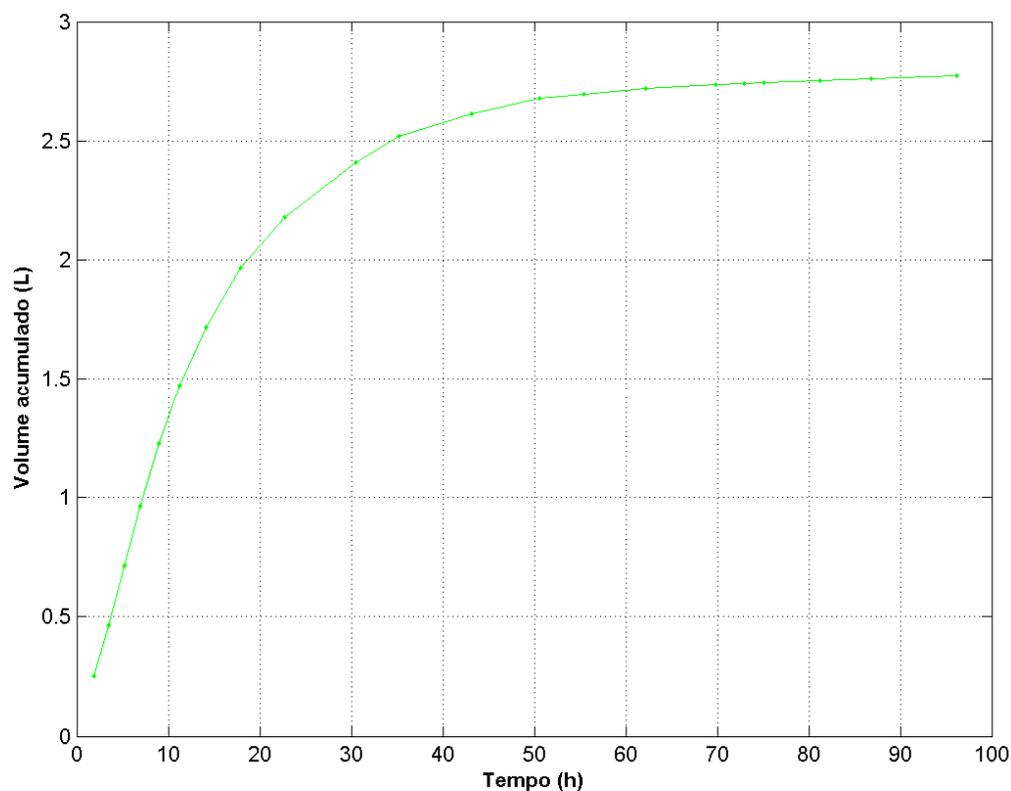
Figura 21 – Evolução temporal do volume de fluido acumulado.



Fonte: A autora.

Pode-se notar que para um mesmo tempo de dissolução foram utilizadas maiores quantidades de solução para a dissolução das rochas 1, 7, 15 e 10 do que para as rochas 2 e 12. A derivada do volume em relação ao tempo é constante apenas para as dissoluções das rochas 1, 7, 15 e 10. Esse comportamento linear mostrado inicialmente é verificado pela provável dominância do transporte durante o início da dissolução. Posteriormente um consumo mais lento da solução é característico da reação química. A Figura 22 mostra a curva de volume acumulado da dissolução da rocha 16.

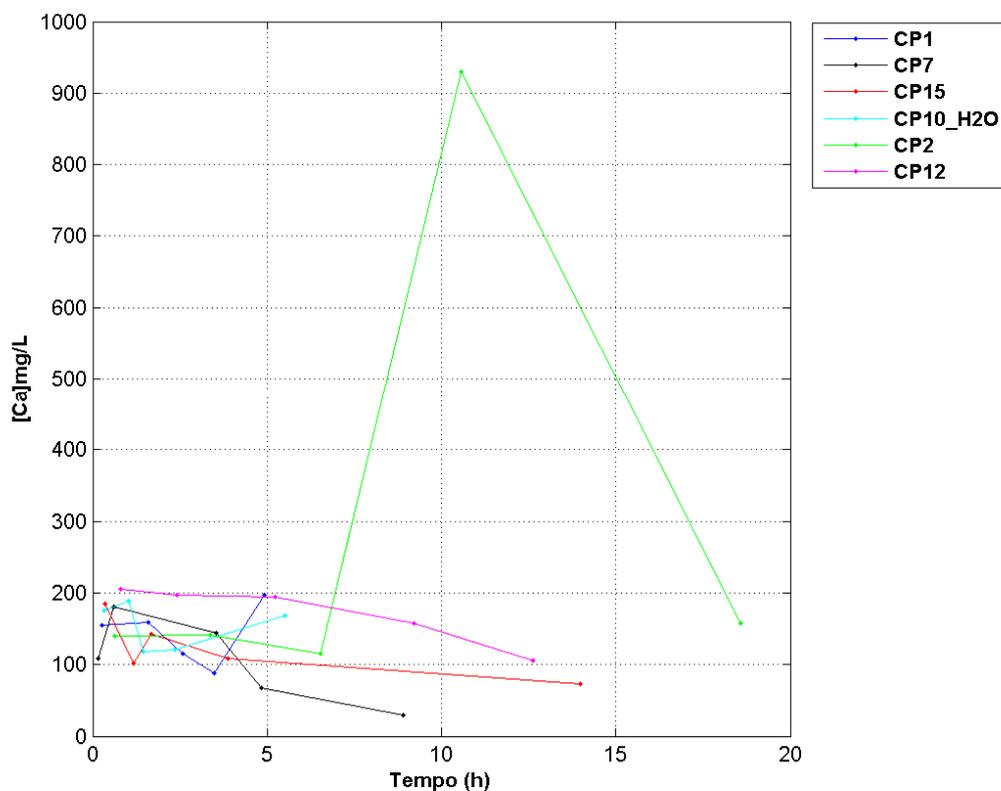
Figura 22 – Evolução temporal do volume de fluido acumulado da dissolução da amostra 16.



Fonte: A autora.

Como observado na Figura 21, a Figura 22 mostra um maior consumo de solução no início do ensaio e em seguida, ao ocorrer a reação química, houve um aumento do tempo de consumo do ácido. A Figura 23 mostra os dados de análises da solução de saída da dissolução das amostras 1, 7, 15 e 10 que foram realizadas para avaliar o processo de transporte reativo quanto à concentração de cálcio no meio aquoso.

Figura 23 – Concentração de cálcio aquoso [Ca] em função do tempo de dissolução.



Fonte: A autora.

Em geral, as soluções de saída tinham concentração de cálcio entre 100 e 200 mg/L. Os picos de concentração de cálcio são observados durante as quedas de permeabilidade, ou seja, como já visto na Figura 14 e na Figura 15, durante as interrupções do ensaio, aumentando a permeabilidade e diminuindo a concentração de cálcio quando continua o processo de dissolução. As soluções provenientes das amostras 1 e 10 começaram a diminuir a concentração de cálcio durante a passagem contínua de fluido, porém aumentaram a concentração de cálcio no último ponto coletado por consequência da interrupção do ensaio durante a noite.

As soluções das amostras 2 e 12 tiveram os maiores valores de concentração de cálcio provavelmente devido ao menor volume de solução percolada e ao mecanismo de dissolução/precipitação observado na Figura 21. E as soluções das amostras 7 e 15 tiveram valores finais de concentração menores porque foram coletadas após um longo período de andamento do ensaio de dissolução.

#### 4.4 Caracterização mineralógica

Após a preparação das amostras, observaram-se os fragmentos constituintes desse material através de microscópio digital, como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Fotografia da rocha sintética observada em microscópio digital com aumento de 200 vezes.



Fonte: A autora.

Os cristais de quartzo são incolores e possuem geometria irregular com dimensões que chegam a 1,2 milímetros (mm). Já os grãos de halimeda são esbranquiçados com geometria irregular sendo angulosos em sua maioria e atingem dimensões de até 1,5 mm. Tais grãos apresentam contatos pontuais entre si e são sustentados por uma matriz muito fina, constituída pelo cimento CP V - ARI. Nesta massa é possível observar abundância de espaços porosos (representados pela cor negra) adjacentes aos grãos, mostrando que a rocha artificial possui porosidade considerável.

##### 4.4.1 Análise de lâmina delgada antes da dissolução

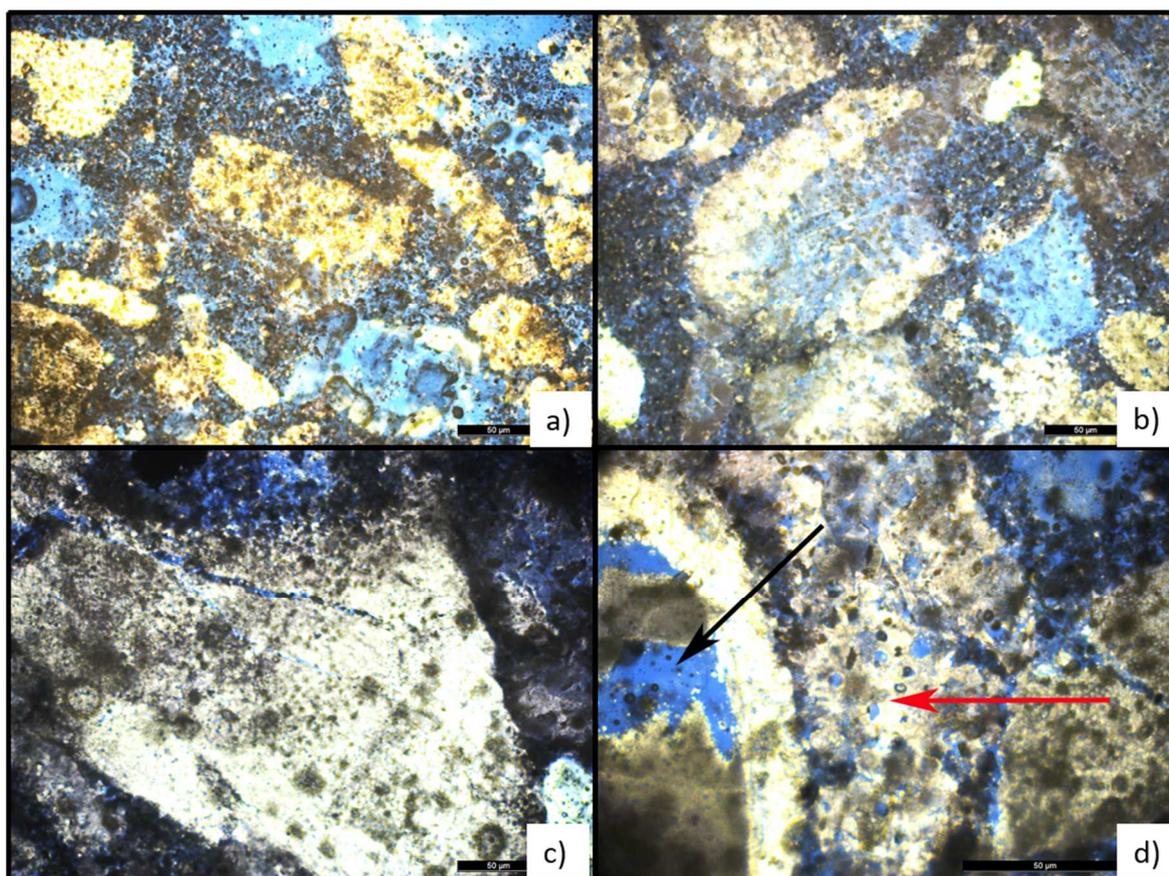
A Figura 25 mostra a fotomicrografia da lâmina feita a partir dos fragmentos da rocha artificial, logo após ser confeccionada. Nela é possível observar uma elevada quantidade de poros, que são representados pela coloração azulada, e três tipos de porosidade, a intergranular, a intragranular e a de fratura.

