



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

KATIA BOTELHO TORRES GALINDO DE SOUZA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA INFLUÊNCIA DA DISSOLUÇÃO
DOS MINERAIS EM ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS COM INJEÇÃO DE
UM FLUIDO REATIVO**

Recife

2023

KATIA BOTELHO TORRES GALINDO DE SOUZA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA INFLUÊNCIA DA DISSOLUÇÃO
DOS MINERAIS EM ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS COM INJEÇÃO DE
UM FLUIDO REATIVO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Área de concentração: Simulação e Gerenciamento de Reservatórios de Petróleo.

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

Coorientadora: Profa. Dra. Cecília Maria Mota Silva Lins.

Recife

2023

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S729e Souza, Katia Botelho Torres Galindo de.
Estudo experimental e numérico da influência da dissolução dos minerais em rochas carbonáticas sintéticas com injeção de um fluido reativo / Katia Botelho Torres Galindo de Souza. – 2023.
152 f.: il., fig., tab. e símb.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães.
Coorientadora: Profa. Dra. Cecília Maria Mota Silva Lins.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Recife, 2023.
Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia civil. 2. Rocha carbonática sintética. 3. Dissolução dos minerais.
4. Edométrico modificado. I. Guimarães, Leonardo José do Nascimento (Orientador).
II. Lins, Cecília Maria Mota Silva (Coorientadora). III. Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2023-118

KATIA BOTELHO TORRES GALINDO DE SOUZA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E NUMÉRICO DA INFLUÊNCIA DA DISSOLUÇÃO
DOS MINERAIS EM ROCHAS CARBONÁTICAS SINTÉTICAS COM INJEÇÃO DE
UM FLUIDO REATIVO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil. Área de concentração: Simulação e Gerenciamento de Reservatórios de Petróleo.

Aprovada em 31/01/2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Profa. Dra. Cecília Maria Mota Silva Lins (Examinadora Interna)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por videoconferência
Profa. Dra. Analice França Lima Amorim (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Dra. Flávia de Oliveira Lima Falcão (Examinadora Interna)
Petrobras

Participação por videoconferência
Profa. Dra. Alessandra Lee Barbosa Firmo (Examinadora Interna)
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Osvaldo José Correia Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência
Prof. Dr. Igor Fernandes Gomes (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Este trabalho é dedicado às pessoas que estiveram sempre ao meu lado ao longo dessa minha jornada: meu marido Deodório Souza, minha irmã Amanda Galindo e meus pais Eliana Botelho e José Neto.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus por iluminar sempre toda minha trajetória de vida, me dando motivação e esperança para sempre seguir em frente. À minha Nossa Senhora, por cobrir minha vida com seu manto sagrado.

A minha base e fortaleza, meus pais Eliana e Neto, pelo amor incondicional e por estarem sempre ao meu lado apoiando minhas batalhas de vida. À minha parceira de vida, minha irmã Amanda, pelo amor, amizade e por sempre estar ao meu lado torcendo e acreditando em mim, obrigada por nunca soltar minha mão. A meu marido, meu amigo e meu companheiro de vida, Deodório, por tanto amor, carinho e paciência que você tem por mim todos os dias, obrigada por me fazer sentir que posso realizar tudo aquilo que almejo. A vocês minha eterna gratidão.

Agradeço algumas pessoas da minha família que indiretamente contribuíram me dando forças e amor durante minha jornada, minha avó Luzinete, meu avô Zeca (*in memoriam*), Bruna Moury e Luciano Galindo.

Ao meu orientador, Professor Leonardo Guimarães, agradeço imensamente pela oportunidade e pela confiança depositada em mim e por sempre acreditar na minha capacidade, agradeço a orientação durante todo esse tempo e pelos conhecimentos que pude adquirir com o Laboratório de Métodos Computacionais em Geomecânica (LMCG).

À minha coorientadora e amiga, Professora Cecília Lins, você foi um anjo que Deus colocou em minha vida, obrigada pela confiança, pelas contribuições que você deu para a conclusão dessa minha fase e obrigada por me fazer ser uma pessoa melhor a cada dia. À professora, amiga e quase uma coorientadora também, Analice Lima, agradeço a confiança e por acreditar em mim, obrigada por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, você, Pedrinho E Samuel são essenciais na minha vida.

À professora e amiga, Alessandra Lee, que está ao meu lado nessa minha caminhada há tanto tempo, sempre me incentivando e acreditando em mim, você é uma pessoa muito especial na minha vida.

Aos amigos e colegas do LMCG, Katarina, Nivaldo, Lara, Cindy, Oscar, Ricardo, Bruno, Priscila, Fábio, Yago, Ially, Bruna, que durante a realização desta pesquisa me ajudaram e me apoiaram para realização dos meus ensaios e com momentos de descontração.

A Brito que é uma das pessoas mais inteligentes e solícitas que conheço, sem ele não teria conseguido realizar meus experimentos, a você meu imenso agradecimento. A meu amigo, Savio Holanda, que sempre me apoiou e acreditou em mim.

Aos professores da pós-graduação que foram essenciais no meu crescimento profissional e pessoal, Professor Igor Gomes, Professora Leila Brunet e Professora Licia.

Aos professores, Samuel e Washington, por toda ajuda e incentivo.

As amigas que conquistei no doutorado e que levarei para sempre na vida, Raquel, Rayane, Nayara e Laura, vocês foram essenciais para eu me manter focada e acreditando em mim, obrigada por vocês estarem sempre comigo em tudo.

Aos colaboradores e amigos do Departamento de energia Nuclear (DEN), Daniel, Larissa, Cassia e Abraão, que com tanta dedicação me ajudaram e tiraram minhas dúvidas em todas as análises que precisei. Ao professor Valdomiro da UFRPE, pelo apoio em algumas análises que precisei.

Aos professores na UFRPE, que foram bem solícitos quando precisei me ausentar para atividades do doutorado. A meus amigos de graduação, Karla, Kevin, Wesley, Larissa, Taci e Gilbelly, obrigada por terem me ajudado tanto com a graduação.

Aos amigos que me apoiaram e me ajudaram com momentos de descontração.

À PETROBRAS pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho. À Energi Simulation pela oportunidade de conhecer novos horizontes.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão desta pesquisa. Foi muito difícil e desafiador, porém posso afirmar que foi mais uma das minhas metas de vida atingidas. Meus mais sinceros agradecimentos!

RESUMO

Os processos de dissolução decorrentes da injeção e extração de fluidos modificam as propriedades físicas e mecânicas das rochas, o que pode gerar problemas que afetam várias aplicações em engenharia podendo desta forma causar alterações no ambiente natural e construído. Este estudo tem como objetivo principal avaliar a influência da dissolução dos minerais nas principais características físicas e mecânicas de rochas carbonáticas sintéticas submetidas a injeção de um fluido reativo. Com essa finalidade, foram produzidas dois tipos de rochas carbonáticas cimentadas artificialmente, uma com hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e outra com cimento Portland. As rochas produzidas foram submetidas a ensaios de caracterização física (mineralogia, tomografia computadorizada, determinação da porosidade, índice de vazios, densidade dos grãos e permeabilidade) e da caracterização mecânica (resistência a compressão simples e diametral), antes e após o processo de dissolução, para verificar alterações nas amostras de rocha sintética. O ensaio de dissolução foi realizado em uma célula edométrica modificada, que permite medidas de deslocamentos horizontais, onde foram realizadas as etapas de carregamento e de dissolução, utilizando água e uma solução ácida, para avaliar a influência da injeção de fluidos nas características iniciais das amostras. A partir das análises de difração de Raios X (DRX) foi possível observar um aumento nos valores da porosidade e da permeabilidade nas amostras, sendo esse aumento quantificado a porosidade máxima de 57,8%, devido a dissolução dos minerais. Durante a dissolução, foi observado que a tensão horizontal aumentou linearmente e a deformação volumétrica foi de 12,8%, decorrente da perda de massa, que refletiu também nas características mecânicas, uma vez que as amostras perderam cerca de 72% da resistência. Na simulação numérica, o modelo constitutivo utilizado foi o BBM (Modelo Básico de Barcelona), com base na proposta do modelo químico-elastoplástico de Castellanza e Nova (2004). Este modelo representa as deformações plásticas decorrentes da degradação química, onde foram simulados para validação dos ensaios experimentais de dissolução. O estudo realizado nesta tese foi importante para compreender como a dissolução das ligações entre os grãos levam a alterações em escalas macro, como a perda da resistência mecânica causando danos irreversíveis a rocha. Esses resultados refletem processos que acontecem quando rochas entram em contato com fluidos reativos, seja pela acidificação do reservatório por armazenamento geológico de CO_2 , recuperação avançada de petróleo ou gás, extração de minério e água etc., podendo causar danos irreversíveis nas rochas.

Palavras-chave: rocha carbonática sintética; dissolução dos minerais; edométrico modificado.

ABSTRACT

The dissolution processes resulting from the injection and extraction of fluids modify the physical and mechanical properties of rocks, which can generate problems that affect various engineering applications that can cause changes in the natural and built environment. The main motivation of this research was to evaluate the change in the stiffness and shear strength of synthetic carbonate rocks submitted to a reactive injection fluid. There for, it is presented laboratorial tests carried out with two types of cemented carbonatic rock artificially produced. The synthetic rocks were subjected to physical characterization tests (mineralogy, computed tomography, porosity, etc.) and mechanical characterization (Uniaxial Compressive Strength test and indirect tensile tests), before and after the dissolution process to check changes in samples. The dissolution test was performed in a modified oedometer cell, which allows measurements of horizontal displacements, where the loading and dissolution phases were performed, using water and an acid solution, to evaluate the influence of pH on their initial characteristics of the samples. From the analysis of X-ray diffraction, it was possible to observe an increase in the values of porosity and permeability in the samples, with the maximum porosity being quantified of 57.8%, due to the dissolution of minerals. During dissolution, it was observed that the horizontal stress increased linearly and the maximum volumetric strain was 12.8%, due to the loss of mass, which also reflected in the mechanical characteristics, since the samples lost about 72% of the strength after the dissolution with the acid solution. In the numerical simulation, the tool used was CODE-BRIGHT (COupled DEformation BRine Gas and Heat Transport), a finite element code developed for THMC coupled problems (term, hydro, mechanical, and chemical). The constitutive model used was the BBM (Basic Barcelona Model), based on the proposal of the chemical-elastoplastic model by Castellanza & Nova (2004), which is a model that present the plastic deformations resulting from the chemical effect, characterizing the chemical degradation. To validate the proposed model, experimental dissolution tests were simulated. The study carried out in this thesis was important to understand how the dissolution of the connections between the grains lead to changes in macro scales, such as the loss of mechanical strength causing irreversible damage to the rock. These results reflect processes that take place when rocks come into contact with reactive fluids, either by acidification of the reservoir by geological storage of CO₂, advanced recovery of oil or gas, extraction of ore and water, etc., which can cause irreversible damage to the rocks.

Keywords: synthetic carbonate rock; mineral dissolution; modified edometric.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Bacias Petrolíferas na Costa Sudeste do Brasil.....	30
Figura 2 -	Bacia do Araripe, localizada entre os estados de Ceará, Pernambuco e Piauí.....	31
Figura 3 -	Afloramentos de rochas calcárias laminadas na Bacia do Araripe.....	32
Figura 4 -	Representação da compactação e subsidência de reservatório.....	34
Figura 5 -	Importância da informação sobre subsidência do solo/rocha.....	35
Figura 6 -	Indicação de Subsidência no campo Ekofisk.....	39
Figura 7 -	Mecanismo de dissolução.....	41
Figura 8 -	a) Mecanismo de dissolução das ligações entre os grãos; b) processo de dissolução dos grãos; c) colapso dos poros.....	42
Figura 9 -	Representação esquemática do processo cíclico de transformação geomateriais.....	43
Figura 10 -	Descrição da magnitude das forças envolvidas nos processos de (a) intemperismo físico e (b) intemperismo químico.....	44
Figura 11 -	Estruturas de monumentos Históricos construídos com rochas calcárias danificados pelo intemperismo, na Italia.....	45
Figura 12 -	Variação da densidade de CO ₂ com profundidade, assumindo pressão hidrostática e um gradiente geotérmico de 25 ° C km ⁻¹ a partir de 15 ° C na superfície.....	48
Figura 13 -	Opções para armazenar CO ₂ em formações geológicas subterrâneas profundas.....	49
Figura 14 -	Contribuição para armazenamento seguro.....	50
Figura 15 -	As fases da vida de um campo desde o momento de sua descoberta até o momento de abandono.....	53
Figura 16 -	Curvas Recup Óleo: Água x Banco Pol (15% VP) x BancoPol (30% VP) e Banco Pol (50% VP). (vp= volume poroso)	54
Figura 17 -	Metodologia de criação do modelo de fratura induzida.....	55
Figura 18 -	Análise da massa sólida da rugosidade das fraturas antes e após injeção com fluido ácido.....	56
Figura 19 -	Identificação dos pontos analisados. (a) Carstes estudadas, (b) Deformação plástica para modelo de plasticidade com softening; (c) –	

	Deslocamento Vertical com malha deformada e (d) Deslocamentos verticais no topo da formação.....	57
Figura 20 -	Ensaio de Saturação com ácido. (a) fase do ensaio; (b) equipamento experimental.....	58
Figura 21 -	Curvas de tensão-deformação de ensaios (a) à compressão simples não-confinado e (b) curvas de carga-deslocamento para ensaios a tração indireto.....	59
Figura 22 -	Esquema do procedimento experimental de preparação da rocha carbonática sintética: (a) materiais necessários; (b) lavagem dos materiais; (c) secagem da halimeda; (d) pulverização da halimeda; (e) adição de água; (f) peneiramento do material; (g) moldagem do material na célula para compactação; (h) reação do Hidróxido de cálcio com o CO ₂ (etapa da amostra cimentada com HC), (i) Forno elétrico – Mufla (etapa da amostra cimentada com CC) e (j) amostra extraída com hidróxido de cálcio e (k) amostra extraída com cimento.....	62
Figura 23 -	Esquema ilustrativo da microtomografia de Raios X. (a) do resumo das etapas da aquisição das imagens, (b) Microtomografo do laboratório DEN, visão dentro do equipamento.....	66
Figura 24 -	<i>Pluggin CTofSoil</i> do programa image j.....	68
Figura 25 -	Binarização das fatias da imagem μ CT, (a) imagem original e (b) imagem binarizada.....	69
Figura 26 -	Representação da obtenção das propriedades de orientação pelo método de alocação de elipse.....	70
Figura 27 -	Representação das elipses encontradas para análise morfológico de cada poro. A) imagem da amostra com binarização e, b) zoom da imagem para melhor visualizar as elipses nos poros.....	71
Figura 28 -	Procedimento da microscopia através de lâminas delgadas. (a) Microcópico petrográfico e (b) Lâminas delgadas.....	72
Figura 29 -	A) Esquema da célula edométrica composta por: (a) parte superior, (b) inferior, (c) anel de confinamento da amostra, e (d) pistão para aplicação da carga vertical. B) Foto da célula edométrica modificada, com destaque para o extensômetro no anel de confinamento e o LVDT na parte superior da célula.....	73

Figura 30 -	Conjunto montado para o procedimento experimental da dissolução das amostras com a célula edométrica modificada. a) caixa de aquisição de dados; b) programa Geolab (com zoom da visualização); c) reservatório de fluido; d) prensa de adensamento com a célula edométrica modificada.....	73
Figura 31 -	Esquema do aparato experimental do ensaio de dissolução.....	74
Figura 32 -	Representação do ensaio uniaxial. a) Corpo de prova; b) cap; c) Célula de carga; d) Anel dinamométrico.....	76
Figura 33 -	Representação do ensaio diametral. (a) Prensa servo- controlado com amostra montada, (b) visão da altura da amostra e (c) visão do diâmetro da amostra.....	77
Figura 34 -	Resultados do ensaio edométrico com degradação química. Sendo a) e b) metodologia da Dissolução 1 (7h) e c) e d) metodologia da Dissolução 2 (12h), para as amostras de rocha com cimento Portland Ari (CC) e com o hidróxido de cálcio (CH).....	79
Figura 35 -	Trajectoria de tensões.....	80
Figura 36 -	Deformação Volumétrica da metodologia da dissolução 3 (com ácido e água), com amostra de rocha de cimento.....	82
Figura 37 -	Gráfico da curva granulométrica da mistura das rochas.....	83
Figura 38 -	Comparação dos valores das porosidades antes e após dissolução.....	84
Figura 39 -	Análise da tomografia 2D das amostras. (a) antes da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta), (b) depois da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta); (c) análise dos poros antes da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor vermelha), (d) análise dos poros depois da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta), (e) antes da dissolução rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha) e (f) depois da dissolução rocha CC (coloração dos poros na cor preta), (g) análise dos poros antes da dissolução da rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha) e (h) análise dos poros depois da dissolução da rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha).....	86
Figura 40 -	Imagem de μ CT das fatias, (a) de toda a amostra, e (b) corte das fatias da amostra da área central.....	87

