



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

LAIS CANO COSTA BARROS

**FABRICAÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS DE ALTA
RESISTENCIA**

Recife

2021

LAIS CANO COSTA BARROS

**FABRICAÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS DE ALTA
RESISTENCIA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Civil.

Orientadora: Profa. Dra. Analice França Lima Amorim

Recife
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Barros, Laís Cano Costa.

Fabricação de rochas carbonáticas sintéticas de alta resistência / Laís Cano Costa Barros. - Recife, 2021.
45 : il., tab.

Orientador(a): Analice França Lima Amorim
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Civil - Bacharelado, 2021.

1. Rochas carbonáticas sintéticas de alta resistência. 2. Vuggs. 3. Resistência a compressão simples. I. Amorim, Analice França Lima. (Orientação). II. Título.

620 CDD (22.ed.)

LAIS CANO COSTA BARROS

**FABRICAÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS DE ALTA
RESISTENCIA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Civil da Universidade Federal
de Pernambuco, como requisito parcial
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Civil.

Aprovado em: 30/06/2021.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Analice França Lima Amorim (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Samuel França (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Katia Botelho (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela minha vida e por iluminar todo meu caminho e me dar forças para concluir esta etapa da minha vida.

Aos meus pais, Paula e Moacir por todo apoio durante a minha vida. Por tudo que fizeram e fazem pelo meu futuro. Sem eles não seria possível chegar até aqui.

A minha irmã, Larissa, que sempre acompanhou minhas angústias e conquistas.

A minha família por sempre torcerem por mim.

A minha orientadora, professora Analice Lima por toda oportunidade concedida, orientação, apoio e confiança depositada durante todas as minhas atividades acadêmicas. Minha trajetória na universidade não seria a mesma e eu não colheria os frutos dessa jornada. Serei eternamente grata por tudo.

Aos técnicos do Laboratório de Solos e Instrumentação do Departamento de Engenharia civil, pelas contribuições na parte geotécnica, por sempre estarem dispostos a ajudar para a realização dos ensaios, e pela amizade desenvolvida durante todo tempo da pesquisa.

Agradecer também em especial a Luciana Mendes, que me orientou durante a iniciação científica, pela oportunidade de fazer parte da pesquisa desenvolvida por ela e por todo material concedido.

Aos meus amigos, amigas, colegas da faculdade e namorado por toda convivência e suporte nesses anos. Por fim, agradeço a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Com o aumento da exploração e produção de petróleo visando suprir as necessidades energéticas e mitigar as consequências ambientais dessa elevada produção, se faz necessário realizar pesquisas que desenvolvam novas tecnologias que potencializem a obtenção desta matéria prima. No Brasil foram descobertas bacias do Pré-Sal localizadas em águas ultraprofundas, a cerca de 7000 metros abaixo do nível do mar, que possuem uma grande quantidade de hidrocarbonetos. A grande maioria desses reservatórios de petróleo são compostos por rochas carbonáticas. As rochas carbonáticas são compostas por minerais como a calcita e são bastante diferentes entre si, variando suas características e propriedades. Além disso, grande parte desses reservatórios carbonáticos contêm algum tipo de faturamento. Neste contexto, nos últimos anos, têm se intensificado a geração de estudos para entender o comportamento de carbonatos em reservatório de óleo e gás, como o Pré-Sal. Como forma de representar essas complexidades, metodologias vêm sendo desenvolvidas para criar rochas sintéticas, baseadas nos estudos de engenharia de reservatório, buscando características mecânicas próximas às encontradas em rochas carbonáticas naturais, e experimentando considerar diferentes fatores em sua composição, como os *vuggs*, que são vazios que podem impactar diretamente nas propriedades da rocha e no escoamento do fluido. Neste contexto, este estudo teve como objetivo principal fabricar uma rocha carbonática sintética de alta resistência, utilizando Halimeda como material calcário juntamente com a resina epóxi como aglomerante para endurecimento. Para verificar a resistência da rocha, foram realizados ensaios de compressão simples com e sem *vuggs* com a finalidade de verificar a influência dessas concreções na resistência da rocha. A rocha sem *vuggs* apresentou uma resistência média de 40 MPa alcançando uma resistência típica de uma rocha carbonática e a com *vuggs* o valor médio foi de 27 MPa, mostrando o efeito dessas estruturas, afetando negativamente a resistência da rocha. Além disso, para análise da reatividade da rocha, visando extrair informações das possíveis alterações químicas causadas pela injeção de um fluido reativo na rocha, foi realizado o ensaio no reator de alta pressão com CO₂. Verificou-se que ocorreu o aumento da acidez da solução salina e também houve a degradação da rocha.

Palavras-Chave: Rochas carbonáticas sintéticas de alta resistência;
Resistência a compressão simples; *Vuggs*

ABSTRACT

With the increase of oil exploration and production to meet the energy needs and mitigate the environmental consequences of this high production, it is necessary to carry out research to develop new technologies that enhance the production of this raw material. In Brazil, pre-salt basins have been discovered located in ultra-deep waters, about 7000 meters below sea level, which have a large amount of hydrocarbons. The vast majority of these oil reservoirs are composed of carbonic rocks. Carbonic rocks are composed of minerals such as calcite and are very different from each other, varying their characteristics and properties. In addition, many of these carbonic reservoirs contain some kind of fracture. In this context, in recent years, the generation of studies has intensified to understand the behavior of carbonates in oil and gas reservoirs, such as Pre-salt. As a way to represent these complexities, methodologies have been developed to create synthetic rocks, based on reservoir engineering studies, seeking mechanical characteristics close to those found in natural carbonatic rocks, and experimenting to consider different factors in his composition, such as vuggs, which are voids that can impact directly on rock properties and fluid runoff. In this context, the main objective of this study was to manufacture a high-strength synthetic carbonatic rock, using Halimeda as a limestone along with epoxy resin as a binder for hardening. To verify the rock resistance, simple compression tests with and without vuggs were performed in order to verify the influence of these concretions on the rock resistance. The vugg-free rock presented an average resistance of 40 MPa reaching a typical resistance of a carbonic rock and the mean value with vuggs was 27 MPa, showing the effect of these structures, negatively affecting the rock resistance. In addition, to analyze the reactivity of the rock, aiming to extract information about possible chemical changes caused by the injection of a reactive fluid into the rock, the high pressure reactor with CO₂ was tested. It was found that there was an increase in the acidity of the saline solution and there was also the degradation of the rock.

Keywords: High-strength synthetic carbonaceous rocks; Simple compression resistance; Vuggs

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Simulação de Vuggs em rochas carbonáticas	21
Figura 2 -	(a) Epóxi e (b) curador	25
Figura 3 -	A) Halimeda antes da limpeza; B) Halimeda após limpeza	26
Figura 4 -	Moinho	27
Figura 5 -	A) Peneirador elétrico; B) Peneiras; C) Fração passante da peneira Nº 120.	28
Figura 6 -	Pesagem de A) Halimeda; B) Epóxi e C) Curador	28
Figura 7 -	A) Mistura da Halimeda com o conjunto epóxi + curador; B) Colocação do material na célula INOX; C) Compactação estática da amostra, D) Lentilhas de NaOH usadas para simular os vuggs nas amostras, E) Amostra imersa na água quente, F) Amostra final	29
Figura 8 -	Prensa utilizada para compressão uniaxial	32
Figura 9 -	A) Prensa PCE 100 PLUS; B) Rompimento da rocha	33
Figura 10 -	Reator limbo IS type 3E 1.0, 40 Mpa, 35ºc; B) Abertura do reator; C) Solução de NaCl adicionado ao reator; D) Solução de saída do reator; E) PHmetro	35
Figura 11 -	Rochas sintéticas com vuggs após ensaio de compressão uniaxial	37
Figura 12 -	Gráfico tensão x deformação – rocha sintética sem vuggs	37
Figura 13 -	Gráfico tensão x deformação – rocha sintética com vuggs	37
Figura 14 -	A) Amostra antes do ensaio no reator; B) Rocha após ensaio no reator e C) Evidência de reação de coloração branca	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Resumo de Materiais e proporções testadas	24
Tabela 2 -	Quantidade de materiais	26
Tabela 3 -	Resumo de dados da amostra	30
Tabela 4 -	Valores de UCS das Rochas em MPA	36
Tabela 5 -	Módulo de tensão, deformação e módulo de Young	38
Tabela 6 -	Medidas de pH antes e após ensaio com reator de alta pressão	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivo Geral	13
1.1.2	Objetivos Específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVAS	14
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO	15
2.2	ROCHAS CARBONÁTICAS	17
2.2.1	Rochas carbonáticas sintéticas	18
2.2.1	Descontinuidade – vuggs	20
2.3	REATOR DE ALTA PRESSÃO	21
2.3.1	Injeção de fluidos reativos	21
3	FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHAS SINTÉTICAS	24
3.1	COLETA DE HALIMEDA	24
3.2	RESINA EPÓXI E CURADOR	25
3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	COMPORTAMENTO MECÂNICO – COMPRESSÃO UNIAXIAL	33
4.2	COMPORTAMENTO QUÍMICO – REATOR DE ALTA PRESSÃO CO ₂	33
5	RESULTADOS	35
5.1	COMPORTAMENTO MECÂNICO – COMPRESSÃO SIMPLES	36
5.2	COMPORTAMENTO QUÍMICO – REATOR DE ALTA PRESSÃO – ENSAIO QUALITATIVO DE CALIBRAÇÃO DO REATOR DE ALTA PRESSÃO	38
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

A ciência procura cada vez mais atender a diferentes necessidades da sociedade que surgem e aumentam a cada dia. Para atender estas demandas, há o desenvolvimento da indústria, tecnologias, inovações e processos. Neste contexto, métodos que possam maximizar a produção de hidrocarboneto assume um espaço relevante devido ao desenvolvimento das petroleiras do país, que são umas das principais fontes de crescimento econômico e tecnológico.