Os poros das adjacências dos fragmentos de halimeda estão localizados em regiões em que não existem contato entre os grãos, sua dimensão varia conforme o preenchimento com o cimento que os une e podem ser maiores que os próprios grãos como mostrado na Figura 25 (a). A coloração amarela da halimeda mostrada na Figura 25 (a) e (b) pode ser resultante

da metodologia de preparação da amostra com o cimento até a temperatura de 300 °C, que pode ter ocasionado a formação de sulfato de cálcio. Os poros dentro dos grãos (Figura 25 b) geralmente estão associados a processos de dissolução interna da halimeda e podem apresentar formas geométricas irregulares como esferas, romboedros e golfos de corrosão (Figura 25 d). Já os grãos fraturados (Figura 25 c) podem induzir a formação de outros poros e aumentam significativamente a porosidade. Essa rocha carbonática sintética classifica-se, segundo Dunham entre *wackestone* e *packstone*.

Na confecção da amostra, os grãos foram submetidos à uma pressão de 5 MPa porém essa pressão não seria suficiente para formar a fratura ou o processo de dissolução interna da halimeda, como observado na fotomicrografia. Os grãos de halimeda já se encontravam desta forma antes da confecção da rocha provavelmente devido ao processo de imersão a quente durante a lavagem dos sedimentos para retirada da matéria orgânica.

Figura 25 – Fotomicrografia da rocha artificial (resolução de 50µm): (a) porosidade interpartícula, (b) porosidade intrapartícula, (c) porosidade em fratura da halimeda e (d) golfo de dissolução (seta preta) e dissolução localizada de cristais de halimeda (seta vermelha).



Fonte: A autora.

#### 4.4.2 Análise de lâmina delgada após a dissolução

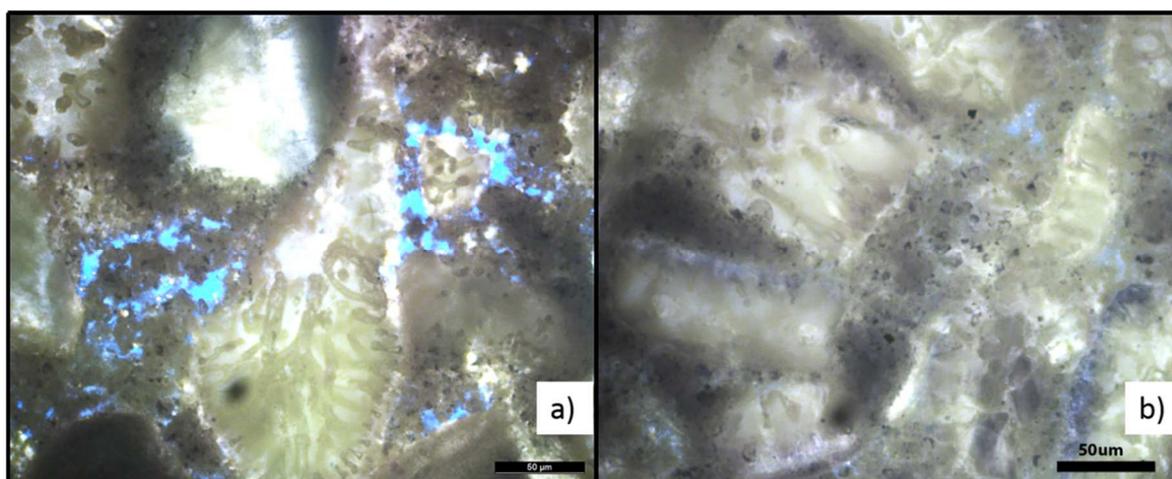
Após o ensaio de dissolução com ácido clorídrico de pH 3, observou-se que a rede porosa da rocha sofreu uma grande redução chegando a ser completamente obstruída em zonas

específicas. Como esperado, o ácido foi responsável pela dissolução dos fragmentos de halimeda, gerando fluidos que foram escoados através da rede permoporosa até que os fragmentos foram acumulados e precipitados em regiões específicas.

Nas zonas de porosidade intercrystalina as geometrias dos poros sofreram modificações, principalmente com a redução do seu tamanho e a perda de conexão entre os mesmos (Figura 26 (a)). Antes do ensaio de dissolução, a rocha apresentava uma grande taxa de poros interconectados e após a dissolução parte destes poros perderam a conexão tornando-se isolados, diminuindo assim sua contribuição com a permeabilidade da rocha.

Provavelmente a rede porosa intracrystalina serviu como centro de deposição para os fluidos dissolvidos e precipitados que também devem ter migrado através das fraturas pré-existentes, precipitando-se em seguida e reduzindo a trama permoporosa da rocha (Figura 26 b)).

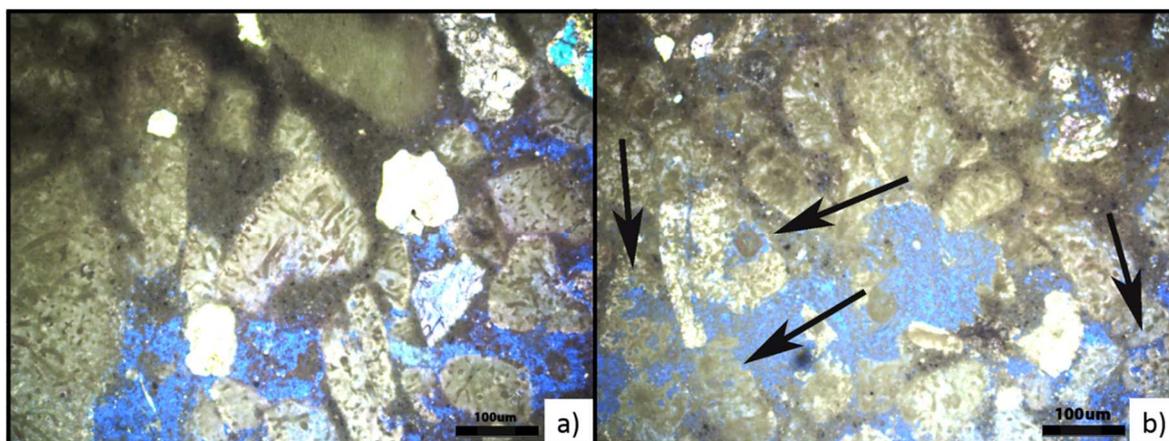
Figura 26 – Fotomicrografia mostrando o empacotamento (a) parcialmente fechado e (b) completamente fechado.



Fonte: A autora.

A Figura 27 (a) mostra a zona de transição entre uma região permoporosa e uma região onde a porosidade foi reduzida. Observou-se que os grãos de halimeda na parte mais porosa apresentaram fortes indícios de dissolução, com a presença de golfos e microporos no interior dos fragmentos que são mostrados em (b) através das setas pretas.

Figura 27 – Fotomicrografia (a) da zona de transição entre a rede porosa (extremidade inferior direita) e a rede que sofreu redução da porosidade (extremidade superior esquerda) e (b) dos fragmentos de halimeda que sofreram severo processo de dissolução após a aplicação do ácido (setas pretas).

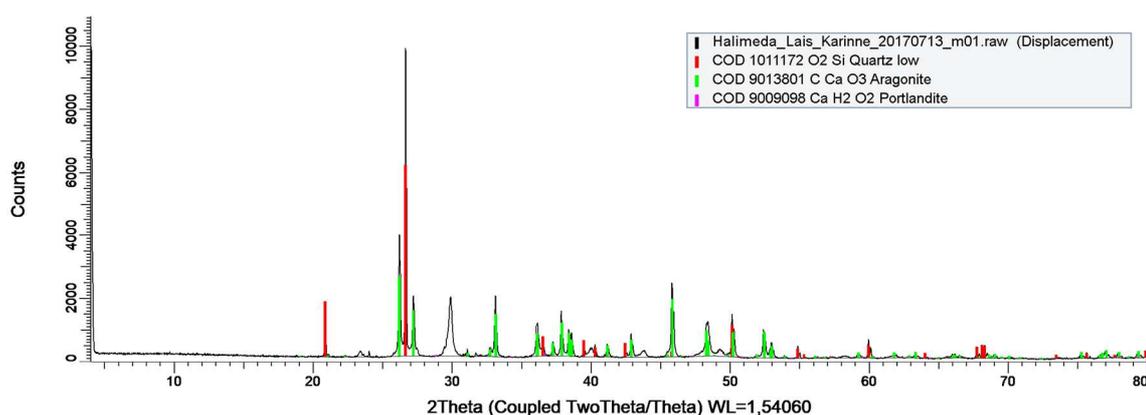


Fonte: A autora.

#### 4.4.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 28 mostra os picos dos minerais encontrados com os respectivos ângulos de incidência do feixe de raio-X da halimeda coletada, lavada e seca. Utilizou-se a lei de Bragg (Equação 3.6) para encontrar as distâncias interplanares e em seguida, as amostras foram indexadas utilizando o banco de dados disponível no programa.

Figura 28 – Difratoograma da halimeda utilizada para sintetizar as amostras.

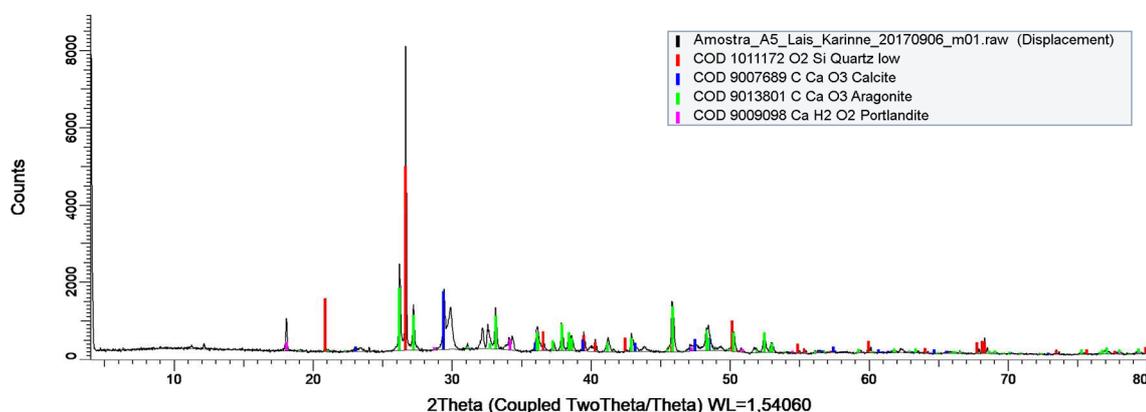


Fonte: A autora.

Foi constatada então que a halimeda utilizada era rica em minerais de cálcio como a aragonita ( $\text{CaCO}_3$  cristalizada no sistema ortorrômbico) e a portlandita. O quartzo também foi detectado. De acordo com Appelo e Postma (2005) sedimentos recentes de carbonatos são compostos de aragonita. Como esperado, a halimeda que foi coletada da região costeira é rica em aragonita apesar de ser a calcita a forma mais estável do calcário. A Figura 29 e a Figura 30 mostram os picos dos minerais encontrados nos fragmentos da rocha artificial antes e após o ensaio de dissolução, respectivamente.

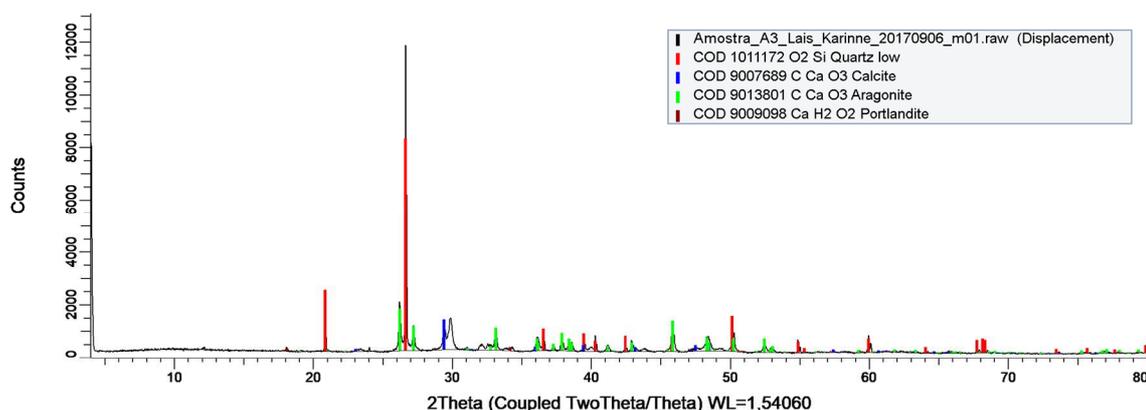
Como apresentado anteriormente, a rocha sintética foi confeccionada a partir da halimeda, da areia quartzosa e do cimento. No difratograma dos fragmentos selecionados antes do processo de dissolução (Figura 29) é observada a presença de quartzo que provavelmente é proveniente em sua maioria da areia quartzosa, aragonita que veio da halimeda, a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) adicionada pelo cimento e a calcita que pode ter se transformado durante o processo de preparação da amostra com compactação e o processo térmico da secagem em mufla a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  e também pode ter sido adicionada com o cimento.