Figura 41 -	Representação da estrutura dos poros 3D. (a) Zona de estudo da amostra, (b) estrutura de estudo da quantificação dos poros.....	88
Figura 42 -	Representação da estrutura interna do volume de estudo das amostras. (a) Estrutura 3D da matriz sólida da amostra, (b) estrutura 3D da disposição dos poros da rocha pré dissolução, (c) estrutura 3D dos poros da amostra pós dissolução de 7 horas e (d) estrutura 3D dos poros da amostra pós dissolução de 12h horas.....	89
Figura 43 -	Comportamento da disposição do aumento dos poros ao longo dos eixos. A) antes da dissolução e B) após a dissolução.....	92
Figura 44 -	Frequência acumulada dos poros conforme a área. A) antes da dissolução e B) após a dissolução de 7h e C) após a dissolução de 12h.....	93
Figura 45 -	Análise da orientação dos poros no eixo xy. A) antes da dissolução e B) após a dissolução 7h e C) após a dissolução 12h.....	94
Figura 46 -	Disposição da fratura na amostra. (a) Foto da amostra, (b) Estrutura da amostra 3D, (c) estrutura da amostra 3D com 50% de transparência.....	95
Figura 47 -	Estrutura 3D da matriz sólida da amostra fraturada, (a) antes da dissolução e (b) depois da dissolução. Comparação da disposição dos poros e abertura da fratura da amostra (c) antes e (d) após a dissolução, comprimento e profundidade fratura ao longo da amostra (e), tracejado vermelho e tracejado preto, respectivamente.....	96
Figura 48 -	Comparação 2D da abertura da fratura das amostras (a) antes e (b) após dissolução. E abertura significativa da fratura ao longo da amostra (c) antes e (d) após dissolução.....	99
Figura 49 -	Aspectos gerais da composição da amostra CC observados na Lupa Dino-Lite Pro. a) Grãos esqueletais carbonáticos interpretados como carapaças de bivalve (Seta Azul); b) Grãos de quartzo encobertos por uma película superficial de percolação de ferro (Seta Vermelha).....	100
Figura 50 -	Micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis paralelos das amostras antes (a) e após (b) dissolução. Grão esqueletal de carbonato de cálcio de um gastrópode (Seta Azul – grão de quartzo; Seta Verde – Porosidade; Seta vermelha – grão esqueletal de Halimeda.....	102

Figura 51 -	Micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis cruzados da rocha carbonática sintética antes (a) e após (b) dissolução, observado no microscópio petrográfico com a técnica de nicóis cruzados. a) detalhe para o fragmento de alga verde Halimeda (Seta azul inferior) e uma carapaça de bivalve (Seta azul superior); grão de quartzo facetado (Seta Vermelha); b) Seta Verde – Porosidade; Seta vermelha – grão arredondado de quartzo.....	103
Figura 52 -	Imagens da lâmina petrográfica depois da dissolução de 12 horas da amostra de cimento com destaque para o aumento da porosidade intraparticulas. A) micrografia obtida com detalhe do zoom para melhor observar a porosidade intra-partícula. B) e C) micrografia destacando grão esquelético de carbonato de cálcio de um gastrópode e porosidade D) Alteração da estrutura dos grãos de quartzo após dissolução.....	104
Figura 53 -	Difratograma de Raios- X das amostras de rocha sintética. (a e b) Antes e após dissolução da amostra com Hidróxido de cálcio, e (c e d) antes e após dissolução da amostra com Cimento.....	106
Figura 54 -	Gráfico qualitativo do peso relativo dos minerais em %.....	108
Figura 55 -	Valores de saída do pH do fluido da solução ácida e da água durante a dissolução.....	109
Figura 56 -	Curvas de tensão e deformação (a-b) ensaio de compressão simples e (c-d) ensaio de compressão diametral das amostras de rocha. CH é a amostra com hidróxido de cálcio e CC é a amostra com cimento, e Procedimento 1 é Dissolução 1, e Procedimento 2 é Dissolução 2.....	111
Figura 57 -	Relação entre as resistências de pico UCS <i>versus</i> a relação das resistências de pico à tração antes a após dissolução.....	113
Figura 58 -	Evolução temporal do (a) Índice de massa dissolvida (IMD) com o tempo (volume poroso injetado) e (b) índice de massa dissolvida vs resistência à compressão normalizada das amostras de rocha sintética com hidróxido de cálcio e com cimento.....	115
Figura 59 -	Análise das imagens microscópicas para estimativa do índice de degradação das amostras após injeção com ácido: a) amostra intacta e b) amostra degradada. Os pixels da parte azul correspondem a estimativa da porosidade da amostra CC.....	118

Figura 60 -	Superfície de escoamento das curvas LC e SI.....	122
Figura 61 -	Representação do plano $p : q$ da superfície de escoamento de uma rocha antes e após intemperismo.....	123
Figura 62 -	Visão da tensão principal no espaço.....	124
Figura 63 -	Simulação referente a amostra de areia cimentada artificialmente: (a) deformação axial experimental e calculada ϵ_a versus X_d ; (B) o estresse radial σ_r' versus X_d ; (C) trajetórias de tensão no plano triaxial.....	125
Figura 64 -	Evolução das variáveis de <i>hardening</i> com a degradação do material.....	125
Figura 65 -	Mecanismos de dispersão. a) Mistura mecânica; b) Dispersão em canais individuais e, c) Tortuosidade e interligações entre os canais.....	127
Figura 66 -	Teoria da evolução da degradação da estrutura do material em escala microscópica. a) Sendo ilustrado a desestruturação das ligações deposicionais, b), dissolução das ligações diagenéticas e c) dissolução dos grãos de calcita.....	130
Figura 67 -	Comparação da evolução da tensão Horizontal Efetiva com o tempo.....	132
Figura 68 -	Comparação da evolução da deformação volumétrica com o tempo.....	133
Figura 69 -	Evolução do Grau de degradação durante dissolução.....	134
Figura 70 -	70: Trajetória de Tensões.....	135
Figura 71 -	Evolução dos parâmetros de endurecimento com a degradação.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Registros de Subsidiência em vários países no mundo.....	36
Tabela 2 -	Porcentagens de quantidade e material utilizadas nas rochas sintéticas.....	61
Tabela 3 -	Histórico da produção de amostras carbonáticas sintéticas do grupo experimental LABGEOMECH/UFPE.....	63
Tabela 4 -	Especificações dos fluidos utilizados no ensaio de dissolução.....	74
Tabela 5 -	Resultados dos valores máximos obtidos em cada ensaio de dissolução realizado.....	81
Tabela 6 -	Análises físicas das amostras antes e após as metodologias das dissoluções 1 e 2.....	84
Tabela 7 -	Comparação dos valores das porosidades.....	90
Tabela 8 -	Comportamento da distribuição da porosidade por tamanho das partículas.....	91
Tabela 9 -	Determinação da área de fratura antes e após dissolução.....	99
Tabela 10 -	Características mecânicas das amostras antes e após o ensaio de dissolução.....	114
Tabela 11 -	Parâmetros associados ao modelo constitutivo quanto a mudança de p e coma curva LC.....	131
Tabela 12 -	Parâmetros associados ao modelo constitutivo BBM com cimentação.....	132

LISTA DE SIMBOLOS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
Ar	Aragonita
BBM	Modelo Básico de Barcelona
Ca	Halimeda
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CaCO ₃	Calcário / Calcita
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomita
CCS	Captura e armazenamento de carbono
CEOR	Métodos de recuperação química aprimorada de petróleo
CT	Tomografia computadorizada
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DRX	Difratograma de Raios -x
<i>E</i>	Módulo de Young
<i>e₀</i>	Valor do índice de vazios
EOR	Métodos de Recuperação aprimorada de petróleo
GPa	Giga pascal
<i>k_i</i>	Parâmetro de rigidez elástica para variação de tensão
kPa	Quilo pascal
KV	Quilo volt
LC	Curvas de escoamento
LTC-RX	Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios X
LVDT	Transdutor de deslocamento para medição linear
<i>M</i>	Inclinação da linha dos estados críticos
ME	Microscópio eletrônico Nikon Eclipse Pol
MPa	Mega pascal
Ni	Níquel
\emptyset	Porosidade
<i>P^c</i>	Tensão de referência
<i>P_t</i>	Parâmetro associado ao comportamento da coesão adicional devido a cimentação
<i>Qz</i>	Quartzo

r	Parâmetro que define a máxima rigidez da amostra
β	Constante de proporcionalidade
λ_0	Parâmetro de compressão elasto-plástico do solo na condição saturada.
μ	Coefficiente de poisson,
μA	Micro ampere
μCT	Micrografia computadorizada
ρ_t	Taxa de controle da degradação mecânica.
σ_c	Tensão de pico da compressão simples
σ_t	Tensão de pico da compressão à tração
p_0	Tensão de pré-adensamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	22
1.2	OBJETIVOS.....	25
1.1.1	Objetivo Geral.....	25
1.1.2	Objetivos Específicos.....	25
1.3	JUSTIFICATIVA.....	26
1.4	ESTRUTURA DA TESE.....	27
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	28
2.1	A IMPORTÂNCIA DO RESERVATÓRIO CARBONÁTICO NA INDUSTRIA DO PETROLEO.....	29
2.2	FATORES GEOMECÂNICOS E GEOQUÍMICOS QUE INFLUENCIAM O DESEMPENHO DE RESERVATÓRIOS.....	32
2.3	PROCESSOS QUE INFLUENCIAM A INTERAÇÃO ROCHA-FLUIDO.....	43
2.4	INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO.....	45
2.4.1	Injeção de CO ₂ para recuperação avançada de Hidrocarbonetos e armazenamento geológico.....	47
2.5	ESTUDOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS EM ROCHAS CARBONÁTICAS COM INJEÇÃO DE FLUIDOS.....	52
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	60
3.1	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS CIMENTADAS ARTIFICIALMENTE.....	60
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS.....	63
3.2.1	Determinação da densidade, porosidade, índice de vazios e granulometria.....	64
3.2.2	Características Mineralógicas.....	65
3.2.3	Microtomografia de raios-x.....	65
3.2.4	Microscopia petrográfica.....	71
3.3	ENSAIO DE DISSOLUÇÃO SOB CONDIÇÕES EDMÉTRICAS.....	72
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS: COMPRESSÃO UNIAXIAL E DIAMETRAL.....	76
3.5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	77
3.5.1	Ensaio de Dissolução Sob Condições Edométricas.....	78
3.5.2	Caracterização física antes e após a degradação com fluido ácido.....	82

3.5.3	Características mecânicas das amostras antes e após a dissolução com fluido ácido: Ensaio de compressão uniaxial e compressão diametral.....	110
4	PROCEDIMENTO NUMÉRICO.....	119
4.1	MODELO CONSTITUTIVO BBM (MODELO BÁSICO BARCELONA).....	119
4.2	MODELO MECÂNICO COM CIMENTAÇÃO.....	122
4.3	MODELO DE TRANSPORTE REATIVO DE ESPÉCIES QUÍMICAS.....	126
4.4	BALANÇO DE MASSA DE MINERAIS: Calcita.....	129
4.5	ANÁLISE NUMÉRICA.....	130
4.5.1	Caso 1D: condições edométricas.....	131
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	137
5.1	CONCLUSÕES.....	137
5.2	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	139
	REFERÊNCIAS.....	141
	APÊNDICE A – CALIBRAÇÃO DOS EXTENSÔMETROS (STRAIN GAUGES).....	150

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado as considerações iniciais do trabalho, objetivos, justificativa e estrutura desta Tese.

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O intemperismo químico e os processos de injeção e extração de fluidos alteram as características e propriedades das rochas, provocando mudanças na porosidade, permeabilidade, nos minerais constituintes e nas propriedades mecânicas, podendo gerar problemas que afetam diversas aplicações na engenharia.

Os efeitos dessas interações rocha-fluido podem provocar processos de dissolução que ocasionam o enfraquecimento da rocha matriz levando ao aumento da sua deformação. Essa interação pode acarretar a compactação química da rocha, decorrente da dissolução das ligações entre os grãos, gerando o colapso dos poros e alterando sua estrutura física e mecânica, ocasionando assim a mudança na dinâmica do fluido percolante. Todos os processos envolvidos dependem principalmente da reatividade do fluido nas condições de temperatura e pressão às quais está submetido, podendo induzir a uma complexa interação de fluxo multifásico, difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas.

Neste sentido, o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas da rocha são importantes para avaliar e compreender o estado de tensões no qual a rocha se encontra. Assim como, para determinar as quantidades dos fluidos existentes no meio poroso, a sua distribuição, a capacidade desses fluidos se moverem e ainda, a quantidade que pode ser extraída (THOMAS, 2001; AHR, 2008; GUIMARÃES *et al.*, 2009). Como exemplo, estes processos podem gerar o efeito *water-weakening*, resultando em deformações adicionais que afeta o comportamento mecânico da rocha, diminuindo sua resistência quando submetidas às variadas condições de carregamento, podendo assim, levar ao enfraquecimento da rocha, pela perda de rigidez ou resistência mecânica. Essas alterações podem ocasionar, a compactação e subsidência do maciço rochoso, além de acúmulo de pressão, perda de poços por colapso ou alteração das tensões de cisalhamento na parede do poço.

Essa alteração das tensões pode ter como consequência a reativação de falhas geológicas, que podem induzir eventos sísmicos e em alguns casos (como por exemplo, reservatórios carbonáticos) esse fenômeno pode causar o colapso de cavidades subterrâneas do reservatório (AUSTAD *et al.*, 2007). Esses fenômenos podem causar danos a rocha e, conseqüentemente,

impedir a exploração sustentável dos recursos naturais (KORSNES *et al.*, 2008; CIANTIA *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2020).

Neste contexto, torna-se importante para a área de engenharia o entendimento dos processos geomecânicos e geoquímicos que ocorrem nas rochas carbonáticas, sendo estas algumas vezes instáveis e quimicamente reativas. Os processos de dissolução nestas rochas são bastante comuns, levando à remoção de conchas e outros fragmentos em sua estrutura resultando no aumento da porosidade. Posteriormente, estes vazios podem ser preenchidos por cimentação (SUGUIO, 2003; BURCHETTE, 2012), apresentando características geomorfológicas heterogêneas. Essas rochas representam um dos principais materiais sedimentares para indústria do petróleo, uma vez que grande parte das reservas de petróleo mundiais são encontradas nesse tipo de rocha (BURCHETTE, 2012).

No Brasil, essas rochas carbonáticas ganharam uma grande importância com a descoberta dos reservatórios nas camadas do pré-sal. De acordo com Chang *et al* (2008) e Oelkers e Cole (2008) , devido aos processos de formação destas rochas carbonáticas, em alguns reservatórios do pré-sal ocorrem o acúmulo do gás carbônico (CO₂), o que provoca uma elevada produção de CO₂ no momento da extração do óleo do pré-sal. Desta forma, a emissão desse gás para a atmosfera deve ser evitada, pois o aumento da concentração de CO₂ atmosférico é uma das maiores ameaças ambientais e econômicas que o planeta enfrenta, contribuindo com as mudanças climáticas e à acidificação dos oceanos. Em dezembro de 2009 foi instituída a Política Nacional sobre Mudanças do Clima (Lei Nº 12.187 / 2009), que aborda a redução das emissões antrópicas de gases de efeito estufa (GEE), onde várias empresas estabeleceram objetivos e metas para a redução de emissões de GEE, sem restringir a expansão produtiva e de negócios.

Seguindo esse raciocínio, tecnologias vêm sendo estudadas para reduzir a emissão de gases como o CO₂, dentre elas o armazenamento deste gás em formações geológicas. Além disso, a injeção de gases também é amplamente aplicada na recuperação avançada de óleo onde fluidos, como o CO₂, nitrogênio, vapor e fluidos reativos, são injetados para diminuir a viscosidade e aumentar a mobilidade do óleo (SHIK HAN *et al.*, 2010; WHITTAKER *et al.*, 2011; SCHIMMEL *et al.*, 2019; BAI *et al.*, 2017 ; GUZMANN, 2014).

Devido à complexidade dos fenômenos que envolvem rochas carbonáticas e sua caracterização, e com o intuito de estudar e entender os fenômenos que ocorrem na interação rocha-fluido, vários estudos estão sendo desenvolvidos com rochas sintéticas (CASTELLANZA & NOVA, 2004; MERODO *et al.*, 2007; SHIN & SANTAMARINA, 2009; CIANTIA *et al.*, 2013; VIEIRA *et al.*, 2017; VALEJOS *et al.*, 2016; FEDRIZZI, *et al.*, 2018;),

com a finalidade de obter um controle e conhecimento das suas propriedades físicas e mecânicas. Assim como possibilitar um melhor entendimento do seu comportamento, simulando a matriz natural de uma rocha carbonática sintética em relação aos principais fatores de litificação. Segundo Fedrizzi, *et al.*, (2018), esses fatores incluem: tamanho e forma dos grãos, concentração do material cimentante e pressão de compactação.

Como exemplos de pesquisas que utilizaram rochas sintéticas, tem-se a de Niraula (2004), que utilizou fragmentos de rochas calcáreas naturais, cimento portland e água para produção de rochas sintéticas, sendo realizados ensaios mecânicos e simulação numérica para avaliar a resistência mecânica das rochas. Vieira *et al.*, (2017) também utilizou fragmentos calcáreas, cimento portland e água para produção de rochas carbonáticas sintéticas para estudar a influência da interação da rocha com um fluido ácido através do ensaio de dissolução, avaliando as alterações na permeabilidade e na resistência mecânica uniaxial das amostras. Fedrizzi *et al.*, (2018) produziu rochas carbonáticas sintéticas compostas de areia, calcita e cimento Portland, sendo avaliado em seus estudos a influência da porcentagem do cimento na resistência das amostras. Fedrizzi *et al.*, (2018) investigou o comportamento da porosidade, permeabilidade além de comparar as características de rochas sintéticas com as rochas naturais.

Outro exemplo é o estudo de Zhang e Spiers (2005) que usaram carbonatos sintéticos para estudar o comportamento da compactação sob condições que favorecem a dissolução de grãos por pressão, assim como, foram investigados os efeitos do tamanho dos grãos e sua distribuição, comportamento da tensão de compactação e os efeitos de diferentes composições fluidas, onde compararam com modelos teóricos de dissolução sob pressão.

