

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

DANIEL ARAÚJO FARIAS DE MELO

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO EM
ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS**

Recife

2017

DANIEL ARAÚJO FARIAS DE MELO

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO EM
ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil do Centro de Tecnologia e Geociências – CTG, da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito para obtenção do título de Engenheiro Civil

Área de concentração: Engenharia Civil; Geotécnica; Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

M528e Melo, Daniel Araújo Farias de.
 Estudo experimental do processo de dissolução em rochas
 carbonáticas sintéticas / Daniel Araújo Farias de Melo. - 2017.
 44 folhas, il.

 Orientador: Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães.
 TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Departamento de Engenharia Civil, 2017.
 Inclui Referências.

 1. Engenharia Civil. 2. Dissolução. 3. Rocha carbonática sintética.
 4. Armazenamento geológico de CO². I. Guimarães, Leonardo José do
 Nascimento (Orientador). II. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-67



**1.1.1.1.1.1 SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
COORDENAÇÃO DO CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**ATA DA DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA
CONCESSÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO CIVIL**

CANDIDATO: Daniel Araújo Farias de Melo

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Leonardo José do Nascimento Guimarães

Examinador 1: Prof^a. Analice França Lima Amorim

Examinador 2: Prof^a. Lícia Mouta da Costa

TÍTULO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO:

**ESTUDO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO EM ROCHAS
CARBONÁTICAS SINTÉTICAS**

LOCAL: Sala Jaime Gusmão

DATA: 09/02/2017 – **HORÁRIO DE INÍCIO:** 14:00.

Em sessão pública, após exposição de cerca de 30 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca com NOTA: 9 (deixar 'Exame Final', quando for o caso).

1) **aprovado(s) (nota $\geq 7,0$)**, pois foi demonstrado suficiência de conhecimento e capacidade de sistematização no tema da monografia e o texto do trabalho aceito.

As revisões observadas pela banca examinadora deverão ser corrigidas e verificadas pelo orientador no prazo máximo de 30 dias (o verso da folha da ata poderá ser utilizado para pontuar revisões).

O trabalho com nota no seguinte intervalo, $3,0 \leq \text{nota} < 7,0$, será reapresentado, gerando-se uma nova ata; sendo o trabalho aprovado na reapresentação, o aluno será considerado **aprovado com exame final**.

2) **reprovado(s). (nota $< 3,0$)**

Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é assinada pelos membros da banca e pelos candidatos.

Recife, 09 de Fevereiro de 2017.

Orientador:

Avaliador 1:

Avaliador 2:

Candidato 1:

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela fortaleza, determinação e serenidade a mim concedidos durante esse percurso.

Aos meus pais, Rivaldo, Daniele, Bruno e Beth, meus irmãos, Junior e Rafael por amor, confiança e paciência depositados. Também a todos os familiares que, longe ou perto, sempre estiveram ao meu lado.

À Comunidade Católica Lumen, na pessoa de Luca, pela unidade, apoio e oração.

Ao meu orientador, Professor Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães, pelo acompanhamento, orientação e amizade. À Professora Dra. Analice Amorim por toda colaboração prestada.

À toda equipe do Laboratório de Métodos Computacionais e Geomecânica (LMCG), em especial, Aline Oliveira, Laís Lopes e lally Kimberly que me auxiliaram, de maneira ímpar, nessa caminhada. Também à equipe do Grupo de Resíduos Sólidos (GRS) sempre dispostos a ajudar.

A Antônio Brito, sempre presente e disponível para prestar auxílio, se tornando fundamental para realização deste trabalho.

Por fim, a todos os amigos que estiveram presentes nesse processo e que contribuíram de alguma forma para minha formação.

RESUMO

As recentes descobertas de hidrocarbonetos nos chamados reservatórios pré-sal colocaram o Brasil em destaque na indústria de petróleo mundial. Por outro lado, a emissão de gases de efeito estufa, principalmente CO₂, vem contribuindo significativamente para mudanças na dinâmica do clima global. Nesse contexto, o armazenamento geológico de CO₂ surge como um dos principais métodos de amenizar a emissão desse gás através de sua captura e imobilização em locais seguros onde não possa mais se relacionar com a atmosfera. O objetivo deste trabalho foi avaliar a evolução da permeabilidade ocorrida em uma rocha carbonática sintética devido a injeção de HCl. Foi realizado um ensaio de dissolução em laboratório utilizando uma rocha carbonática sintética para simular as condições do reservatório quando submetido a passagem de fluido reativo. Foi ensaiada uma amostra de densidade 1,8/cm³, composta por 50% de areia quartzosa, 25% de hidróxido de cálcio e 25% de halimeda. Para realização do experimento utilizou-se uma célula de dissolução modificada desenvolvida por Oliveira (2016). O procedimento utilizado consistiu na injeção de uma solução de HCl de pH 4 através de um fluxo descendente, a amostra foi submetida a um gradiente de pressão de 100 kPa e uma pressão confinante de 150 kPa. Para avaliação da evolução da permeabilidade ao longo do ensaio, a solução efluente foi coletada em recipientes graduados de 250 ml, registrando-se o tempo para a percolação do volume coletado e quantificou-se através da Lei de Darcy. Observou-se no experimento um aumento da permeabilidade junto com um aumento significativo no tempo de ensaio quando comparado a ensaios realizados com rochas de menores densidades. Também notou-se um aumento de dez vezes na permeabilidade inicial da amostra em relação à rocha mais densa. A maior densidade na amostras foi obtida através de uma maior intensidade na energia de compactação da rocha sintética, ocasionando, como se observa por tomografia, uma melhor distribuição dos poros e dos minerais presentes quando comparada a amostra de menor densidade. Esse conjunto de estudo levou a conclusão de que pequenas variações na densidade, bem como na distribuição da porosidade e granulometria dos minerais da amostra pode levar a grandes disparidades na evolução das propriedades petrofísicas da mesma.

Palavras-chave: Dissolução; Rocha carbonática sintética; Armazenamento geológico de CO₂.

ABSTRACT

The recent discoveries of hydrocarbons in the so-called pre-salt reservoirs have put Brazil in the spotlight in the world oil industry. On the other hand, the emission of greenhouse gases, mainly CO₂, has contributed significantly to changes in global climate dynamics. In this context, the geological storage of CO₂ appears as one of the main methods of mitigating the emission of this gas through its capture and immobilization in safe places where it can no longer relate to the atmosphere. The objective of this work was to evaluate the evolution of permeability in a synthetic carbonic rock due to HCl injection. A laboratory dissolution test was performed using a synthetic carbonate rock to simulate reservoir conditions when submitted to the passage of reactive fluid. A density sample 1.8 g/cm³, composed of 50% quartz sand, 25% calcium hydroxide and 25% halimeda was tested. A modified dissolution cell developed by Oliveira (2016) was used to perform the experiment. The procedure used consisted of injecting a pH 4 HCl solution through a downward flow, the sample was subjected to a pressure gradient of 100 kPa and a confining pressure of 150 kPa. To evaluate the evolution of permeability throughout the test, the effluent solution was collected in 250 ml graduated containers, recording the time for the percolation of the collected volume and quantified through Darcy's Law. An increase in permeability was observed in the experiment followed by a significant increase in the test time when compared to tests performed with rocks with lower densities. A ten-fold increase in the initial permeability of the sample was also noted relative to the denser rock. The higher density in the samples was obtained through a higher intensity in the compaction energy of the synthetic rock, causing, as observed by tomography, a better distribution of the pores and minerals present when compared to the sample of lower density. This study group led to the conclusion that small variations in the density, as well as in the porosity and grain size distribution of the minerals of the sample can lead to great disparities in the evolution of the petrophysical properties of the sample.

Key-words: Dissolution; Synthetic carbonate rock; Geological storage of CO₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema da estrutura porosa de um reservatório.....	15
Figura 2.2 - Injeção de CO ₂ para recuperação avançada (EOR) com armazenamento do CO ₂ retido.	22
Figura 2.3 - Opções de armazenamento geológico de CO ₂	23
Figura 3.1 –Célula de compactação utilizada para preparação da amostra. (a) Projeto da célula, com dimensões em milímetros e (b) Célula montada.	28
Figura 3.2 – Célula de dissolução.....	29
Figura 3.3 – Projeto da célula de dissolução, com valores em milímetros. (a) Divisão das peças do equipamento e (b) projeção da célula montada.....	30
Figura 3.4 – Válvulas de controle	30
Figura 3.5 – Tri-Flex 2-Soil Test, ELE internacional.	32
Figura 3.6 – (a) Materiais utilizados para montagem da célula e (b) amostras envolta pela membrana de látex.....	33
Figura 3.7 – Célula montada para início do ensaio.....	34
Figura 4.1 – Tomografia da amostra 1.....	36
Figura 4.2 – Tomografia da amostra 2.....	36
Figura 4.3 – Evolução da permeabilidade <i>versus</i> tempo da amostra 2.	37
Figura 4.4 – Evolução do pH da solução efluente da amostra 2 <i>versus</i> tempo.	37
Figura 4.5 – Evolução da permeabilidade <i>versus</i> tempo da amostra 1	38
Figura 4.6 – Evolução do pH da solução efluente da amostra 1 <i>versus</i> tempo	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades iniciais das amostras.	35
Tabela 2 – Valores obtidos ao final dos ensaios.....	39

LISTA DE SÍMBOLOS

ϕ – Porosidade

V_t – Volume total da rocha

V_p – Volume poroso

S_f – Saturação do fluido

V_f – Volume do fluido

V_p – Volume poroso

k – Permeabilidade

Q – Vazão volumétrica do fluido injetado

μ – Viscosidade do fluido percolante

L – Altura da amostra

A – Área da seção transversal de fluxo

ΔP – Gradiente de pressão exercido na amostra

λ_i – Mobilidade de um fluido

k_{ri} – Permeabilidade efetiva

μ_i – Viscosidade

λ_w – Permeabilidade efetiva da água

λ_o – Permeabilidade efetiva do óleo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Justificativa e motivação	12
1.2	Objetivos gerais e específicos	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Reservatório de petróleo	15
2.1.1	Propriedades básicas.....	16
2.1.1.1	<i>Porosidade</i>	16
2.1.1.2	<i>Compressibilidade</i>	17
2.1.1.3	<i>Saturação</i>	17
2.1.1.4	<i>Permeabilidade</i>	18
2.1.1.5	<i>Mobilidade</i>	19
2.2	Mecanismos de produção de reservatórios.....	20
2.3	Armazenamento geológico de CO ₂	22
3	METODOLOGIA	26
3.1	Coleta de sedimento para preparação da amostra de rocha carbonática sintética.....	26
3.2	Preparação da amostra de rocha carbonática sintética	27
3.3	Descrição da célula de dissolução	28
3.4	Ensaio de dissolução.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

As recentes descobertas de hidrocarbonetos nos chamados reservatórios pré-sal colocaram o Brasil em destaque na indústria de petróleo mundial. Entretanto, para viabilizar a exploração e o desenvolvimento dessas áreas, será necessário superar diversos desafios tecnológicos, ambientais e econômicos. No contexto ambiental, o maior desafio é o destino do dióxido de carbono (CO₂) produzido associado ao gás do reservatório. A injeção de CO₂ em campos de petróleo surge como uma alternativa que, ao mesmo tempo, garante a estocagem segura do CO₂ e possibilita um retorno financeiro com o incremento da produção de óleo.