Figura 29 – Difratograma dos fragmentos da rocha antes do ensaio de dissolução.



Fonte: A autora.

Figura 30 – Difratograma dos fragmentos da rocha após o ensaio de dissolução.



Fonte: A autora.

No difratograma dos fragmentos obtidos após o ensaio de dissolução (Figura 30) são observados todos os minerais que foram encontrados na rocha antes do ensaio. A presença de minerais de cálcio indica que a dissolução não lixiviou todo o mineral presente. De fato, na análise da dissolução foi possível notar que o pH da solução de saída continuou alto ao fim do ensaio.

## 4.5 Caracterização estrutural

A estrutura da rocha sintetizada foi estudada com ensaios destrutivos e não destrutivos através de técnicas de medições quantitativas e qualitativas.

### 4.5.1 Massa específica dos grãos

O ensaio de massa específica real foi um ensaio destrutivo e de caráter quantitativo, feito a partir de dados dos grãos e da rocha sintetizada seca. A massa específica real ( $\gamma_s$ ), o índice de vazios ( $e$ ) e a porosidade ( $\Phi$ ) foram calculados através das Equações 3.7, 3.8 e 3.9 (seção 3.4.1). Como o ensaio é destrutivo, não foi possível avaliar a mesma rocha antes e após a dissolução. As porosidades foram avaliadas através dos fragmentos de uma rocha antes do ensaio de dissolução e uma após o ensaio de dissolução. O ensaio foi repetido com as mesmas duas rochas e foi tomada a média dos valores como mostrado na Tabela 10.

Tabela 10 – Avaliação da porosidade pela metodologia de massa específica dos grãos.

Avaliação	Amostra	$\gamma_s$ (g/cm <sup>3</sup> )	$e$	$\Phi$ (%)
Antes da dissolução	CP11	2,68	0,83	45,40
Após a dissolução	CP2	2,68	0,93	48,17

Fonte: A autora.

A porosidade inicial de 45,4% obtida foi próxima das porosidades obtidas por Melo (2012) de 38 a 42% e de Oliveira (2016) de 40 a 43%, calculadas pela mesma metodologia. A massa específica real obtida para os grãos antes e após a lixiviação foi a mesma, mas como houve uma perda de massa durante o tratamento, que alterou a massa específica da rocha seca, aumentou a porosidade após o ensaio de dissolução. A perda de massa da rocha 2 foi de 4,42% e o aumento da porosidade da rocha antes da dissolução (CP11) para a rocha dissolvida (CP2) foi de 6,09%. A porosidade obtida através desse ensaio é considerada elevada para carbonatos mais antigos. Choquette e Pray (1970) dizem que a faixa de porosidade para carbonatos mais antigos é de 5 a 15% e para carbonatos recentes é de 40 a 70%. Entretanto, é preciso considerar que a porosidade avaliada nessa metodologia é melhor adaptada a estimativa da porosidade de solos, já que é uma técnica destrutiva.

### 4.5.2 Absorção de água por imersão

Também foi avaliada a influência de um ensaio não destrutivo e quantitativo para determinação da porosidade. O ensaio de determinação da absorção de água por imersão – índice de vazios e massa específica é muito utilizado na construção civil para argamassas e

concretos endurecidos. Foram realizados dois ensaios, o primeiro com duas amostras após serem confeccionadas, antes da dissolução, utilizando a metodologia de imersão em água e fervura (seção 3.4.2). O segundo ensaio foi realizado com duas amostras após o processo de dissolução e utilizando apenas a metodologia de imersão em água. Devido a limitações de tempo e equipamento não foi realizada a parte de fervura mostrada na metodologia para as rochas após o ensaio de dissolução. A Tabela 11 mostra a avaliação da porosidade antes da dissolução.

Tabela 11 – Índices físicos obtidos da absorção de água por imersão para as amostras antes da dissolução.

Amostra	Metodologia	ABS (%)	e	$\Phi$ (%)	$\gamma_{SS}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\gamma_s$ (g/cm <sup>3</sup> )
CP5	Imersão	27,56	0,41	29,13	1,41	2,53
	Imersão e fervura	31,21	0,46	31,72		
CP6	Imersão	30,15	0,43	30,02	1,34	2,49
	Imersão e fervura	34,24	0,49	32,78		

Fonte: A autora.

Os parâmetros obtidos depois da imersão e fervura são maiores que os obtidos apenas por imersão. Essa variação é esperada pois a ebulição é responsável por eliminar bolhas oclusas dentro da amostra e assim aumentar a absorção de água (ABS), o índice de vazios (e) e a porosidade ( $\Phi$ ). A porosidade média obtida após a imersão e fervura das amostras antes da dissolução foi de 32,2%. Esse valor é 29% menor do que a porosidade inicial obtida pelo método de massa específica dos grãos que foi de 45,4%. A metodologia de absorção de água por imersão é uma melhor estimativa da porosidade das amostras pois é uma técnica não destrutiva e avalia a massa de água que foi absorvida pela amostra.

Pode-se notar a partir da Tabela 11 que a massa específica ( $\gamma_{SS}$ ) da amostra 5 (1,41 g/cm<sup>3</sup>) foi muito próxima de 1,40 g/cm<sup>3</sup>, que foi obtida a partir da preparação das amostras na Tabela 8. Isso mostra que a metodologia foi adequada para avaliação desse parâmetro.

A massa específica da amostra 6 obtida a partir da absorção por imersão foi um pouco menor (1,34 g/cm<sup>3</sup>) que a obtida através da preparação das amostras (1,56 g/cm<sup>3</sup>). E a massa específica real média para o ensaio de absorção por imersão também foi menor (2,51 g/cm<sup>3</sup>) do que o que foi encontrado utilizando a metodologia de massa específica dos grãos (2,68 g/cm<sup>3</sup>). Como foi observado na seção 4.3, a água foi responsável pela dissolução da rocha e a temperatura também influencia esse processo. Dessa forma, esse ensaio tem um erro associado à interação da água e da temperatura com a amostra. O valor da massa específica da amostra 6 e o valor da massa específica real média podem ter sido menores devido aos processos de arraste, dissolução e reprecipitação que provavelmente obstruíram caminhos que seriam percorridos pela água, diminuindo essas massas específicas. A Tabela 12 mostra a avaliação da porosidade após a dissolução.

Tabela 12 – Índices físicos obtidos da absorção por imersão para as amostras após a dissolução.

Amostra	ABS (%)	e	$\Phi$ (%)	$\gamma_s$ (g/cm <sup>3</sup> )
CP12	26,84	0,39	28,20	2,41
CP15	28,86	0,41	29,01	2,39
Média	27,85	0,40	28,61	2,40

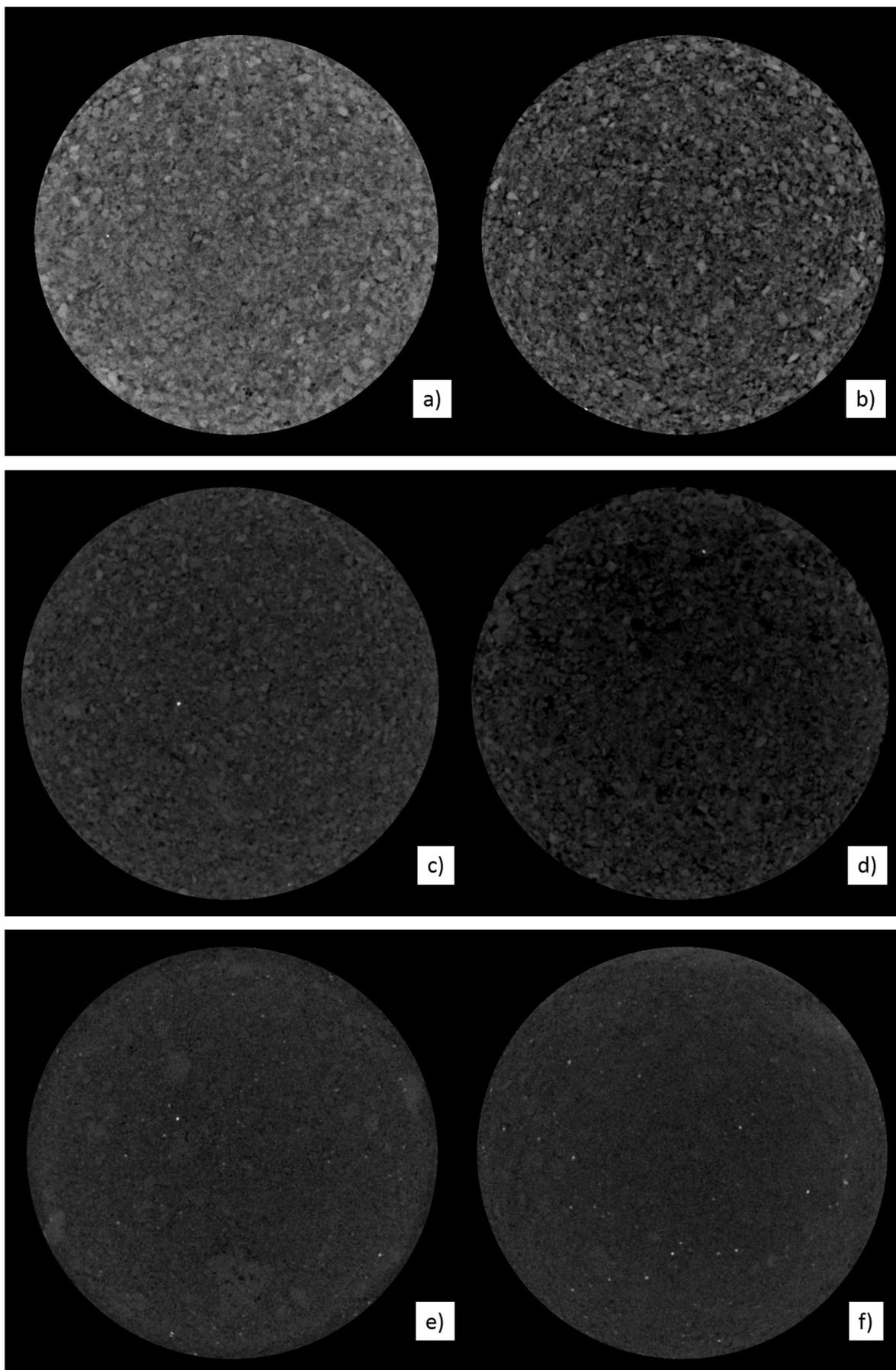
Fonte: A autora.

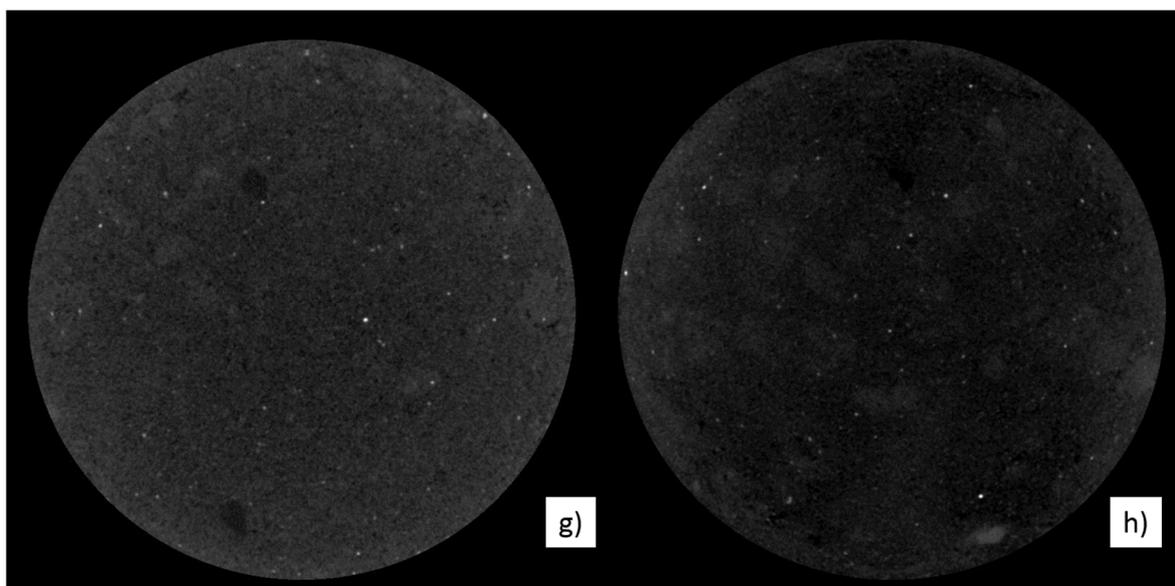
Observa-se que os índices físicos obtidos após imersão para as amostras após o ensaio de dissolução são muito próximos aos índices obtidos antes da dissolução para a amostra 5, não havendo grande diferença referente ao processo de dissolução. Como já discutido anteriormente, isso pode ser resultado do aparecimento de oclusões na amostra após a dissolução reduzindo assim sua absorção de água, porosidade e massa específica.