De acordo com Silva (2012), um exemplo da aplicabilidade dessas rochas sintéticas na engenharia são para analisar o comportamento de arenitos e rochas carbonáticas frágeis e susceptíveis a problemas de compactação e subsidência. Como por exemplo, em evaporitos, a interação com água em pilares de gipsita em uma mina abandonada pode transformar essa rocha em um material muito mais frágil, podendo eventualmente colapsar sob o peso da sobrecarga (CASTELLANZA *et al.*, 2010). Bem como, a simples saturação de uma rocha carbonática porosa, calcários ou outras formações carsticas leva a mudanças nas tensões e rigidez que pode causar grandes assentamentos na superfície e tornar inviável para vida útil das estruturas existentes, ou até colapsar em forma de cavernas (PARISE E LOLLINO, 2011; PARISE E VENNARI 2017; CIANTIA *et al.*, 2018.).

Em suma, estes estudos com rochas sintéticas relatam a importância da reprodução de rochas em laboratório, uma vez que permitem obter amostras com características pré-

determinadas, possibilitando uma melhor compreensão da relação entre suas propriedades físicas para ensaios de laboratório e simulação numérica.

As análises experimentais exercem um papel relevante na indústria do petróleo, pois permitem incorporação nas simulações numéricas de novos parâmetros, através do acoplamento de fenômenos que acontecem simultaneamente no mesmo problema, reproduzindo com isso o comportamento complexo de rochas carbonáticas, sendo essencial para o entendimento e até na previsão de vários problemas de engenharia e processos geológicos.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar o impacto das interações químicas entre rochas carbonáticas sintéticas e um fluido reativo, a fim de compreender os fenômenos acoplados hidráulicos, mecânicos e químicos que podem alterar as características iniciais da rocha, visando contribuir para o entendimento do comportamento de rochas submetidas a injeção de fluido reativo.

1.2 OBJETIVOS

Nesse item será apresentado os objetivos gerais e específicos deste trabalho.

1.2.1 Objetivo Geral

Este estudo tem como objetivo principal avaliar a influência da dissolução dos minerais nas características iniciais das rochas carbonáticas sintéticas quando submetidas a injeção de fluidos, com a finalidade de compreender as mudanças em suas propriedades mecânicas e físicas que ocorrem durante a interação entre o fluido e as rochas.

1.2.2 Objetivos Específicos

Esta pesquisa tem por objetivos específicos:

- Realizar experimentos de dissolução utilizando uma célula edométrica modificada, com o intuito de entender e estudar o comportamento que ocorre nas amostras durante o processo, em termos de deformação volumétrica e tensão horizontal efetiva, em resposta a interação rocha-fluido;
- Realizar análises das propriedades físicas das amostras, comparar as mudanças ocorridas antes e após o ensaio de dissolução, que serão estudadas através da análise da porosidade, índice de vazios, densidade dos grãos, microtomografia de Raios X e difratograma de Raios X.

- Analisar a resistência mecânica das amostras de rochas produzidas, por meio dos ensaios de resistência a compressão simples (UCS) e compressão diametral, comparando seu comportamento antes e após a dissolução dos minerais;
- Realizar a análise hidromecânica e química a partir da simulação numérica dos ensaios de dissolução sob condições edométricas e calibrar o modelo constitutivo BBM incrementado com uma variável de degradação química no comportamento mecânico das rochas;

1.3 JUSTIFICATIVA

Projetos para extração e injeção de fluidos a altas profundidades aumentam os riscos mecânicos e físicos nas formações geológicas, devido à dissolução do mineral, alterações de pressão, temperatura e a saturação que afetam o estado de tensão da rocha reservatório.

Os processos envolvidos dependem principalmente da reatividade do fluido nas condições de temperatura e pressão às quais está submetido, podendo assim induzir a uma complexa interação de fluxo multifásico, difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas. Os processos de transporte de fluidos em rochas estão diretamente ligados à sua estrutura, como a disposição dos minerais e sua porosidade. Desta forma, o conhecimento de sua estrutura física e mecânica é de extrema importância para processos e eventos de engenharia.

Neste contexto, a principal motivação desta pesquisa será o desenvolvimento de estudos experimentais com rochas carbonáticas sintéticas atrelado a simulação numérica, com a finalidade de compreender os fenômenos hidromecânicos e químicos que podem ocorrer e alterar as características iniciais da rocha.

Amostras de rochas sintéticas são utilizadas nesta pesquisa com o intuito de representar e compreender os impactos nas propriedades mecânicas, hidráulicas e químicas das rochas devido ao processo de dissolução. Além disso, atualmente, é frequente o estudo do comportamento de rochas reservatórios submetidos ao ataque químico a partir de amostras sintéticas, devido ao melhor controle de suas propriedades e características em comparação com as rochas reservatório naturais.

1.4 ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está dividida nos itens descritos a seguir:

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO: Neste capítulo é exposto a uma abordagem geral sobre as mudanças que ocorrem nas propriedades das rochas quando em contato com fluidos reativos, bem como a importância do estudo em rochas carbonáticas produzidas em laboratório e sua contribuição no entendimento do comportamento de rochas naturais e na simulação numérica, sendo apresentado também a motivação para o desenvolvimento desta tese.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA: Neste capítulo se introduz os principais conceitos desta pesquisa, assim como a importância do estudo de reservatórios carbonáticos na indústria do Petróleo, principais fenômenos que modificam as características iniciais de uma rocha reservatório quando em contato com fluidos, exemplos de trabalhos com rochas sintéticas e naturais que estudam a interação rocha-fluido e os princípios envolvidos na modelagem em rochas.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL: É descrito todo processo metodológico experimental utilizado para atingir o objetivo geral. Para isso, são detalhados os processos de produção das rochas sintéticas em laboratório, o procedimento utilizado para ensaio de dissolução com a célula edométrica modificada, equipamentos e os processos utilizados para caracterização física e mecânica das propriedades das amostras.

Ainda, estão apresentados os resultados e discussões dos ensaios dissolução realizados e comparados a mudança nas propriedades das rochas antes e após os procedimentos, a fim de analisar a influência da interação rocha-fluido no comportamento mecânico.

CAPÍTULO 4 – PROCEDIMENTO NUMÉRICO: É descrito o modelo BBM (modelo básico de Barcelona), bem como resultados e discussões das simulações hidromecânica-química realizadas, a fim de analisar a influência dos processos químicos no comportamento mecânico das amostras estudadas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES: Aqui estão detalhadas as principais considerações finais relacionadas aos resultados analisados, bem como as recomendações para pesquisas futuras sobre o tema presente neste trabalho.

Como finalização da tese, estão listadas as referências bibliográficas utilizadas para o embasamento teórico desta pesquisa e discussão dos resultados.

A partir dos resultados desta Tese de Doutorado foram publicados 3 artigos e 1 está em correções. São eles:

- GALINDO, K. B. T.; LINS, C. M. M. S.; GUIMARÃES, L. J. N; AMORIM, A. L.; SILVA, K. ; NOVA, A. V. . Application of microtomography and petrography techniques for the characterization of porosity of synthetic carbonatic rock minerals before and after acidification processes. Scientific Reports, v. 12, p. 17026, 2022. (PUBLICADO)
- GALINDO, K. B. T.; GUIMARÃES, L. J. N. ; LINS, C. M. M. S. ; AMORIM, A. F. L. Estudo experimental da dissolução de rochas carbonáticas sintéticas sob condições edométricas / Experimental study of the dissolution on synthetic carbonatic rocks under oedometer conditions. Brazilian Journal of Development, v. 7, p. 60119-60130, 2021. (PUBLICADO)
- GALINDO, K. B. T.; GUIMARÃES, L. J. N ; LINS, C. M. M. S. ; AMORIM, A. L. ; GOMES, I. F. . Minerals Dissolution Effect on the Mechanical Properties of Synthetic Carbonatic Rocks under a Reactive Fluid Injection. American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), v. 79, p. 15, 2021. (PUBLICADO)
- GALINDO, K. B. T.; LINS, C. M. M. S.; GUIMARÃES, L. J. N; AMORIM, A. L.; Numerical Simulation Of Synthetic Carbonate Rocks With A Bonded Elasto-Plastic Model (EM CORREÇÃO INTERNA).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão apresentados os problemas operacionais geomecânicos ocorridos na engenharia de petróleo, de mineração e geotécnica, devido a extração e injeção de fluidos a altas profundidades, uma vez que esses processos aumentam sensivelmente os riscos de possíveis problemas geomecânicos na estrutura das formações geológicas. Em seguida, são descritos os principais fenômenos que modificam as características iniciais de uma rocha reservatório quando em contato com fluidos reativos. Também serão apresentados os princípios

envolvidos na modelagem em rochas, utilizando uma modificação do BBM (Modelo Básico de Barcelona), capaz de descrever por meio da elasto-plasticidade o comportamento tensão-deformação considerando a dissolução de minerais em uma rocha reservatório, bem como trabalhos experimentais que envolvem o estudo de rochas sintéticas com ênfase no seu comportamento geomecânico e geoquímico.

2.1 A IMPORTÂNCIA DO RESERVATÓRIO CARBONÁTICO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

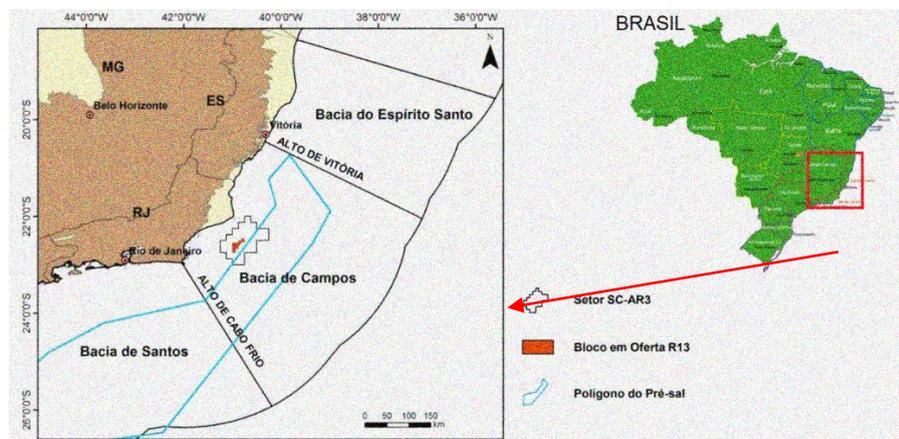
Rochas carbonáticas são formadas em uma variedade de cenários geológicos e são uma das melhores rochas reservatórias para exploração de petróleo (TUCKER, 1991). Estas rochas são consideradas exemplos importantes de rocha reservatório, pois a proporção de petróleo bruto confinado em rochas carbonáticas é cerca de 50 a 60%, com uma vida útil de produção estimada em mais de 50 anos (BURCHETTE, 2012). No Brasil, com as descobertas do Pré-sal, esses reservatórios ganharam ainda mais destaque e as estimativas iniciais das reservas de petróleo são de até 80 bilhões de barris. Tratam-se de estruturas carbonáticas complexas, que conseguem manter suas características de porosidade e permeabilidade mesmo a grandes profundidades, que podem chegar a 8 mil metros (AZEVEDO *et al.* 2010).

As rochas carbonáticas são um tipo de rocha sedimentar de origem química e bioquímica composta basicamente por minerais carbonáticos, constituídos principalmente por calcários (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e são altamente suscetíveis ao intemperismo devido à sua alta reatividade com pH e temperatura, que modificam diretamente a sua composição textural e mineralógica (MISCEVIC, 2014). Devido aos carbonatos serem instáveis e quimicamente reativos, os processos de cimentação e dissolução são bastante comuns nessas rochas, levando à remoção de conchas e outros fragmentos em sua estrutura e ao aumento de porosidade secundária.

Apesar da grande importância, estes reservatórios são menos conhecidos no Brasil do que os reservatórios siliciclásticos, por exemplo. A dificuldade na sua caracterização e previsibilidade é consequência da falta de conhecimento e da sua complexa estrutura, por apresentarem maior heterogeneidade na distribuição de fácies, porosidade e permeabilidade, tornando as propriedades geológicas menos previsíveis em relação a reservatórios siliciclásticos (BUENO *et al.*, 2014). De acordo com Lucia *et al.* (2003), a heterogeneidade petrofísica de rochas carbonáticas pode ser observada pela variabilidade na relação entre a porosidade e permeabilidade obtidas de laboratório.

No sudeste do Brasil a Bacia de Campos, localizada predominantemente *offshore* dos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo, ocupa uma área de 115 mil km² (Figura 1). É uma das doze bacias marginais brasileiras, englobando dezenas de campos produtores de petróleo na plataforma continental. Estes campos compreendem um grande número de reservatórios, tais como basaltos neocomianos, coquinas barremianas e calcarenitos e turbiditos albianos (BRUHN *et al.*, 2003).

Figura 1 - Bacias Petrolíferas na Costa Sudeste do Brasil.



Fonte: Modificado Bastos (2015).

De acordo com a ANP (2013) a Bacia de Campos possui mais de 1600 poços perfurados em mais de 30 anos de exploração, considerada a bacia brasileira mais produtiva economicamente, compreendendo mais de 75% da produção e das reservas brasileiras. Uma parte do polígono do pré-sal se encontra-se nessa Bacia, como pode ser observado na Figura 1. Porém, mesmo antes da descoberta do pré-sal, a Bacia de Campos apresentava potencial de produção de aproximadamente 14 bilhões de barris, o que causaria a autossuficiência do Brasil até meados de 2026.

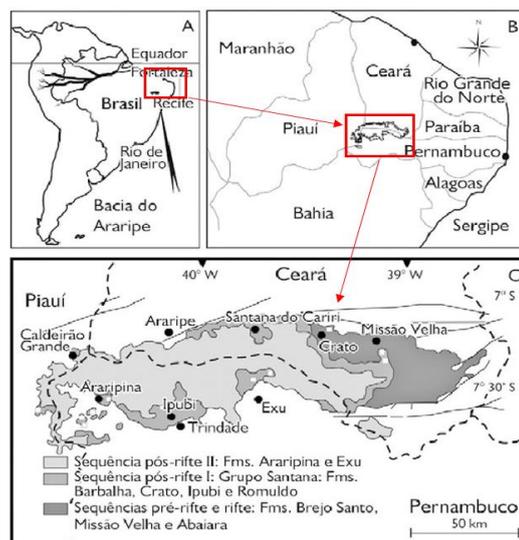
Um exemplo de rochas carbonáticas na Bacia de Campos é o Grupo Macaé, as formações que o compõe são: Goitacás, Quissamã, Outeiro, Imbetiba e Namorado. Essas formações são compostas pelos carbonatos marinhos de águas rasas e carbonática albiana, representado pela Formação Imbetiba. O Grupo Macaé é caracterizado por uma associação de calcarenitos, calcirruditos e 10 calcilutitos. (WINTER *et al.* 2007). A descoberta de petróleo na Bacia de Campos nas rochas carbonáticas albianas marca o início do seu sucesso exploratório.

Esses reservatórios carbonáticos albianos possuem alta porosidade e variação na permeabilidade, sendo importante para os estudos dos parâmetros petrofísicos quanto a textura

deposicional, uma vez que as altas permeabilidades correspondem a porosidade intergranular e as baixa permeabilidade a alta microporosidade (SPADINI, 2008).

Exemplos de afloramentos geológicos de rochas carbonáticas podem ser encontrados na Bacia do Araripe, em Pernambuco (Figura 2), e tem sido fonte de estudos dos depósitos de seu grande sistema lacustre e, de especial representatividade para o estudo de análogos de reservatórios de petróleo, destacando-se a possível correlação de depósitos sedimentares formados sob condições climáticas e tectônicas semelhantes, nas bacias interiores. Os afloramentos de rochas calcárias laminadas na Bacia do Araripe são apresentados na Figura 3. Esses afloramentos vêm sendo bastante estudados por serem rochas análogas as rochas carbonáticas, e pelo fácil acesso em sua exploração.

Figura 2 - Bacia do Araripe, localizada entre os estados de Ceará, Pernambuco e Piauí.



Fonte: Modificado Neumann e Cabrera (1999).

Figura 3 - Afloramentos de rochas calcárias laminadas na Bacia do Araripe.



Fonte: O Autor (2023)

2.2 FATORES GEOMECÂNICOS E GEOQÍMICOS QUE INFLUENCIAM O DESEMPENHO DE RESERVATÓRIOS

Alguns problemas que influenciam a estabilidade de poços de petróleo têm despertado bastante interesse no grupo acadêmico e indústria petrolífera (CHEN *et al.* 2003). Segundo Gonçalves (2015), a perfuração, extração e injeção em reservatórios modificam mecanicamente e fisicamente as características iniciais das formações rochosas. Como exemplo, temos:

I. *Perda de circulação de fluido e Kicks em poços de Petróleo (escala de poço)*

Durante a perfuração de poços situados em reservatórios de hidrocarbonetos é de fundamental importância a preservação da estabilidade das paredes dos mesmos, uma vez que esforços na rocha podem comprometer a resistência do material, levando a sua ruptura (ALVEZ *et al.*, 2007). O autor ainda afirma que devido ao aumento de reservatórios com características complexas e heterogêneas, as causas dos problemas operacionais se tornam cada vez mais difícil de identificar antes de ocorrerem e, por isso, acabam gerando tempo perdido de sonda.

As principais consequências de problemas relacionados à instabilidade de poço é a perda de circulação do fluido e variação no diâmetro do poço. Esta perda de circulação de fluido pode ocorrer em formações com falhas, fraturas naturais, cavernas, depletadas ou com pressão baixa, ocorrendo quando o fluido de perfuração invade para a formação e, por conseguinte reduz a sua pressão hidrostática, podendo permitir a invasão indesejada dos fluidos da formação para dentro do poço (kick), colocando em risco a segurança das pessoas operantes no poço.