A Captura e Armazenamento Geológico de Carbono (*Carbon Capture and Geolocial Storage* – CCGS) é uma importante tecnologia para reduzir a quantidade de CO₂ emitida. O CCGS implica capturar o CO₂, o principal gás agravador do efeito estufa, produzido pela queima de hidrocarbonetos (como o gás natural, o óleo e o carvão) antes de entrar na atmosfera, armazenando em formações rochosas no solo onde permanecerá indefinidamente. O CCGS se destaca devido a sua eficiência em comparação com outras tecnologias de mitigação de emissões de GEE (DIAS, 2013).

Entretanto, a injeção em larga escala do CO₂ e outros gases em reservatórios geológicos pode induzir a uma complexa interação de fluxo multifásico, difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas. Dependendo da composição das rochas e fluidos e da evolução temporal da injeção do CO₂, as interações rocha-fluido podem ter um impacto significativo na segurança e capacidade do armazenamento (LINS *et al.*, 2012).

Adicionalmente, a injeção e a extração de fluidos pode causar dissolução do mineral, alterações de pressão, temperatura e saturação que afetam o estado de tensão, resultando em deformações na rocha reservatório, bem como alterações da permeabilidade e porosidade do meio poroso. Portanto, isto é um problema acoplado onde o fluxo de fluido na rocha reservatório e o comportamento geomecânico e geoquímico da rocha estão correlacionados (GUIMARÃES *et al.*, 2009).

Desta forma, a dissolução química vem sendo estudada para explicar os processos de intemperismo químico de rochas como resultado de processos

geológicos ou de engenharia, tais como a estimulação de reservatórios de petróleo, degradação do mineral, sequestro geológico de dióxido de carbono, diagênese e dissolução/formação de hidratos (CHEN *et.al*, 2009). A dissolução tem como consequências a alteração na porosidade e na permeabilidade ou até mesmo a compactação induzida quimicamente do reservatório e o decréscimo da resistência ao cisalhamento. Neste contexto, torna-se fundamental a análise dos efeitos do processo de dissolução.

1.1 Justificativa e motivação

As análises científicas e discussões quanto ao efeito das emissões antrópicas de Gases de Efeito Estufa (GEE) e suas consequências nas alterações do clima ganharam notoriedade pública nas últimas décadas. Inicialmente, a atenção dada às questões ambientais tinha como foco temas envolvendo o uso dos recursos naturais disponíveis e o controle da poluição, mas tendo sempre inserido neste contexto a economia (CÂMARA *et al.*, 2011). Em combate a isto, mudanças nos campos das engenharias e geociências estão acontecendo, onde a maximização do lucro deve vir acompanhada da minimização dos riscos e impactos ambientais, fazendo-se necessária a análise dos processos de extração dos recursos naturais subterrâneos, incluindo a captura e armazenamento de produtos residuais como o CO₂ provenientes das atividades econômicas ligadas direta ou indiretamente à extração.

A exploração das camadas de pré-sal e produção do petróleo nesses reservatórios proporcionará a emissão anual de milhões de toneladas de CO₂ devido à ocorrência de concentração de 3 a 4 a mais de CO₂ nos campos de pós-sal em relação aos explorados atualmente. Visto este cenário, alternativas estão sendo propostas para minimizar e estabilizar as emissões de dióxido de carbono e assim mitigar as mudanças climáticas influenciadas por elas.

Percebe-se que dentre as opções tecnológicas apontadas por Pacala e Socolow (2004) para capturar e armazenar o CO₂ está o armazenamento geológico do dióxido de carbono. Esta opção tecnológica é considerada crítica para a redução das emissões mundiais e tem sido amplamente pesquisada e desenvolvida por diversos países com o intuito de sua utilização em larga escala. Entende-se que o domínio desta tecnologia acarretará em vantagens competitivas para os países,

dentre eles o Brasil, em função da atual Governança Ambiental Global do clima estabelecida.

O armazenamento geológico de CO₂ consiste em capturar o gás e imobilizá-lo em locais seguros onde não possa mais se relacionar com a atmosfera. Para que o armazenamento do gás seja uma tecnologia eficaz, este deve ser estocado por centenas ou milhares de anos. Formações geológicas profundas de rochas sedimentares tais como campos de petróleo depletados e aquíferos salinos são os principais potenciais para o armazenamento de carbono em larga escala, por apresentarem grande capacidade de estocagem e pela ampla ocorrência em escala global (SBRISSA & KETZER, 2009; KETZER *et al.*, 2010).

A injeção em larga escala de CO₂ e outros fluidos reativos em reservatórios geológicos podem induzir a uma complexa interação de fluxo multi-fásico, através dos processos de difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas. Dependendo da composição e distribuição dos minerais das rochas, as interações rocha-fluido como resultado da injeção do CO₂ podem ter um impacto significativo na estrutura da rocha, comprometendo a segurança e capacidade do armazenamento (IZGEC *et al.*, 2007).

Portanto, estudos que possam analisar os efeitos da interação rocha fluidos reativos, têm grande importância no estudo de viabilidade para o armazenamento geológico de dióxido de carbono em um reservatório. Dessa forma, experimentos em laboratório permitem simular as condições do reservatório em presença do fluido reativo injetado e se faz possível realizar um estudo prévio dos impactos que a injeção de um fluido reativo pode causar aos minerais do reservatório, como a dissolução dos minerais existentes e/ou a precipitação de novos minerais, e como essas reações geoquímicas podem afetar a permeabilidade e porosidade da rocha do reservatório.

1.2 Objetivos gerais e específicos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar, através de experimento, a evolução da permeabilidade ocorrida em uma rocha carbonática sintética devido a injeção de um fluido reativo.

Os objetivos específicos são:

- Preparar uma amostra de rocha carbonática sintética, de acordo com procedimentos utilizados por Melo (2012) e Oliveira (2016);
- Realizar tomografia na amostra sintética para analisar qualitativamente as suas porosidade e distribuição inicial dos minerais;
- Realizar ensaios de dissolução com meio poroso carbonático sintético através de célula desenvolvida por Oliveira (2016);
- Interpretar o comportamento temporal da permeabilidade do meio poroso carbonático sintético quando submetido à injeção de um fluido reativo ácido sob condições de controle;
- Comparar os resultados obtidos neste ensaio com resultados obtidos por Oliveira (2016) para solução reativa de mesmo pH.

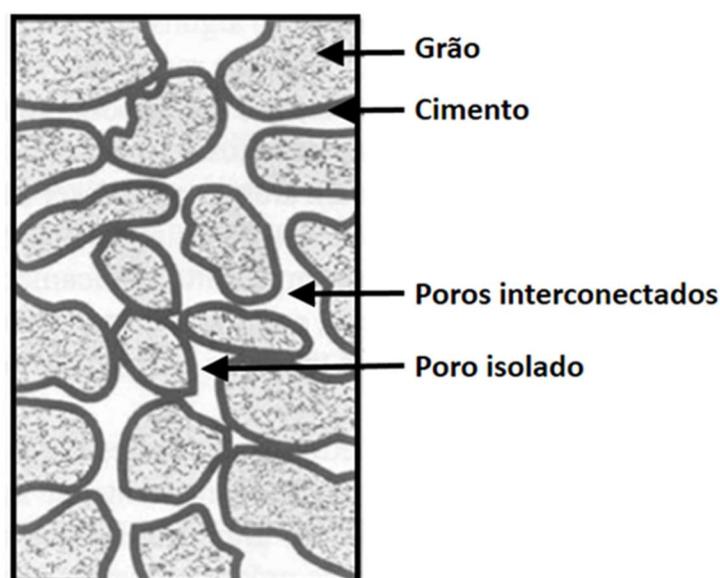
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reservatório de petróleo

Uma rocha dita rocha-reservatório é aquela que apresenta espaços vazios em seu interior, conferindo-lhe porosidade, e que estes vazios estejam interconectados, garantindo-lhes a característica de permeabilidade. Os reservatórios de petróleo são formações complexas, heterogêneas e anisotrópicas resultantes de longos processos geológicos deposicionais e diagenéticos, que determinam as características da rocha reservatório em diferentes escalas; desde o tamanho do grão e poro até a dimensão de unidades deposicionais (HALDORSEN, 1984). De maneira geral, denomina-se de reservatório a rocha com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo

Uma rocha reservatório é formada por grãos ligados uns aos outros por um material que recebe o nome de cimento. Ao conjunto de grãos e cimento dá-se o nome matriz rochosa. Portanto, um reservatório é composto por duas parte, a matriz rochosa e os poros, preenchidos por fluidos, em geral uma mistura de água e hidrocarbonetos.

Figura 2.1 - Esquema da estrutura porosa de um reservatório.



Fonte: Adaptado de Rosa *et al*, 2006

O conhecimento das propriedades básicas das rochas, assim como o estudo das propriedades dos fluidos nelas contidos e como estes interagem entre si são de fundamental importância, visto que, através dessas características, pode-se determinar a quantidade de fluido existente no reservatório, sua distribuição, a capacidade desses fluidos de se moverem e, principalmente, a quantidade de fluido que pode ser extraído do meio poroso.