#### 4.5.3 Tomografia computadorizada

A tomografia é um ensaio não destrutivo e foi utilizado para avaliar de maneira qualitativa e quantitativa a formação dos poros para as amostras sintetizadas. Foram analisadas quatro amostras. Duas delas com a massa específica média de  $1,48 \pm 0,04$  g/cm<sup>3</sup>, uma antes do ensaio de dissolução (LCP 14) e outra após o ensaio (LCP 7) e duas amostras com massa específica média de  $1,73 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup>, uma antes da injeção do fluido (HCP 18) e outra após (HCP 16). O escaneamento foi realizado de baixo para cima de maneira que a primeira fatia se refere a superfície inferior (base da amostra) e a última fatia à superfície superior (topo da amostra). A Figura 31 mostra as imagens da superfície inferior e superior das amostras estudadas.

Figura 31 - Imagens tomográficas das amostras de menor densidade (a) da base e (b) do topo antes da dissolução (LCP 14); (c) da base e (d) do topo após a dissolução (LCP 7) e de maior densidade (e) da base e (f) do topo antes da dissolução (HCP 18); (g) da base e (h) do topo após a dissolução (HCP 16).

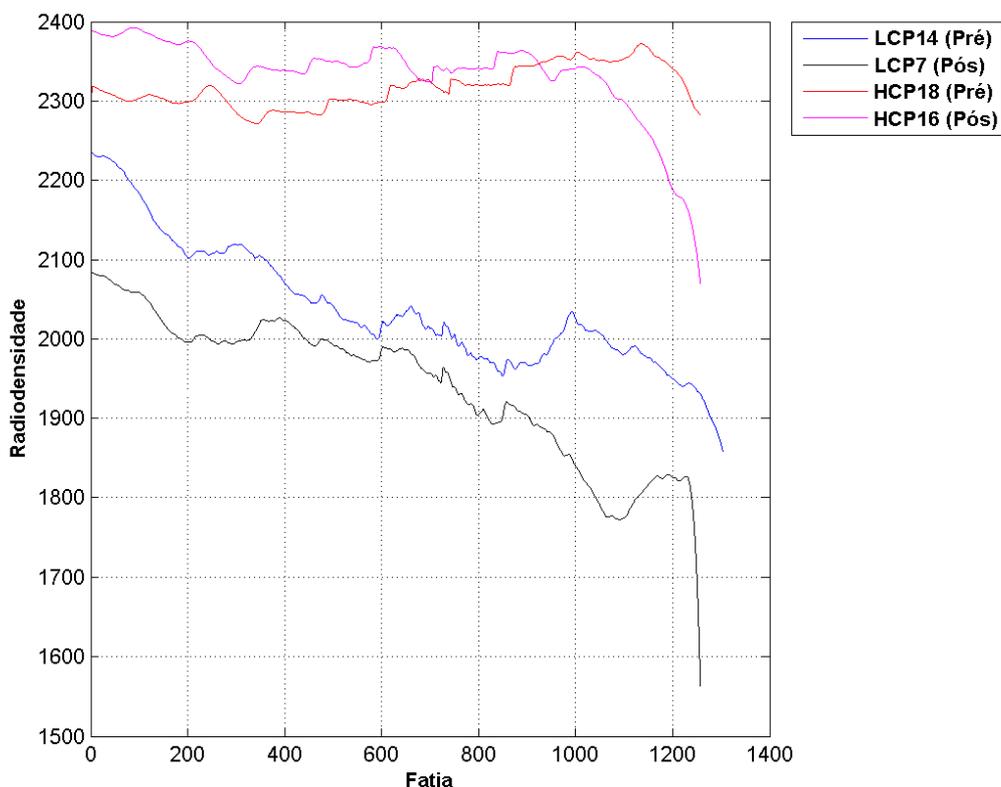




Fonte: A autora.

Os pontos escuros representam os poros da rocha, enquanto que os em cinza representam a matriz rochosa, com maior radiodensidade. A partir da comparação da Figura 31 (a) e (b) observa-se que a compactação das amostras teve influência na organização da estrutura porosa e os poros estão mais presentes na superfície superior. Em (c) e (d) nota-se que a dissolução foi mais eficiente no topo da amostra provavelmente devido à influência da compactação e do fluxo de ácido descendente. De (e) e (f) nota-se que as partículas estão bem agregadas não sendo possível distinguir os poros da matriz. Também é possível observar alguns agregados homogêneos que teriam se formado provavelmente por uma maior aglomeração do cimento. Em (g) e (h) ainda é possível observar a formação dos poros devido à dissolução e formação de mais agregados homogêneos, provavelmente por causa de uma possível reprecipitação e migração dos finos da superfície superior para os poros inferiores que ocorreu durante a lixiviação. Também foi feito um perfil da radiodensidade média de cada fatia das amostras (Figura 32). A primeira fatia representa a base da amostra e a última o topo.

Figura 32 - Perfil de radiodensidade das quatro amostras.



Fonte: A autora.

De maneira geral se pode notar que as radiodensidades das amostras com menor densidade (LCP) ficam abaixo das de maior densidade (HCP) como esperado e que a variação de radiodensidade das amostras LCP é maior que a HCP provavelmente porque a energia utilizada na compactação destas foi maior e conseqüentemente houve uma melhor acomodação das partículas. Em relação à dissolução, para as duas densidades analisadas nota-se que o efeito do fluido ácido é mais pronunciado nas últimas fatias (topo da amostra) inclusive para as amostras mais compactadas sugerindo que o processo de carreamento de partículas e reprecipitação podem ter influenciado no fato que a maior densidade das amostras se encontra na base. As porosidades obtidas para as amostras de menor densidade, antes e após o ensaio de dissolução, são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13 – Distribuição das porosidades antes e após o ensaio de dissolução.

Amostra	Porosidade (%)			
	Pequenos	Médios	Grandes	Total
LCP14 (Antes)	0,03	0,25	22,41	22,69
LCP7 (Após)	0,04	0,46	19,01	19,51

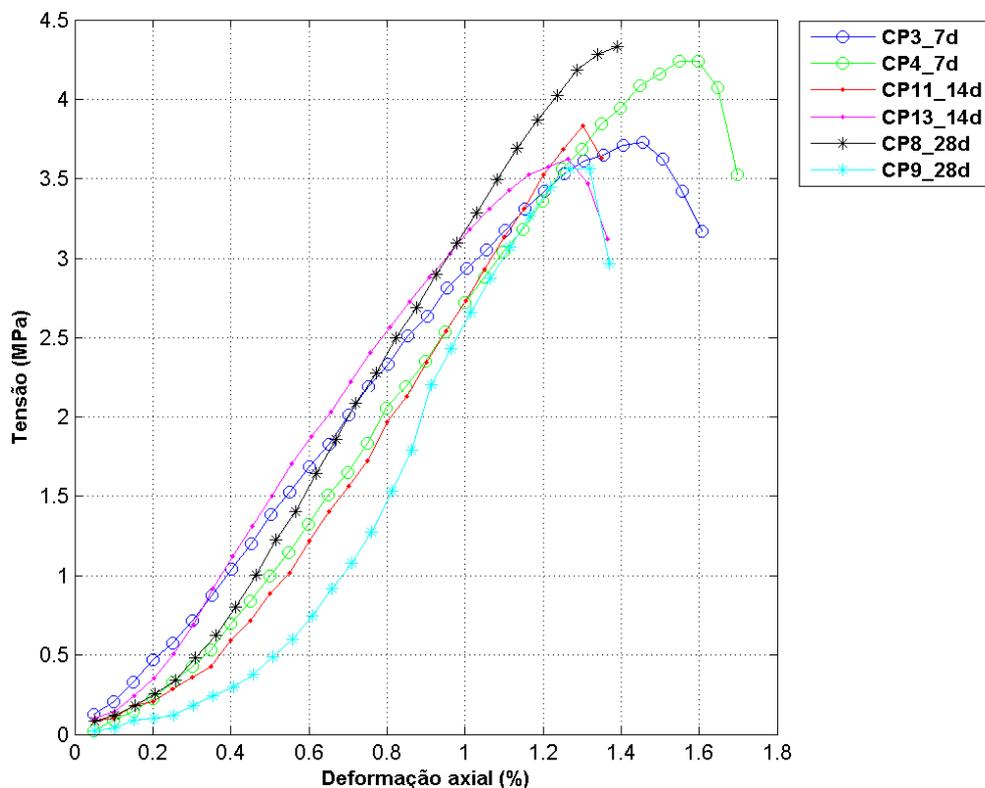
Fonte: A autora.

A porosidade encontrada a partir dessa técnica não destrutiva é uma estimativa da porosidade absoluta, já que não só leva em consideração os vazios permeáveis quanto os oclusos. A maioria dos poros encontrados no processamento das imagens estão na faixa de maiores que 100001 *voxels* e a porosidade das amostras antes e após a dissolução foi muito semelhante. E ainda, apesar de o perfil de radiodensidade da amostra dissolvida apresentar maior variação, a porosidade obtida é menor, o que reforça a idéia de que houve o carreamento e o acúmulo de partículas durante a dissolução.

#### 4.6 Caracterização mecânica

Foram realizadas duas análises comparativas para as rochas com massa específica média de  $1,48 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ , uma com respeito à influência do tempo de cura do cimento CP V - ARI na resistência à compressão uniaxial da rocha e uma para avaliar a influência da dissolução realizada nesse tipo de rocha. A Figura 33 mostra as curvas obtidas através do ensaio de compressão uniaxial da amostra, para diferentes tempos de cura do cimento.

Figura 33 – Curvas tensão-deformação para rochas sintéticas com diferentes tempos de cura, obtidas no ensaio de compressão uniaxial.



Fonte: A autora.

É possível observar que as curvas apresentam maior deformabilidade no início do carregamento seguido de um trecho linear cuja inclinação aumenta à medida que se aumenta o tempo de cura e a maioria das amostras ensaiadas (exceto para o CP 8) obteve uma tensão residual depois do ponto de ruptura (ponto de máxima tensão).

Segundo o modelo de comportamento tensão-deformação das rochas descrito por Vallejo *et al.* (2004) as amostras com maior tempo de cura apresentaram comportamento frágil, que é típico de rochas duras e resistentes, apresentando maior inclinação e tensão residual quase nula. A deformação sofrida por essas rochas não poderá ser recuperada na totalidade se houver uma descarga. A Tabela 14 mostra os valores da tensão de pico (*Uniaxial Compressive Strength* - UCS) e do módulo de elasticidade calculado a partir do método da tangente ao valor de 50% da UCS.