A ocorrência de *kicks* é caracterizada pela ocorrência de um fluido indesejado que entra no poço, e quando ocorre de modo descontrolado e atinge a superfície chama-se *blowout*.

Desta forma, a realização de um projeto de poço envolve várias etapas e análise de aspectos relacionados com o conhecimento dos esforços a que estão submetidas as rochas, bem como suas propriedades mecânicas (ROCHA e AZEVEDO, 2011).

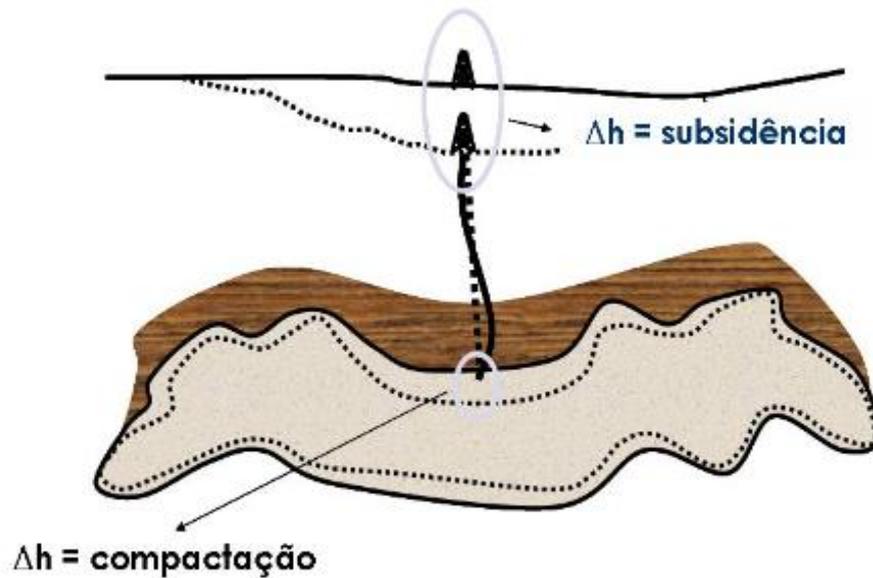
II. *Compactação e Subsidência (escala de reservatório)*

De acordo com Naveira (2008), a compactação do reservatório para efeito mais imediato está atrelada a estrutura do fundo do mar, podendo ocasionar problemas de subsidência, gerando consequências para as estruturas geológicas do campo e para o meio ambiente. Esses problemas são comuns em reservatórios carbonáticos, fraturados, campos depleados e em formações de alta compressibilidade.

Aplicação de cargas pode levar a mudanças no estado de tensão (efetiva e total) e na integridade da rocha que induzem como resposta a compactação do espaço poroso da rocha (FAJAER *et al.*, 2008).

O fenômeno de compactação corresponde à redução de volume da rocha-reservatório decorrente da sua compressão, o que leva a diminuição da espessura do reservatório, principalmente na zona onde os poços produtores se localizam. A sua ocorrência provoca uma perda de suporte que pode levar ao movimento das camadas acima do reservatório, onde este fenômeno é definido como subsidência, que ocorre em áreas maiores que a região no entorno do reservatório afetada pela compactação (GOMES, 2009). A diferença entre compactação e subsidência num dado ponto é determinada basicamente pela profundidade, propriedades mecânicas das rochas sobre o reservatório e sua área circundante (PEREIRA, 2007), como pode ser observado na Figura 4.

Figura 4 -Representação da compactação e subsidência de reservatório.



Fonte: Pereira (2007).

A subsidência e compactação resulta do processo físico-químico do deslocamento dos fluidos no interior do meio poroso causando deformações. Um dos efeitos decorrentes desse comportamento mecânico caracterizado como intemperismo químico é o *water-weakening*. Diferentes mecanismos têm sido propostos para esse efeito, em geral, os mecanismos podem ser classificados em: (1) físico, (2) químicos e (3) e físico-químicos (KORSNES, 2006).

As principais consequências da ocorrência da subsidência são atividades como extração de minério, água, petróleo e gás. Este fenômeno é caracterizado pelo rebaixamento da superfície devido à compactação da camada subterrânea. É um fenômeno que pode ser observado pelo movimento do solo por meio de deformações e falhas (GALLOWAY e BURBEY, 2011), podendo causar ao longo de anos danos significativos ao meio ambiente e a população local.

Em termos de quantificação da subsidência, se considerarmos uma unidade de área horizontal com profundidade z abaixo da superfície, a pressão total P_{tot} é dada pelo peso que está acima daquele plano resistido pela pressão hidrostática P_h e parcialmente pela pressão intergranular P_i , (DELLEUR, 1999), neste sentido, temos:

$$P_{tot} = P_h + P_i \quad (1)$$

O decréscimo do nível do lençol freático gera a diminuição da pressão hidrostática e por conseguinte o aumento da pressão intergranular. Assim, sabendo-se as pressões intergranular

do solo antes e após a queda do nível freático, (DELLEUR, 1999). A subsidência recorrente pode ser calculada através da equação 2.

$$S_u = Z_x * (P_{i2} - P_{i1}) / E \quad (2)$$

Onde, Z é a espessura do solo (m), E o módulo de elasticidade (N/cm^2), P_{i1} é a pressão intergranular antes do abaixamento do nível de água/fluido do poço (kPa), P_{i2} é a pressão intergranular depois do abaixamento do nível de água/fluido do poço, S_u é a subsidência (m).

É importante conhecer a profundidade de ocorrência do fenômeno, e assim poder aplicar medidas de prevenção e mitigação (Figura 5). Existem diferentes tipos de subsidência e que depende das condições geológica do local e outros fatores externos, como exemplo a subsidência devido à dissolução de rochas e sais que ocorre devido a um fenômeno chamado carstificação. A carstificação é o processo do meio físico que consiste na dissolução de rochas pelas águas subterrâneas e superficiais, que resulta no processo de formação de cavernas subterrâneas. A carstificação é o processo mais comum de dissolução de rochas calcárias ou carbonáticas (calcário, dolomito, mármore), evaporitos (halita, gipsita, anidrita) e, menos comumente, rochas silicáticas (granito, quartzito) (CABRAL *et al.*, 2006).

Figura 5 - Importância da informação sobre subsidência do solo/rocha.



Fonte: Abidin *et al.* (2001).

Neste contexto, para explicar o efeito *water-weakening* na circunstância da compactação e subsidência, Newman (1983) propôs avaliar os efeitos químicos, pois o colapso dos poros da matriz carbonática é atribuído à dissolução química da calcita, onde a migração de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} induz a destruição dos contatos e das pontes entre os grãos (cimentação). Na ocasião, observou-se que a solubilidade da calcita à água é de 13,0 mg/l à $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, sendo considerada muito baixa e tal proposição recebeu limitada atenção.

Os processos de dissolução química e cimentação em carbonatos, ocorrem em profundidade devido à influência da compactação química. A compactação química é controlada pela termodinâmica e as interações cinéticas da rocha com o fluido, e no âmbito da micro-escala é influenciado também pela tensão à qual o sólido está submetido, (BEARD e Weyl, 1973).

A solução sob pressão é o principal mecanismo de compactação química que afeta os sedimentos durante a deposição, e pode portanto, ser controlada pela cinética das reações de dissolução ou precipitação. O transporte difusivo ao longo do contato de grãos é impulsionado pelo gradiente de potencial químico existente entre o fluido e o meio poroso, o transporte do fluido também depende da geometria, ou seja, espessura e microestrutura, do contato entre os grãos. A fluência da solução de pressão intergranular pode estar associada à propagação de fissuras, neste caso a taxa de deformação por compactação química será mais rápida (CROIZÉ, 2010).

Alguns casos reais de compactação e subsidência são encontrados em muitos campos no Mar do Norte, Venezuela e costa dos EUA. Os mais conhecidos na indústria de petróleo, são o campo de Ekofisk, de Wilmington e de South Belridge. Além desses exemplos na Tabela 1 são apresentados os vários casos de subsidência no mundo.

Tabela 1 - Registros de Subsidência em vários países no mundo

Local	Tempo de monitoramento	Subsidência (M)	Fonte
Porto Corsini, Itália	1970-1993 (23 anos)	0,37	BITELLI <i>et al</i> , (2000).
Bologna, Itália	1983-1992 (9 anos)	0,77	BITELLI <i>et al</i> , (2000).
Vale San Joaquim, Califronia, EUA	1917-1969 (52 anos)	8,80	LARSON <i>et al</i> , (2001).
Wairakei, Nova Zelândia	1952-1997 (45 anos)	14,00	(ALLIS, 2000)
Hanoi, Vietnam	1989-1995 (6 anos)	0,30	(Thu & Fredlun, 2000)
Vale Antílope, Califronia, EUA	1940-	8,84	PHILLIPIS <i>et al</i> , (1996).
Vale Las Vegas, Nevada, EUA	1935-1992 (57 anos)	2,00	(Bell, 1997)
Eloy, Arizona, EUA	-	4,57	(Leake, 1997)

Local	Tempo de monitoramento	Subsídência (M)	Fonte
Oeste de Phoenix, Arizona, EUA	-	5,49	(Leake, 1997)
Tucson, Arizona, EUA	-	0,30*	(Leake, 1997)
Albuquerque, Novo México, EUA	-	0,30	(Leake, 1997)
Bacia Mimbres, Novo México, EUA	-	0,61	(Leake, 1997)
Lancaster, Califórnia, EUA	-	1,83	(Leake, 1997)
Sudoeste de Mendota, Califórnia, EUA	-	8,84	(Leake, 1997)
Davis, Califórnia, EUA	-	1,22	(Leake, 1997)
Vale Santa Clara, Califórnia, EUA	-	3,66	(Leake, 1997)
Ventura, Califórnia, EUA	-	0,61	(Leake, 1997)
El Paso, Texas, EUA	-	0,30	(Leake, 1997)
Houston, Texas, EUA	-	2,74	(Leake, 1997)
Jakarta, Indonésia	-	0,20	ABIDIN <i>et al.</i> , (2001).
Suzhou, China	14 anos	1	CHEN <i>et al.</i> , (2003).
Condado de Yunlin	-	0,10/ano	(Chang, 2000)
Ojiya, Japão	3 anos	0,07	SANTO <i>et al.</i> , (2003)
Erman, Irã	-	0,06/ano	(Atapour & Aftabi, 2002)

Fonte: adaptado Cabral *et al.* (2006)

*Valor aproximado

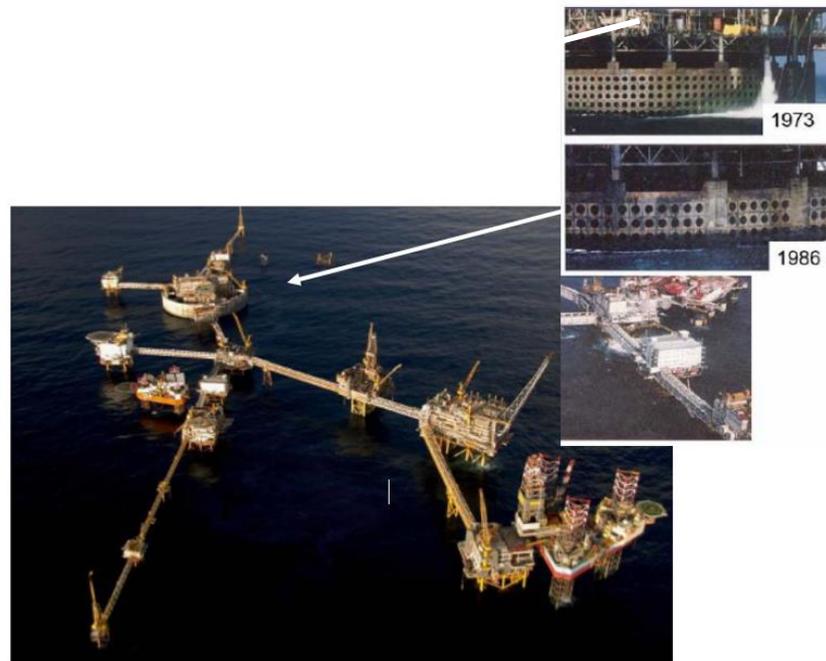
Naveira (2008) fala em seu trabalho sobre as consequências da subsídência no campo de Ekofisk e South Belridge.

O campo de Ekofisk descrito em (NAGEL, 2001) é um reservatório carbonático, sobrepressurizado, naturalmente fraturado, localizado no setor Norueguês no Mar do Norte. Possui uma área de 48 Km² com 183 m de espessura, porosidade média de 32%, saturação inicial de água de 10%, permeabilidade da matriz em torno de 1 a 2 mD e com permeabilidade da fratura de 50 mD aproximadamente. A produção teve início em julho de 1971 com quatro poços produtores produzindo inicialmente através do mecanismo de gás em solução e por compactação do reservatório até o início da injeção de água em 1987. A subsidência foi primeiramente observada em 1984. Nessa época o leito marinho afundou aproximadamente três metros. A subsidência foi o resultado da compactação do reservatório devido à combinação de fatores tais como, alta porosidade da rocha, grande área do campo, larga espessura do intervalo produtivo e declínio da pressão do reservatório (NAGEL, 2001).

Ao iniciar a injeção de água com o intuito de manter a pressão e aumentar a recuperação, esperava-se diminuir ou até parar com a subsidência. Entretanto, assim que a pressão começou a estabilizar em 1993 e início de 1994, houve um pequeno impacto na taxa de subsidência, estabilizando em 1998. A partir daí a taxa permaneceu praticamente inalterada, acumulando um total de 7,8 m de subsidência, conforme apresentado em (STYLTE *et al.*, 1999). A contínua subsidência após o início de 1994, em combinação com dados do campo e de laboratório, indicou que o fenômeno de enfraquecimento da rocha pela água se tornou o principal mecanismo de compactação do campo, sendo este fenômeno conhecido por compactação química. Assim, a taxa de subsidência de Ekofisk aumentou do início de 1990 de 25 cm/ano para um pico de 42 cm/ano em 1993. Com o início da injeção de água, diminuiu para 35 cm/ano, mas ao invés da taxa continuar declinando, esta teve um aumento para 38 cm/ano, de acordo com (STYLTE *et al.*, 1999).

Após algumas pesquisas e experimentos de laboratório, concluiu-se que a injeção de água em certos tipos de reservatório pode aumentar a compressibilidade da rocha devido à interação entre a água e a calcita, modificando a relação grão a grão, facilitando a rotação e a translação entre eles, reduzindo a resistência mecânica da rocha e aumentando a compressão. A Figura 6 mostra fotografias da plataforma fixa deste campo em meados de 1973 e 1986. Claramente pode-se observar que o número de buracos na parede de proteção ao redor da plataforma diminuiu. A perda de espaço livre e a redução da segurança da plataforma levaram em 1987 a operações de instalação de uma barreira ao redor da plataforma, acumulando um custo total de um bilhão de dólares (STYLTE *et al.*, 1999). Vale salientar que neste campo, a compactação resultou no aumento da sua produtividade.

Figura 6 - Indicação de Subsidência no campo Ekofisk.



Fonte: Modificado de Offshore Nieuws.NL (2013)

O Campo de **South Belridge**, localizado na Califórnia, é um reservatório arenito inconsolidado, com espessura variando de 122 a 183 m, possuindo formações subjacentes de 305 m altamente compressíveis. Em meados de 1980, operadores detectaram danos em revestimento e rupturas em poços. Em 1987, após uma forte tempestade, foi observado fissuras na superfície ao norte do campo, onde tais fissuras estavam orientadas aproximadamente paralelas à orientação da tensão horizontal máxima. Suspeitou-se que tais danos e fissuras eram resultantes da compactação do reservatório e da subsidência do leito marinho, conforme (HANSEN *et al.*, 1993). Além do impacto na superfície do fundo do mar, a compactação e a subsidência podem afetar diretamente os esforços para a produção de hidrocarboneto. Como exemplo pode-se citar a deformação e ou ruptura dos revestimentos de poços, a qual pode ser inicialmente detectada quando as ferramentas de operação a cabo não conseguem ser descidas ao longo do interior do poço. Necessitando em alguns casos da perfuração de poços de desvio (*sidetrack*).

No campo de Belridge, a deformação de revestimentos tornou um problema tão severo que em meados de 1980, 15% a 20% dos revestimentos estavam sofrendo ruptura por ano. Com isso, apesar dos grandes esforços para reduzir a taxa de compactação, esforços também vêm sendo desenvolvidos para evitar a deformação de revestimentos durante a fase de produção do poço. Assim como a utilização de juntas telescópicas para reduzir deformações axiais. Ou até a

utilização de linhas e revestimentos pesados, visando estender a vida útil do poço, mas de sucesso limitado.

Quanto ao campo de **Wilmington (Califórnia- EUA)**, Gomes (2006) fala em sua pesquisa que a ocorrência de subsidência foi observada cerca de quatro anos após o início do processo produtivo, onde atingiu uma área industrializada do Long Beach, levando a necessidade de construção de diques e muros de contenção para combater os efeitos de alargamento (deslocamento horizontal de 3,6 metros) causados pela subsidência, que geraram gastos de cerca de US\$ 100 milhões. Um método de estagnação da subsidência foi a adoção de um mecanismo de injeção de água, de forma a manter as pressões no reservatório, medida está em que se teve sucesso (PASTOR, 2001).