2.1.1 Propriedades básicas

2.1.1.1 Porosidade

A porosidade de um rocha mede sua capacidade de armazenamento de fluidos e é definida como a sendo a relação entre o volume de vazios, ou volume poroso, do reservatório e seu volume total, dado pela soma entre o volume poroso e o volume dos sólidos. Esta medida é geralmente expressa em porcentagem e é quantificada pela Equação 2.1.

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (2.1)$$

Esta porosidade é dita absoluta, pois leva em consideração todos os espaços vazios do meio poroso, ou seja, o volume dos poros interconectados e dos poros isolados devido à cimentação. Entretanto, do ponto de vista prático para a engenharia de reservatório, essa porosidade não tem tanta relevância devido à não acessibilidade dos poros isolados para a produção de petróleo. Portanto, o parâmetro mais importante é a “porosidade efetiva”, pois trata-se da relação entre o volume de poros interconectados e o volume total da rocha, o que representa o espaço ocupado por fluidos que podem ser deslocados do reservatório.

A porosidade que se desenvolve devida a conversão do matéria sedimentar em rocha é denominada “primária”. Contudo, após a sua formação, a rocha é submetida a esforços mecânicos, na maioria das vezes, resultante de forças tectônicas, as quais pode gerar microfissuras, ou seja, mais espaços vazios. A esta nova porosidade dá-se o nome “secundária”. A distinção entre essas duas classificações é importante já

que a porosidade primária é bastante utilizada em correlações para desenvolver estimativas de outras propriedades, entre elas resistência e permeabilidade da rocha.

2.1.1.2 Compressibilidade

Um corpo com determinado volume, ao ser submetido a uma compressão sofrerá redução de volume. O quociente entre a redução de volume e o volume inicial é denominado “variação fracional”. Dividindo-se esta variação pela variação de pressão a qual o corpo foi submetido, tem-se a compressibilidade. Assim, a compressibilidade é o quociente entre a variação fracional de volume e a variação de pressão.

É importante destacar três tipos de compressibilidades. A compressibilidade da rocha matriz é a variação fracional em volume do material sólido da rocha, com a variação unitária da pressão. A compressibilidade total da rocha é a variação fracional do volume total da rocha, com a variação unitária da pressão. Já a compressibilidade dos poros é a variação fracional do volume poroso da rocha com a variação unitária da pressão (ROSA *et al.*, 2006).

Sabe-se que os poros de uma rocha-reservatório estão cheios de fluidos, os quais exercem pressão sobre as paredes do mesmos. Então, ao ser produzido o petróleo, a pressão nos vazios cai fazendo com que fiquem sujeitos a tensões resultantes diferentes ocasionando modificações nos grãos, nos poros e uma redução no volume poroso e, como explicitado anteriormente, este volume desempenha um papel muito importante na vida produtiva de um reservatório. Visto isso, entende-se que é de particular importância para o estudo do reservatório a determinação da compressibilidade efetiva da formação ou dos poros (ROSA *et al.*, 2006; THOMAS, 2004).

2.1.1.3 Saturação

Os espaços vazios de um reservatório, além de preenchidos por hidrocarbonetos, sejam eles no estado gasoso ou líquido, podem estar preenchidos também por outros líquidos imiscíveis. Portanto, é de grande importância o

conhecimento do conteúdo de cada fluido do meio poroso, pois o valor econômico de um reservatório é definido pelas quantidades dos diferentes fluidos.

Para estimar as quantidades é necessário estabelecer que percentual do volume poroso é ocupado por cada fluido. Esses percentuais denominam-se saturação, expresso pela Equação 2.2.

$$S_f = \frac{V_f}{V_p} \quad (2.2)$$

A saturação de água existente no reservatório no momento da sua descoberta é conhecida como saturação de água inicial ou conata.

2.1.1.4 Permeabilidade

Mesmo que um reservatório tenha uma grande quantidade de poros preenchidos por hidrocarbonetos, não há garantia de que eles possam ser extraídos. Para que isso ocorra é necessário que a rocha permita o fluxo do fluido entre os poros pelos chamados canais porosos. A dificuldade de movimentação dos fluidos no meio poroso é maior quando temos grandes quantidades de estrangulamentos e canais porosos estreitos e tortuosos, por outro lado, poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos.

De acordo com ROSA *et al.* (2006), a permeabilidade de um meio poroso é uma medida de sua capacidade de se deixar atravessar por fluidos. Em outras palavras, a permeabilidade é uma medida de condutividade de fluidos de um material. Quando existe apenas um único fluido saturando a rocha, esta propriedade recebe o nome de “permeabilidade absoluta”.

Ao estudar problemas de tratamento de filtros de areia, Henry Darcy, em 1856, formulou a equação de maior utilização prática para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos. O resultado da experiência de Darcy mostrou que a vazão de água através de um meio poroso é proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão, e inversamente proporcional ao comprimento, constituindo assim a “Lei de Darcy” (Equação 2.3).

$$k = -\frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (2.3)$$

Uma rocha-reservatório contém sempre dois ou mais fluidos, de modo que a permeabilidade absoluta não é suficiente para se medir a facilidade com que determinado fluido se move no meio poroso. A facilidade com que cada fluido se move é chamada “permeabilidade efetiva” ao fluido considerado.

Nos estudos de reservatórios, costumam-se utilizar os valores de permeabilidade dos fluidos de forma normalizada, dividindo suas respectivas permeabilidades efetivas pela permeabilidade absoluta, resultando, dessa forma, na permeabilidade relativa.

As permeabilidades efetivas aos fluidos dependem das saturações de cada um dos fluidos no meio poroso. A cada valor de saturação de um fluido corresponde um valor de permeabilidade efetiva àquele fluido.

2.1.1.5 Mobilidade

A mobilidade de um fluido pode ser definida como a relação entre sua permeabilidade efetiva e sua viscosidade. Assim como as permeabilidades efetivas, as mobilidades também dependem das saturações.

$$\lambda_i = \frac{k_{ri}}{\mu_i} \quad (2.4)$$

Um conceito muito importante e utilizado na Engenharia de Reservatórios é a razão de mobilidades, definida pela razão entre a permeabilidade efetiva da água e a permeabilidade efetiva do óleo:

$$M = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} \quad (2.5)$$

Desta forma, pode-se observar que quanto maior for a razão de mobilidade, menor será a eficiência de deslocamento de óleo em relação à água que formar caminhos preferenciais.

2.2 Mecanismos de produção de reservatórios

A ciência dessas características das rochas reservatórios é essencial para a engenharia de reservatório, já que estas determinam o volume e a distribuição dos fluidos presentes no meio poroso, além da quantidade de fluidos que podem ser extraídos ou injetados. Entretanto, pode ocorrer um extenso conjunto de interações e processos entre os fluidos injetados e os minerais das rochas reservatórios, os quais podem ser tanto hidromecânicos, resultando em fraturas de rochas capeadoras (ou impermeáveis) e reativação de falhas, como hidroquímicos resultando em variações de pH, dissolução e precipitação de minerais presentes na rocha reservatório. Além disso, perturbações podem ser geradas em sua estrutura e, conseqüentemente, em variações nos valores locais e globais de porosidade e permeabilidade das rochas (MELO, 2012).

A produção de petróleo depende de que outro material venha a ocupar o espaço poroso preenchido pelos fluidos produzidos. De um modo geral, a produção ocorre devido à descompressão (que causa a expansão dos fluidos contidos no reservatório e contração do volume poroso) e o deslocamento de um fluido por outro fluido. Ao conjunto de fatores que fazem desencadear esses efeitos dá-se o nome de Mecanismo de Produção de Reservatório (THOMAS, 2004)

Para que o fluido seja trazido à superfície, poços são perfurados com prévia análise e estudo dos campos petrolíferos. Inicialmente, a diferença de pressão entre o reservatório e a superfície é suficiente para a recuperação do óleo (KRONBAUER, 2014). Esta produção é chamada de recuperação primária. A energia primária depende do volume e da natureza dos fluidos existentes na acumulação, bem como da temperatura e da pressão encontradas na rocha. Ao longo desse processo de produção há uma dissipação dessa energia, causada pela descompressão dos fluidos do reservatório e pelas resistências encontradas pelos mesmos ao fluírem em direção aos poços de produção. Em consequência disso, há uma redução da produtividade dos poços.

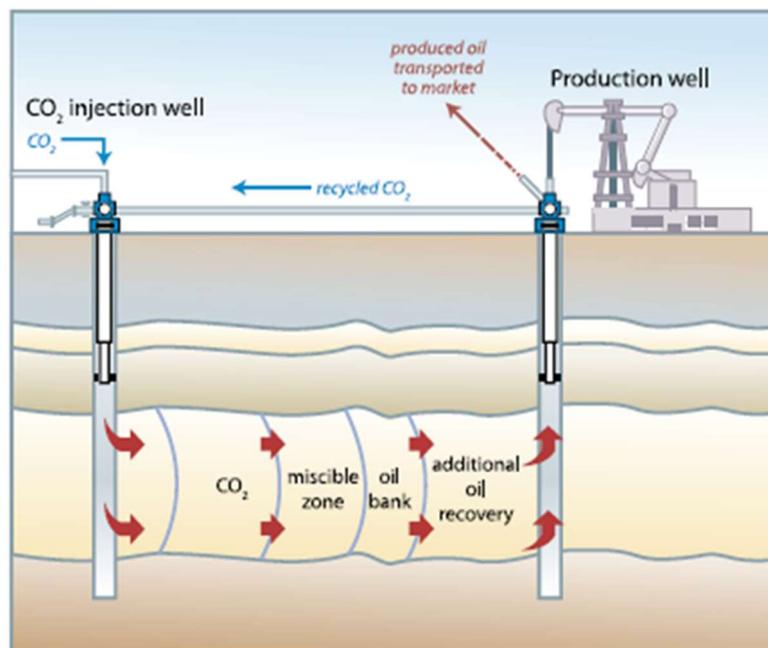
Buscando minimizar essa redução da produtividade, é uma prática comum suplementar o reservatório com energia secundária através da injeção de certos fluidos, processo conhecido como recuperação secundária. Tais métodos têm como objetivos aumentar a eficiência da recuperação e acelerar a produção do reservatório.