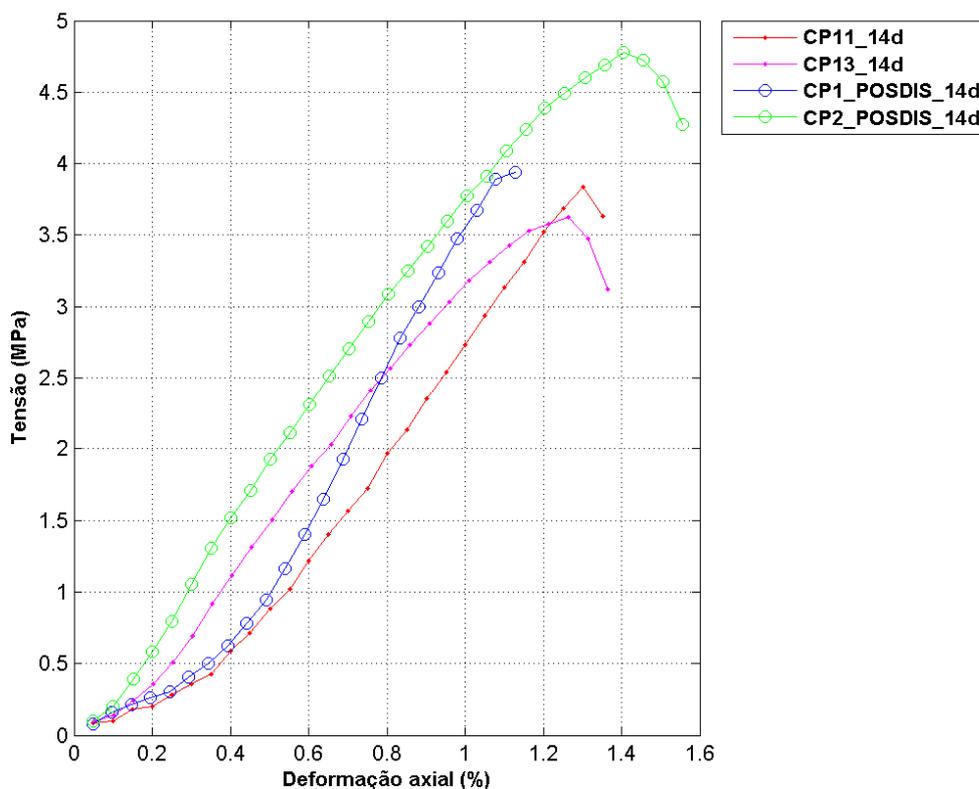
Tabela 14 – Tensão de ruptura (UCS) e módulos de elasticidade ( $E_t$ ) das amostras com tempos de cura de 7, 14 e 28 dias.

Tempo de cura (dias)	Amostra	UCS (MPa)	Média UCS (MPa)	$E_t$ (MPa)	Média $E_t$ (MPa)
7	CP3	3,73	3,98	3,28	3,38
	CP4	4,24		3,47	
14	CP11	3,83	3,73	3,77	3,71
	CP13	3,63		3,66	
28	CP8	4,33	3,95	4,07	4,82
	CP9	3,56		5,57	

Fonte: A autora.

A UCS da rocha de massa específica  $1,48 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$  foi próxima de 4 MPa para as amostras com tempo de cura de 7, 14 e 28 dias. E como já foi observado, a inclinação das curvas, ou seja, o módulo de elasticidade é maior quanto maior for o tempo de cura. A Figura 34 e a Tabela 15 mostram o comportamento das curvas de resistência e os valores de UCS e módulo de elasticidade antes e após a passagem do fluido ácido.

Figura 34 – Curvas tensão-deformação para as amostras antes e após a dissolução.



Fonte: A autora.

Tabela 15 – Valores de UCS e módulo de elasticidade das amostras antes e após a dissolução.

Avaliação	Amostra	UCS (MPa)	Média UCS (MPa)	E <sub>t</sub> (MPa)	Média E <sub>t</sub> (MPa)
Antes da dissolução	CP11	3,84	3,73	3,77	3,71
	CP13	3,63		3,66	
Após a dissolução	CP1	3,94	4,36	5,90	4,91
	CP2	4,78		3,92	

Fonte: A autora.

As rochas 11 e 13, que tiveram tempo de cura de 14 dias e não sofreram dissolução, exibiram inclinação menor que a rocha 2 e tensão residual, indicando que aquelas têm o comportamento frágil-dúctil com deformações elásticas e plásticas não recuperáveis, típico de rochas mais brandas e menos resistentes como exposto por Vallejo *et al.* (2004).

A rocha 2 mostrou alta inclinação e tensão residual. A rocha 1 teve grande inclinação e deformabilidade com tensão residual quase nula. Esse comportamento mostra que suas classificações se encontram entre o comportamento frágil e frágil-dúctil. Imagina-se que esse efeito tenha sido resultado das oclusões causadas pela reprecipitação ocorrida durante a dissolução que tornou as rochas mais rígidas.

De fato, como apontado na Tabela 15 a UCS média e o módulo de elasticidade das amostras após a dissolução foram maiores que antes da injeção do fluido ácido. O tipo de ruptura das amostras antes e após a dissolução foi semelhante, exibindo a forma cônica e bipartida como mostra a Figura 35.

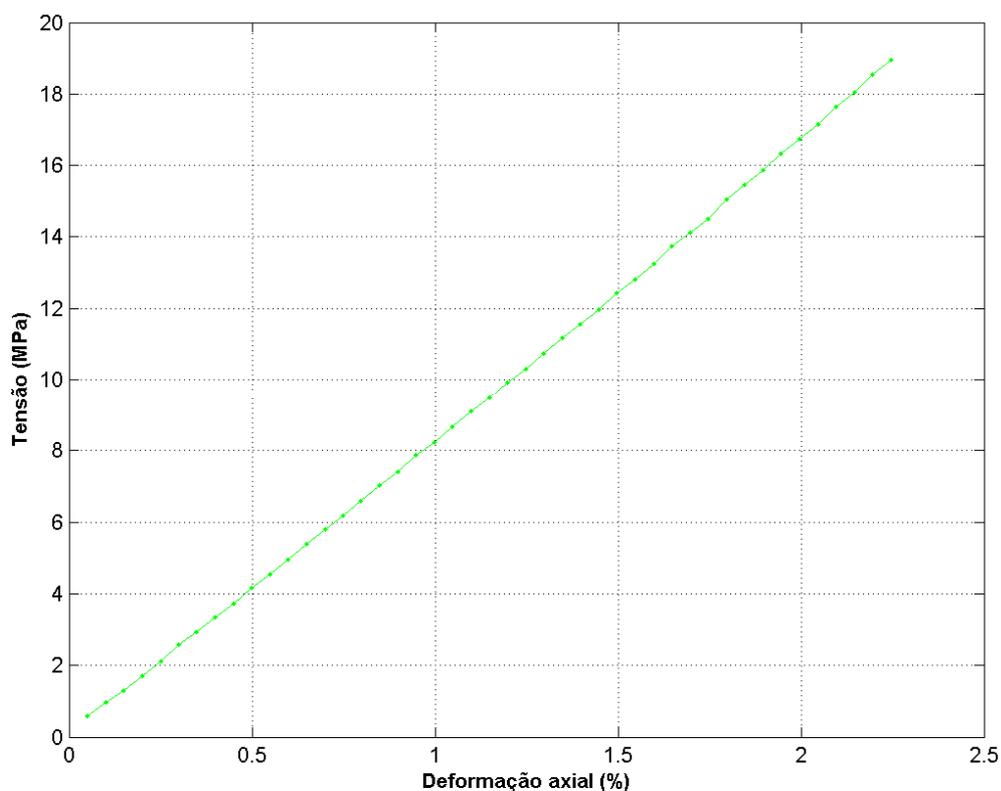
Figura 35 – Ruptura da amostra no ensaio de compressão uniaxial.



Fonte: A autora.

Também foi feito um ensaio para avaliar a resistência à compressão uniaxial da amostra 16, com massa específica de  $1,73 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ , que chegou a atingir a capacidade máxima do anel disponível (5 toneladas), quando decidiu-se interromper o ensaio para não danificar a prensa. Porém, os valores de parte da curva foram registrados e são mostrados na Figura 36.

Figura 36 - Curva tensão-deformação da amostra 16.



Fonte: A autora.

A curva mostra que a rocha sofreu deformações elásticas tendo comportamento linear. O ensaio não chegou ao final por limitações do equipamento, porém pode-se dizer que a UCS que seria obtida é maior que 18 MPa e o módulo de elasticidade considerando a parte linear é de 8,34 MPa, valores maiores que os obtidos na rocha com densidade inferior.

#### 4.7 Modelagem do problema

A simulação do transporte reativo do fluxo de uma fase no meio poroso foi realizada no programa PHREEQC (PARKHURST E APPELO, 1999). Para tal, foi utilizada a função de transporte que modela o transporte unidimensional de solutos, água, colóides e calor provenientes do processo conjunto de advecção e dispersão, difusão e difusão em zonas estagnadas adjacentes ao sistema de fluxo unidimensional. Esse programa realiza reações em batelada e a cada passo é adicionada determinada quantidade de fluido à fase de minerais e o programa buscará um equilíbrio.

O modelo foi construído utilizando 5 blocos de 0,20 metros de comprimento cada. Todos os blocos continham 1 litro do fluido de formação e os minerais que compunham a rocha. A

dispersividade utilizada foi de 0,10 metros e as condições de contorno foram do tipo Cauchy (de fluxo) tanto no primeiro quanto no último bloco. O fluxo ocorreu através da passagem de 1L do fluido de um bloco ao outro, sendo que um bloco recebeu o fluido de injeção (bloco 1) e passou de bloco em bloco até a saída (bloco 5). Ressalta-se que não foi aplicada a lei de Darcy já que tais blocos não possuíam porosidade nem permeabilidade. A composição mineral do problema é mostrada na Tabela 16. Foram feitas as considerações que a halimeda era totalmente composta por aragonita e que 70% do cimento utilizado era composto de portlandita e 30% de gesso. Os cálculos que foram utilizados são mostrados no Apêndice A.

Tabela 16 – Composição mineral do problema.

Constituinte	Mineral	Densidade molar (mol/L)	Número de moles
Halimeda	Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ )	29,40	2,0
Cimento	Portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	29,86	0,8
	Gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )	17,06	0,12
Areia	Quartzo ( $\text{SiO}_2$ )	44,17	0,17

Fonte: A autora.

O fluido de injeção tinha pH 3 e o fluido de formação tinha pH 12,07. As composições destes foram obtidas através da fotometria de chama e são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 – Composição dos fluidos utilizados no modelo.

Espécie	Concentrações	
	Fluido de injeção (mmol/kg de água)	Fluido de formação (mg/kg de água)
Cl	1	-
Ca	-	155,52
Na	-	165,22
K	-	250,52

Fonte: A autora.

Ribeiro (2017) fez uma análise preliminar do comportamento do transporte reativo de água carbonatada em rochas carbonáticas usando o PHREEQC e calculou o que seria a mudança de porosidade em um reservatório de porosidade inicial conhecida baseado no acréscimo ou decréscimo em moles do mineral devido à dissolução ou precipitação. Considerando a porosidade inicial da rocha como sendo 23%, sabendo que o volume poroso em um bloco corresponde ao volume de fluido (1L) no PHREEQC e que a variação de volume é a variação em moles do mineral dividido por sua densidade molar (mol/L):

$$\phi_{PHREEQC} = 0,23 \left( 1 \pm \sum \text{variação em litros do mineral} \right) \quad 4.1$$

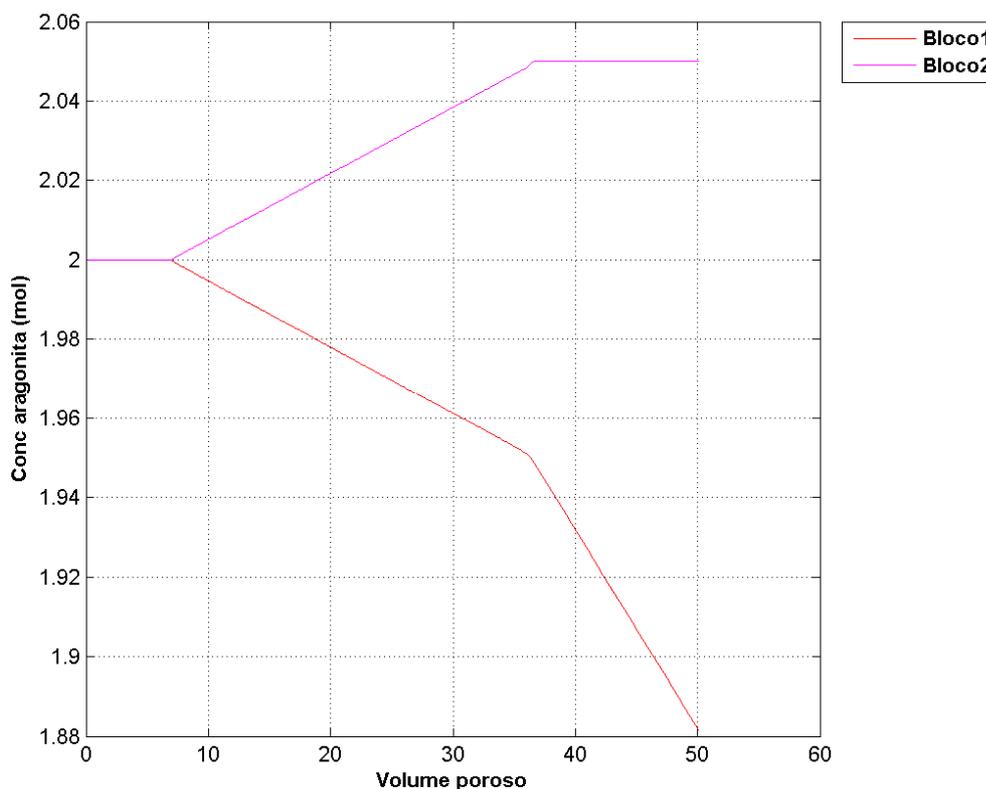
$$\phi_{PHREEQC} = 0,23 \left( 1 \pm \sum \frac{\text{variação em moles do mineral}}{\text{densidade molar}} \right) \quad 4.2$$