- *Dissolução/Cimentação (escalada poço)*

Tanto a dissolução quanto a cimentação têm consequências sobre as propriedades hidráulicas e mecânicas, podendo afetar a estabilidade do meio, pois de acordo com Grades (2005) dissolução de minerais enfraquece progressivamente a rocha levando à deformação, dependendo das propriedades geológicas da rocha pode ser frágil ou dúctil. Já a cimentação, pode obstruir os caminhos de fluxo através do meio poroso, aumentando a pressão local, podendo resultar em fraturas no corpo da rocha. Assim, pode-se concluir que a cimentação além de obstruir os caminhos do fluxo, diminuindo a permeabilidade, altera a distribuição do tamanho dos poros, ou por criação de pequenos poros formados recentemente ou pela diminuição do seu tamanho (AHARONOV *et al.*, 1998).

O efeito da dissolução da rocha é um fenômeno de grande importância neste trabalho, visto que afeta diretamente na parte mecânica das rochas, conforme apresentado no capítulo 4.

Os mecanismos físicos e químicos na interação rocha-fluido afetam o comportamento mecânico da rocha, diminuindo sua resistência quando submetidas às variadas condições de carregamento, podendo assim levar ao enfraquecimento pela perda de rigidez ou resistência mecânica, (GALINDO, 2016). Porém, a resistência e rigidez não pode ser comandada simplesmente pelo histórico de tensões e porosidade, mas também pela cimentação ou ainda ligações entre os grãos (LEROUEIL e VAUGHAN, 1990).

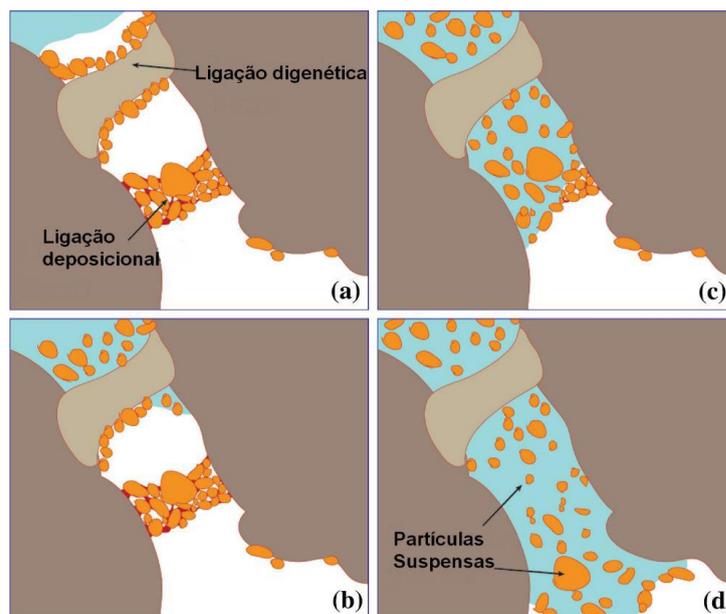
As rochas carbonáticas, por exemplo, possuem uma estrutura porosa altamente macia, caracterizada pela presença de grãos de calcita de forma irregular, aleatoriamente ligadas por pontes de calcita (FOLK, 1959). Do ponto de vista microestrutural, as ligações entre os grãos podem ser subdivididas em duas classes (CIANTIA *et al.*, 2014)

a) Ligações de deposição, ou seja, conjunto em forma de meniscos de partículas de calcita que se formam após a secagem;

b) Ligações de calcita diagenéticas, que são formas irregulares e, provavelmente, precipitado durante a diagênese.

A Figura 7 apresenta os mecanismos de dissolução, como a água penetra e inunda o material e as ligações de deposição caem rapidamente em suspensão.

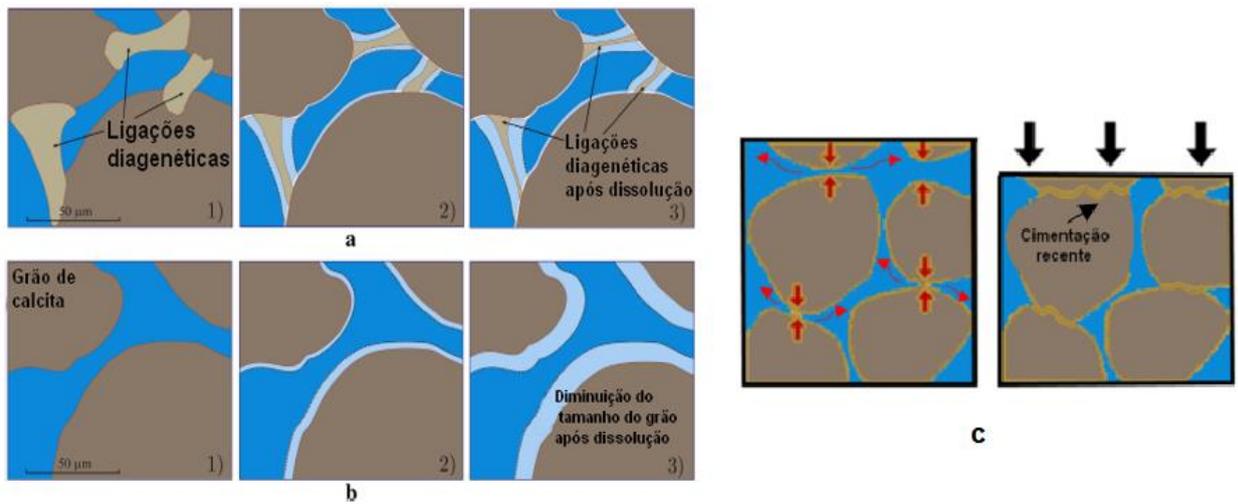
Figura 7 - Mecanismo de dissolução



Fonte: Ciantia *et al.* (2014)

O processo de dissolução química pode ocasionar além da dissolução das ligações de deposição, pode ocasionar a dissolução das ligações diagenéticas (entre os grãos) (Figura 8a), a diminuição progressiva do tamanho dos grãos (Figura 8b) e levando a compactação química da rocha, caracterizando um novo rearranjo dos grãos, cimentação e modificação na percolação de fluidos (Figura 8c).

Figura 8 - a) Mecanismo de dissolução das ligações entre os grãos; b) processo de dissolução dos grãos; c) colapso dos poros.



Fonte: Modificado Ciantia *et al.* (2014)

Como exemplo de processo que induz ao efeito da dissolução, é a captura e armazenamento de gás carbono (CCS), onde a maior preocupação é o armazenamento de longo prazo (Herzog *et al.*, 2010; Metz *et al.* 2005). Uma vez que o dióxido de carbono quando em contato com a água forma o ácido carbônico, e rochas tendem a ser dissolvidas quando em contato com fluidos reativos (Peng *et al.*, 2015). Uma vez que a Dissolução dessas rochas estimula um fluxo de fluido imprevisível podendo enfraquecer poços de injeção (NASRALLA *et al.*, 2011). De acordo com Maheshwari *et al.* (2013), uma compreensão completa do processo da dissolução no sistema de rocha-fluido é, portanto, importante para prever a distribuição da taxa de movimento fluido, a quantidade e o impacto da dissolução na subsuperfície.

As taxas de dissolução de carbonato também dependem fortemente da temperatura e da pressão do fluido (Peng *et al.*, 2015), tornando necessário desenvolver técnicas experimentais ou medir processos dependentes complexos em condições do reservatório (MENKE *et al.*, 2016).

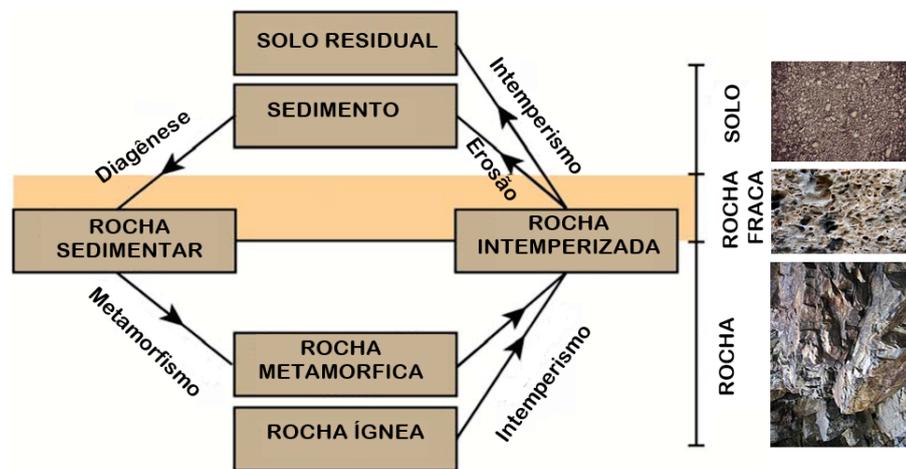
Em contrapartida, a cimentação atribui ao material uma rigidez superior, modificando a relação entre as tensões efetivas e volume de vazios, quando comparado com um material sem cimentação, como estudado no trabalho de Gens e Nova (1993). Além do aumento da rigidez, haverá um aumento na superfície de fluência ou plastificação, que no trabalho de Castellanza e Nova (2004) concluem que essa resistência cimentante pode diminuir, por exemplo, pela ação da interação da rocha com um fluido reativo. Uma vez que a lixiviação de grãos por fluidos acarreta, por dissolução, um reservatório de melhor qualidade e, por cimentação, um reservatório de qualidade inferior (SCHON, 2016).

Segundo Merodo *et al* (2007), Castellanza e Nova (2004), quando o material solicitado com tensões de compressão, cisalhamento, tração e submetida a uma dissolução que cause a degradação das ligações cimentantes, ocorre uma deformação irreversível na amostra. Ainda, de acordo com Soares (2002), o aumento da porosidade, provocada pela dissolução, resulta na redução da resistência ao colapso de poros.

2.3 PROCESSOS QUE INFLUENCIAM A INTERAÇÃO ROCHA-FLUIDO

Em rochas graníticas e quartizitas maduras intactas são apenas os extremos de um processo de transformação contínua do material que compõe a crosta terrestre. E não há distinção de limite além do qual um geomaterial deixa de ser uma rocha e passa a ser um solo (NOVA, 1997). Ou seja, observando o processo geológico da terra é possível reconhecer um processo cíclico e gradual de transformação de uma rocha em um solo, ou vice-versa, como descrito na Figura 9.

Figura 9 - Representação esquemática do processo cíclico de transformação geomateriais.



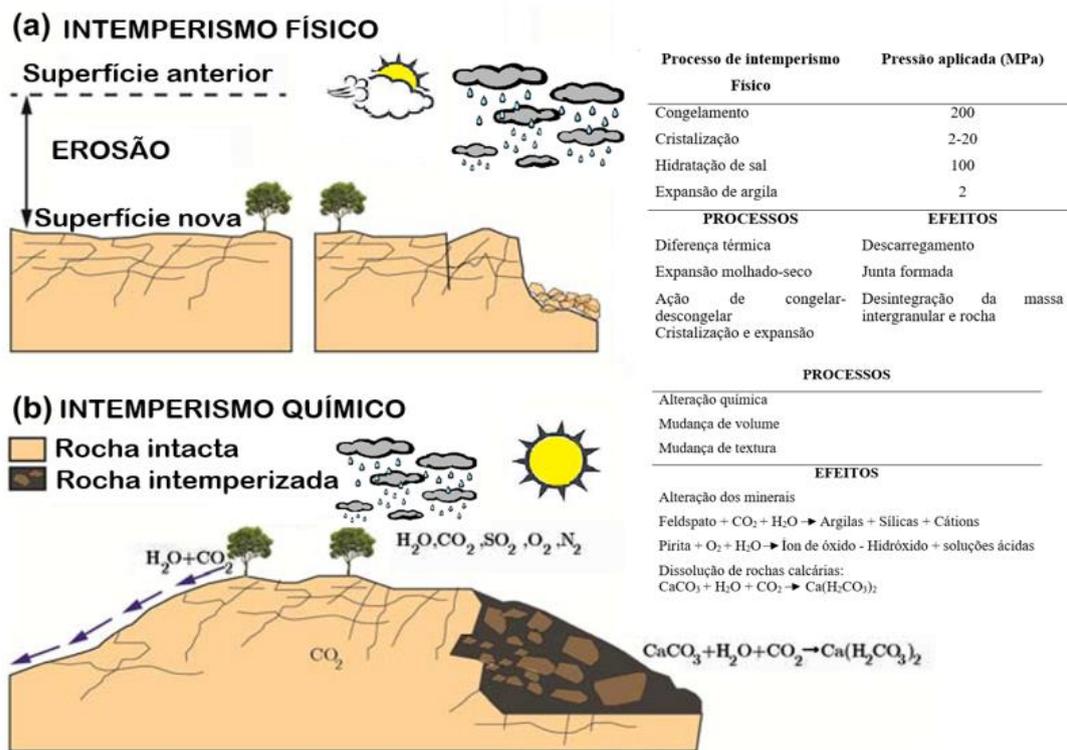
Fonte: Adaptado de Dobereiner & de Freitas (1986)

Essas transformações são originadas essencialmente por processos diferentes: intemperismo, erosão, diagêneses e metamorfismo. Enquanto diagêneses e metamorfismo são fenômenos capazes de criar uma rocha, intemperismo e erosão são o oposto. Intemperismo reduz, por exemplo, uma rocha ígnea (rocha resistente) em uma rocha branda, com uma resistência entre 0.5-20 MPa (de acordo com Dobereiner & de Freitas, 1986 e Ciantia *et al.*, 2015), mesmo que essa transformação em rocha branda, a sua estrutura visivelmente ainda é

mantida de uma rocha resistente, porém caracterizada por uma alto índice de vazios e redução da força de ligação.

Se o processo de intemperismo se der em uma rocha branda, isso leva a transformação a um solo não coesivo, chamado solo residual e geralmente diferente da rocha mãe, tanto da sua composição mineralógica quanto estrutural. Os processos de intemperismo físico e químico ocorrem simultaneamente, de um modo que um age para exaltar ou acelerar o outro (Figura 10). O progresso do intemperismo químico depende geralmente em fraturas abertas ou parcialmente formado como resultado do desgaste físico. Similarmente, fraturas podem ser desenvolvidas em resposta a mudanças de volume e enfraquecimento induzidos pelo intemperismo químico (CIANTIA *et al.*, 2015).

Figura 10 - Descrição da magnitude das forças envolvidas nos processos de (a) intemperismo físico e (b) intemperismo químico.



Fonte: Adaptado de Geol. Soc. Eng. Group Work. Report (1995)

Assim, uma rocha afetada por intemperismo vem a se tornar mais porosa, as ligações entre os grãos e os grãos de minerais são enfraquecidas ou perdidas. Novos minerais podem ser depositados entre os poros, no limite dos grãos e ao longo das fraturas. Em resumo, os efeitos do intemperismo são descritos como risco potencial ao qual esses fenômenos podem causar

(CARROLL (1970), OLLIER (1984), YATSU (1988), SELBY (1993), PRICE (1995); HU & HUECKEL, 2007; CIANTIA *et al.*, 2015).

Um estudo de Ciantia *et al.*, 2015, avalia estruturas em uma região na Itália que foram construídas com rochas naturais calcárias muito porosas, que são muito afetadas pelo intemperismo, causando danos monumentos históricos construídos com essas rochas (Figura 11).

Figura 11 - Estruturas de monumentos Históricos construídos com rochas calcárias danificadas pelo intemperismo, na Itália.



Fonte: Adaptado de Ciantia *et al.* (2015)

2.4 INJEÇÃO DE FLUIDOS EM RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO

Dentre as inúmeras estratégias de exploração de hidrocarbonetos em um determinado reservatório, a injeção de água é bastante utilizada na indústria do petróleo por ser um método muito eficiente de recuperação da suplementar do reservatório ao grau que a produção progride, vai sendo dissipada, ou seja, em alguns locais fica difícil a extração do óleo, sendo de fundamental importância a sua recuperação, para que se possam obter maiores recuperações finais de petróleo (THOMAS, 2001).

Uma vez que a produção de petróleo a partir de reservatórios é de suma importância para suprir as demandas de energia do mundo, a recuperação de hidrocarbonetos vem se tornando cada vez mais importante. A produção de petróleo a partir de reservatórios de petróleo é categorizada em três estágios principais, incluindo recuperação natural, suplementar convencional e suplementar melhorada. É sabido que, durante a primeira etapa da recuperação, recuperação natural, a energia natural do reservatório é responsável pela modificação o óleo em

direção aos poços de produção. No entanto, após algum tempo, o reservatório se esgota e a pressão do reservatório diminui com ele, e, portanto, a capacidade natural do reservatório para produzir petróleo diminui (RAMACHANDRAN *et al.*, 2003; e SAEEDI DEHAGHANI, 2020).

O principal objetivo no estágio de recuperação suplementar convencional é manter a pressão do reservatório injetando fluidos, como água e gás. A injeção de água e gás com o objetivo de manter a pressão é eficaz quando a proporção de corte de água e óleo gasoso do reservatório não é significativa (PLANCKAERT, 2005, SAEEDI DEHAGHANI E RAHIMI, 2018; e SAEEDI DEHAGHANI, 2020). Na recuperação suplementar melhorada, métodos de Recuperação aprimorada de petróleo (EOR) são empregados para recuperar o óleo que não foi produzido durante os dois primeiros estágios de recuperação (GBADAMOSI *et al.*, 2019; e SAEEDI DEHAGHANI, 2020). Os métodos de EOR são divididos em quatro grupos principais, incluindo injeção térmica, miscível / imiscível de injeção de gás, métodos microbianos e químicos (GOODLETT *et al.*, 1986). Entre os quatro métodos mencionados, a inundação química é a escolha mais adequada para reservatórios que contêm óleo leve. Os métodos de recuperação química aprimorada de petróleo (CEOR) envolvem controle de mobilidade do fluido injetado usando polímero, alteração de molhabilidade e redução da tensão interfacial (IFT) usando surfactante, combinação de polímero e surfactante e inundação de espuma (LEVITT e POPE, 2008 , SUN *et al.* , 2017 , SAMANTA *et al.*, 2012 , SHANG *et al.*, 2019 , DING e RAHMAN, 2017; MOFRAD e SAEEDI DEHAGHANI 2020). Propriedades e interações de rochas e fluidos estão entre os critérios mais importantes na seleção de um método EOR (GOODLETT *et al.*, 1986).