Neste sentido, é necessário conhecer e aprimorar técnicas que melhorem a produção e aumentem o volume de óleo a ser produzido, ampliando suas reservas, elevando assim o Brasil a uma posição de destaque no cenário mundial, mas de maneira que não impacte massivamente no meio ambiente, uma vez que, têm se notado um aumento no lançamento de gases, principalmente o dióxido de carbono (CO₂) na exploração deste recurso. É importante buscar um melhor entendimento e compreensão desses reservatórios, assim como avanços tecnológicos para o melhor aproveitamento e manutenção nesse novo cenário de forma que seu desenvolvimento e sua exploração sejam alcançados da melhor maneira possível.

Os reservatórios carbonáticos compreendem aproximadamente metade das reservas de óleo e gás a nível mundial. Ao longo das últimas décadas, tem ocorrido um crescente interesse neste tipo de reservatório dado o seu potencial como produtor de óleo, principalmente no Brasil, com os reservatórios do pré-sal (Beltrão et al., 2009).

Segundo (SILVA,2016) o pré- Sal está localizado a 300 km de distância da costa da região sudeste do Brasil depositados a uma profundidade de cerca de 6000 metros recobertos por uma camada de sal de grande espessura. A exploração do pré-sal encontra muitos desafios, dentre eles: a profundidade da lâmina d'água, a geometria complexa dos domos salinos, a grande espessura de coluna de rochas a serem atravessadas, alcançando cerca de 6000-7000m, as enormes pressões, tensões e alta resistência mecânica das formações, grandes desgastes das brocas, o comportamento do sal e da porosidade dos reservatórios face à perfuração e as heterogeneidades dos reservatórios carbonáticos (RICCOMINI, 2012). O estudo de rochas carbonática tem grande significância uma vez que respondem positivamente às tendências contempladas em todo o mundo.

As rochas carbonáticas são muito diferentes entre si, e variam suas propriedades. A rocha carbonática é um exemplo importante de rocha reservatório,

pois são rochas porosas e permeáveis que contém hidrocarbonetos, e também podem ser utilizadas como potenciais locais de armazenamento de CO₂. Estes reservatórios apresentam características petrofísicas e geológicas complexas e elevado grau de heterogeneidade, e exibem elevados volumes de poros e conectividade. Além disso, as rochas carbonáticas sofrem alterações rápidas como a dissolução, cimentação, precipitação, mudanças na temperatura e pressão, quando submetidas a fluidos reativos.

Com essa elevada heterogeneidade, um dos grandes desafios é a síntese de rochas com características mecânicas próximas às encontradas em rochas carbonáticas naturais, não sendo encontrado muitos dados na literatura sobre fabricação desse tipo de rocha. Assim, este trabalho tem como objetivo principal fabricar uma rocha carbonática com resistência semelhante a rochas carbonáticas naturais, sintetizando essas rochas com e sem *vuggs* para estudar a resistência à compressão simples e analisar a influência desses vazios na rocha, além de analisar a reatividade química dessa rocha com fluido reativo.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo de sintetizar rochas carbonáticas em laboratório é processar amostras com características pré-determinadas possibilitando um melhor entendimento em relação a suas propriedades geomecânicas e geoquímicas.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal produzir rochas carbonáticas sintéticas com resistência semelhante a rochas naturais, variando sua estrutura com a fabricação dos *vuggs* e determinar a resistência à compressão simples.

1.1.2 Objetivos Específicos

Em relação aos objetivos específicos, têm-se:

- a) Sintetizar as amostras de rochas carbonáticas utilizando epóxi como cimentante.
- b) Realizar ensaios de resistência a compressão simples para se obter parâmetros geomecânicos da amostra de rocha sintética com e sem *vuggs*;
- c) Realizar ensaio qualitativo de dissolução da rocha submetida a um fluido reativo (CO₂) no reator de alta pressão.

1.2 JUSTIFICATIVAS

O déficit de extração de recursos minerais em águas rasas aliada a recente descoberta da maior reserva de petróleo, nos campos do Pré-sal, tem configurado um ganho para o desenvolvimento industrial do país. Os reservatórios de carbonato apresentam elevada importância devido a abrigarem uma quantidade significante de óleo e gás natural e retêm características de porosidade e permeabilidade em grandes profundidades e, portanto, são importantes na exploração de reservatórios mais profundos. Neste cenário, estudos com foco na produção de rochas que retratem o meio carbonático têm contribuído para pesquisas pertencentes a área de petróleo.

Assim, o estudo de rochas carbonáticas apresenta grande relevância, pois trata-se de uma possível alternativa que permite otimizar processos de extração dos recursos naturais subterrâneos, aliando assim o fator ambiental com o desenvolvimento na indústria de petróleo.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O capítulo 2 aborda sobre os conceitos de reservatório de petróleo, definições e aplicações das rochas carbonáticas e por fim a injeção de fluidos reativos.

O capítulo 3 trata da confecção das rochas carbonáticas

O capítulo 4 aborda sobre comportamento mecânico e químico das rochas

O capítulo 5 aborda a análise dos resultados obtidos

O capítulo 6 trata as conclusões e considerações finais.

.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo será abordado as principais informações relacionadas ao trabalho em questão, sendo realizadas generalidade, definições e do tema.

2.1 RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO

A origem da palavra petróleo vem do latim: *petra* + *oleum* (pedra + óleo). O petróleo é uma mistura de compostos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos, incluindo óleo e gás natural. As propriedades físicas são geralmente usadas para caracterizar o petróleo são a densidade, cor, viscosidade etc. O petróleo, que possui uma grande relevância na economia mundial, tem motivado explorações ao longo do vasto território brasileiro, desde campos terrestres a marítimos, em águas profundas e ultraprofundas. A indústria do petróleo tem encontrado grandes desafios técnicos e financeiro para a extração de hidrocarbonetos devido a existência de cenários geológicos complexos. Por isso, é fundamental adotar métodos e táticas eficazes no decorrer das etapas de exploração de um campo petrolífero.

Uma das maiores conquistas foi alcançada nessa década com o descobrimento de reservatórios no fundo do oceano, abaixo da camada do pré-sal. A qualidade do petróleo encontrado, diminuirá a quantidade de importação desse produto, gerando um resultado positivo economicamente e diminuindo a dependência do país. Na natureza, o petróleo encontra-se armazenado nas formações geológicas subterrâneas, denominadas rochas reservatórios. Um reservatório é formado por milhões de metros cúbicos de rocha podendo ser encontrados de centenas até alguns milhares de metros abaixo da superfície da Terra. As rochas por sua vez são agregados naturais formado por um único ou alguns minerais.

Denomina-se de reservatório a rocha com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo. O reservatório é uma rocha de qualquer origem ou natureza, capaz de armazenar o hidrocarboneto em seus espaços vazios (poros) e que deve conferir a esse fluido uma intercomunicação (permeabilidade). As rochas-reservatórios são em sua maioria, arenitos e calcarenitos, além das rochas sedimentares que apresentem porosidade intragranular e sejam permeáveis.

Folhelhos e alguns carbonatos, sendo porosos, porém pouco permeáveis podem assumir o papel de rocha reservatório quando são naturalmente fraturados (THOMAS, 2004).

Os depósitos comerciais de petróleo ocorrem com maior frequência em reservatórios formados por rochas sedimentares clásticas e não clásticas, principalmente arenitos e calcários (ROSA et al., 2006).

Na engenharia de reservatórios é extremamente necessário o conhecimento da estrutura geológica de determinado campo e de suas propriedades físicas, tendo em vista o impacto destas características no regime de fluxo em meio poroso e no entendimento do comportamento mecânico das rochas (GOMES, 2009).

Um bom reservatório deve possuir não apenas uma grande quantidade de óleo, mas idealmente deve estar localizado em rochas com altas porosidade e permeabilidade, facilitando o escoamento e a drenagem. Além disso, é necessário a existência de rochas ricas em matéria orgânica e também que se tenha arranjo geométrico das rochas reservatório que beneficie o armazenamento de uma quantidade significativa de petróleo. A formação do armazenamento de petróleo depende dessa associação de fatores para que seja possível.

Com base no Sistema de Gestão de Recursos Petrolíferos (Petroleum Resources Management System), para se considerar uma rocha como reservatório, esta deve apresentar espaços vazios interconectados que possibilitem acumulação e circulação de óleo e/ou gás recuperáveis e em quantidades economicamente viáveis. Carbonatos e arenitos são os principais tipos de rocha reservatório, representando cerca de 90% das reservas provadas no mundo (SPADINI, 2008).

A principal razão de se estudar reservatórios carbonáticos é para saber a melhor forma de encontrar, extrair e gerenciar o petróleo contido neste tipo de rocha. Os reservatórios carbonáticos compreendem aproximadamente metade das reservas de óleo e gás a nível mundial. Ao longo das últimas décadas, tem ocorrido um crescente interesse neste tipo de reservatório dado o seu potencial como produtor de óleo, principalmente no Brasil, com os reservatórios do pré-sal (Beltrão et al., 2009). A caracterização do reservatório é de fundamental importância na formação do modelo geológico que será utilizado para fornecer informações sobre diferentes cenários de produção.