A recuperação primária dos reservatórios é geralmente pequena, de forma que grande parte do volume de óleo original não pode ser produzido. A eficiência de recuperação de projetos com recuperação secundária é em torno de 30 a 50%, embora em casos bem sucedidos possam ultrapassar 60% (ROSA *et al.*, 2006). Segundo Kronbauer (2014), isto ocorre devido à irregularidade do espaço poroso presente nas rochas, portanto, mesmo que se continue injetando fluidos em quantidade excessivas, a remoção do óleo contido na rocha reservatório não ocorre em sua totalidade.

Os métodos secundários são conhecidos também como métodos de recuperação avançada de óleo (“Enhanced Oil Recovery - EOR”). Nos últimos anos o termo EOR tem sido substituído pelo termo IOR (“Improved Oil Recovery”). A diferença entre os dois termos é que a denominação IOR passou a englobar, além dos antigos métodos de EOR, ou seja, os antigos métodos especiais, quaisquer métodos ou técnicas não convencionais ou modernas que tenham o objetivo de aumentar a recuperação e/ou acelerar a produção em relação à produção primária e/ou secundária (ROSA *et al.*, 2006).

No conjunto dos métodos de recuperação avançada destaca-se o método de recuperação com injeção de CO₂ (Figura 2.2). Segundo Malik *et al.* (2000), o deslocamento miscível de dióxido de carbono é considerado um dos mecanismos mais eficientes para recuperação de reservatórios. Quando em contato com a água, o CO₂ injetado aumenta a sua viscosidade e forma ácido carbônico, trazendo um efeito ácido ao sistema, o qual, em rochas carbonáticas, atua causando dissolução de carbonatos de cálcio e magnésio, o que favorece a criação de caminhos alternativos de escoamento (OLIVEIRA, 2016). Além disso, segundo IPCC (2005), na indústria petrolífera, a tecnologia para a recuperação avançada de óleo com utilização de CO₂ vem surgindo como uma das principais opções para o armazenamento geológico do CO₂, reduzindo assim a emissão desse poluente para a atmosfera.

Figura 2.2 - Injeção de CO₂ para recuperação avançada (EOR) com armazenamento do CO₂ retido.



Fonte: IPCC, 2005.

A injeção e extração de fluidos ocasionam alterações nas rochas-reservatório, causando variações de pressões, saturações, e modificando propriedades como porosidade e permeabilidade, o que caracteriza, segundo Guimarães *et al.* (2009), um problema acoplado onde o fluxo de fluidos no reservatório e o comportamento geomecânico da rocha estão inter-relacionados.

2.3 Armazenamento geológico de CO₂

A necessidade de preservação das condições ambientais vem transformando o panorama mundial de produção de energia, uma vez que, as tecnologias utilizadas atualmente nesse setor, têm como consequência a emissão de gases de efeito estufa (GEE's), em especial o dióxido de carbono (OLIVEIRA, 2016). A captura e armazenamento deste gás em formações geológicas é uma das alternativas que vem sendo estudada e proposta para a redução das emissões de GEE's. (MELO, 2012)

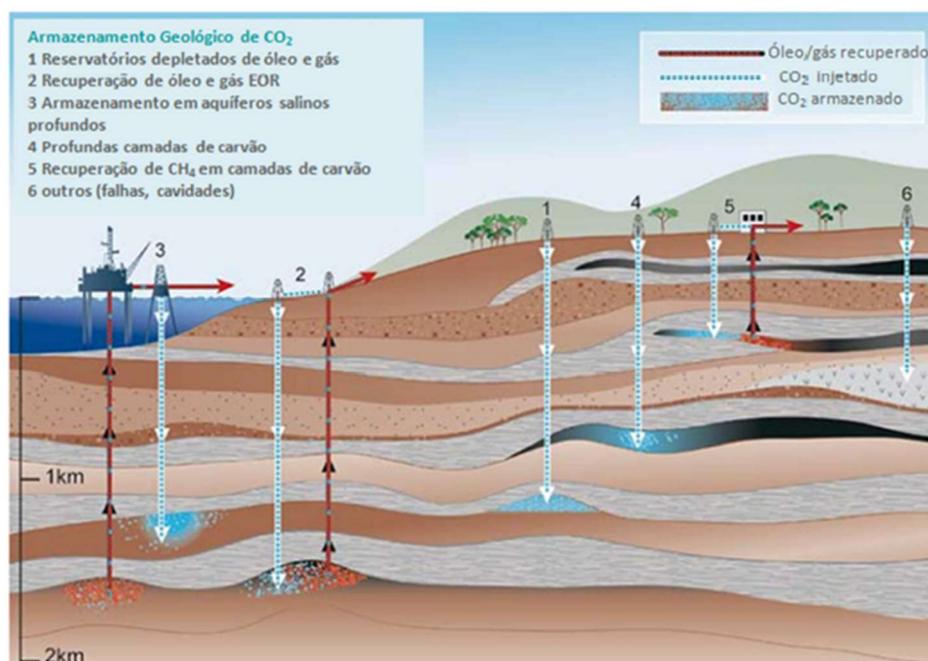
A captura e armazenamento geológico de carbono (CCGS) consiste em um processo de separação e captura do CO₂ de processos industriais e processos relacionados à geração de energia, através da queima de hidrocarbonetos e

transporte do mesmo até um local propício de armazenamento seguro, de modo que o dióxido de carbono permaneça preso durante um período indefinido de tempo.

Assim sendo, o armazenamento geológico está baseado no princípio de devolver o carbono para o subsolo, isto é, retornar o excesso de carbono (na forma de CO₂) emitido pela queima de combustíveis fósseis para reservatórios geológicos, ficando este retido nos espaços porosos de rochas sedimentares (HOPPE *et al*, 2006).

Existe, como podem ser observados na Figura 2.3, uma variedade de ambientes geológicos, como reservatórios de petróleo, de gás natural, minas de carvão e aquíferos salinos profundos, que podem estocar com segurança grandes quantidades de dióxido de carbono e impedir seu retorno para a atmosfera.

Figura 2.3 - Opções de armazenamento geológico de CO₂



Fonte: IPCC, 2005

A eficiência do armazenamento geológico de carbono depende das combinações dos mecanismos das armadilhas físicas e geoquímicas. Os melhores locais para se armazenar o CO₂ são aqueles que apresentam rochas selantes de baixa permeabilidade ou locais onde o dióxido de carbono se dissolve na rocha ou que seja absorvido por microporos (DIAS, 2013). Geralmente, os mecanismos de

armazenamento de CO₂ se apresentam de três formas, estratigráfico e estrutural, hidrodinâmico e geoquímico.

O mecanismo estratigráfico se caracteriza pela retenção física do CO₂ abaixo de camadas de baixa permeabilidade, denominada rocha capeadora. Bacias sedimentares possuem armadilhas ou estruturas bem fechadas, com barreiras de rochas com permeabilidades mínimas, sendo ocupadas por óleo, gás ou água salgada. As armadilhas estratigráficas são formadas pela mudança do tipo de rochas causada pela variação na solidificação onde houve a deposição da rocha. Nesse processo é necessário operar sem exceder a pressão admissível para o faturamento da rocha capeadora ou reativação de falhas (BACHU *et al.*, 1994).

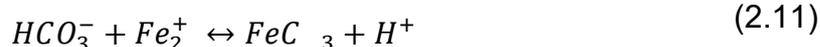
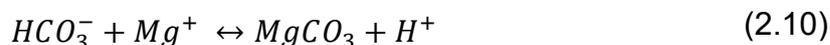
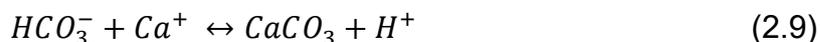
O armazenamento hidrodinâmico pode ocorrer em formações salinas que não apresentam armadilhas fechadas, em que os fluidos migram com baixa velocidade mas atingem longas distâncias. Ao ser injetado, o fluido é retido através das forças capilares no interior dos poros das formações geológicas, devido a uma saturação residual mínima. Em longo prazo, o CO₂ é dissolvido passando a migrar com a água subterrânea na qual foi dissolvido, podendo alcançar centenas de quilômetros (IPCC, 2005).

O mecanismo geoquímico se dá com a dissolução do CO₂ na água e a reação destes com a rocha. No processo, ocorre uma modificação na composição do fluido de formação dos poros, com a dissolução de minerais inicialmente presentes na rocha e precipitação de minerais carbonatados, constituindo a forma mais permanente do armazenamento geológico de CO₂ (GUNTER *et al.*, 1993). Esse mecanismo pode ser representado por reações químicas (Equações 2.6, 2.7 e 2.8), nas quais, o CO₂ é dissolvido e reage com a água formando ácido carbônico, procedido de uma rápida dissociação para formar o íon bicarbonato.



As espécies de bicarbonato dissolvido reagem com cátion divalentes para precipitar minerais carbonatados. Formações de Ca, Mg e Fe (II) carbonatos são

esperados para ser o principal meio pelo qual o CO₂ é imobilizado (Gunter *et al.*, 1997; Melo, 2012).



A dissolução de CO₂ em águas subterrâneas resulta em uma forma muito segura de armazenamento, mas pode resultar em um processo lento (SHUKLA, 2010). Ademais, de acordo com Melo (2012), o aprisionamento do dióxido de carbono dissolvido pode danificar a rocha capeador através da corrosão provocada pelo ácido carbônico, ou, alternativamente, a precipitação de carbonatos em canais de fluxo, resultado em significativas variações na porosidade e permeabilidade da rocha, comprometendo a integridade da rocha e conseqüentemente a segurança e capacidade de armazenamento.

Ainda segundo Melo (2012), em uma formação de carbonato, por exemplo, uma das principais causas de alteração das propriedades petrofísicas é a precipitação da calcita (CaCO₃). A queda da pressão ao longo da linha de fluxo afeta as taxas de precipitação levando à variações nas propriedades da rocha e alterando as quantidade de substâncias que são dissolvidas. A diminuição da permeabilidade, causada pela precipitação de minerais na rede de poro pode reduzir até 90% da permeabilidade inicial, dependendo da composição da solução, da permeabilidade inicial, temperatura, vazão e período de injeção.