De acordo com Da Rosa *et al.* (2011), a utilização de métodos mais complexos (recuperação terciária), busca o aumento na eficiência de produção do reservatório. Neste sentido, a injeção alternada de água e gás (WAG), vem sendo utilizada cada vez mais como um método de recuperação avançada de petróleo. Este método combina as melhores eficiências de deslocamento do gás e de varrido da água. As descobertas de reservas de óleo na camada de Pré-Sal, com quantidade significativa de gás, cujo teor de CO₂ está na faixa de 8 a 12%, o aproveitamento do gás CO₂ na injeção WAG (WAG-CO₂) tem surgido como uma oportunidade para o Brasil. Além da boa perspectiva de aumento do fator de recuperação de petróleo desses reservatórios, este processo está alinhado com as ações de mitigação do efeito estufa por emissões de CO₂.

2.4.1 Injeção de CO₂ para recuperação avançada de Hidrocarbonetos e armazenamento geológico

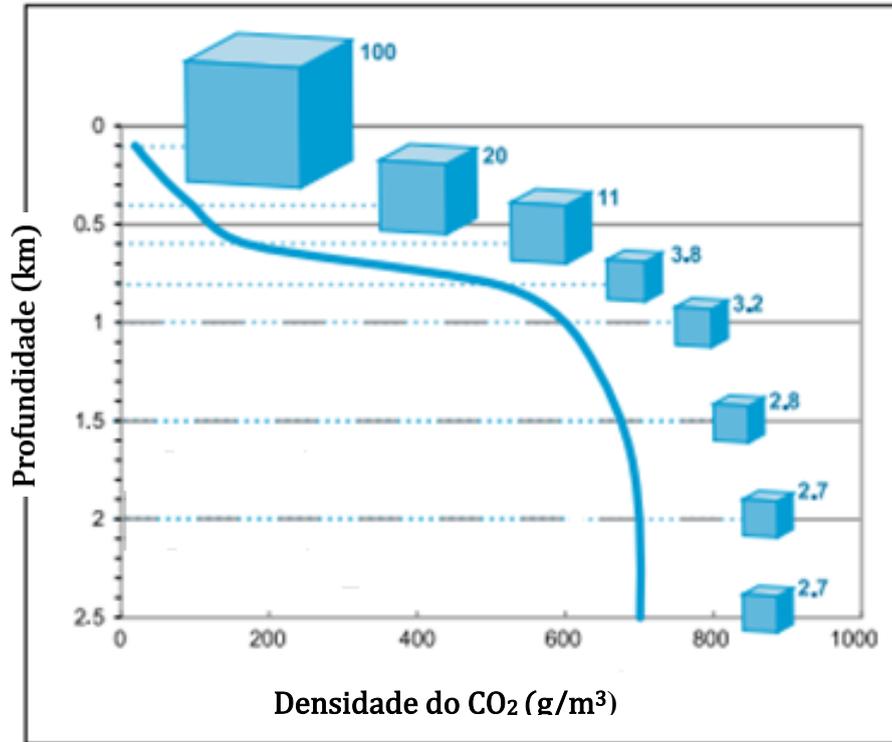
A redução da taxa de emissão de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera é considerado como um primeiro passo essencial no controle do aquecimento global (XU, 2013). Uma das alternativas para impedir que todo o carbono seja liberado para a atmosfera é a utilização em recuperação avançada ou até re-injeta-lo em formações geológicas (IEA, 2009). Destes, as formações geológicas mais promissoras para o armazenamento seguro de CO₂ são aquíferos salinos profundos devido ao favorecimento econômico quanto à injeção, capacidade, integridade e o mínimo impacto ambiental (ANTHONSEN *et al.*, 2013).

O que o torna esse gás um bom atuante de recuperação avançada é o fato de ele ser altamente miscível em óleo cru, acima de certas pressões de reservatório, e quando em equilíbrio com o óleo, ele expande esse óleo de 10 a 60%, bem como reduz sua viscosidade de 5 a mais de 10 vezes. Se for injetada um jato de CO₂ a frente da água, a mistura de óleo e CO₂ de baixa viscosidade escoar mais facilmente aos poços produtores. A um primeiro contato, o CO₂ não é miscível com o óleo, contudo, sob condições favoráveis de temperatura, pressão e composição do óleo, gera-se uma frente miscível no reservatório (HOLM, 1982; ROSA *et al.*, 2006).

As vantagens da aplicação deste método estão no fato de que o gás promove um deslocamento miscível eficiente à baixa pressão para a maioria dos reservatórios, por sob certas condições ao qual o reservatório submete o gás, a sua densidade fica próxima da do óleo e se aproximar da densidade da água, o que melhora a eficiência de varrido, quando comparada com a aplicação dos métodos miscíveis com hidrocarbonetos (ROSA *et al.*, 2006).

Para o armazenamento geológico do CO₂, geralmente o gás deve ser comprimido para um estado de fluido denso conhecido como "supercrítico" (a uma temperatura e pressão acima da temperatura e pressão críticas da substância em questão. O ponto crítico representa a mais alta temperatura e pressão em que a substância pode existir como vapor e líquido). Dependendo da taxa que a temperatura aumenta com a profundidade (o gradiente geotérmico), a densidade do CO₂ aumentará com a profundidade, até que a cerca de 800 m ou mais, o CO₂ injetado estará em um estado supercrítico denso, como ilustrado na Figura 12, a densidade do dióxido de carbono aumenta rapidamente a aproximadamente 800 m de profundidade, quando o CO₂ atinge um estado supercrítico. Cubos representam o parente volume ocupado pelo CO₂ e até 800 m, este volume pode ser visto para diminuir drasticamente com profundidade. Em profundidades abaixo de 1,5 km, a densidade e o volume específico tornam-se quase constantes (IPCC, 2005).

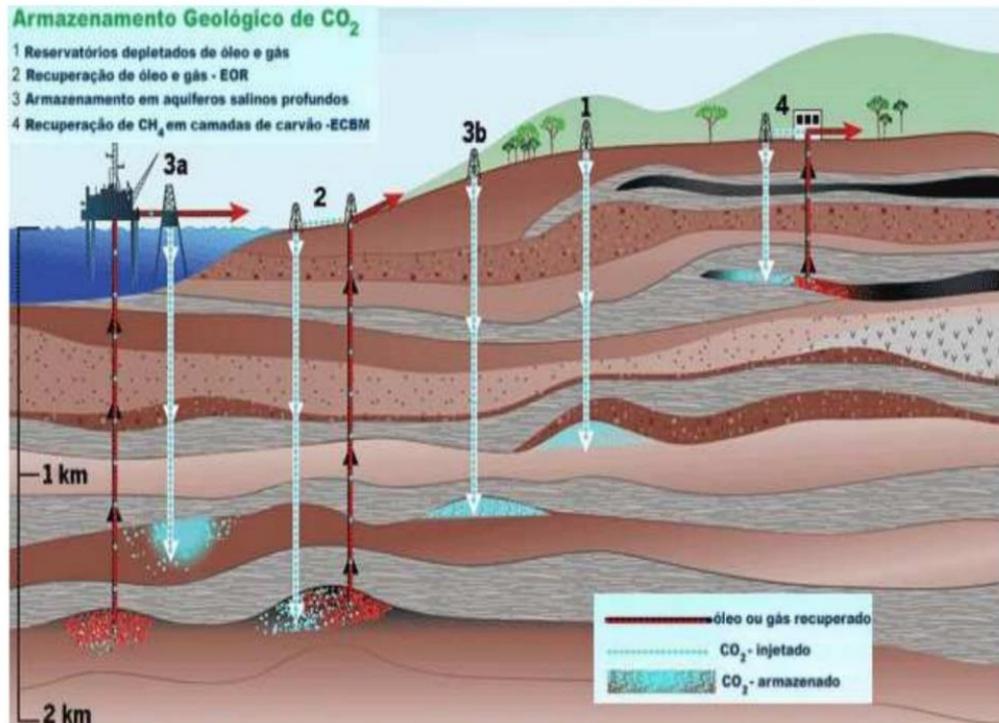
Figura 12 - Variação da densidade de CO₂ com profundidade, assumindo pressão hidrostática e um gradiente geotérmico de 25 ° C km⁻¹ a partir de 15 ° C na superfície.



Fonte: IPCC (2005)

O armazenamento geológico de CO₂ pode ser realizado em uma variedade de configurações geológicas em bacias sedimentares. Dentro destas bacias, campos de petróleo, campos de gás esgotados, cordões de carvão profundo e formações salinas são todas possíveis formações de armazenamento (Figura 13).

Figura 13 - Opções para armazenar CO₂ em formações geológicas subterrâneas profundas

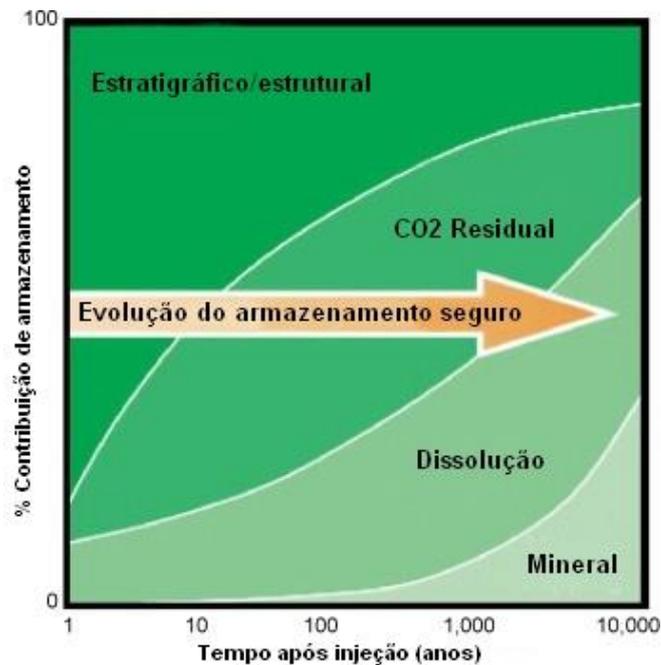


Fonte: COOK (1999)

A eficácia do armazenamento geológico depende de uma combinação de mecanismos de aprisionamento físicos e geoquímicos (Figura 14). Os locais de armazenamento mais eficazes são aqueles em que O CO₂ é imóvel porque fica preso permanentemente sob um selo espesso de baixa permeabilidade ou é convertido em minerais sólidos ou é adsorvido nas superfícies dos microporos de carvão ou através de uma combinação de mecanismos físicos e químicos de aprisionamento.

Com o passar do tempo, o processo físico de aprisionamento residual de CO₂ e os processos geoquímicos de aprisionamento de solubilidade e aprisionamento mineral aumentam (IPCC, 2005).

Figura 14 - Contribuição para armazenamento seguro.



Fonte: Gaus, I *et al.* (2008)

Os mecanismos de armazenamento do CO₂ em formações geológicas geralmente apresentam-se de três formas: (1) físico (estratigráfico/estrutural), (2) físico (hidrodinâmico/CO₂ residual) e (3) geoquímico (dissolução/mineralização) (IPCC, 2005).

- I. *Físico (estratigráfico/estrutural)*: O aprisionamento físico de CO₂ abaixo de camadas de baixa permeabilidade (*caprock*) é o principal meio de armazenar CO₂ em formações geológicas. Armadilhas estruturais incluem aquelas formadas por rochas dobradas ou fraturadas. Falhas podem agir como barreiras de permeabilidade em algumas circunstâncias e como caminhos para o fluxo de fluidos em outras circunstâncias. Ambos os tipos de armadilhas são adequados para o armazenamento de CO₂, embora, seja necessário tomar cuidado para não exceder a sobrepressão permitida para evitar a fratura ou reativação de falhas (IPCC, 2005).
- II. *Físico (Hidrodinâmico)*: O aprisionamento hidrodinâmico pode ocorrer em formações salinas que não possuem uma armadilha fechada, mas onde os fluidos migram muito lentamente a longas distâncias. Quando o CO₂ é injetado em uma formação, ele desloca a água de formação salina e, em seguida, migra de forma flutuante para cima, porque é menos denso que a água. Quando atinge o topo da formação, continua a migrar como uma fase separada até ficar presa como saturação

residual de CO₂ ou em locais de armadilhas estruturais ou estratigráficas dentro da formação de vedação. A longo prazo, quantidades significativas de CO₂ dissolvem-se na água de formação e depois migram com a água subterrânea (IPCC, 2005).

III. Geoquímico (dissolução/mineralização): O CO₂ dissolvido na água modifica a composição do fluido de formação da rocha, provocando a dissolução de minerais inicialmente presentes no meio poroso e a precipitação de minerais carbonatados. Esse processo constitui a forma mais permanente de armazenamento geológico de CO₂ (mineralização), sendo denominado mecanismo geoquímico. A solubilidade do CO₂ na água de formação diminui à medida que a temperatura e a salinidade aumentam. A dissolução é rápida quando a água de formação e CO₂ compartilham o mesmo espaço de poros, mas uma vez que o fluido de formação é saturado com CO₂, a taxa diminui e é controlada por taxas de difusão e convecção. O CO₂ dissolvido na água produz um ácido fraco, que reage com o silicato básico de sódio e potássio ou cálcio, magnésio e carbonato de ferro ou silicato de minerais no reservatório ou formação para formar íons de bicarbonato por reações químicas aproximando-se da equação 3:



A reação do CO₂ dissolvido com os minerais pode ser rápida (dias) no caso de alguns minerais carbonatados, ou mais lenta (centenas a milhares de anos) no caso dos silicatos minerais (IPCC, 2005).

Neste sentido, para melhor entendimento desses mecanismos bem como a previsão dos seus efeitos, os experimentos de laboratório atrelado a modelagem numérica dos processos hidrogeoquímico são necessárias para avaliar o comportamento e o desempenho da injeção de CO₂.

A modelagem de previsão precisa é importante para a avaliação da segurança de armazenamento de CO₂ (HERZOG *et al* 2003; METZ *et al.*, 2005). Em grandes profundidades o gás obtém características supercríticas e quando em contato com o aquífero carbonático salino em grandes profundidades forma o ácido carbônico que pode dissolver parcialmente a rocha e alterar a capacidade de armazenamento e permeabilidade da formação (PENG *et al.*, 2013). A quantidade e o tipo de dissolução determinarão a capacidade de armazenamento (LI *et al.*, 2006) e como o CO₂ e a salmoura acidificada ao CO₂ se movem na subsuperfície (JOHNSON *et al.*, 2002; MOLINS *et al.*, 2012; STEEFEL *et al.*, 2013). Uma compreensão completa do sistema

de rocha-fluido é necessária para compreender e prever a distribuição de fluidos no aquífero (MAHESHWARI *et al.*, 2013).

Porém, entre os problemas relacionados à utilização de tais processo estão a corrosão, uma vez que o fato de o CO₂ reagir com a água, constitui o ácido carbônico, que é altamente corrosivo, e o aparecimento de anormalidades no processo de injeção. Além dos altos custos de completação e da complexidade das operações tornando necessário o uso de ligas metálicas especiais e a proteção para as instalações, que podem se tornar fatores limitantes em muitos projetos.

2.5 ESTUDOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS EM ROCHAS CARBONÁTICAS COM INJEÇÃO DE FLUIDOS

A simulação numérica em reservatórios é uma ferramenta importante para prever e representar o seu comportamento real, utilizando dados de modelagem geológica usados para representar a heterogeneidade do reservatório, considerando informações sobre as propriedades das rochas e dos fluidos presentes no meio poroso, os históricos de produção, de pressão, e outras informações relevantes para o estudo representativo do reservatório (GERALD & WHEATLEY, 1984.)

De acordo com GEIGER *et al.*, (2004) tanto no caso do estudo da simulação em reservatório de petróleo quanto no estudo do transporte de contaminantes podem existir falhas geológicas que são bastantes comuns em formações porosas, e que podem gerar descontinuidades em suas propriedades físicas, tais como permeabilidade e porosidade e que devem ser consideradas.

As equações utilizadas na simulação são oriundas do acoplamento da lei de conservação de massa, equações de estado e lei de Darcy, onde são utilizadas em cada componente presente no sistema que descrevem o fluxo multifásico em meios porosos. A teoria de fluxo em meios porosos possui uma aplicação bastante abrangente na solução de problemas em diversas áreas da ciência e engenharia (BEAR, 1972).

Para a construção do modelo para simulação devem ser considerados as características geológicas comentadas anteriormente, bem como a complexidade do problema, levando em consideração as limitações computacionais e disponibilidade dos dados.

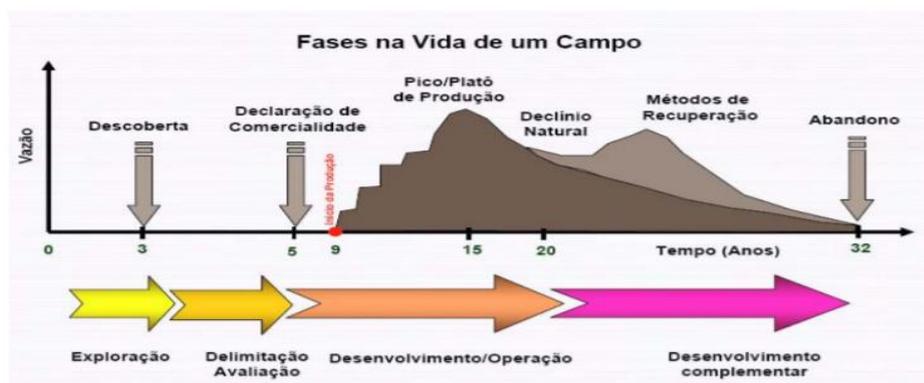
O método numérico mais utilizado para esses problemas de reservatório é o método das diferenças finitas, por ser um método robusto e de fácil implementação (MALISKA, 2004). O modelo matemático é aqui entendido pelo agrupamento das equações diferenciais parciais não-lineares, envolvendo equações do tipo: conservação de energia, massa e momento, leis

constitutivas e condições complementaridade (SILVA, 2012). Este modelo está descrito com mais detalhes no Capítulo 5.