2.2 ROCHAS CARBONÁTICAS

As rochas carbonáticas são depositadas naturalmente em ambientes marinhos ou continentais de águas claras, cálidas e rasas, também podem se formar pela erosão ou lixiviação e posterior transporte do material carbonático de zonas dissolução de zonas de precipitação que leva à sedimentação destas rochas em camadas paralelas e horizontais. (Acocella & Turrini, 2010).

Neste tipo de rocha, encontra-se mais da metade da produção mundial do petróleo, e consequentemente os reservatórios de hidrocarbonetos, apresentando características economicamente atrativas. Recentemente foi descoberto o reservatório do pré-sal, o que contribuiu para gerar um grande interesse na exploração desses tipos de rochas uma vez que elas apresentam condições ótimas de geração de óleo, e a capacidade de serem excelentes rochas reservatório (BACHU et al., 1994 , BACHU e ADAMS, 2003 , CHOW et al., 2003 E IPCC, 2005). Os números gerados a partir da produção em campos do pré-sal servem para exemplificar o grande potencial que os mesmos possuem em relação aos demais campos brasileiros. A produção do pré-sal em fevereiro desse ano totalizou 1,826 milhão de BOE/d (barris de óleo equivalente por dia), dos quais, foram produzidos 1,450 milhão de barris de petróleo e 59,8 milhões de metros cúbicos de gás natural por meio de apenas 88 poços representando 57,4% da produção total nacional (ANP, 2019).

Entretanto, apesar dos dados serem visivelmente atraentes, vários novos desafios surgem com a exploração desses campos. Essa camada é constituída basicamente por rochas carbonáticas e evaporíticas. Essas rochas são depositadas em ambiente marítimo ou continentais em águas rasas. Os sistemas carbonáticos são formados por rochas sedimentares resultantes de atividade orgânica, na sua maioria, oriundos de esqueletos de organismos marinhos de diferentes formas e tamanhos (OLIVEIRA, 2016). Apresentam como composição predominante os carbonatos, e como principais minerais a calcita e dolomita. Possuem elevada diversidade química, de acordo com o pH, pressão, temperatura, podendo ocorrer diferentes carbonatos sob as mais diversas formas mineralógicas como aragonita, magnesita, siderita, malaquita, entre outros.

Os carbonatos são muito heterogêneos devido à interação dos processos deposicionais (tamanho de grão, grau de seleção, mineralogia, ciclos deposicionais), diagênese (lixiviação, cimentação) e fraturamento, poros, texturas, *vuggs* ou fraturas.

Essas características são fatores que influenciam diretamente na capacidade de armazenamento da rocha. Além disso, são bastantes reativas e a injeção de fluidos nessas estruturas, para aumentar o fator de recuperação de um campo petrolífero, pode provocar alterações na composição mineralógica e no fluido produzido do reservatório devido a reações geoquímicas. Essas rochas possuem características físicas particulares, assim como dupla porosidade ou grandes contrastes na permeabilidade, características herdadas do processo de formação da rocha carbonática (OLIVEIRA, 2016). Devido a sua estrutura peculiar, a determinação das características dessas rochas se mostra bastante desafiante.

A maior dificuldade para a avaliação precisa das formações carbonáticas deve-se à presença dessas heterogeneidades, por isso, é muito importante determinar a estrutura porosa da rocha para medir o potencial de armazenamento do reservatório. A resistência também é afetada por essa heterogeneidade, à medida que diminui com o aparecimento de descontinuidades tais como o *vuggs*, podendo ter problemas na produção de petróleo. É importante observar ainda que a maioria da recuperação do petróleo é realizada com metodologias utilizando injeção de fluidos, com pressão e temperatura controlada, que pode causar a dissolução/precipitação das rochas carbonáticas

2.2.1 Rochas carbonáticas sintéticas

Devido à complexidade dos fenômenos que envolvem rochas carbonáticas naturais e sua caracterização, vários estudos estão sendo desenvolvidos com rochas sintéticas. Na Universidade Federal de Pernambuco existe um histórico de elaboração dessas rochas sintéticas. Galindo (2016) elaborou uma rocha composta de areia quartzosa, Halimeda e cal, sendo desenvolvida por Melo (2012); Vieira (2018) fabricou uma rocha carbonática sintética cimentada composta por areia quartzosa, Halimeda e cimento. Nos trabalhos em questão se assemelham o uso da Halimeda como a fonte de carbonato. A Halimeda é uma macroalga coralínea marinha verde que apresentada carbonato de cálcio em seus tecidos, sendo encontrada nos oceanos tropicais. A medida que a alga vai morrendo, se forma um substrato leve que vai sendo carregado e sedimentado pelas correntes marinhas. Este substrato é a fonte mineral para confecção das rochas.

Em seu trabalho Vieira (2018) realizou preparação de rocha sintética submetida a injeção de um fluido reativo e os desdobramentos mecânicos e físicos que o fluido desencadeou. No trabalho em questão a rocha foi confeccionada com areia quartzosa, Halimeda e cimento de alta resistência inicial (CP V ARI). Utilizou-se este tipo de cimento para aumentar a resistência da rocha artificial de modo que alcançasse resistência próxima a de uma rocha carbonática natural. O enfoque principal aqui destacado é a metodologia de preparação de amostra e análise da resistência. Vieira (2018) optou por processar a granulometria da areia como a quantidade passante pela peneira número 40 (abertura 0,42 mm); já a Halimeda foi destorroada e utilizada a quantidade passante na peneira de número 16 (abertura 1,18 mm), esta quantidade foi peneirada novamente na peneira de número 50 (abertura 0,297 mm) e tomou-se a fração que ficou retida nesta peneira, sendo esta última utilizada para confecção final. A proporção dos componentes seguiu a metodologia proposta por Fedrizzi et al. (2014), em porcentagens em massa totais tem-se 59,37% de Halimeda, 25% de cimento, 12,5% de água e 3,13% de areia. As amostras utilizadas foram moldadas através da compressão estática, em uma célula de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura utilizando uma prensa servocontrolada.

A caracterização mecânica foi feita através do ensaio de resistência à compressão simples. O ensaio foi realizado na prensa de compressão servocontrolada com deslocamento a uma velocidade de 0,122 mm/min. Comparou-se e a resistência antes e após a injeção do fluido; foi visto que os valores de pH na solução de saída, de maneira geral, mantiveram-se altos durante toda a dissolução. Os valores das UCS (Uniaxial Compressive Strength test) das rochas foram próximos de 3,73 MPa antes da dissolução. Após a dissolução foi em torno de 4 MPa. De fato, a UCS média das amostras após a dissolução foi maior que antes da injeção do fluido ácido provavelmente consequências da dissolução do cimento.

Já Galindo (2016) utilizou o mesmo procedimento para preparação da rocha carbonáticas sintética descrita por Melo (2012), sendo composta de areia quartzosa e Halimeda. A Halimeda foi fragmentada utilizando o almofariz de porcelana, depois juntamente com a areia foi separada a uma fração granulométrica de 0,50mm por meio de peneiramento. A preparação da mistura para produção da amostra sintética a ser utilizada nos ensaios de compressão simples e edométrico, foi composta de 50% de areia quartzosa, 25% de hidróxido de cálcio e 25% de Halimeda. Logo após o procedimento de mistura, a massa foi inserida em uma célula de inox de compactação,

com cilindro de 8,3 cm de altura, e 7,7cm de diâmetro externo. Os ensaios de dissolução com a rocha carbonática sintética foram realizados a partir de ensaios edométricos com medida de tensão horizontal e percolação de um fluido ácido, de acordo com a metodologia experimental empregada por Lins (2014) e por Castellanza e Nova (2004), com o intuito de avaliar o comportamento do estado de tensões e deformações de uma rocha carbonática sintética.

A análise da resistência mecânica da rocha sintética foi realizada através do ensaio de compressão simples. Foram utilizados três corpos de prova antes do contato com o fluido reativo e três após o ensaio de dissolução. O corpo de prova foi colocado na prensa de compressão e foram feitas leituras da tensão de desvio versus a deformação axial com uma velocidade constante de 0.441mm/s, até a ruptura da amostra. Por meio dos ensaios de resistência a compressão simples foi possível verificar que a resistência da amostra sintética foi de 3,53 MPa antes do processo de dissolução. Após a dissolução dos minerais houve uma diminuição da resistência em 22%.

2.2.2 Descontinuidade - *vuggs*

Vuggs referem-se a uma cavidade de tamanho pequeno dentro da rocha que podem ser originados de vários processos. São espaço de armazenamento.

Reservatórios carbonáticos geralmente são caracterizados por serem meios porosos heterogêneos que apresentam algumas particularidades, dentre as quais se destacam a presença de algum tipo de fraturamento ou descontinuidades (PIRES, 2018) .Esses espaços de reservatório apresentam coexistência de *vuggs*, fraturas, canais, microfraturas e grandes cavernas conectadas e distribuídas de forma aleatória apresentando diferentes tipos de preenchimento, o que representa grande desafio devido a complexidade da conexão entre fraturas e cavernas em um reservatório de óleo e gás carbonatado.

Na exploração de hidrocarbonetos em reservatórios naturalmente fraturados, estudos mais recentes mostram que a composição mineral, e a estrutura de poro podem ser fatores importantes para a previsão de fluxo, recuperação e integridade do reservatório. Diferentes tipos de poros e porosidades impactam nas suas propriedades como na tensão cisalhamento e compressão.

É extremamente relevante no contexto de engenharia de reservatório, a investigação do escoamento em carbonatos. A reprodução de rochas em laboratório permite investigar amostras possibilitando um melhor entendimento de suas propriedades físicas. Ensaios laboratoriais são uma forma de replicar, dentro do possível as condições de reservatório, com o objetivo final de entre variadas situações prever e entender o comportamento mecânico.