Portanto, os estudos relacionados à injeção de fluidos reativos, principalmente estando relacionados à indústria de petróleo, são imprescindíveis para um melhor entendimento do sistema físico-químico formado a partir da injeção de um fluido reativo em rochas e, no caso deste trabalho, à dissolução química.

3 METODOLOGIA

Para realização do estudo comparativo da permeabilidade da rocha devido à passagem de fluido reativo descrito no presente trabalho, a partir dos resultados e sugestões apresentadas no estudo de dissolução de Oliveira (2016), decidiu-se trabalhar com corpos de prova de maiores densidades, contudo, mantendo o mesmo valor de pH para a solução. O ensaio foi realizado na célula de dissolução desenvolvida por Oliveira (2016) e antecedido pela coleta, preparação e caracterização da amostra sintética.

3.1 Coleta de sedimento para preparação da amostra de rocha carbonática sintética

Segundo Bachu (2003), os reservatórios formados por rochas sedimentares carbonáticas são potenciais para o armazenamento de grandes volumes de CO₂ por possuírem um elevado volume de poros e conectividade amplamente distribuída entre eles. Além disso, Melo (2012) destaca que os depósitos carbonáticos são, em sua maior parte, compostos por cristais de carbonato de cálcio na forma de calcita (CaCO₃). Dito isto e sabendo que a halimeda corresponde a pedaços e fragmentos calcários de algas marinhas, que representa um importante contribuinte de CaCO₃, sua utilização apresentou-se como um alternativa efetiva para a produção da rocha sintética.

A decisão do local de coleta dos sedimentos utilizados para preparação da rocha foi baseada nos mapeamentos e estudos realizados pelo Laboratório de Sismoestratigrafia da UFPE (SISMOS), os quais apostaram as regiões onde esses sedimentos apresentariam uma maior predominância em sua composição e ambiente natural.

A areia quartzosa utilizada na composição da rocha foi coletada na praia de Guadalupe, localizada no município de Sirinhaém, no estado de Pernambuco, a 92 km de Recife. A halimeda foi coletada na praia dos Carneiros, localizada no município de Tamandaré, também no estado de Pernambuco, a 113 km de Recife.

Baseando-se em Melo (2012), após a coleta a areia foi lavada com uma solução de ácido clorídrico de proporção 1:10 seguindo de água destilada, afim de se obter uma areia quartzosa com o menor teor possível de fragmentos carbonáticos bioclásticos. Posteriormente, foi separada uma fração com a granulometria de 0,42 mm através do métodos analítico de peneiramento, segundo a norma ABNT NBR 7181:84.

Os fragmentos de halimeda foram lavados em água destilada e deixados em imersão na água quente por 30 minutos, até serem colocados na estufa à 65° C por um tempo mínimo de 48 horas. Em seguida foram pulverizados utilizando o almofariz de porcelana. Ambos os sedimentos foram mantidos na estufa à 65° C por, aproximadamente, uma semana até alcançarem valores estáveis de umidade.

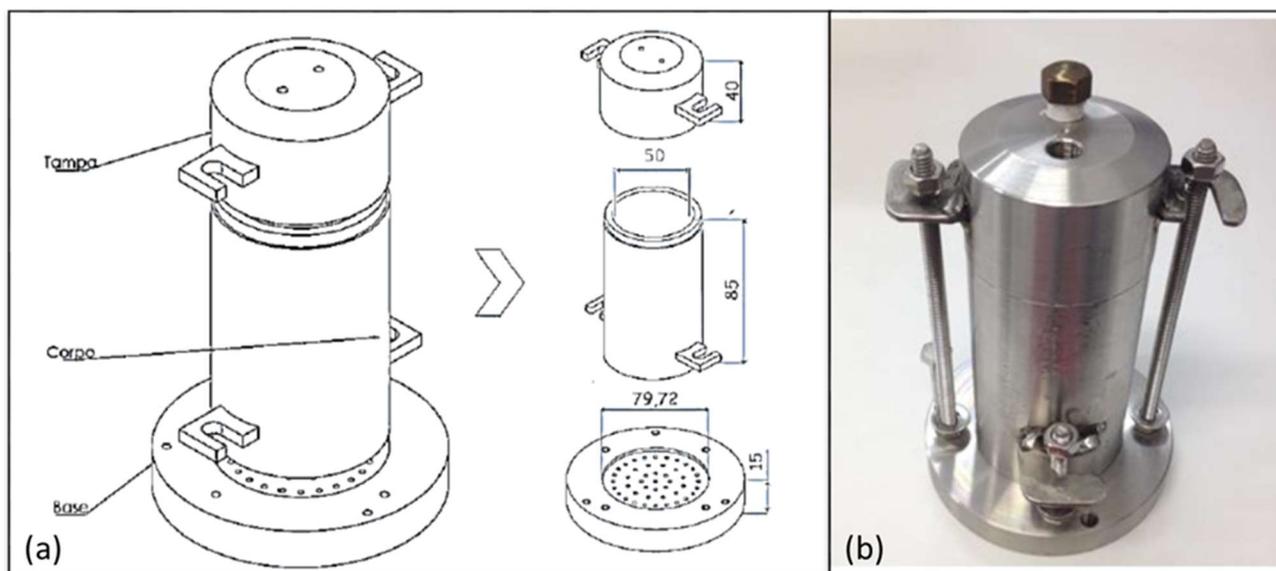
3.2 Preparação da amostra de rocha carbonática sintética

As amostras ensaiadas foram preparadas em laboratório de acordo com os procedimentos utilizados por Melo (2012) para preparação de rochas carbonáticas sintéticas. A partir das sugestões de Oliveira (2016), decidiu-se utilizar, neste trabalho, rochas com densidade de 1,8 g/cm³.

Os corpos de prova preparados para o ensaio foram compostos de 50% de areia quartzosa artificialmente cimentada com 25% de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e 25% de halimeda. A partir da proporções estabelecidas dos materiais secos, do volume e densidade requerida, foi determinada a proporção de água destilada a ser utilizada na amostra, resultando em uma umidade de 15% da massa seca, cerca de 35 ml de água em cada corpo de prova.

Os materiais foram pesados em uma balança semi-analítica, misturados e homogeneizado manualmente com água destilada até que fosse atingida uma massa homogênea. Após cerca de 5 minutos os matérias foram postos em uma célula de compactação desenvolvida por Oliveira (2016), ilustrada na Figura 3.1, onde foi realizada a compactação estática, com auxílio de uma prensa servocontrolada. O valor requerido para altura de amostra foi de 8 cm, entretanto, para alcançar a densidade deseja foi necessária realização de uma compactação mais intensa, resultando em uma altura de 7,5 cm, com diâmetro de 5 cm e volume de, aproximadamente, 147,26 cm³.

Figura 3.1 –Célula de compactação utilizada para preparação da amostra. (a) Projeto da célula, com dimensões em milímetros e (b) Célula montada.



Fonte: Oliveira, 2016

Após a compactação, a amostra foi submetida à carbonatação direta. Para realização desse processo foi aplicada, na abertura superior da célula, uma pressão de 100 kPa de dióxido de carbono, durante 4 minutos. Então a amostra foi levada à estufa, com temperatura de 100° C, por 24 horas, para, enfim, ser extraída da célula de compactação com um extrator mecânico.

Ao fim da preparação da amostras, ela foi submetida à tomografia computadorizada, realizada no Departamento de Energia Nuclear da UFPE (DEN). O procedimento foi realizado no tomógrafo industrial XT H 225, fabricado pela Nikon Metrology, dotado de uma resolução de 7 μ A, tensão de 150 kV, corrente de 63 μ A e com um tempo de exposição de 500 ms. As imagens foram reconstruídas com o auxílio do programa VGStudio, possibilitando uma melhor visualização do material interno da rocha.

3.3 Descrição da célula de dissolução

O ensaio de dissolução foi realizado em célula desenvolvida por Oliveira (2016), ilustrada na Figura 3.2. A função deste equipamento é permitir a avaliação das características petrofísicas da rocha quando submetida à injeção de um fluido reativo.

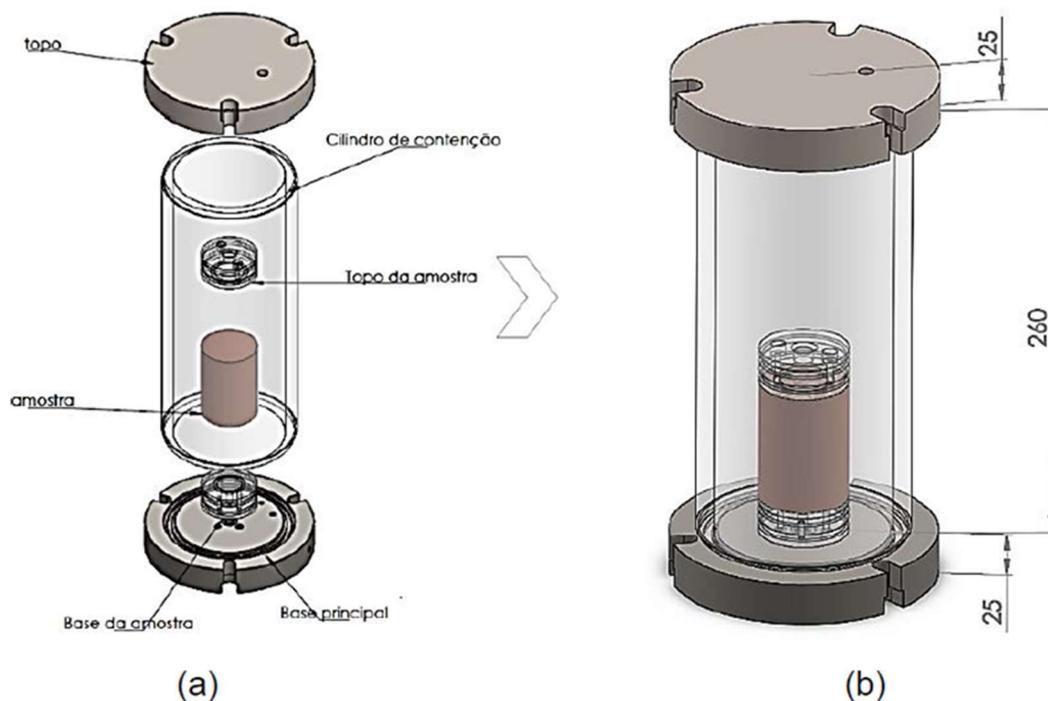
A célula é dividida em três partes: base principal, cilindro de contenção e topo. O cilindro de contenção é feito em acrílico, com altura de 26 cm, diâmetro interno de aproximadamente 10 cm e um parede de espessura de 10 mm, valor determinado para suportar a pressão de confinamento a qual a rocha foi exposta e pressões superiores as quais poderá ser submetida. Dentro do cilindro encontram-se duas peças, em acrílico, que delimitam a base e o topo da amostra, com funções específicas de apoio e distribuição adequada do fluido reativo pelo topo da amostra. Tanto o topo quanto a base principal, que delimitam o cilindro, são constituídos de aço inox 316 e possuem 2,5 cm de espessura para instalação das válvulas de entrada e de saída. O projeto da célula está exposto na Figura 3.3.