Dessa forma, considera-se que os minerais que causam a dissolução/precipitação são a aragonita, a portlandita e o gesso e a variação em moles destes minerais é usada para o cálculo da porosidade. Com essa porosidade também se pode calcular a permeabilidade associada através da relação de Carman-Kozeny (CMG, 2014):

$$k_{atual} = k_{inicial} \left( \frac{\phi_{atual}}{\phi_{inicial}} \right)^3 \cdot \left( \frac{1 - \phi_{inicial}}{1 - \phi_{atual}} \right)^2 \quad 4.3$$

O modelo construído no PHREEQC não considera, portanto, que a rocha estava seca, mas que havia um fluido de formação em equilíbrio antes da dissolução. A Figura 37 mostra a variação de concentração da aragonita quando é injetado o ácido clorídrico de pH 3.

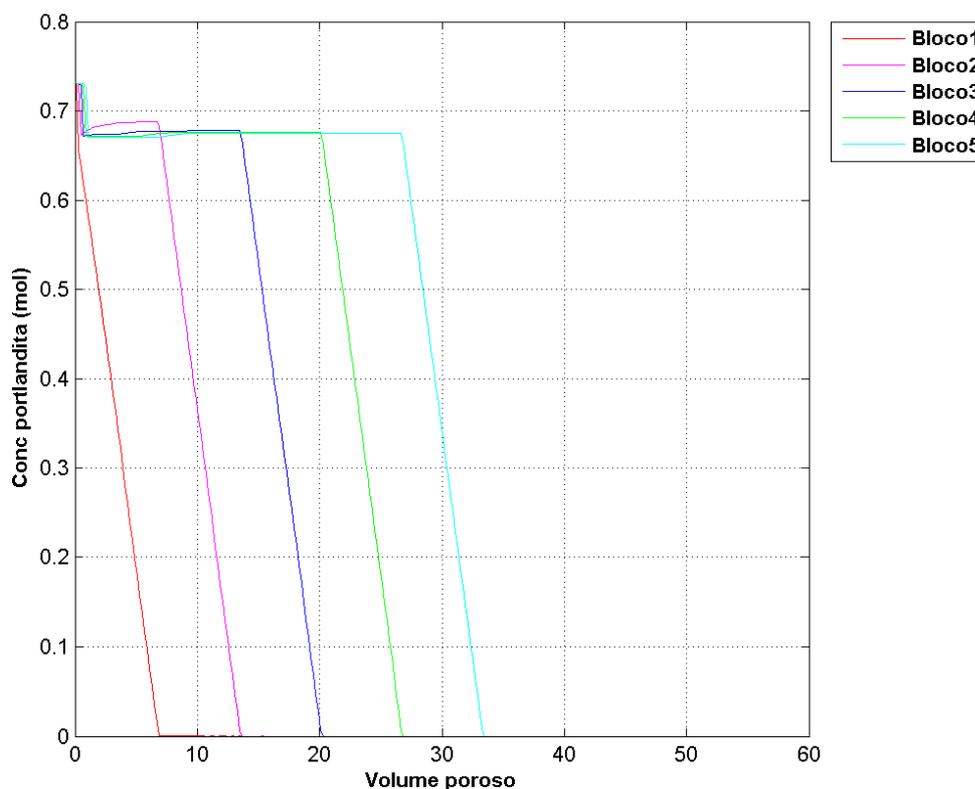
Figura 37 – Evolução da concentração de aragonita nos blocos 1 e 2.



Fonte: A autora.

No primeiro bloco é possível perceber a dissolução da aragonita e que sua concentração é tão alta que ela não chega a se dissolver completamente. No segundo bloco, inicialmente ocorre um aumento de concentração da aragonita. Nos blocos 3, 4 e 5 a concentração permanece em 2 moles e não houve variação significativa desse valor mostrando que em nenhum bloco a aragonita desaparece completamente e que a dissolução desta acontece apenas no primeiro bloco. Também foi notável a variação de concentração da portlandita (Figura 38).

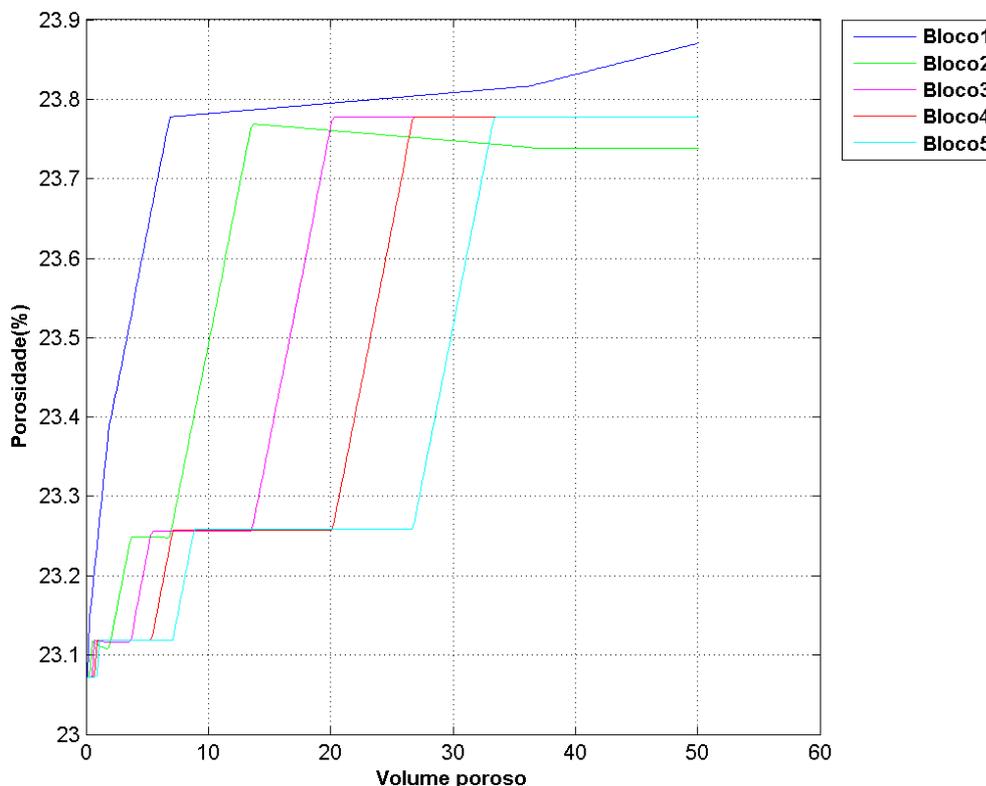
Figura 38 – Evolução da concentração da portlandita nos blocos de 1 a 5.



Fonte: A autora.

A portlandita é completamente dissolvida durante o processo de transporte reativo em todos os blocos. A cada bloco são necessários mais volumes porosos para que ela se dissolva e sua concentração aumenta levemente no bloco 2. Já a variação de concentração de gesso foi desprezível em todos os blocos. A evolução da porosidade é mostrada na Figura 39. Utilizou-se a porosidade inicial como sendo a do LCP14 (antes da dissolução) obtida pelo método da TC que foi de 23% e foi considerado que a variação da porosidade é associada à variação de concentração da aragonita, da portlandita e do gesso.

Figura 39 – Evolução da porosidade calculada a partir da variação do volume dos minerais presentes nos blocos de 1 a 5.

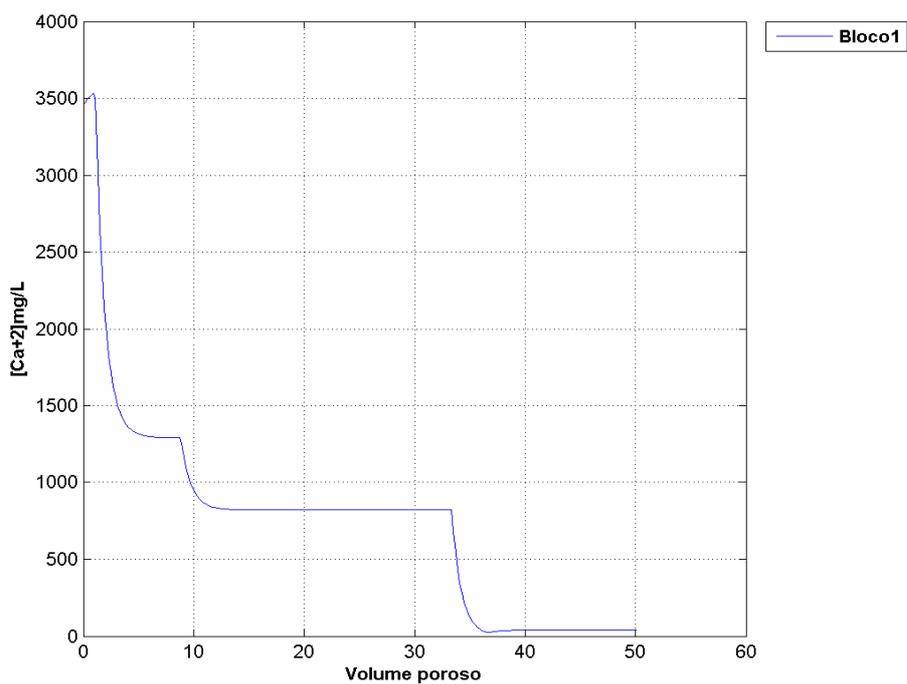


Fonte: A autora.

O aumento rápido da porosidade no bloco 1 mostra uma dissolução moderada neste. No bloco 2 ocorre uma diminuição da porosidade, como consequência da precipitação da aragonita que foi mostrado na Figura 37. Nos blocos seguintes a porosidade aumenta e se torna constante. A precipitação de minerais que causa a diminuição na porosidade no bloco 2 ocorre provavelmente porque a dissolução inicial torna a solução rica em íons de cálcio que reagem e reprecipitam. Segundo Ribeiro (2017) a precipitação é limitada no tempo, diminui com a propagação do fluido ácido e ocorre devido à dispersão resultante do transporte relativo que aumenta a concentração dos íons em solução.