Para se obter significativa representatividade, seria necessário obter informações precisas sobre a localização dos *vuggs* o que não é possível determinar considerando apenas poucos testemunhos de rochas. Normalmente, estes *vuggs* são criados por dissolução. Logo, a compreensão dos mecanismos envolvidos nesse processo é fundamental. A Figura 1 mostra um exemplo de uma simulação de *vuggs*.

Figura 1 – Simulação de *vuggs* em rochas carbonáticas



Fonte: Melo (2019)

2.3 REATOR DE ALTA PRESSÃO

Estudos experimentais estão sendo realizados para simular, em escala laboratorial, condições de reservatórios geológicos usando reatores sob certas condições de operação para melhor entender os efeitos de interação CO₂-rocha-fluido, operando com CO₂ em estado supercrítico. Este equipamento identifica possíveis reações decorrentes entre esses componentes, que dependem de diversos fatores como processo de elaboração da amostra, caracterização geológica e físico-química do reservatório a ser estudado, tipo de reação, composição, a duração dos experimentos, temperatura etc.

2.3.1 Injeção dos fluidos reativos

Reservatórios carbonáticos contêm uma elevada heterogeneidade, que dificultam a análise correlativa de suas propriedades petrofísicas (porosidade, permeabilidade) e geomecânicas (como resistência mecânica e deformabilidade). A injeção de fluidos permite ampliar a compreensão das análises das propriedades e relação hidro-mecânicas, com o objetivo de aperfeiçoar a exploração de reservatórios de carbonato. Estes reservatórios se comportam como potenciais locais de armazenamento de CO₂ por serem formados por rochas de alta porosidade e permeabilidade isoladas em subsuperfície (MELO, 2012). Além disso, apresentam profundidade adequada, ampla distribuição e quantidade ao longo das regiões geográficas.

A injeção de CO₂ em reservatórios é um processo que influencia a química e o aumento da reatividade química do sistema. Segundo (SOUZA, 2016) esses processos são importantes para o entendimento do experimento de interação de uma rocha com um fluido reativo, e ainda fornecem dados vitais para os modelos geoquímicos. Assim, os principais parâmetros químicos e físico-químicos normalmente utilizados para caracterização geoquímica dos locais de injeção são: pH, temperatura, condutividade e composição mineral.

A principal dificuldade na formulação de um modelo de injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos é que os processos reativos são fenômenos de microescala, e ocorrem na interface rocha-fluido (MELO, 2012).

Sabe-se que existem diversos estudos experimentais, que simulam condições de reservatórios geológicos usando reatores para melhor entender os efeitos de interação CO₂-rocha-fluido, com CO₂ em estado supercrítico. Fluidos supercríticos são fluidos comprimidos que combinam propriedades de gases e líquidos (Mathiassen, 2003; Nieuwoudt e Rand, 2002). Em condições supercríticas o CO₂ promove o deslocamento do óleo atuando como solvente.

Os estudos experimentais são destinados a simular condições de reservatório com altas pressões e temperaturas que caracterizam os processos químicos sofridos pela rocha em escalas de reservatórios, visando estudos de captura de dióxido de carbono e armazenamento de CO₂. Os reatores identificam as alterações na estrutura da amostra induzidas por reações químicas. Tais condições são afetadas por diversos fatores como: pressão parcial do CO₂, natureza da rocha, composição da salmoura,

caracterização geológica e físico-química do reservatório a ser estudado, tipo de reação, a duração, temperatura, pressão.

A injeção de fluidos pode provocar alterações tanto na composição mineralógica quanto na composição dos fluidos produzidos, podendo ocorrer processos de dissolução ou precipitação de minerais (JUANES, CLASS, 2013). As formações rochosas não são compostas apenas de minerais, em geral sobretudo nas rochas reservatórios que possuem alta porosidade e permeabilidade, há a presença de água. Assim, uma vez o CO₂ injetado, ele será dissolvido pela água de formação. Isto provoca uma acidificação significativa, na forma de ácido carbônico. Algumas espécies químicas são formadas e depositadas ao fundo, como os carbonatos de cálcio e magnésio.

3 FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS DE ROCHAS SINTÉTICAS

A amostra carbonática sintética desta pesquisa foi preparada de acordo com Melo (2019). Para se estabelecer a melhor proporção de materiais foi realizado tentativas para se encontrar a composição de misturas ideais, se tratando de resistência, permeabilidade, fragilidade a fim de se obter uma amostra que fosse possível trabalhar para fins de estudos de comportamento mediante resistência e injeção de fluido sob alta pressão. Nessas produções foram testados três sistemas epóxidicos (epóxi + curador) Araldite CW1457-2/ HY2123, DGBA /SQ-3154, DGBA /TEPA variando as porcentagens entre eles como mostra a tabela. Após tentativas foi escolhida a melhor relação para elaboração da amostra.

Tabela 1 – Resumo de materiais e proporções testadas

Sistema epoxídico	Granulometria	Percentual (%)
Araldite CW1456-2/HY2123	Manual 0,12	95% Halimeda 5% Epóxi
Araldite CW1456-2/HY2123	Manual 0,12	95% Halimeda 5% Epóxi
Araldite CW1456-2/HY2123	Moinho 0,12	95% Halimeda 5% Epóxi
DGBA/SQ-3154	Manual 0,12	85% Halimeda 15% Epóxi
DGBA/SQ-3154	Manual 0,5	85% Halimeda 15% Epóxi
DGBA/SQ-3154	Manual 0,5	85% Halimeda 15% Epóxi
DGBA/TEPA	Moinho 0,12	80% Halimeda 20% Epóxi
DGBA/TEPA	Moinho 0,12	80% Halimeda 20% Epóxi

Fonte: A autora (2021)

3.1 COLETA HALIMEDA

Primeiramente foi realizada a coleta da Halimeda e depois foi realizada a fabricação da rocha carbonática em laboratório. A Halimeda corresponde a substratos de pedaços e fragmentos calcários de algas marinhas verdes representando assim um importante contribuinte de calcita (CaCO_3) para a produção de rochas carbonáticas. Como os principais tipos de rochas sedimentares que possuem potencial para exploração de petróleo são rochas constituídas por carbonatos, a utilização de Halimeda como esta composição apresentou-se bastante viável. A Halimeda foi proveniente da praia de Tamandaré localizadas no estado de Pernambuco.

3.2 RESINA EPÓXI E CURADOR

Neste trabalho foi escolhido a resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEAB) com densidade de $1,16 \text{ g/cm}^3$ e um curador SQ- 3154 uma base de amina cicloalifática modificada com baixa viscosidade, que atuam como material cimentante na elaboração da amostra como mostra a (Figura 2).

Figura 2 – A) Epóxi e B) Curador



Fonte: A autora (2021)

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras sintéticas utilizadas nos ensaios consistiram em uma mistura escolhida de 85% de Halimeda e 15% referente ao conjunto epóxi + curador, como mostra a Tabela 2 pois estas proporções foram a que demonstraram o melhor resultado frente a trabalhabilidade e resistência. Após a coleta, foi realizada a escolha

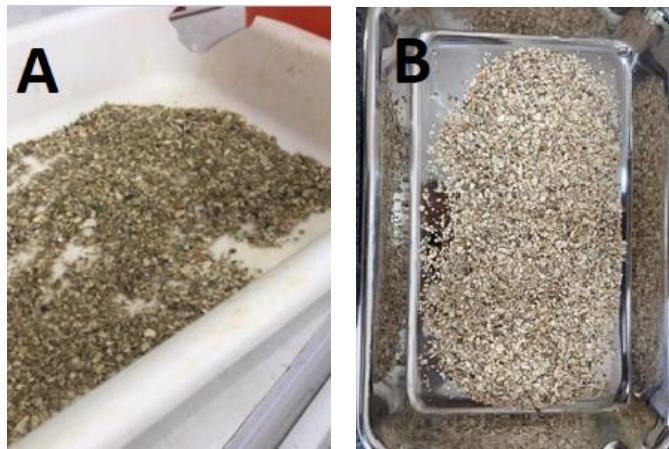
dos fragmentos da Halimeda, retirando impurezas como restos de conchas, mariscos e as partículas visíveis não calcárias com a utilização de uma pinça, como mostra a Figura 3. Em seguida, foi deixado durante 30 minutos na água quente e após esse tempo foi lavada com água destilada dentro de uma peneira para a eliminação das partículas de quartzo que estavam presentes na coleta. Em sequência, a Halimeda foi colocada em estufa com temperatura aproximadamente de 75°C por 48h, para secagem desse material e em seguida todo o material foi colocado em um dessecador para permanecer seco durante o tempo.

Tabela 2 – Quantidade de materiais

Massa	Halimeda (%)	Epóxi (%)	Halimeda (g)	Epóxi (g)	Curador (g)
101,009	85	15	162,36	19,10	9,55

Fonte: A autora (2021)

Figura 3 – (A) Halimeda antes da limpeza; (B) Halimeda após a limpeza



Fonte: A autora (2021)

Depois de totalmente seca, os fragmentos de Halimeda foram triturados utilizando um moinho vibratório de disco da marca Retsch como mostra a Figura 3. Em seguida, o material foi colocado no peneirador elétrico para obter um material mais fino, utilizando a peneira de N°100 (abertura de 0,150 mm) e N° 120 (abertura de 0,125 mm) durante cerca de 30 minutos. O material passante na peneira de N° 120 foi selecionado para elaboração da amostra. A Figura 5 apresenta o peneiramento da Halimeda e o material passante na peneira N°120. Durante este processo, percebeu-se que a quantidade resultante de finos que ficava retida na peneira de N°100 era significativa em relação a quantidade total obtida passante na peneira de N°120. Desta forma, foi testado colocar de volta no moinho objetivando obter uma quantia maior de Halimeda para elaboração da amostra. Mas este retorno não obteve resultado positivo, sendo mantido o procedimento de colocar no moinho somente uma vez.