Figura 3.2 – Célula de dissolução



Fonte: Oliveira, 2016

Figura 3.3 – Projeto da célula de dissolução, com valores em milímetros. (a) Divisão das peças do equipamento e (b) projeção da célula montada.



Fonte: Oliveira, 2016

A Figura 3.4 apresenta detalhes das válvulas de controle de saída da solução percolada, da entrada do ácido sobre a amostra e a entrada para aplicação da pressão confinante.

Figura 3.4 – Válvulas de controle



Fonte: Produzido pelo autor

É importante ressaltar que antes da realização dos ensaios, a célula foi submetida a um teste de estanqueidade, onde teve seu interior preenchido por água e submete-se às pressões utilizadas nos ensaios, com isso, certificou-se da ausência de vazamentos em sua estrutura.

3.4 Ensaio de dissolução

O procedimento experimental realizado neste trabalho foi baseado em Melo (2012) e Oliveira (2016). O objetivo do ensaio de dissolução é avaliar a variação da permeabilidade da amostra sintética, por meio de medidas contínuas, quando submetido à injeção de um fluido reativo.

O ensaio foi realizado na célula de dissolução descrita no tópico anterior. O fluido reativo utilizado foi uma solução de ácido clorídrico (HCl) de pH 4, com finalidade de simular um dos efeitos de injeção de CO₂, geração de ácido carbônico, nos reservatórios de petróleo. Este valor de pH é escolhido para se obter uma dissolução uniforme ao longo da amostra, evitando a formação de caminhos preferenciais, os chamados *wormholes*, observados por Melo (2012) e Oliveira (2016), quando as rochas são submetidas à ácidos com valores de pH mais baixos.

Para controle e medição das pressões confinante e de entrada de solução, contou-se com o auxílio do Tri-flex 2-Soil Test, ELE internacional (Figura 3.5). Além de aplicar as pressões determinadas, com esse equipamento também foi possível mantê-las estáveis por longos períodos.

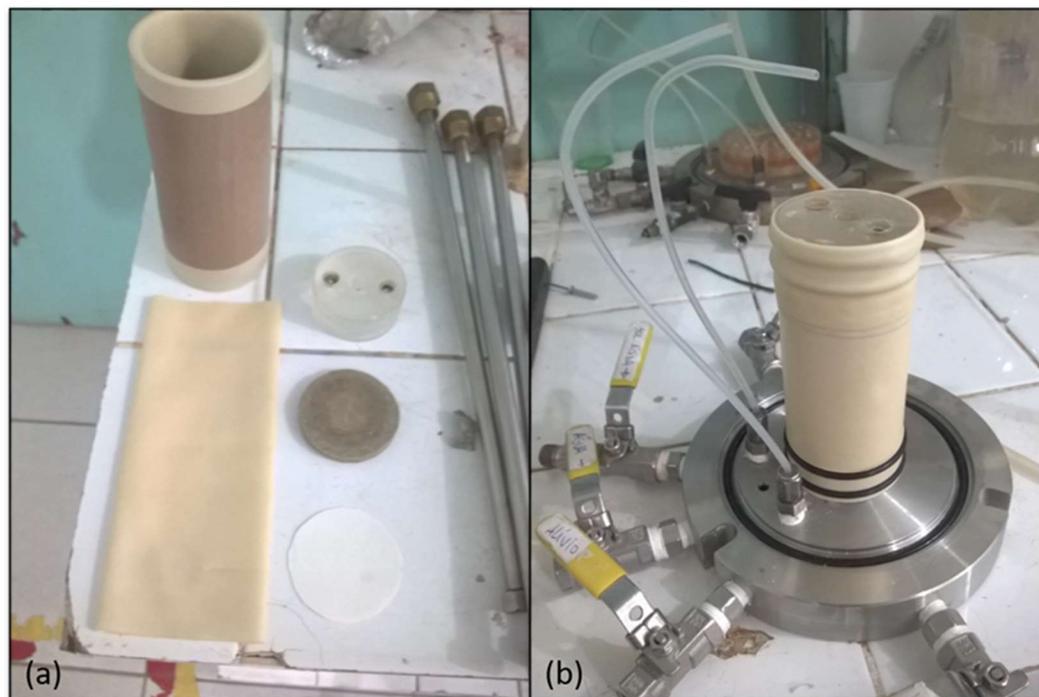
Figura 3.5 – Tri-Flex 2-Soil Test, ELE internacional.



Fonte: Produzido pelo autor

Para montagem da célula de dissolução, primeiramente a amostra foi colocada sobre a base cilíndrica da célula e em seguida pôs-se na parte superior da amostra uma pedra porosa, com a finalidade de permitir a distribuição uniforme do fluxo. Na interface entre a pedra e a amostra colocou-se papel filtro para evitar o carreamento de partículas. Depois, o corpo de prova foi revestido por uma membrana de látex, com dimensões de diâmetro e altura suficientes para cobrir toda a amostra junto com as peças de acrílico superior e inferior. Em seguida a célula foi fechada e preenchida com água destilada e conectada ao Tri-Flex para início do ensaio. Os materiais utilizados estão ilustrados na Figura 3.6.

Figura 3.6 – (a) Materiais utilizados para montagem da célula e (b) amostras envolta pela membrana de látex



Fonte: Produzido pelo autor

Após a montagem, foi aplicada uma pressão confinante de 150 kPa e um gradiente de pressão de 100 kPa para a passagem da solução de HCl. A entrada do fluido reativo se deu pela parte superior da amostra, gerando um fluxo descendente pela rocha.

Para avaliação da evolução da permeabilidade ao longo do ensaio, foi coletada a solução efluente em recipientes graduados de 250 ml, como se observa na Figura 3.7, registrando-se o tempo para a percolação do volume coletado e quantificou-se através da Lei de Darcy, conforme Equação 2.3.

Figura 3.7 – Célula montada para início do ensaio.



Fonte: Produzido pelo autor

É necessário expor que devido à grande diluição a qual o ácido foi submetido, a viscosidade considerada para o cálculo da permeabilidade foi a viscosidade da água (0,891 cP a 25° C).

O critério de parada adotado seria quando o pH da solução efluente fosse o mesmo da solução injetada, o que é esperado que ocorra devido a um aumento considerável da permeabilidade, e quando a permeabilidade se manter constante por um longo período de tempo, baseado em Oliveira (2016). Entretanto, como será explicitado posteriormente, devido à maior permeabilidade da rocha sintética utilizada nesse trabalho em relação às utilizadas por Oliveira (2016), o tempo de ensaio aumentou muito, tornando-se inviável a continuação do experimento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados os resultados das alterações da permeabilidade da rochas carbonática sintética e do pH da solução efluente ao longo da realização do ensaio de dissolução. Os resultados serão então comparados com alguns resultados obtidos por Oliveira (2016). A Tabela 1 apresenta as propriedades iniciais das amostras comparadas.

Tabela 1 – Propriedades iniciais das amostras.

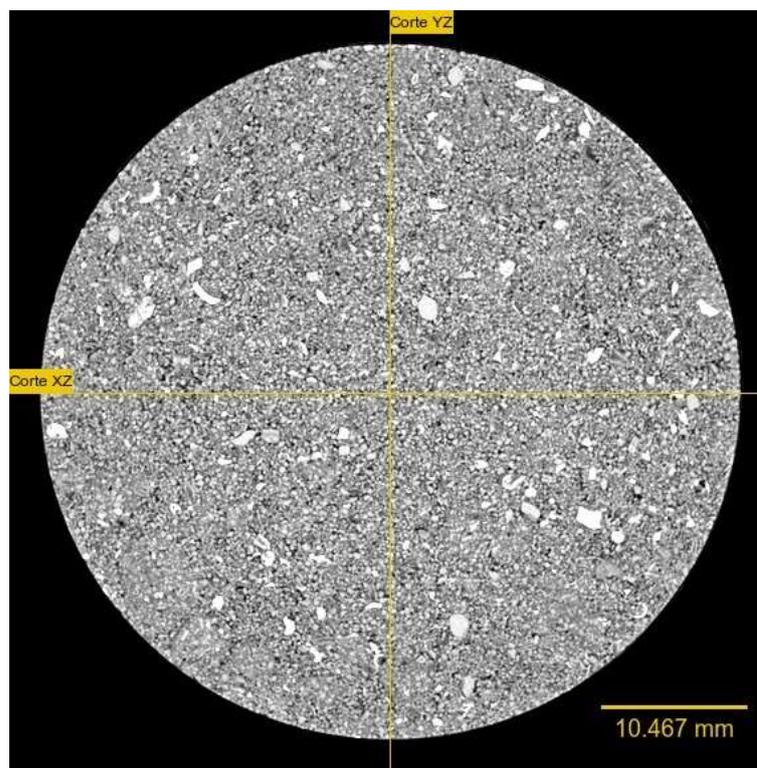
<i>Autor</i>	<i>Amostra</i>	<i>Dimensões</i> <i>(cm)</i>	<i>Densidade</i> <i>(g/cm³)</i>
<i>Oliveira (2016)</i>	1	5 x 8,2	1,52
<i>Melo (2017)</i>	2	5 x 7,5	1,77

Fonte: Produzido pelo autor

A diferença mais relevante entre as amostras se dá em suas densidades, enquanto a rocha ensaiada por Oliveira (2016) apresenta um valor de densidade de aproximadamente 1,5 g/cm³, para este ensaio a amostra sintética tem densidade de aproximadamente 1,8 g/cm³. A maior densidade da amostra 2 só pôde ser alcançada com uma compactação de maior intensidade ocasionando uma diminuição na altura da rocha, por isso, há também uma divergência em suas dimensões.