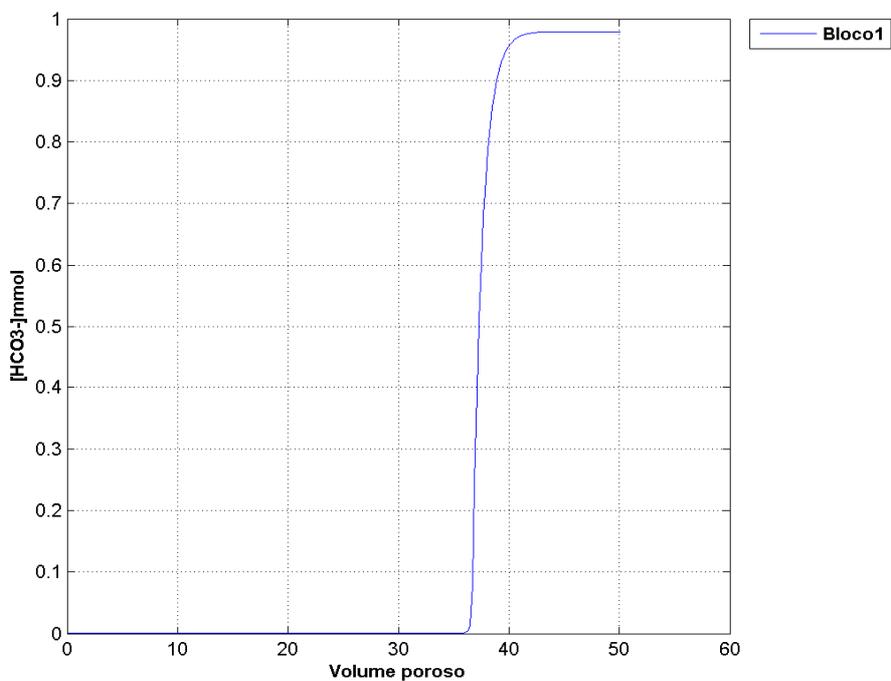
As Figuras de 40 a 42 mostram as concentrações de cálcio aquoso, íon bicarbonato e o pH do bloco 1.

Figura 40 – Evolução da concentração de cálcio aquoso no bloco 1.



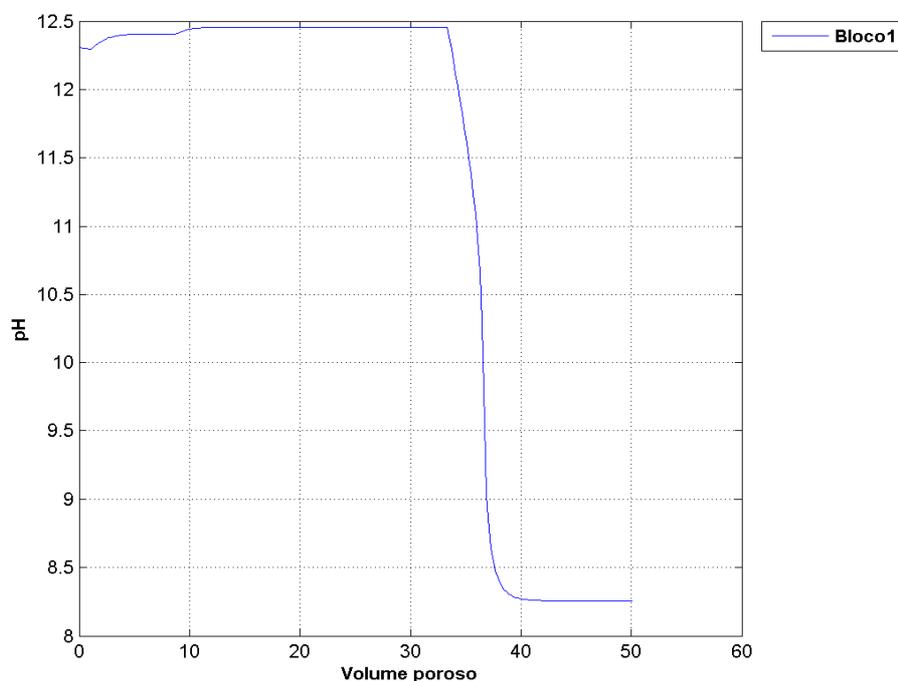
Fonte: A autora.

Figura 41 – Evolução da concentração do íon bicarbonato no bloco1.



Fonte: A autora.

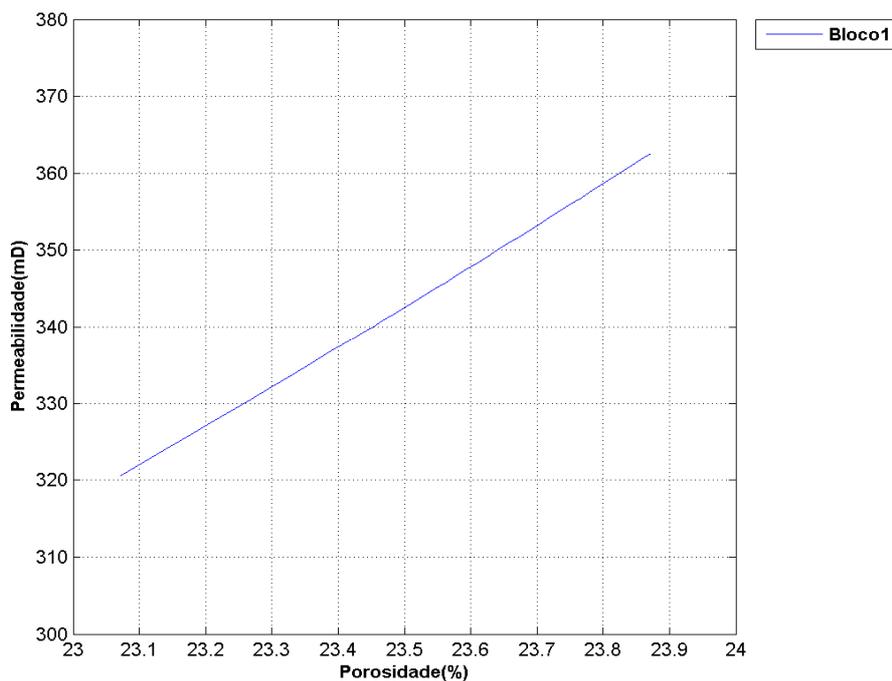
Figura 42 – Evolução do pH no bloco 1.



Fonte: A autora.

O cálcio presente só é completamente dissolvido após a injeção de aproximadamente 35 volumes porosos e a dissolução dos minerais acontece gradualmente, sendo que a concentração de cálcio é constante em alguns momentos. Esse comportamento é observado em todos os outros blocos e pode ser justificado pela alta concentração de cálcio nos minerais presentes. A concentração inicial de cálcio obtida na modelagem, 3500 mg/L, é bem maior do que a obtida na maioria das análises químicas experimentais, 200mg/L. Após o consumo de todo o cálcio presente observou-se que a concentração do íon bicarbonato em solução aumenta bastante e o pH que durante todo o processo de dissolução manteve-se alto (12,5) cai para aproximadamente 8,3. O pH não chega a atingir o valor da solução de entrada pois o íon bicarbonato age como um tampão neutralizando o ácido injetado. A Figura 43 mostra o avanço da permeabilidade versus porosidade obtida no bloco 1.

Figura 43 – Avanço da permeabilidade calculada a partir da relação de Carman-Kozeny em relação à porosidade no bloco 1.



Fonte: A autora.

A permeabilidade inicial utilizada foi a do CP7 de 317 mD e após a injeção do ácido a permeabilidade chegou a 360 mD. Ribeiro (2017) ainda afirma que a permeabilidade e a porosidade são importantes apenas enquanto houver mineral a ser dissolvido e a precipitação é mais acentuada quando existe uma dissolução forte na entrada.

Ribeiro (2017) em seu modelo do PHREEQC da dissolução da rocha carbonática (composta apenas por calcita e quartzo) mostrou que a dissolução ocorreu apenas no primeiro bloco e a precipitação em todos os outros. A adição da portlandita e do gesso no modelo mostrou o que foi observado experimentalmente, isto é, que o sistema é mais reativo, sendo observado maior dissolução e precipitação também nos outros blocos. É importante notar, porém que a porosidade e permeabilidade encontrados são estimativas, já que as células do PHREEQC são como tanques reativos funcionando em batelada, onde não é aplicada a lei de Darcy. Outro aspecto importante observado por Luquot e Gouze (2009) é que as relações de variação de porosidade e permeabilidade também irão depender das características do fluido reativo que podem induzem a formação de canais altamente condutivos, os wormholes, não considerados também nesse modelo.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando as discussões feitas a respeito dos resultados dessa dissertação chegam-se às seguintes conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

### 5.1 Conclusões

A dissolução das rochas carbonáticas artificiais com ácido clorídrico de pH 3 mostrou-se forte, desencadeando mecanismos de arraste e de precipitação na rocha. As permeabilidades aumentaram em média de 2 a 3 vezes a permeabilidade inicial em menos de 8 horas de ensaio e foram reduzidas em 70% no final do ensaio. A interação rocha-fluido foi influenciada pela heterogeneidade (variações na densidade, e na acomodação de camadas na compactação) dos carbonatos, ainda que as amostras tenham sido elaboradas através de uma mesma metodologia. A queda de permeabilidade foi provavelmente influenciada por fenômenos de obstrução da garganta de poros, pela formação de uma camada estável na superfície reativa resultante da dissolução do cimento e pela supersaturação de cátions  $\text{Ca}^{2+}$  ocasionando a precipitação.

A dissolução com água mostrou um processo de transporte reativo do carbonato semelhante à ação do ácido. Apesar de a calcita ter baixa solubilidade em água ela se torna mais solúvel com o aumento da pressão e da possível dissolução do dióxido de carbono atmosférico na água. O pH manteve-se alto no final das dissoluções porque ainda havia carbonato reagindo mesmo que não fossem observadas mais mudanças na permeabilidade devido à obstrução dos poros.

A evolução temporal do volume acumulado de solução utilizada mostrou que algumas rochas sintéticas apresentaram consumo rápido e linear de solução. Esse comportamento provavelmente ocorreu por predominar o regime de transporte de fluido nessas dissoluções. Outras amostras mostraram consumo baixo de solução, incluindo a amostra com maior densidade. Esse comportamento sugeriu que o mecanismo de reação nestas foi maior que o de transporte de fluidos e solutos.

A mineralogia mostrou que as rochas sintéticas eram constituídas principalmente por minerais carbonáticos como aragonita, calcita e portlandita e apresentaram porosidades do tipo intergranular, intragranular e de fratura. Segundo a classificação de Dunham apresentaram organizações típicas de *wackestone* e *packstone*. A análise de lâmina delgada após a dissolução mostrou regiões em que a rede permoporosa foi bastante reduzida pela provável deposição de fragmentos e regiões que sofreram forte dissolução.

O perfil de radiodensidade das amostras com maior densidade provou que a acomodação dos sedimentos foi mais uniforme que nas de menor densidade. Através dela também foi visualizado que após a dissolução o sistema de poros do topo e da base da amostra possuíam estrutura de poros diferentes, sendo que a superfície, que foi atacada primeiro, teve menor radiodensidade e conseqüente maior porosidade. A porosidade que melhor representou a rocha sintetizada foi obtida através da tomografia computadorizada por ser uma técnica não destrutiva e não haver interação química da rocha durante a obtenção dos dados. A porosidade absoluta da rocha foi de 23% e após a dissolução reduziu, chegando a 20%.

As amostras com maior tempo de cura apresentaram comportamento frágil, típico de rochas duras e resistentes e com a dissolução, as rochas artificiais apresentaram comportamento de frágil a frágil-ductil, não sendo completamente fragilizadas provavelmente pelas obstruções provenientes da precipitação. A tensão de ruptura (UCS) das amostras com 14 dias foi de 3,7 MPa, com módulo de elasticidade de 3,7 MPa e após a dissolução foram de 4,3 e 4,9 MPa, respectivamente.

A modelagem do problema também apresentou uma forte dissolução com precipitação, sendo que a aragonita só foi dissolvida no primeiro bloco e não chegou a ser completamente dissolvida. Já a portlandita foi fortemente dissolvida, sendo reponsável pelo aumento da porosidade em todos os blocos. A precipitação da aragonita ocorreu no segundo bloco devido a concentração de íons e dispersão resultantes da dissolução no primeiro bloco. A adição da portlandita no modelo comprovou o que foi observado experimentalmente, isto é, que o sistema é mais reativo com a adição do cimento, sendo observado maior dissolução bem como precipitação.