Figura 4 – Moinho.



Fonte: A autora (2021)

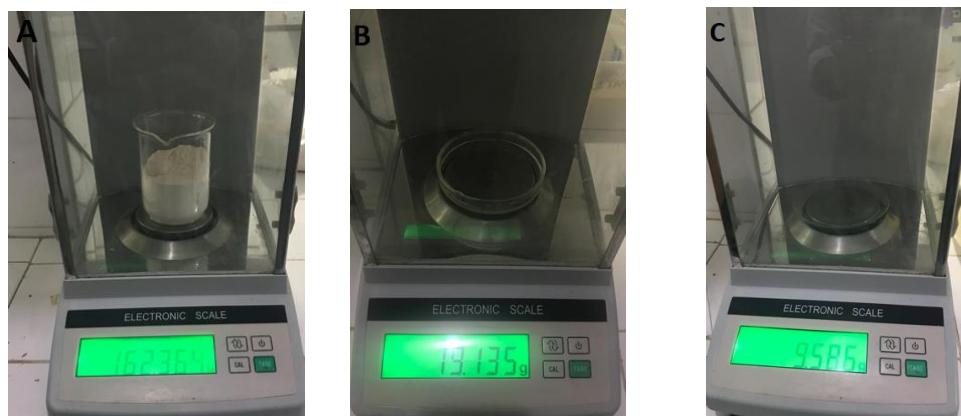
Figura 5 – (A) Peneirador elétrico; (B) Peneiras ; C) Fração passante de peneira N°120



Fonte: A autora (2021)

Inicialmente os materiais da amostra que são Halimeda em pó, epóxi (resina), curador foram pesados em uma balança semi-analítica, como mostra a Figura 6. Depois foram misturados por volta de 10 minutos, a fim de conseguir uma massa de consistência normal, garantindo que todos os componentes e materiais estejam envolvidos entre si, a fim de evitar que alguma parte de mistura fique desagregada.

Figura 6 - Pesagem da A) Halimeda; B) Epóxi e C) Curador

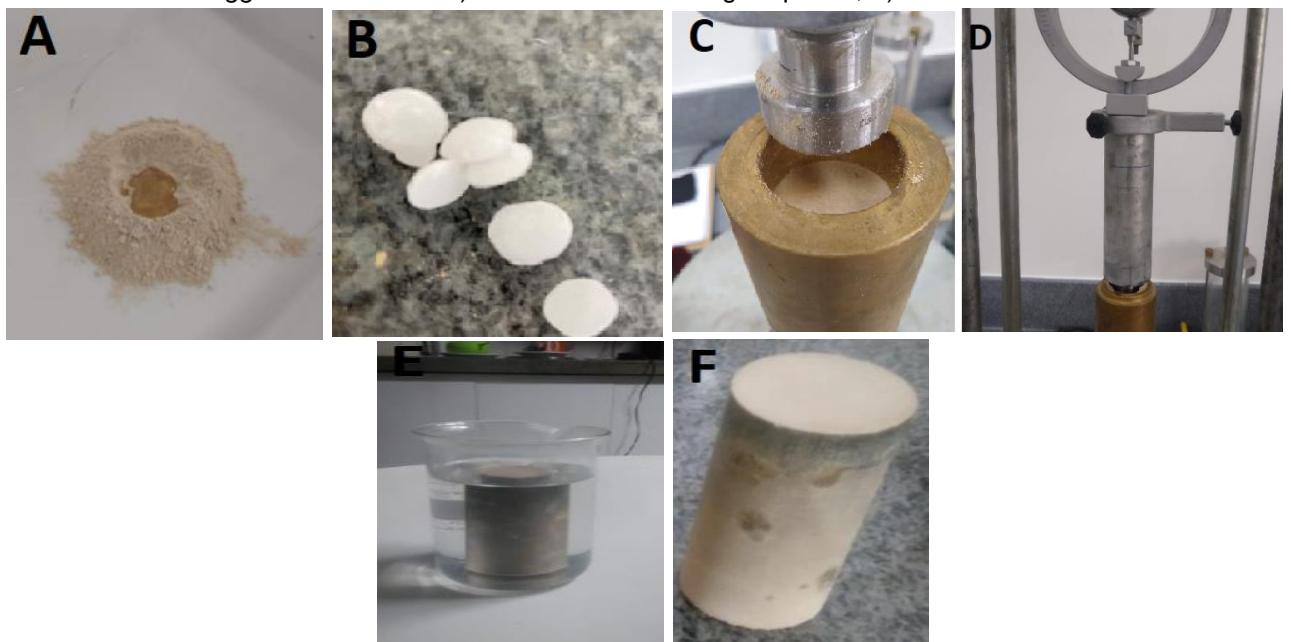


Fonte: A autora (2021)

Após 10 minutos de mistura, a massa preparada foi colocada em uma célula de inox, composta de um cilindro de 4 cm de diâmetro e 10,3 cm de altura, para compactação dos materiais. A Figura 6 mostra as etapas de fabricação da rocha sintética. A célula inox foi colocada em uma prensa hidráulica e a amostra foi submetida a uma compactação estática aplicando uma tensão vertical de 10 a 20MPa por 24 horas. Finalmente a amostra foi extraída da célula inox com o auxílio de um extrator mecânico. Em seguida a amostra foi levada à estufa a uma temperatura de 60°C por 24 horas. Finalmente, a rocha carbonática sintética pôde ser usada para os ensaios.

Neste estudo, algumas rochas foram fabricadas com *vuggs*. Nas rochas com *vuggs* optou-se por utilizar lentilhas de NaOH em forma de discos de mesmo tamanho para simular os espaços vazios que são os *vuggs*. As lentilhas de NaOH foram colocadas e espalhadas nas camadas à medida que o material ia sendo colocado na célula inox. No estudo em questão foram utilizadas quatro lentilhas por camada e distribuídas na forma de cruz. Após a compactação (procedimento mencionado acima) a amostra foi colocada em água para que as lentilhas de NaOH fossem dissolvidas, ficando apenas os *vuggs* como mostra a Figura 7.

Figura 7 - A) Mistura da Halimeda com o conjunto epóxi + curador; B) Colocação do material na célula INOX; C) Compactação estática da amostra e D) Lentilhas de NaOH usadas para simular os *vuggs* nas amostras E) Amostra imersa na água quente; F) Amostra final



Fonte: A autora (2021)

No trabalho em questão foram fabricadas 6 amostras, 3 com a presença de *vuggs* e 3 sem *vuggs*. As rochas carbonáticas sintéticas foram fabricadas e compactadas com 85% de Halimeda (carbonato), e 15% de epóxi DGEAB e curador SQ-314, apresentando algumas pequenas variações nas alturas dos corpos de prova durante o processo de compactação da amostra como mostra a Tabela 3.

Tabela 4 – Resumo de dados da amostra

Amostra	Epóxi	Curador	Diâmetro (cm)	Altura (cm)	Área (cm ²)	P seco (g)
H1	DGEAB	SQ-3154	4	8,40	12,5663	191,46
H2	DGEAB	SQ-3154	4	8,0	12,5663	181,77
H3	DGEAB	SQ-3154	4	7,9	12,5663	185,23
C3A	DGEAB	SQ-3154	4	7,8	12,5663	185,5
II	DGEAB	SQ-3154	4	7,9	12,5663	184,98
H	DGEAB	SQ-3154	4	8,5	12,5663	186,1

Fonte: A autora (2021)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado os procedimentos laboratoriais utilizados para a realização dos ensaios.

4.1 COMPORTAMENTO MECÂNICO – COMPRESSÃO UNIAXIAL

O ensaio de compressão uniaxial simples consistiu em colocar as amostras em uma prensa, aplicando uma tensão vertical crescente distribuída de modo uniforme em toda a seção transversal da amostra com o objetivo de medir o pico de resistência das amostras. Com auxílio de um extensômetro instalado no interior do anel fez-se a leitura do quanto o anel se deformou, com precisão de 0,001 mm, e, com um

extensômetro instalado na base da prensa, lêu-se o quanto o corpo de prova comprimiu.

A análise da resistência a compressão uniaxial foi realizada no Laboratório de mecânica dos solos e no Laboratório de Geomecânica ambos localizados na UFPE. No total foram analisadas a resistência de 6 amostras, sendo 3 amostras com a presença de *vuggs* e 3 sem a presença de *vuggs*. Para o primeiro grupo, os de rocha sintética sem *vuggs*, os ensaios foram realizados na prensa de compressão na prensa da marca Testop, com velocidade de constante de 0,491 mm/min, onde a carga aplicada foi medida por meio de um anel dinamométrico (KGF) de capacidade de 10 toneladas, como mostra a Figura 8, onde é multiplicado uma constante para achar o valor da pressão.

A partir deste ensaio é obtido:

Pela lei de Hooke:

$$F = k \cdot \Delta l \quad (0)$$

Onde:

F = força aplicada;

K = constante conhecida

Δl = deformação

Sabendo-se a força aplicada e tendo conhecimento da área transversal do corpo de

prova, obtém-se a tensão dividindo-se a força pela área. No entanto, como a compressão do corpo de prova altera sua área transversal realiza-se a correção da área transversal a cada leitura.