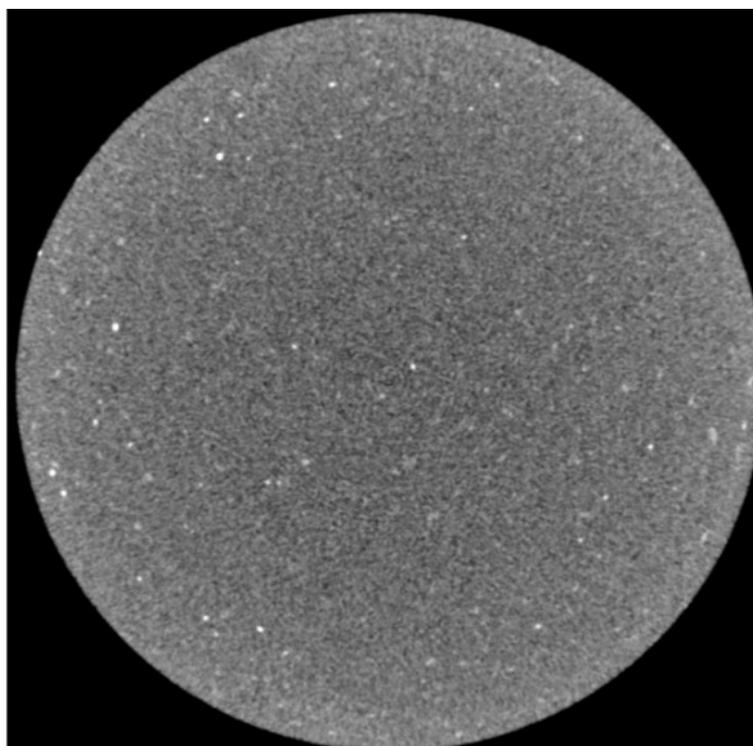
As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam as tomográficas realizadas, representação visual das amostras, nas quais é possível observar o arranjo intergranular da rocha, as concentrações e os tamanhos dos grãos da calcita, caracterizada pela cor branca, onde percebe-se a principal diferença entre as rochas. Nota-se que na amostras 1 os grãos estão mais bem distribuídos e são consideravelmente menores que os presentes na amostra 2, o que ocorre devido a maior intensidade no processo de compactação.

Figura 4.1 – Tomografia da amostra 1.



Fonte: Oliveira, 2016.

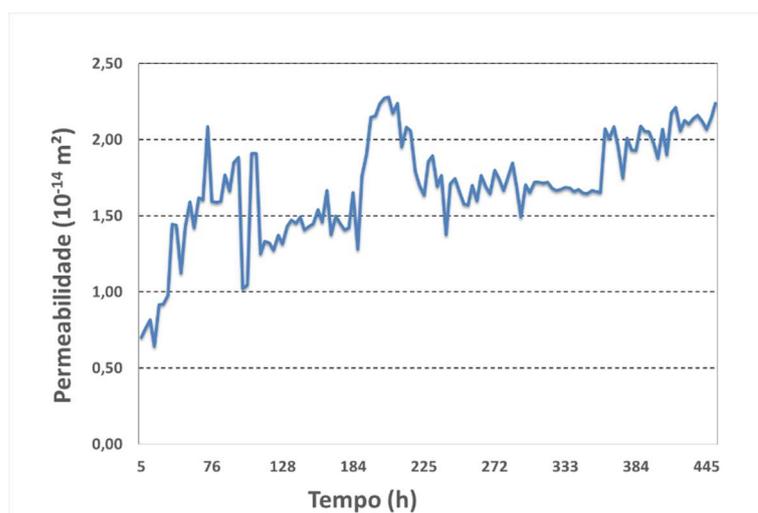
Figura 4.2 – Tomografia da amostra 2.



Fonte: Produzido pelo autor.

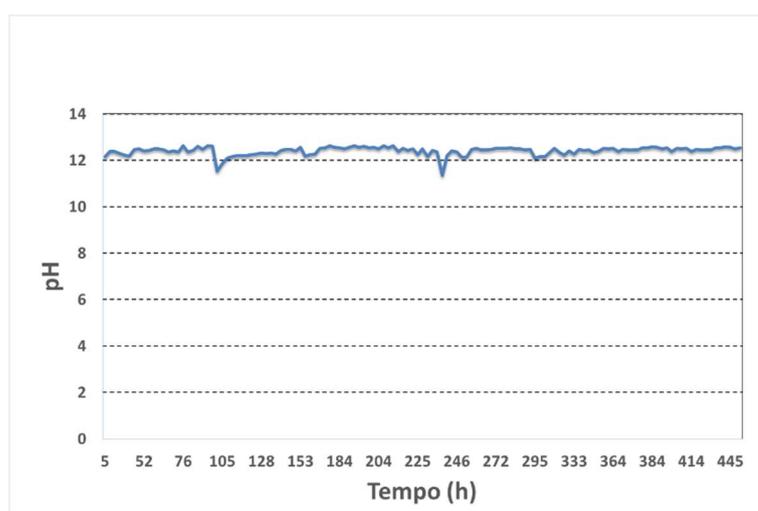
Como dito no t3pico 3.4, o ensaio de dissolu33o3 consistiu em expor a rocha carbon33tica sint33tica 33 passagem de uma solu33o3 de HCl com valor de pH 4, sob um gradiente de press33o3 constante de 100 kPa, uma press33o3 confinante de 150 kPa e 33 temperatura ambiente. As figuras 4.3 e 4.4 apresentam os gr33ficos resultantes da evolu33o3 da permeabilidade e do pH da solu33o3 percolada, relativos 33 amostra 2, em rela33o3 ao tempo de ensaio.

Figura 4.3 – Evolu33o3 da permeabilidade *versus* tempo da amostra 2.



Fonte: Produzido pelo autor.

Figura 4.4 – Evolu33o3 do pH da solu33o3 efluente da amostra 2 *versus* tempo.

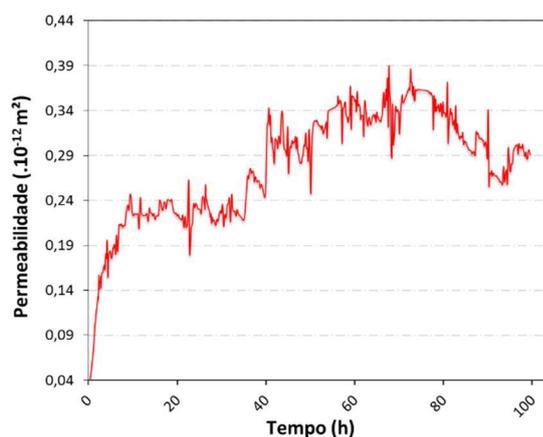


Fonte: Produzido pelo autor.

A partir dos resultados mostrados acima, é possível verificar que a rocha sintética ensaiada possuía uma permeabilidade inicial de $7 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ atingindo, após cerca de 450 horas de ensaio, um valor de $2,2 \times 10^{-15} \text{ m}^2$. Percebe-se também, a partir da Figura 4,4 que o valor do pH da solução efluente se manteve durante todo o tempo de ensaio numa faixa de 12,5. Essa constância no valor do pH se deu devido à grande quantidade de cálcio, na forma de CaCO_3 , ainda presente na amostra, característica já esperada devido à característica básica dos carbonatos.

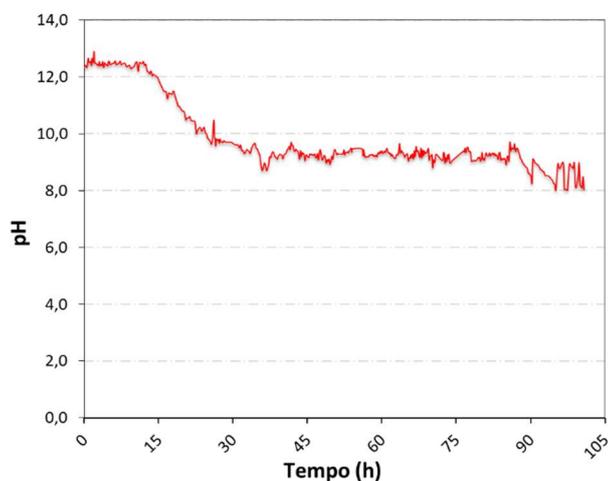
Nas Figuras 4.5 e 4.6, são expostos os resultados obtidos por Oliveira (2016) para os valores de evolução da permeabilidade e do pH do fluido efluente ao longo do tempo, respectivamente.

Figura 4.5 – Evolução da permeabilidade *versus* tempo da amostra 1



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2016.

Figura 4.6 – Evolução do pH da solução efluente da amostra 1 versus tempo



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2016.

Infere-se dos gráficos acima que os ensaios com a amostra de Oliveira (2016) tiveram uma duração de aproximadamente 105 horas, cerca de quatro vezes menor que os realizados para o presente trabalho. A permeabilidade inicial da rocha apresentou valores em torno de $4 \times 10^{-14} \text{ m}^2$, alcançando, ao final do ensaio, aproximadamente $3,0 \times 10^{-13} \text{ m}^2$, valor dez vezes maior do que a permeabilidade inicial. Segundo a autora, o experimento foi encerrado quando se observou uma constância nos valores da permeabilidade. O pH inicial da amostra efluente foi de 12,4 chegando a uma estabilidade no valor de 8,63 ao final do ensaio.

A Tabela 2 sintetiza de maneira esquemática os valores obtidos das amostras comparadas.

Tabela 2 – Valores obtidos ao final dos ensaios.