Uma das linhas de pesquisa quanto ao estudo em reservatórios de Petróleo é a estimulação do fluido que existe na rocha reservatório, uma vez que, com o tempo a oferta mundial de petróleo terá dificuldades de atender a demanda, vindo a se pensar na hipótese do esgotamento dessas reservas. Porém, se tem a certeza de que com o tempo a produção mundial alcançará o pico e em seguida entrará em decaimento. Desta forma, as descobertas petrolíferas estão cada vez mais insuficientes, induzindo as companhias a realizarem desafios mais difíceis, como lâminas de águas ultra profundas, e em ambientes inóspitos, como o continente Antártico (NAVEIRA, 2008; SOUZA, 2002).

Quando se fala em escassez ou esgotamento de reservas de petróleo, quer dizer que os campos de petróleo possuem um tempo de “vida”, em que se inicia com uma curva crescente até o ápice do pico de produção, entrando na fase de estabilidade e, posteriormente essa curva entra em comportamento decrescente (Figura 15).

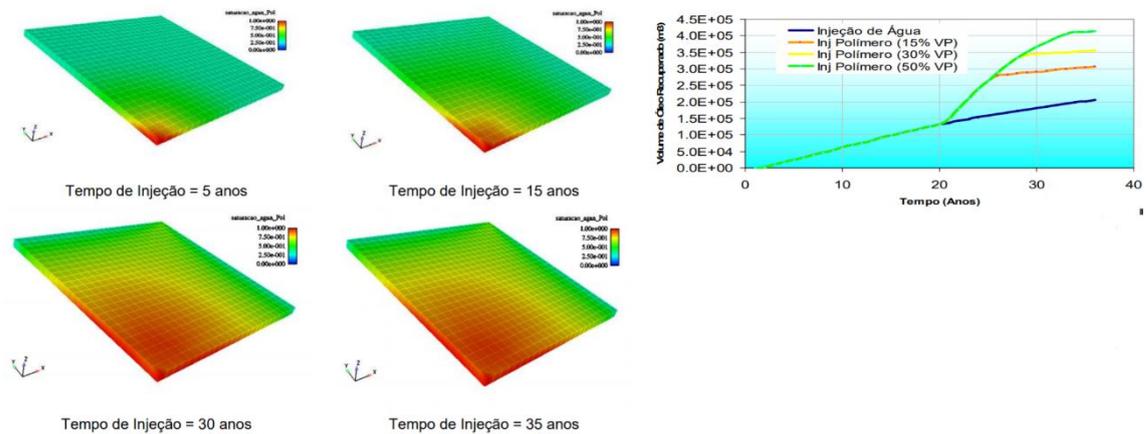
Figura 15 - As fases da vida de um campo desde o momento de sua descoberta até o momento de abandono.



Fonte: Silva (2000).

Neste sentido, Naveira (2008) realizou simulações com cenários de campos maduros para verificar a técnica do potencial de recuperação de óleo. A autora faz uma comparação de dois tipos de recuperação, a injeção com água e a injeção química, utilizando o polímero, analisando essa injeção por anos (Figura 16).

Figura 16 - Curvas Recup Óleo: Água x Banco Pol (15% VP) x BancoPol (30% VP) e BancoPol (50% VP). (vp= volume poroso).

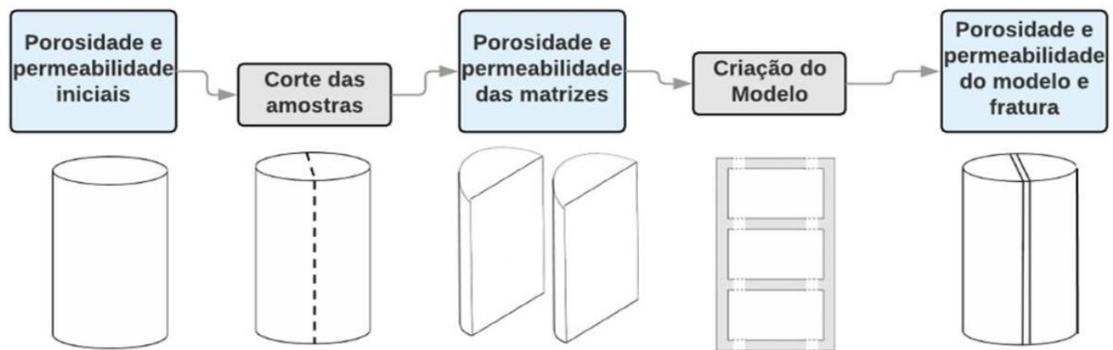


Fonte: Naveira (2008).

Foi possível observar que a recuperação com polímero é mais vantajosa no início de sua implantação, devido ao aumento da viscosidade do fluido injetado, que permite deslocar maior volume de óleo. Entretanto, após um determinado período, o ajuste da mobilidade não é mais capaz de resolver o problema das interfaces criadas entre o óleo e a água, ou seja, e seu comportamento fica constante, enquanto com o injeção da água, mesmo que tendo uma tendência mais lenta, continua a crescer com o tempo.

Outro ponto de vista, em reservatórios carbonáticos, existem muitos cenários de rochas fraturadas. Em sistemas carbonáticos fraturados, a molhabilidade tem fundamental importância no comportamento de escoamento dos fluidos, principalmente na recuperação das matrizes diante de um caminho preferencial criado pela fratura (HAUGEN *et al.*, 2007; NELSON, 2001; PEREIRA *et al.*, 2009). Pereira *et al.*, (2019) investigaram a recuperação em rochas carbonáticas provenientes do afloramento do pré-sal Brasileiro, utilizando 2 amostras de rochas carbonáticas, com cerca de 6 cm de comprimento e 3,8 cm de diâmetro, denominadas AN2 e AN3, os fluidos de saturação utilizados foram: óleo morto do mesmo reservatório e salmoura sintética com a composição da água do mar. Os autores desenvolveram um modelo de corte para induzir a uma fratura na amostra de rocha coletada (Figura 17).

Figura 17 - Metodologia de criação do modelo de fratura induzida.

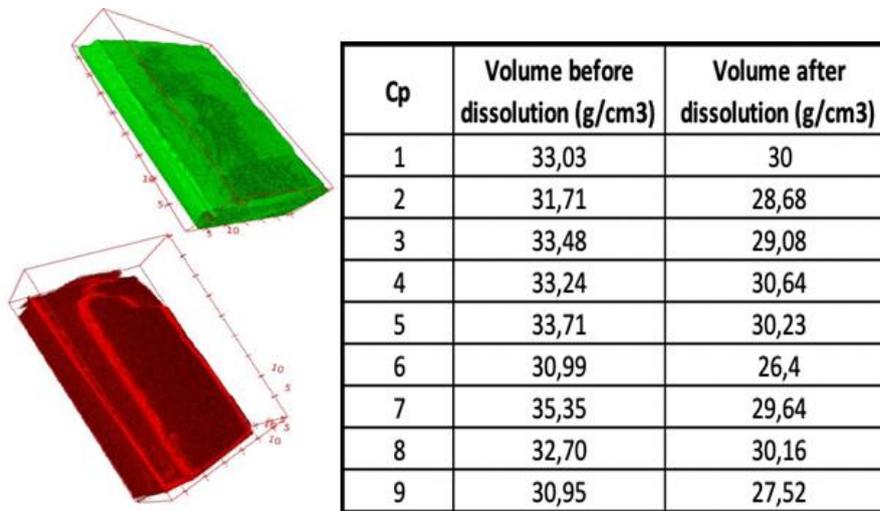


Fonte: Pereira *et al.* (2019).

Neste estudo foram realizados dois ensaios, ensaio 1 sem óleo envelhecido e ensaio 2 como óleo envelhecido. Os sistemas de molhabilidade avaliados mostraram influência no comportamento da produção dos fluidos, de acordo com a taxa média de produção do ensaio 1 (0,280 cm³/dia) e 2 (0,1889 cm³/dia), enfatizando um comportamento diferente para cada condição de molhabilidade avaliada (ensaios com e sem envelhecimento). O Ensaio 1 utilizando óleo morto e sem envelhecimento obteve um fator de recuperação de 26% com pequenos ganhos de óleo ao longo do ensaio associados a embebição forçada, enquanto o Ensaio 2 obteve um fator de recuperação de 19% utilizando óleo morto e o envelhecimento da amostra, havendo quase nenhum ganho adicional ao longo do ensaio.

Ainda nessa vertente de reservatórios fraturados, Neuman (2011) diz que a estimulação por fraturamento ácido envolve o bombeio de um fluido inerte e geralmente viscoso para criar e propagar a fratura e que é imediatamente seguido por um fluido ácido que reage quimicamente com a rocha reservatório na região próxima ao poço. A heterogeneidade natural dos carbonatos faz com que a reação ocorra na rocha de forma desigual nas faces da fratura. A rocha residual não removida pelo ácido faz com que as faces da fratura deixem de encaixar uma com a outra, fazendo com que este descompasso entre as faces da fratura cria a condutividade. O fim da aplicação de pressão com a injeção de fluidos faz iniciar o fechamento da fratura, processo contínuo até a colisão de uma face com a outra. Como aplicação, no trabalho de Oliveira (2019) foi analisado justamente a dissolução que ocorre nas fraturas de uma rocha carbonática quando injetado um fluido ácido (Figura 18).

Figura 18 - Análise da massa sólida da rugosidade das fraturas antes e após injeção com fluido ácido.



Fonte: Oliveira (2019).

Um dos critérios analisados neste estudo foi a perda da massa, tendo como consequência o aumento da porosidade, que foi cerca de 20% maior após o contato com o fluido ácido. Essa perda de massa acarretou uma perda da resistência ao cisalhamento do amostra de 48% quando comparado antes e após injeção, comprovando assim que, com o tempo essas duas faces tenderão a encontrar uma com a outra.

Mattos *et al.*, (2018) fizeram um estudo de simulação em reservatórios na vertente de meio carstificado, que pode ser formado em razão da natureza reativa de algumas rochas, como por exemplo rochas carbonáticas, aos fluidos circulantes e a sua alta tendência à formação de carste, existe um grande interesse da indústria do petróleo em estudar esses depósitos carsticos. O carste é produzido por um processo de dissolução da rocha, geralmente carbonática ou evaporítica, levando à formação de cavidades. Os autores então estudaram o que a dissolução de um ambiente carstico pode ocasionar no reservatório. Na Figura 19, os autores utilizaram o modelo de plasticidade com *softening*.

Figura 19 - Identificação dos pontos analisados. (a) Carste estudadas, (b) Deformação plástica para modelo de plasticidade com softening; (c) – Deslocamento Vertical com malha deformada e (d) Deslocamentos verticais no topo da formação.

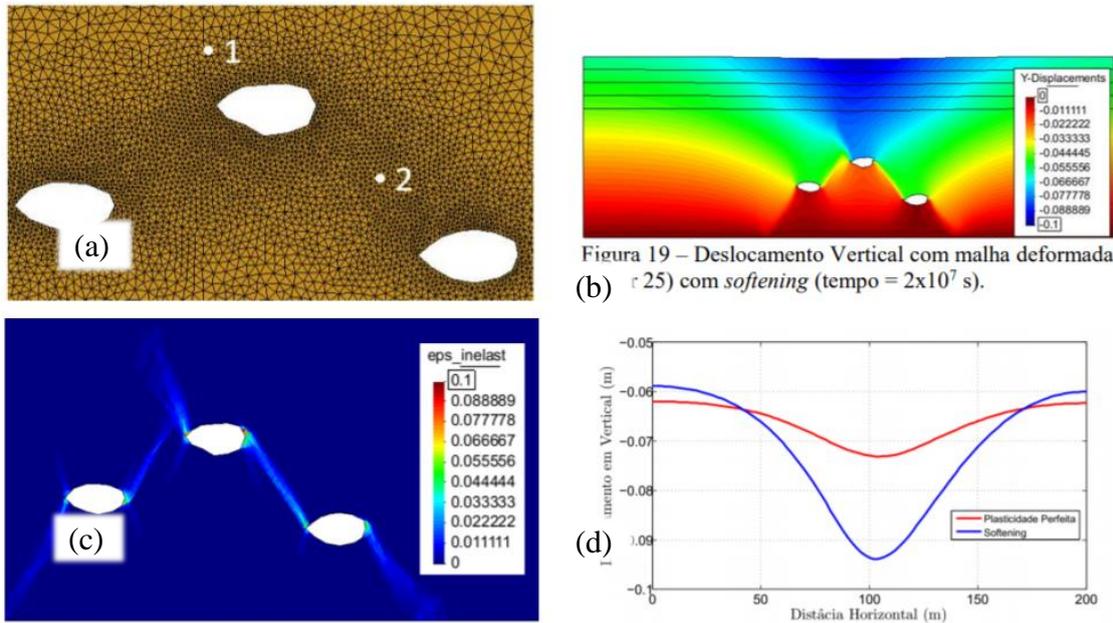


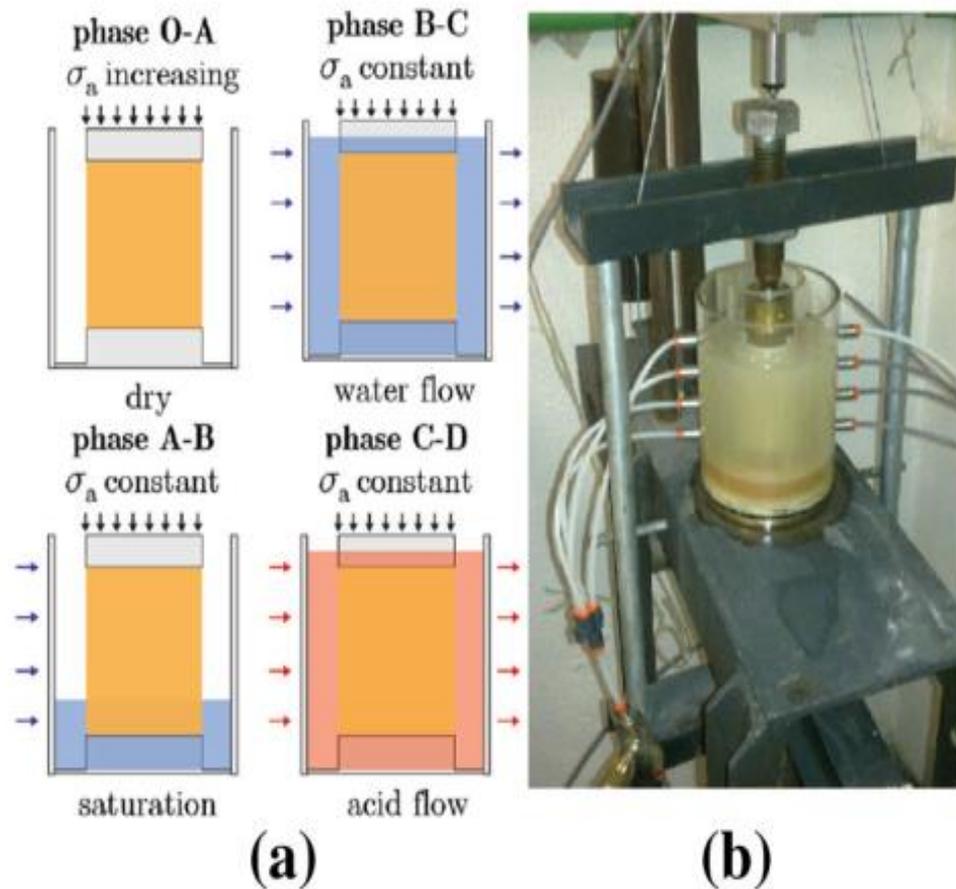
Figura 19 – Deslocamento Vertical com malha deformada (b) $t = 25$) com *softening* (tempo = 2×10^7 s).

Fonte: Mattos *et al.* (2018).

Os autores concluíram que ocorreu uma tendência de comunicação pela ruptura por cisalhamento entre as cavidades, representada pela zona de deformação plástica e de tensões cisalhantes sendo evidenciada também pelo aumento da porosidade e redução da coesão e ângulo de atrito. Empregando uma lei de *softening*, chegou-se a uma resposta tensão deformação mais realista, com uma melhor definição da região de ruptura de tensão e sua influência sobre as demais camadas. Assim, o colapso associado a um sistema cárstico tem forte influência sobre a configuração mecânica e hidráulica da formação geológica, implicando em uma heterogeneidade importante a ser considerada no modelo de reservatório.

Seguindo este mesmo raciocínio, os autores Ciantia *et al.* (2018) estudaram a dissolução dos *Sinkholes* (dissolução química de rochas calcárias abaixo da superfície), que assim como o carste, são formados pela dissolução química de rochas calcárias. Para isso, os autores coletaram amostra do local foco de estudo, em Canosa di Puglia – Itália, e foram realizados ensaios de caracterização mecânica das amostras (resistência a compressão simples, compressão uniaxial e ensaio triaxial). Esses ensaios foram analisados e comparados antes e após a saturação com um fluido ácido ao qual as amostras foram expostas (Figura 20).