Deformação axial, a partir da equação 1:

$$\varepsilon = \frac{\Delta H}{H_0} \quad (1)$$

onde:

ε = deformação específica

ΔH = Decréscimo do corpo de prova

H_0 = Altura inicial do corpo de prova

Pela equação 2, calcula-se a pressão exercida sobre o corpo de prova, devido a uma carga:

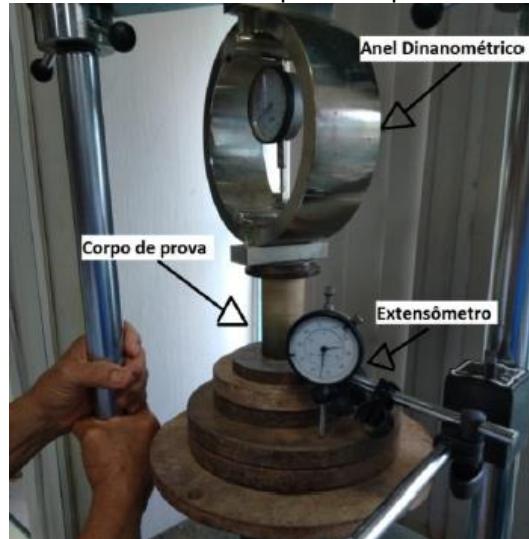
$$p = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Onde:

F = Carga em KGF

A = área corrigida do corpo de prova

Figura 8 – Prensa utilizada para compressão uniaxial.



Fonte: Helson (2019).

Foi traçado o gráfico da tensão/deformação e calculado o valor da resistência a compressão. Os dados para os valores de tensão foram medidos até o momento em que as amostras apresentaram ruptura. Para o segundo grupo, os de rocha sintética com *vuggs*, o ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica PCE 100 PLUS, como mostra a Figura 9. O mecanismo dessa prensa consiste em aumentar gradativamente a carga sobre a amostra até rompê-la. Por fim foi calculado o módulo de Young para análise da deformabilidade da rocha através da fórmula:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (3)$$

Onde:

E = Módulo de Young

ε = Deformação

σ = tensão

Figura 9 – A) Prensa PCE 100 PLUS; B) Rompimento da rocha



Fonte: A autora (2021).

O procedimento do ensaio de compressão uniaxial pode ser resumido seguindo as seguintes orientações:

- 1) Separar os dois grupos de rochas sintéticas: com e sem vuggs
- 2) Romper os corpos de provas nas respectivas prensas
- 3) Realizar as leituras do deflectômetro axial e a força e, a partir dos dados obtidos e da área do corpo de prova calculou-se a resistência a compressão uniaxial.
- 4) Após leitura foram computados os dados e realizado o gráfico tensão x deformação.

4.2 COMPORTAMENTO QUÍMICO – REATOR DE ALTA PRESSÃO COM CO2

Para realização dos ensaios no reator de alta pressão com CO2 foi necessário instrumentar, adaptar e montar uma estrutura e instrumentação específica e adequada. Assim, foi adquirido um reator limbo SI que opera a elevadas condições de temperatura e pressão (até 350°C e 40 MPa) possibilitando a simulação das condições naturais geológicas. Os equipamentos englobam um sistema de refrigeração, para garantir reações químicas seguras sob altas temperaturas, um programa de

monitoramento e controle do reator, necessário para observar e interagir em tempo real com os valores aferidos nos experimentos.

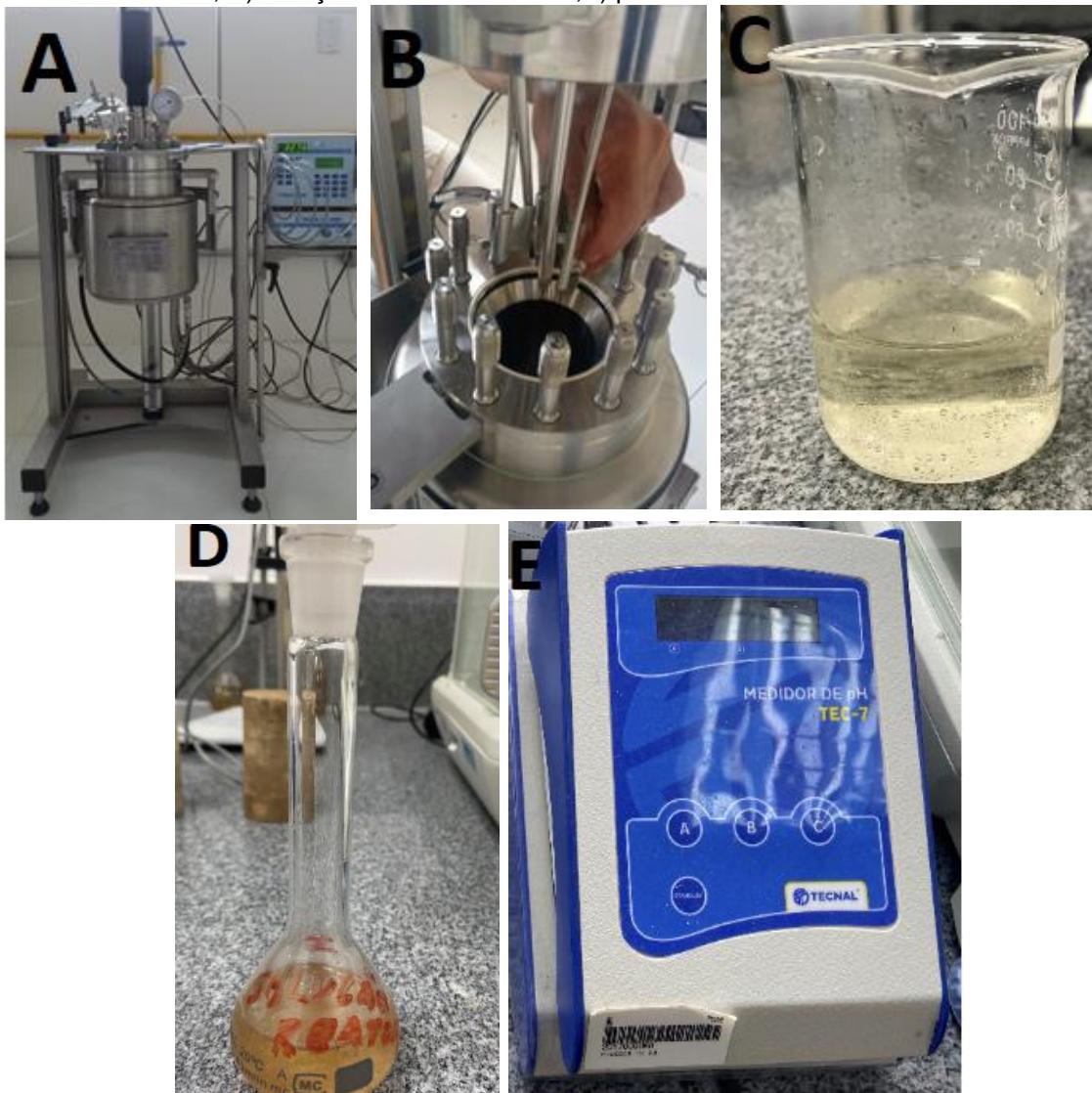
Após a instrumentação, foi realizado um teste para verificar o funcionamento do reator e do programa de controle.

Com esta finalidade, uma amostra de rocha carbonática sintética com *vuggs* foi colocada dentro do vaso inox e adicionado solução salina de cloreto de sódio (NaCl) com pH inicial próximo a 10. O sistema foi totalmente fechado e submetido à injeção de CO₂ sob uma pressão 8 MPa e temperatura de 100 °C estabelecidas durante 24 horas definido de estudo A Figura 10 mostra o reator de alta pressão e a solução inserida de NaCl.

Após o ensaio, a amostra foi retirada do reator. A solução restante no reator foi transferida por meio de um funil para um tubo para análise do pH. O pH foi medido através de um pHmetro como mostra a Figura 10 que é composto por um eletrodo seletivo, um sensor de temperatura e um potenciômetro. Para realizar a calibração, foi realizado o procedimento de inserir a ponte salina do eletrodo numa solução de tampão caracterizada por ser uma mistura homogênea em que o pH não varia. Depois foi inserido eletrodo na solução para leitura do pH.

Foram avaliados qualitativamente o estado da amostra antes e depois do reator para verificar possíveis reações químicas ocorridas no processo durante o tempo.

Figura 10 - Reator limbo IS type 3E 1.0, 40MPa, 350°C; B) Abertura do reator; C) Solução de NaCl adicionado ao reator; D) Solução de saída do reator; E) pHmetro



Fonte: A autora (2021)

5 RESULTADOS

Neste tópico serão apresentados os resultados obtidos a partir do estudo da rocha carbonática sintética, verificando o comportamento mecânico através do ensaio de compressão uniaxial e o comportamento químico através do ensaio no reator de alta pressão.

5.1 COMPORTAMENTO MECÂNICO – COMPRESSÃO SIMPLES

A Tabela 4 mostra o resumo dos valores de UCS (uniaxial compressive strength) das amostras sintetizadas com o epóxi DGEBA/SQ3154 (H) com e sem *vuggs*. Verifica-se que os valores de UCS das amostras H1, H2, H3 sem *vuggs* são semelhantes, com média de UCS de aproximadamente 40,79 MPa. Já o conjunto de amostras com *vuggs* (C3A, II e H) apresentou um dado muito divergente, que pode ter sido originada pelo processo de obtenção da amostra devido a alguma variação na preparação ou compactação da amostra. As amostras C3A e Amostra II apresentaram valores bem próximos de resistência, o que foi satisfatório, apresentando uma média de 27 Mpa.