Amostra	<i>k</i> inicial (m^2)	<i>k</i> final (m^2)	<i>pH</i> inicial	<i>pH</i> final	Tempo de ensaio (horas)
1	$4,0 \times 10^{-14}$	$3,0 \times 10^{-13}$	12,40	8,63	104
2	$7,0 \times 10^{-15}$	$2,2 \times 10^{-14}$	12,45	12,45	450

Fonte: Produzido pelo autor

Conforme observado na Tabela 2, quando comparados os valores de permeabilidade inicial das amostras, percebe-se uma diminuição significativa dessa propriedade com o aumento da densidade da rocha sintética. Como visto na Tabela 1 houve um aumento de cerca de 17% na densidade da amostra, gerando uma diminuição de cerca de 10 vezes no valor da permeabilidade inicial encontrada quando submetida ao ácido clorídrico de mesmo pH.

É notória também a diferença entre os tempos de ensaio, enquanto a amostra 1 obteve um tempo de 104 horas até a estabilização do pH e permeabilidade, a amostra 2 teve um tempo de ensaio de aproximadamente 450 horas, cerca de 4 vezes mais tempo e, ainda assim, apresentou nesse tempo um aumento de apenas 3 vezes a permeabilidade inicial, valor baixo quando comparado com o aumento de 10 vezes observado ao final do experimento de Oliveira (2016).

Essa diferença é observada pois a maior densidade da amostra ocasiona poros menores e mais refinados. Nas tomografias apresentadas (Figuras 4.1 e 4.2) observa-se que na amostra 2, a dimensão dos grãos de calcita são menores e mais bem distribuídos do que os grãos das amostras de Oliveira (2016). Portanto, a dissolução desse mineral resulta em poros de menores dimensões e mais bem distribuídos, dificultando assim a passagem do fluido. Apesar dessa discrepância nos valores de permeabilidade, é importante observar que a evolução da permeabilidade da amostra 2 se deu de forma semelhante à evolução dessa propriedade da amostra 1, nota-se um aumento significativo ao começo do ensaio seguido de uma evolução mais lenta.

Já o pH inicial das soluções efluentes dos dois ensaios apresentaram valores muito próximos, o que já era esperada pela característica dos carbonatos. Não foi possível encerrar o ensaio com estabilização do pH, sendo inviável fazer a comparação entre os valores finais.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A finalidade deste trabalho foi estudar e avaliar a evolução da permeabilidade em uma rocha carbonática sintética quando submetida a passagem de um fluido reativo, visto que a injeção de CO₂ nos reservatórios de pré-sal, como técnica de recuperação avançada, aliada com a possibilidade de armazenamento geológico do mesmo, vem se mostrando como de grande importância na indústria de petróleo.

A partir dos resultados apresentados, pôde-se perceber que a injeção da solução ácida de HCl nas rochas carbonáticas sintéticas causou dissolução do mineral presente na amostra e significativas modificações em sua permeabilidade.

Foi de extrema importância a comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com o resultado obtido por Oliveira (2016) para amostra submetida à passagem de ácido de pH 4. A metodologia utilizada para construção da rocha sintética foi feita baseada em Oliveira (2016) e Melo (2012), a qual se mostrou adequada, resultando em corpos de prova com características de rochas carbonáticas naturais. A maior densidade, 1,8 g/cm³ da amostra 2 comparado aos 1,5 g/cm³ da amostra 1, foi conseguida a por meio de uma maior intensidade no processo de compactação, dessa forma, conseguiu-se obter uma amostra mais homogênea e com grãos mais refinados do mineral, o que também ajuda a evitar a formação de *wormholes*, observados por Melo (2012).

O aumento na densidade da rocha apresentou uma diminuição significativa na permeabilidade inicial da rocha, na ordem de 10 vezes, além de um aumento no tempo de ensaio. Estas mudanças estão relacionadas com a distribuição e refinamento maior dos poros da amostra, percebidos por análise qualitativa através da tomografia.

Por fim, é importante ressaltar que o encerramento do presente ensaio não se deu devido à estabilização da permeabilidade e do pH, mas, por inviabilidade de tempo para se chegar a esse ponto, portanto, uma comparação entre as propriedades finais das amostras não pôde ser feita, bem como análises mais aprofundadas acerca das demais propriedades petrofísicas e mecânicas das rochas, como porosidade e resistência.

REFERÊNCIAS

ALONSO E. E., GENS A., JOSA A. **A constitutive model for partially saturated soils.** *Geotechnique*. 40(3):405–430, 1990.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - NBR 7181. **Análise de granulometria.** 1984.

BACHU, S., W.D. GUNTER & E.H. PERKINS. **Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping,** *Energy Conversion and Management*, 35(4), 269–279. 1994.

BACHU, S., 2003: **Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media.** *Environmental Geology*, 44(3), 277–289, 2003

CAMÂRA, G., ANDRADE J. C. & ROCHA, P. **Tecnologia de armazenamento geológico de dióxido de carbono: panorama mundial e situação do Brasil.** Revista Eletrônica Sistemas & Gestão. 238-253, 2011.

CASTELLANZA, R. & NOVA, R. **Oedometric tests on artificially weathered carbonatic soft rocks.** *J. Geotech. & Geoenv. Eng.*, 130: 728-739, 2004.

CHEN, J.S., LIU, C.W., LAI, G.X., NI, C.F. **Effects of mechanical dispersion on the morphological evolution of a chemical dissolution front in a fluid-saturated porous medium.** *J. of Hydrology*. 373: 96-102, 2009.

DARCY, H., “**Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon**”. V. Dalmont, França, 1956.

DIAS, F. S. **Captura e armazenamento geológico de carbono (CCGS) como projeto de mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL) aplicado à Bacia de Campos.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2013.

GENS, A. & NOVA, R. **Conceptual bases for a Constitutive Model for Bonded Soils and Weak Rocks.** *Proceedings of International Symposium On Geomechanical Engineering of Hard Soils and Soft Rocks*, Athens, pp. 485-494, 1993.

GENS, A. **Soil–environment interactions in geotechnical engineering.** *Geotechnique* 60, No. 1, p. 3–74, 2010.

GUIMARÃES, L.J.N., GOMES, I.F., VALADARES, J.P. Influence of mechanical constitutive model on the coupled hydro-geomechanical analysis of fault reactivation. In: **Reservoir Simulation Symposium - Society of Petroleum Engineers SPE, The Woodlands, 2-4 SPE-119168-PP.** Texas: EUA, 2009.

GUNTER, W.D., WIWCHAR, B., PERKINS, E.H. **Aquifer disposal of CO₂- rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling.** *Mineral. Pet-rol.* v. 59, p. 121–140, 1997.

GUNTER, W.D., E.H. PERKINS & T.J. McCANN. **Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity.** *Energy Conversion and Management*, 34, 941–948, 1993.

HALDORSEN, H. H., LAKE, L.W. “A New Approach to Shale Management in Field-Scale Models”, **SPE Journal of Petroleum Technology**, p. 447-457, 1984.

HOPPE, L. **Geração de energia limpa e diversificação da matriz energética: a viabilidade da produção de gás natural a partir do armazenamento geológico de CO₂ na jazida de Charqueadas.** Dissertação. Programa de pós-graduação. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2009

IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change. **Carbon dioxide capture and storage.** Cambridge, England. UNT Digital Library. 2005.

IZGEC, O., DEMIRAL, B., BERTIN, H., AKIN, S. **CO₂ injection into sline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation.** *Transp. Porous Med.* to appear. 2007.

KETZER, J. M. M.; IGLESIAS, R. S.; SBRISSA, G. F.; MARASCHIN, A. J., HEEMANN, R.; BRESSAN, L. W. **Modelagem Numérica e Experimental do Sistema Co₂-Água-Rocha em Reservatórios da Bacia de Campos com Potencial para Armazenamento Geológico de Carbono.** In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 2010.

KRONBAUER, D. P. **Determinação de propriedades petrofísicas de rochas reservatório usando modelo de rede de poros.** Tese, Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos materiais, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

LEVENSON, Y.; SCHILLER, M.; KREISSERMAN, Y. & EMMANUEL, S. Calcite dissolution rates in texturally diverse calcareous rocks. **Geological Society, London, Special Publications, Geological Society of London**, v. 406, p. 81-94, 2015.

LINS, C. M. M. S. **Desenvolvimento de uma célula edométrica para estudo da evolução da tensão horizontal durante a dissolução química.** Tese, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2014.

LINS, C.M.M.S, MELO, L.M.P., OLIVEIRA, A.D., FIRMO, A.L.B., GALINDO, K.B.T. **Analysis of the carbon dioxide (CO₂) injection in carbonate rocks.** *Cientec.* v.4 (2): 84-91. 2012.

MALIK, Q.M., ISLAM, M.R., SASKATCHEWAN, R. **CO₂ Injection in the Weyburn Field of Canada: Optimization of Enhanced Oil Recovery and Greenhouse Gas Storage With Horizontal Wells**. [S.I.], SPE. SPE 59327. 2000.

MEDINA, L. N. **Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundo da injeção de gás rico em CO₂ nos reservatórios de pré-sal**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

MELO, L. M. P. d. **Análise Numérico-experimental de Rochas Carbonáticas Sintéticas Submetidas à Injeção de Um Fluido Reativo**. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2012.

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

PACALA, S.; SOCOLOW, R. **Stabilization Wedges: Solving the Climate Problem for the Next 50 Years with Current Technologies**. Science, v. 305, n. 5686, p. 968-972, 2004.

RAMHARTER, C. & BASTOS, I. C. **Impacto dos Métodos de Estimulação em Regiões Danificadas**. In: 6º congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. Florianópolis-SC. 2011.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. d. S.; XAVIER, J. A. D. X. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência: Petrobrás. Rio de Janeiro, RJ, 832 p. 2006.

SBRISSA, G. F; KETZER, J.M.M. **Geoquímica e Integridade Mineralógica do Sistema CO₂-rocha-fluído em Reservatórios da Formação Rio Bonito – Bacia do Paraná**. In: *IV Mostra de Pesquisa da Pós-Graduação*, PUC-RS, 2009.

SHUKLA, R., RANJITH, P., HAQUE, A., CHOI, X. **A review of studies on CO₂ sequestration and cap rock integrity**. Fuel, v. 89, p. 2651-2664, 2010.

THOMAS R. L.; MORGENTHALER L. N. Introduction to Matrix Treatments. In: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation, 3. ed., Londres, UK: John Wiley & Sons, 2000.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Interciência: Petrobrás. Rio de Janeiro, RJ, 2004.