De maneira geral a metodologia utilizada foi satisfatória para a produção da rocha carbonática sintética com características petrofísicas semelhantes as de uma rocha carbonática natural. Porém, a densidade e a resistência mecânica dessa rocha ainda podem ser aumentadas e avaliadas através de equipamentos mais robustos. A forte obstrução e redução da permeabilidade também não são características de um reservatório de qualidade para a exploração, dessa forma precisam ser melhor estudadas as proporções ideais de componentes que aliem resistência mecânica, alta porosidade, baixa permeabilidade e dissolução uniforme.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para pesquisas posteriores na linha de estudo da interação entre o fluido e rocha carbonática artificial sugere-se:

- Sintetizar rochas utilizando maiores energias de compactação como as do próctor intermediário e a do próctor modificado para obter rochas com maior densidade e resistência.
- Construção de amostras com fissuras para analisar o comportamento geomecânico, a permeabilidade frente a passagem de um fluido reativo e comparar com as características de rochas fraturadas reais.
- Realizar as tomografias das rochas artificiais em maior quantidade, explorando melhor a capacidade de resolução do equipamento, escaneando em pequenas partes das rochas, fazendo em seguida sua reconstrução, bem como realizar o tratamento de dados para buscar a porosidade efetiva.
- Introduzir o estudo multifásico e realizar pesquisas sobre a influência da injeção de salmoura alternada com dióxido de carbono nas propriedades petrofísicas da rocha carbonática adicionando posteriormente o óleo para o estudo de características como a molhabilidade e fator de recuperação.
- Utilizar a modelagem com acoplamento termo-hidro-mecânico e químico do problema de transporte reativo.

## REFERÊNCIAS

ABBASZADEH, M.; NASIRI, M.; RIAZI, M. Experimental investigation of the impact of rock dissolution on carbonate rock properties in the presence of carbonated water. **Environ Earth Sci**, v. 75, n. 791, p. 1-6, 2016.

AHR, W. M. **Geology of Carbonate Reservoirs**. New Jersey: Wiley, 2008.

AL-HOMADHI, E. S.; HAMADA, G. M. Determination of petrophysical and mechanical properties interrelationship for simulated sands. **Engineering Journal of the University of Qatar**, v. 16, p. 1-10, 2003.

APPELO, C. A. J.; POSTMA, D. **Geochemistry, Groundwater and Pollution**. Netherlands (Amsterdam): A.A. Balkema Publishers, 2005.

ARCHILLA, N. et al. **Petrophysical, mineralogical and P wave velocity characterization of Albian carbonates from Campos basin, Brazil**. SEG Houston 2013 Annual Meeting. Houston: 2989-2993 p. 2013.

ASS'AD, J. M.; TATHAM, R. H.; MCDONALD, J. A. A physical model study of microcrack-induced anisotropy. **Geophysics**, v. 57, n. 12, p. 1562-1570, 1992.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733 (1991) - Cimento Portland de alta resistência inicial**. Rio de Janeiro 1991.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6508 (1984) - Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro 1984.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7182 (1986) - Solo - Ensaio de Compactação**. Rio de Janeiro 1986.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9778 (1987) - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água por imersão - Índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro 1987.

BACCI, G.; KORRE, A.; DURUCAN, S. An experimental and numerical investigation into the impact of dissolution/precipitation mechanisms on CO<sub>2</sub> injectivity in the wellbore and far field regions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 579-588, 2011.

CAILLY, B. et al. Geological storage of CO<sub>2</sub>: A state-of-the-art of injection processes and technologies. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP**, v. 60, n. 3, p. 517-525, 2005.

CARVALHO, J. C. et al. **Solos Não Saturados no Contexto Geotécnico**. Brasil (São Paulo): Associação Brasileira de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica, 2015.

CHOQUETTE, P. W.; PRAY, L. C. Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. **The American Association of Petroleum Geologists Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 207-250, 1970.

CMG. **GEM Manual** 2014.

COSTA, L. F. **Tomografia computadorizada de raios-x aplicada à caracterização do espaço poroso do solo**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

DING, P. et al. Measurements of seismic anisotropy in synthetic rocks with controlled crack geometry and different crack densities. **Pure and Applied Geophysics**, v. 174, p. 1907-1922, 2017.

DUNHAM, R. L. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. **Memoir American Association Petroleum Geologists**, p. 108-221, 1962.

FEDRIZZI, R. M.; CEIA, M.; MISSÁGIA, R. Synthesis and physical characterization of artificial carbonate rocks. SEG Denver 2014 Annual Meeting, 2014, Denver.

FORMIGLI FILHO, J. M.; PINTO, A. C. C.; ALMEIDA, A. S. Santos Basin's Pré-Salt reservoirs development - The way ahead. Offshore Technology Conference, 2009, Texas (Houston).

FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. **AICHE Journal**, v. 44, n. 9, p. 1933-1949, 1998.

GIGER, S. B. et al. Design, operation and validation of a new fluid-sealed direct shear apparatus capable of monitoring fault-related fluid flow to large displacements. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, v. 48, p. 1160-1172, 2011.

GRIGG, R. B.; MCPHERSON, B. J.; SVEC, R. K. **Laboratory and model tests at reservoir conditions for CO<sub>2</sub>-brine-carbonate rock systems interactions.** Second Annual Carbon Sequestration Conference. Washington, D.C. 2003.

GUTBERLET, T.; HILBIG, H.; BEDDOE, R. E. Acid attack on hydrated cement - Effect of mineral acids on the degradation process. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 35-43, 2015.

HALL, A. C.; LUNSFORD, F. R. **Method for inhibition of carbonate dissolution in the recovery of oil utilizing CO<sub>2</sub>.** U. S. Patent: Mobil Oil Corporation. 4410043: 5 p. 1982.

HERMAN, G. T. **Fundamentals of Computerized Tomography.** USA (New York): Springer, 2009.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. **Energy Convers. Mgmt**, v. 38, p. S193-S198, 1997.

HOPLEY, D. **Encyclopedia of Modern Coral Reefs: Structure, Form and Process.** Australia (Townsville): Springer, 2011.

HUSSEINY, A. E.; VANORIO, T. **Synthesis of micritic carbonate analogs: effect on velocity-pressure sensitivity and dissolution.** SEG Houston 2013 Annual Meeting: 2797-2801 p. 2013.

ISMAIL, M. A. et al. Cementation of porous materials using calcite. **Geotechnique**, v. 52, n. 5, p. 313-324, 2002.

IZGEC, O. et al. CO<sub>2</sub> Injection in carbonates. **SPE 93773**, p. 1-9, 2005.

KALINSKI, M. E. **Soil Mechanics Lab Manual**. USA (Kentucky): Wiley, 2011.

KUCHARSKI, E. et al. Engineering properties of CIPS cemented calcareous sands. In: MARINOS, W. S. A. P., Proceedings 30th International Geological Congress, 1996, Beijing, China. p.449-460.

LIU, Z.; YUAN, D.; DREYBRODT, W. Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite. **Environ Geol**, v. 49, p. 274-279, 2005.

LOBATO, K. **Simulação física e numérica de problemas de estabilidade de poços**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) PUC RIO - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LUQUOT, L.; GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO<sub>2</sub> into carbonate rocks. **Chemical Geology**, v. 265, p. 148-159, 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties and materials**. 3<sup>a</sup>. McGraw-Hill, 2006.

MELLO, S. F. **Estudo sobre simulação composicional de reservatórios de petróleo com injeção de CO<sub>2</sub>**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MELO, L. M. P. **Análise numérico-experimental de rochas carbonáticas sintéticas submetidas à injeção de um fluido reativo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

NAKANO, C. M. F. et al. Pre-Salt Santos Basin - Extended well test and production pilot in the Tupi Area - The planning phase. Offshore Technology Conference, 2009, Texas (Houston).

NIRAULA, L. D. **Development of modified T-Z curves for large diameter piles/drilled shafts in limestone for FB-Pier**. 2004. Master of engineering University of Florida, Florida.

OLIVEIRA, A. D. **Análise das alterações físico-químicas decorrentes de ensaios de dissolução em rochas carbonáticas sintéticas**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

PALMÉN, A. **Stabilization of frictional soil through injection using CIPS**. 2012. (Master of Science Thesis). Division of Soil and Rock Mechanics, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. **User's guide to PHREEQC (version 2)— a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations** 1999.

PRZYBYLINSKI, J. L. The role of bicarbonate ion in calcite scale formation. **SPE Production Engineering**, p. 63-67, 1987.

RATHORE, J. S. et al. P- and S- wave anisotropy of a synthetic sandstone with controlled crack geometry. **Geophysical Prospecting**, v. 43, p. 711-728, 1995.

RIBEIRO, A. S. **Modelling of geochemical reactions during CO<sub>2</sub> WAG injection in carbonate reservoirs**. 2017. Thesis (Doctorate in Civil and Environmental Engineering) Federal University of Pernambuco, Recife.

ROGERS, J. D.; GRIGG, R. B. A literature analysis of the WAG injectivity abnormalities in the CO<sub>2</sub> process. **SPE 73830**, p. 375-386, 2001.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Editora Interciência, 2006.

ROSS, G. D. et al. The dissolution effects of CO<sub>2</sub>-brine systems on the permeability of U.K. and North Sea calcareous sandstones. **SPE/DOE 10685**, 1982.

SAYEGH, S. G. et al. Rock/fluid interactions of carbonated brines in a sandstone reservoir: Pembina Cardium, Alberta, Canada. **SPE Formation Evaluation**, v. 5, n. 04, p. 399-405, 1990.

STEEFEL, C. I. Geochemical Kinetics and Transport. In: BRANTLEY, S. L.; KUBICKI, J. D., *et al* (Ed.). **Kinetics of Water-Rock Interaction**. USA (Pennsylvania): Springer, 2008. p.545-571.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A.; MEHTA, S. Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rocks. **SPE Journal**, v. 11, n. 04, p. 488-496, 2006.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

TILLOTSON, P. et al. Observations of fluid-dependent shear-wave splitting in synthetic porous rocks with aligned penny-shaped fractures. **Geophysical Prospecting**, v. 59, p. 111-119, 2011.

TILLOTSON, P. et al. Experimental verification of the fracture density and shear-wave splitting relationship using synthetic silica cemented sandstones with a controlled fracture geometry. **Geophysical Prospecting**, v. 60, p. 516-525, 2012.

VALLEJO, L. I. G. et al. **Ingeniería Geológica**. España (Madrid): Pearson, 2004.

VANORIO, T.; PRASAD, M.; NUR, A. Elastic properties of dry clay mineral aggregates, suspensions and sandstones. **Geophys. J. Int.**, v. 155, p. 319-326, 2003.

ZEKRI, A. Y.; SHEDID, S. A.; ALMEHAIDEB, R. A. Investigation of supercritical carbon dioxide, asphaltenic crude oil, and formation brine interactions in carbonate formations. **Journal of Petroleum Science and Engineering** v. 69, p. 63-70, 2009.

ZHANG, X.; SPIERS, C. J. Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry. **International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences**, v. 42, p. 950-960, 2005.

## APÊNDICE A – CÁLCULOS UTILIZADOS NA MODELAGEM

Este apêndice tem como objetivo fornecer informações sobre o cálculo das quantidades de minerais utilizados na modelagem do problema de transporte reativo. Para as amostras de menor densidade foi utilizada a densidade ( $\rho$ ) de 1,5 g/cm<sup>3</sup> e as dimensões da amostra foram de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura (volume – V – de 196,35 cm<sup>3</sup>). Através da Equação A.1 calculou-se a massa total de sedimentos utilizada (294,52g). Seguindo-se as proporções dos componentes utilizados na metodologia experimental e mostrados na Tabela 18 obtiveram-se as massas (m) dos sedimentos.

$$m = \rho V \quad \text{A.1}$$

Tabela 18 – Massas e proporções dos sedimentos utilizados para a amostra de menor densidade.

Componente	Constituinte	Porcentagens em massa	Massa (g)
Agregado	Halimeda	95%	199,86
	Areia	5%	10,52
Aglomerante	Cimento CPV ARI	40%	84,15

Fonte: A autora.

Assumindo-se que a halimeda é constituída somente de aragonita, que do cimento 70% é constituído de portlandita e 30% de gesso e tomando-se a massa molecular (MM) dos minerais, o número de moles (n) é dado pela Equação A.2. A Tabela 19 mostra adicionalmente os minerais e quantidades utilizados.

$$n = \frac{m}{MM} \quad \text{A.2}$$

Tabela 19 – Minerais e número de moles utilizados na modelagem do problema de transporte reativo.

Mineral	Massa (g)	Massa molecular (g/mol)	Número de moles
Aragonita (CaCO <sub>3</sub> )	199,86	100	2,00
Quartzo (SiO <sub>2</sub> )	10,52	60	0,17
Portlandita (Ca(OH) <sub>2</sub> )	58,91	74	0,80
Gesso (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)	25,25	208	0,12

Fonte: A autora.