Tabela 4 – Valores de UCS das Rochas em MPa

Tipo	Identificação	UCS (Mpa)
Sem <i>vuggs</i>	H1	41,72
Sem <i>vuggs</i>	H2	41,817
Sem <i>vuggs</i>	H3	39,16
Com <i>vuggs</i>	C3A	27,78
Com <i>vuggs</i>	II	26,84
Com <i>vuggs</i>	H	6,67

Fonte: A autora (2021)

As Figuras 12 e 13 apresentam as curvas de tensão e deformação para o ensaio de resistência a compressão uniaxial da amostra de rocha sintética com e sem *vuggs*. Na Figura 12 é possível observar que o maior valor obtido de compressão foi de 41,8MPa e na Figura 13 o valor foi de 27,78 MPa, mostrando que os *vuggs* contribuem para uma menor resistência da rocha, como esperado, uma vez que esses vazios conferem a rocha uma maior vulnerabilidade, diminuindo a capacidade de resistir a tensões.

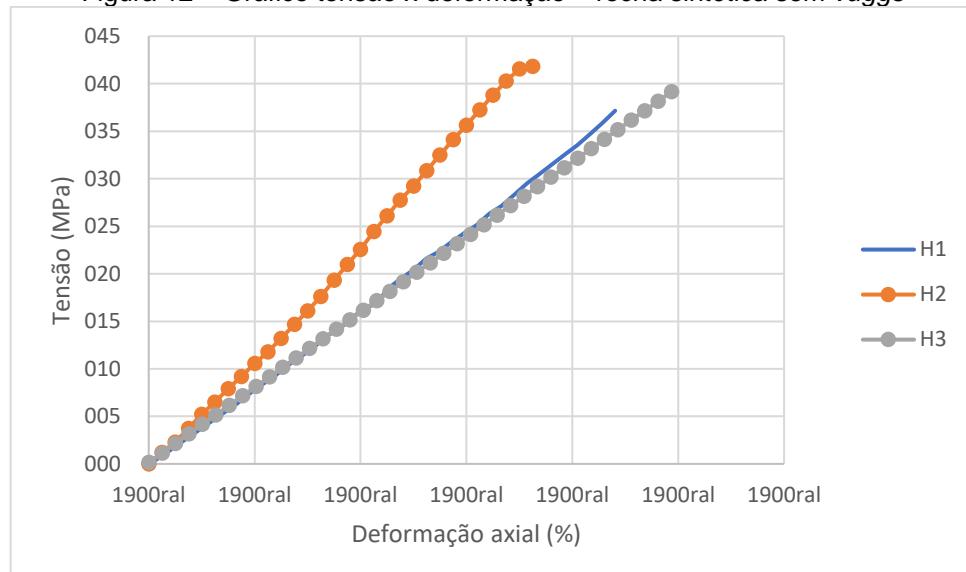
A Figura 11 mostra as amostras de rocha carbonática sintética após o ensaio de compressão uniaxial, verifica-se que há a ruptura das amostras, mas não a destruição completa, apresentando, esta rocha, um comportamento mais deformável.

Figura 11 – Rochas sintéticas com *vuggs* após ensaio de compressão uniaxial



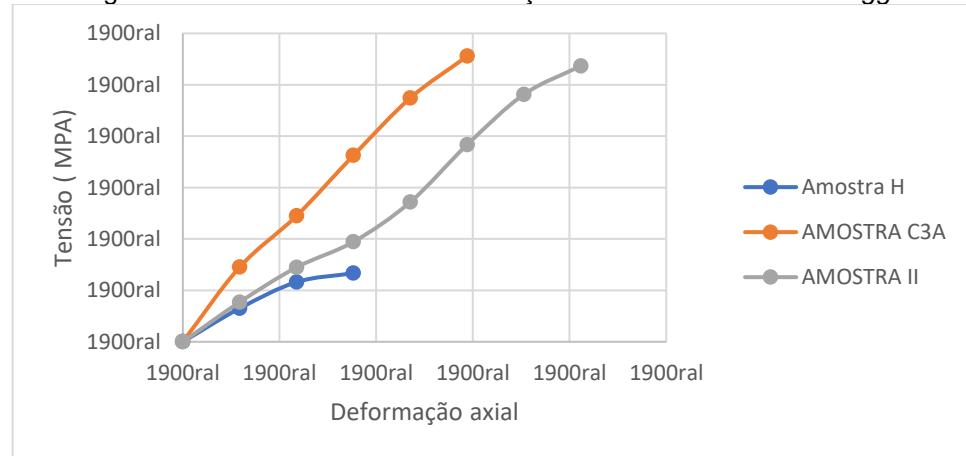
Fonte: A autora (2021).

Figura 12 – Gráfico tensão x deformação – rocha sintética sem *vuggs*



Fonte: A autora (2021).

Figura 13 – Gráfico tensão x deformação – rocha sintética com *vuggs*



Fonte: A autora (2021).

Na Tabela 5 é possível observar as tensões e deformações máximas bem como módulo de Young ou módulo de elasticidade das amostras para análise de rigidez. Foi realizado o cálculo do módulo de Young através das médias dos pontos de inclinações da reta tensão x deformação. Este parâmetro permite medir a resposta a deformação a carga que é submetido. Percebeu-se que o grupo de rochas sem vuggs apresentaram uma menor deformabilidade, configurando um comportamento menos compressivo.

Tabela 5 – Módulo de tensão, deformação e módulo de Young

Epóxi /Curador	Identificação	Tensão Máxima (Mpa)	Deformação Máxima (%)	Módulo de Young (Mpa)
SDGEAB/SQ-3154	H1	41,72	4,52	7,73
SDGEAB/SQ-3154	H2	41,817	3,625	12,23
SDGEAB/SQ-3154	H3	39,16	4,93	8,08
SDGEAB/SQ-3154	C3A	27,78	5,88	5,14
SDGEAB/SQ-3154	II	26,84	8,23	2,91
SDGEAB/SQ-3154	H	6,67	3,52	-

Fonte: A autora (2021).

5.2 COMPORTAMENTO QUÍMICO – REATOR DE ALTA PRESSÃO – ENSAIO QUALITATIVO PARA CALIBRAÇÃO DO REATOR DE ALTA PRESSÃO

Foi realizado um ensaio preliminar com uma rocha sintética com vuggs. Neste primeiro experimento foi observado que a rocha apresentou pontos de degradação que podem ter acontecido pela dissolução do dióxido de carbono na água na forma de ácido carbônico, como mostra a Figura 15. A adição de CO₂ em água inicialmente conduz a um aumento na quantidade de CO₂ dissolvido. O CO₂ dissolvido, por sua vez, reage com a água formando ácido carbônico (H₂CO₃). Este ácido reage com os componentes de carbonato em rochas carbonáticas (ou seja, CaCO₃, MgCO₃) podendo causar a dissolução de sais, alterando as propriedades intrínsecas das rochas carbonáticas. Quando se forma o ácido carbônico, o mesmo se dissocia para formar íons bicarbonatos (HCO₃⁻). Estes íons serão posteriormente dissociados para formar íons carbonatos (CO₃²⁻). Ao final das reações haverá o aumento de íons de

hidrogênio (H^+) em solução, reduzindo o pH da água de formação do reservatório. Foi observado exatamente esta alteração do pH inicial da solução salina de 10 para 5, como mostra a Tabela 6. Esta Tabela também apresenta resultado do peso antes e após ensaio com o reator de alta pressão, onde verifica-se que o peso após ensaio foi de 195,3g que é maior que o peso inicial, antes do ensaio que foi de 178,4g. Possivelmente, devido a amostra estar saturada pela solução do reator.

Também foi observado uma mudança de coloração na amostra antes e após o ensaio, possivelmente devido a reações entre os minerais constituintes da rocha sintética e a solução salina, como pode ser visto na Figura 15. O carbonato se dissolve rapidamente com aumento da acidez da solução salina pela dissolução do CO_2 . Para realização dos ensaios no reator de alta pressão com CO_2 foi necessário instrumentar, adaptar e montar uma estrutura e instrumentação específica e adequada. Assim, foi adquirido um reator limbo SI que opera a elevadas condições de temperatura e pressão (até 350°C e 40 MPa) possibilitando a simulação das condições naturais geológicas. Os equipamentos englobam um sistema de refrigeração, para garantir reações químicas seguras sob altas temperaturas, um programa de monitoramento e controle do reator, necessário para observar e interagir em tempo real com os valores aferidos nos experimentos.

Após a instrumentação, foi realizado um teste para verificar o funcionamento do reator e do programa de controle.

Com esta finalidade, uma amostra de rocha carbonática sintética com *vuggs* foi colocada dentro do vaso inox e adicionado solução salina de cloreto de sódio ($NaCl$) com pH inicial próximo a 10. O sistema foi totalmente fechado e submetido à injeção de CO_2 sob uma pressão 8 MPa e temperatura de 100 °C estabelecidas durante 24 horas definido de estudo A Figura 10 mostra o reator de alta pressão e a solução inserida de $NaCl$.

Após o ensaio, a amostra foi retirada do reator. A solução restante no reator foi transferida por meio de um funil para um tubo para análise do pH. O pH foi medido através de um pHmetro como mostra a Figura 10 que é composto por um eletrodo seletivo, um sensor de temperatura e um potenciômetro. Para realizar a calibração, foi realizado o procedimento de inserir a ponte salina do eletrodo numa solução de tampão caracterizada por ser uma mistura homogênea em que o pH não varia. Depois foi inserido eletrodo na solução para leitura do pH.

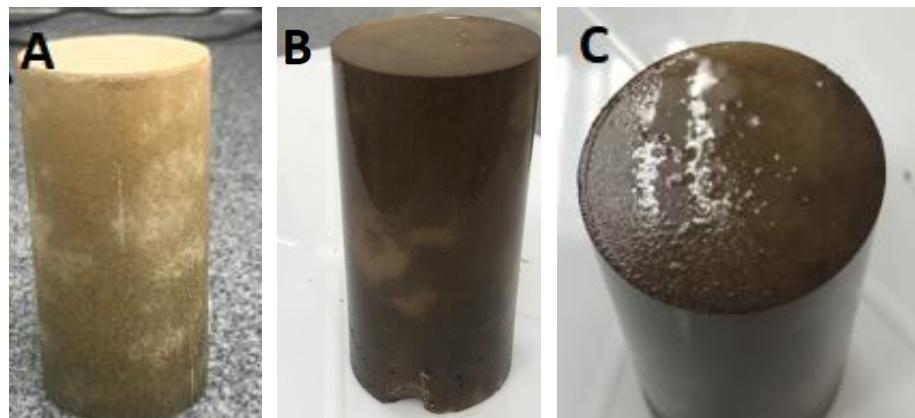
Foram avaliados qualitativamente o estado da amostra antes e depois do reator para verificar possíveis reações químicas ocorridas no processo durante o tempo.

Tabela 6 – Medida de pH antes e após ensaio com reator de alta pressão

pH antes do reator	pH após o reator	Peso antes do reator	Peso após o reator
10	85	178,4 (g)	195,3 (g)

Fonte: A autora (2021)

Figura 14- A) Amostra antes do ensaio no reator ;B) Rocha após ensaio no reator e C) Evidência de reação de coloração branca.



Fonte: A autora (2021)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho possibilitou, ao longo de seu desenvolvimento, maior entendimento do comportamento de rochas carbonáticas e da influência da existência de possíveis estruturas como *vuggs*, através de procedimentos experimentais os quais visam analisar parâmetros relevantes a este estudo. A metodologia proposta neste trabalho pode contribuir no entendimento de processos que envolvam a injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos, e que juntamente com testes experimentais, podem fornecer informações para dar continuidade a linha de pesquisa. É importante mencionar que este trabalho é uma preliminar de todo um projeto de pesquisa, onde as correlações de materiais e metodologias de construção têm sido aprimoradas.

Além disso, este estudo foi realizado no período de pandemia, o que acabou por limitar a reprodução de amostra de carbonato. Este trabalho apresentou uma revisão da literatura, compilando os estudos sobre a construção de rochas sintéticas. Através das análises desenvolvidas neste trabalho, obtém-se as seguintes informações:

- A proporção de 85% de 15% de epóxi e curador com o conjunto epóxídico DGEAB/ SQ-3154 aliada a uma granulometria mais fina mostrou-se bastante favorável para síntese da rocha uma vez que os finos contribuem para uma melhor consolidação de uma rocha carbonática sintética e este conjunto epóxídico confere uma adesão e empacotamento entre as partículas obtendo uma boa trabalhabilidade e resistência comparado aos outros conjuntos testados, sendo possível obter um corpo de prova com características de rocha carbonática, permitindo utilizar amostras sintéticas para aprofundar discussões futuras.
- Percebeu-se um pouco de dificuldade de se fazer amostras sem que apresente nenhuma variação na confecção, uma vez que não é possível garantir exatamente as mesmas condições durante o procedimento de reprodução;
- A presença de *vuggs* mostra-se desfavorável à resistência por conferirem fragilidade a estrutura, o que ocasionou uma diminuição nos valores de resistência de 33,8% menor em relação ao conjunto de amostra sem *vuggs*; se comparado o valor da resistência encontrado com o valor esse de resistência de rochas naturais, pode-se concluir que se trata, dentro da classificação carbonática, uma rocha carbonática branda.
- A instrumentação do reator se mostrou adequada, eficiente e segura para futuras simulações.
- Para fins de estudos de injeção de um fluido reativo, durante a primeira injeção da salmoura do ensaio, percebeu-se que ocorreu mudança de coloração mostrando que aconteceu reação na rocha. O fluido atuou como um agente de degradação uma vez que a rocha apresentou alteração na sua estrutura; Assim, os efeitos decorrentes da interação rocha fluido influenciou quimicamente a rocha.
- As variações dos parâmetros foram: pH inicial=10 e pH final = 4,70 comprovado que as rochas carbonáticas são suscetíveis a mudanças rápidas e bastantes reativas.
- A metodologia proposta para a análise de *vuggs* nos corpos de prova se mostrou adequada, porém, para prever mais confiabilidade nos dados, se faz

necessária uma maior quantidade de corpos de prova para fazer uma análise estatística e repetibilidade.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT): _____NBR 7181 (1984) Análise Granulométrica.

_____NBR 7182 (1986) – Solo - Ensaio de Compactação.

_____NBR - ANBT- 12025/12 Ensaio de compressão simples de corpos de prova cilíndricos - Método de ensaio.

ACOCELLA, A.; TURINI, D. **Formation, appearance and characterization of travertine: in Sienese travertine.** Alinea, Florence, 303 p.,2010. Disponível em: Acesso em: 17 jan. 2014.

Agofack, N. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway; Cerasi, P., Stroisz, A. SINTEF Industry, Trondheim, Norway ; Rørheim, S. Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Trondheim, Norway. **Sorption of CO₂ and integrity of a caprock shale** In: ARMA, American Rock Mechanics Association. USA. 2019.

BACHU, S., ADAMS, J. J.. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: Capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution.** Energy Conversion and Management, v. 44, p. 3151-3175, 2003.

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

BELTRÃO, R.L.C., SOMBRA C.L., LAGE, A.C.V.M. et al.. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil.** Houston, Texas, OTC. OTC 19880, 2009

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

GALINDO, K.T.B.. **Comportamento Hidro-Mecânico de Rochas Carbonáticas Sintéticas Submetidas a injeção de um fluido reativo.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 91 p., 2016.

GOMES, I. F.. **Implementação em elementos finitos das equações de pressão e saturação para simulação de fluxo bifásico em reservatórios de petróleo deformáveis.** Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Brasil, 188 p., 2009.

RIBEIRO, H.F.R.. **Preparação de Rochas Carbonáticas Sintéticas e resistência simples.** Trabalho de conclusão de curso – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 75 p., 2019.

JUANES, R.; CLASS, H.. **Special issue on computational methods in geologic CO₂ sequestration.** Advances in Water Resources, v. 62, p. 353–355, 2013. Disponível em: Acesso em: 11/11/2014.

MATHIASSEN, O. M.. **CO₂ as injection gas for enhanced oil recovery and estimation of the potential on the norwegian continental shelf.** Norwegian University of Science and Technology, 2003.

MELO, L. M. P.. **Análise Numérico-Experimental de rochas carbonáticas sintéticas submetidas a injeção de um fluido reativo.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife., 77 p., 2012.

MELO L. M. P.. **Comportamento hidro-mecânico químico de rochas carbonáticas submetidas à injeção de CO₂ supercrítico;** Dissertação (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife., 2019 – a publicar

NIEUWOUDT, I; RAND, M.. **Measurement of phase equilibria of supercritical carbon dioxide and paraffins.** Journal of Supercritical Fluids, v. 22, p. 185–199, 2002.

OLIVEIRA, A. D.. **Análise das Alterações Físico-Químicas Decorrentes de Ensaios de Dissolução em Rochas Carbonáticas Sintéticas.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife., 120 p., 2016.

PIRES, L. C.O..**Escoamento de Fluidos em Meios Porosos Fraturados e Recuperação Avançada pela Injeção de Águas de Composição Projetada.** Dissertação (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 199 p., 2018.

ORTOLEVA, P. J.; DOVE, P.; RICHTER, F. **Geochemical perspectives on CO₂ sequestration.**, U.S Department of Energy Workshop "Terrestrial Sequestration of CO₂ - An Assessment of Research Needs", 1998, Gaithersburg, MD.

ROSA, A. J; CARVALHO, R. S; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo.** Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2006 (livro-texto)

RELATÓRIO ANUAL DE SEGURANÇA OPERACIONAL DAS ATIVIDADES DE EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PRETRÓLEO E GÁS NATURAL 2019 Revisão 01

SILVA, C. F.. **Análise geomecânica dos carbonatos do pré-sal da Bacia dos Santos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 139 p.,2016.

SOUZA, D. B ..**Estudo do Comportamento Físico-Químico de Rochas Carbonáticas Sob Injeção de CO₂ Supercrítico.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 85 p.,2016.

SPADINI, A. R.; MARÇAL, R. A.. **Porosidade em reservatórios carbonáticos: algumas considerações.** Boletim de Geociências da Petrobras, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 129-138, nov. 2004/maio 2005.

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.

U.S. DOE - (2000). U.S. Department of Energy. International Energy Outlook 2000, DOE/EIA-0484, Energy Information Administration, Washington, DC. Disponível em: .WANG J., LIU,MING Z, ZHANG H. **Experiments on water flooding in fractured-vugggy cells in fractured-vugggy reservoirs** Department of Petroleum & Geosystems Engineering, The University of Texas at Austin, Austin 78712, USA; MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China.

THOMAS, J. E.. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2^a ed. Rio de Janeiro, Interciênciac: PETROBRAS, 2004

VIEIRA, K. N.. **Estudo experimental e Numérico da Dissolução Ácida em Rochas Carbonáticas Artificial Utilizando Cimento**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco Recife, 105 p.,2018.