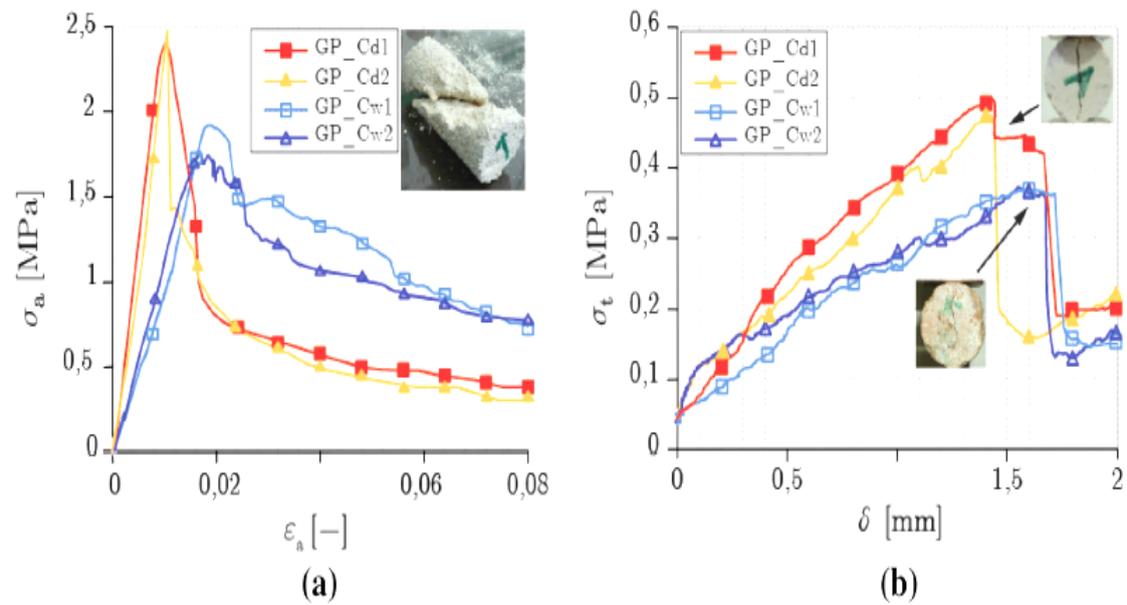
Figura 20 - Ensaio de Saturação com ácido. (a) fase do ensaio; (b) equipamento experimental.



Fonte: Ciantia *et al.* (2015a).

Muitos destes *sinkholes* e *carste* induzem a uma dissolução e aumento das cavernas, uma vez que a rocha matriz reage com fluidos. Na Figura 21 indicada observa-se que o pico da resistência a compressão simples e da resistência a tração diminuem nas amostras em condições saturadas, onde GP_Cd1 e GP_Cd2 são amostras calcárias antes da saturação com ácido e GP_Cw1 e GP_Cw2 são as mesmas amostras após saturação.

Figura 21 - Curvas de tensão-deformação de ensaios (a) à compressão simples não-confinado e (b) curvas de carga-deslocamento para ensaios a tração indireto.



Fonte: Ciantia *et al.* (2015b).

A dissolução química da calcita é o principal mecanismo que afeta o comportamento mecânico do material. Assim, processos, tais como o processo de solução da pressão e corrosão sob tensão tornam-se fundamentais, pois podem levar a um aumento da dissolução devido a mecanismos de acoplamento químico-mecânico.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento experimental da pesquisa, como primeira etapa, foi realizada a coleta dos materiais que compõem as rochas sintéticas, que foram produzidas para o protocolo de ensaios estipulados. Dentre esses protocolos de ensaios, tem-se (i) o ensaio de dissolução, realizado com fluido ácido e com água em uma célula edométrica modificada (permite deslocamentos horizontais milimétricos), visando obter parâmetros de tensão horizontal, deformação, permeabilidade e pH durante a percolação do fluido; (ii) e a caracterização física das amostras, tais como a determinação da granulometria do material sólido, determinação da densidade dos grãos, porosidade e índice de vazios, análise da mineralogia, distribuição granulométrica, microtomografia de Raios X e microscopia eletrônica. Além disso, ensaios de resistência à compressão uniaxial (UCS) e diametral foram realizados nas amostras para avaliar e comparar suas resistências. Todos esses protocolos experimentais foram realizados antes e após os ensaios de dissolução.

3.1 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS CIMENTADAS ARTIFICIALMENTE

Foram produzidas e estudadas dois tipos de amostras carbonáticas sintéticas, uma cimentada artificialmente com Hidróxido de Cálcio adaptada da metodologia de Melo (2012), e a outra cimentada artificialmente com cimento Portland V-Ari, adaptada da metodologia de Vieira (2018). O cimento V-ARI foi recomendado para produção de rochas sintéticas por Vieira *et al.*, (2017) e Fedrizzi (2018). O cimento é característico por apresentar alta resistência inicial, não contém adições (por exemplo gesso, que aumenta o tempo de pega; escória, que aumenta a durabilidade na presença de sulfato apresenta 5% de material calcário). De acordo com a NBR 5733/91 é produzido com um clínquer de dosagem diferenciada de calcário e argila, possui uma moagem mais fina do que os demais tipos de cimento. O hidróxido de cálcio foi recomendado para utilização devido à sua composição química $\text{Ca}(\text{HO})_2$, por ser um mineral proveniente de rochas calcárias e é bastante utilizado na execução de concretos.

Além dos cimentantes, as amostras também possuem na sua composição a calcita (Halimeda) e areia com alto percentual de quartzo. Esta composição da rocha sintética foi baseada na formação sedimentar de rochas carbonáticas brandas que são predominantemente compostas pela cimentação de fragmentos calcários (ooides, conchas e corais), assim como, em ensaios realizados com rochas carbonáticas naturais, que possuem principalmente em sua composição Calcita/Dolomita/Aragonita, além dos minerais secundários como anidrita, gesso,

siderita, quartzo, argilominerais, pirita, óxidos e sulfatos (AHR *et al.*, 2005; LIMA NETO *et al.*, 2014; CIANTIA *et al.*, 2015; FEDRIZZI, 2018).

O local de coleta deste material (areia e Halimeda) foi escolhido com base nos estudos realizados no Laboratório de Sismoestratigrafia da UFPE (SISMOS). A areia quartzosa foi coletada na praia de Guadalupe, localizada no município de Sirinhaém (PE), e a Halimeda (calcita) na praia dos Carneiros, no município de Tamandaré (PE) localizados no litoral sul do estado de Pernambuco, a aproximadamente à 76 Km e 98 Km do Recife respectivamente.

Na Tabela 2 encontram-se as porcentagens dos materiais que foram utilizados nas amostras ensaiadas.

Tabela 2 - Porcentagens dos materiais utilizadas nas rochas sintéticas.

<i>Cimentante</i>	Fração de peso (%)				
	<i>Calcita (Halimeda)</i>	<i>Areia</i>	<i>Cal</i>	<i>Cimento</i>	<i>Água</i>
Com Hidróxido de Cálcio+CO ₂	25	50	25	-	20
Com Cimento Portland	68	3,6	-	28	20

Fonte: O Autor (2023)

Para preparação das rochas sintéticas, inicialmente a massa seca de calcita e areia foram devidamente lavadas e peneiradas a uma fração granulométrica de 0,50 mm, para depois misturar com o cimentante (hidróxido de cálcio + CO₂). A porcentagem da água foi baseada no peso da mistura do agregado (cimentante, areia e calcita). A rocha sintética produzida com Hidróxido de Calcio será identificada como CH e a rocha sintética com cimento Portland Ari - V de CC.

Os componentes foram misturados manualmente durante 5 minutos a fim de se obter uma massa homogênea. Em seguida, a mistura foi uniformemente colocada em um molde de compactação de inox, onde foi realizada a compactação estática em uma prensa servo-controlada, submetida a uma tensão vertical de 15 Mpa (tensão definida para se obter a densidade proposta para as amostras).

Para a amostra com hidróxido de cálcio (CH), a mistura moldada na célula de compactação foi submetida à carbonatação direta com pressão de 100 kPa de CO₂ durante 5 minutos, após esse procedimento a amostra foi deixada na estufa a 105°C por 24 horas. Para a amostra com cimento Portland Ari- V (CC) a mistura foi deixada na prensa por 12 horas com a tensão de compressão aplicada, em seguida foi levada ao forno automático (Mufla) por 32 h, com variação

da temperatura de 100°C até 300°C. Após as etapas de cimentação dos dois tipos de amostras, essas foram extraídas do molde para os procedimentos experimentais (Figura 22).

Figura 22 - Esquema do procedimento experimental de preparação da rocha carbonática sintética: (a) materiais necessários; (b) lavagem dos materiais; (c) secagem da halimeda; (d) pulverização da halimeda; (e) adição de água; (f) peneiramento do material; (g) moldagem do material na célula para compactação; (h) reação do Hidróxido de cálcio com o CO₂ (etapa da amostra cimentada com HC), (i) Forno elétrico – Mufla (etapa da amostra cimentada com CC) e (j) amostra extraída com hidróxido de cálcio e (k) amostra extraída com cimento.



Fonte: O Autor (2023).

Esta etapa de produção das amostras é uma das mais importantes, pois é onde se prepara o objeto de estudo desta tese. Desta forma, foram produzidas cerca de 300 amostras para se obter as amostras a serem submetidas aos procedimentos experimentais. Uma das amostras após

moldagem apresentou uma fratura na rocha, e esta foi submetida também aos procedimentos experimentais.

As etapas de produção das amostras em laboratório foram realizadas avaliando cada porcentagem dos materiais que as compõem e feitas as modificações necessárias, a fim de se obter amostras semelhantes e o processo de repetitividade ser efetivo. Com isso, foi possível obter rochas idênticas em suas propriedades físicas e mecânicas, tornando o estudo de comparação das amostras antes e depois do ensaio eficaz.

Ressalta-se que o estudo de produção desses dois tipos de rochas carbonáticas sintéticas supracitadas, teve como finalidade caracteriza-las como rochas “brandas”, projetadas especialmente para utilização no equipamento edométrico modificado.

O comportamento geotécnico de uma rocha branda é caracterizado por uma baixa resistência à compressão uniaxial, que de acordo com ISMR (1978) está situado entre os solos e as rochas duras (valores de resistência à compressão uniaxial entre 1 MPa e 10 Mpa).

Porém, o grupo experimental do LMCG – LABGEOMECC da UFPE vem desenvolvendo rochas carbonáticas sintéticas cada vez mais resistentes, como descrito na Tabela 3.

Tabela 3 - Histórico da produção de amostras carbonáticas sintéticas do grupo experimental LABGEOMECC/UFPE

<i>Autor</i>	<i>Resistencia (UCS)</i>	<i>Ano de produção</i>	<i>Referência</i>
Melo	-	2012	Melo et al. (2015)
Oliveira	2 MPa	2016	Oliveira (2016)
Galindo	2 MPa	2016	Galindo et al. (2019)
Vieira	4 MPa	2018	Vieira et al. (2017)
Galindo	11.74	2022	Galindo et al. (2022)
Miranda	35 MPa	2022	*
Costa	80 MPa	2022	*
Santos	80 MPa	2022	*
Nascimento	54 MPa	2022	*

Fonte: O Autor (2023).

Notas: * -pesquisas em fase de desenvolvimento.

3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS

A caracterização das rochas carbonáticas sintéticas consistiu na determinação das propriedades físicas das amostras, como: porosidade, índice de vazios, peso específico dos grãos, granulometria da mistura, caracterização mineralógica através da DRX (difratograma de raios X), microtomografia computadorizada (analisado pelo equipamento Tomógrafo do LTC-

RX) e análise de lâminas petrográfica (analisado pelo equipamento MEV – microscópio eletrônico - Nikon Eclipse Pol) antes e após injeção do fluido reativo.

3.2.1 Determinação da densidade, porosidade, índice de vazios e granulometria

Para caracterização das amostras a primeira análise a ser realizada foi a determinação da densidade, porosidade e índice de vazios da mistura da amostra. Para o cálculo da densidade, foi realizado o procedimento do ensaio do picnômetro de acordo com a norma NBR 6458/2016.

A caracterização física tem como objetivo a determinação da massa específica dos grãos e da densidade dos sólidos. E com isso, o índice de vazios é definido pela razão entre o volume de vazios e o volume da fase sólida da amostra.

Como recomendação da norma, ao menos dois ensaios de cada amostra foi realizado para melhor determinação dos resultados.

A determinação da densidade dos grãos é calculada de acordo com a equação 4.

$$\delta_g = \frac{M_s}{V_s} = \frac{(M_s \times \delta_a)}{(M_s + M_4 - M_3)} \quad (4)$$

Onde:

δ - densidade dos grãos do material;

M_s - massa do solo seco;

M_1 - massa do picnômetro + massa do material;

M_2 - massa do picnômetro vazio;

M_3 - massa do picnômetro + amostra do material + água até o menisco;

M_4 - massa do picnômetro + água até o menisco;

δ_a - massa específica da água à temperatura do ensaio.

A classificação textural do material que compõe as rochas sintéticas é determinada pela curva granulométrica, onde apresenta intervalos de variação do tamanho das partículas, obtendo valores para a determinação dos coeficientes de uniformidade e curvatura do solo. A análise da granulometria do material foi realizada para determinar a dimensão das partículas e suas proporções de forma a se obter a curva granulométrica da mistura de acordo com a NBR 7181/2016. Foi realizada a partir do método do peneiramento, onde foi pesado a massa retida em cada peneira (nº 30, nº40, nº 50, nº 100 e nº 200) para assim poder determinar a granulometria da amostra.

3.2.2 Características Mineralógicas

O objetivo da análise mineralógica do material que compõe as rochas sintéticas nesta pesquisa foi obter de forma qualitativa a composição mineralógica da fração da mistura e também comparar suas características antes e após o ensaio edométrico com a dissolução de um fluido reativo. A análise via (DRX) determina a característica mineralógica dos minerais constituintes em um solo/rocha.

A análise feita nas amostras antes do ensaio de dissolução foi coletada da superfície superior dos corpos de rochas sintéticas através do processo de raspagem e após o ensaio de dissolução a amostra foi coletada retirando-se uma fração longitudinal do centro dos corpos das rochas. Essas frações foram pulverizadas para então serem analisadas e assim representar e comparar suas características. As amostras foram analisadas no difratômetro de Raios-X de marca SIEMENS, modelo D 5000, monocromatizador de grafita e filtro de Níquel(Ni). As intensidades referentes aos minerais presentes nos difratogramas foram normalizadas usando o software Match (Crystal Impact Software).

As análises foram realizadas no Laboratório de Solos da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) e a interpretação dos dados no Laboratório de Geologia da UFPE.

3.2.3 Microtomografia de Raio-x

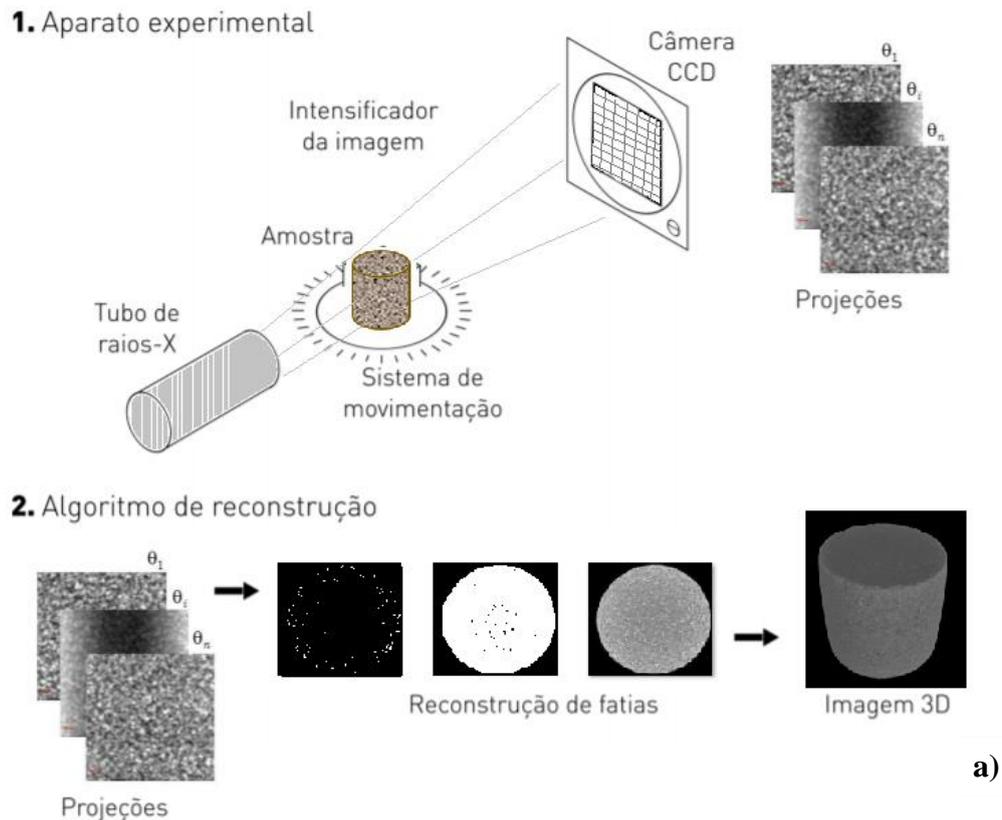
Uma das análises realizada neste trabalho foi a micrografia computadorizada (μ CT), com o intuito de estudar o que ocorreu internamente no material. Segundo Fernandes *et al.* (2016), a partir desse método não destrutivo, são feitas centenas de seções transversais microtomográficas que torna possível a visualização tridimensional interna do material em estudo, e ainda quantifica dados de volume e área. É uma técnica que mede variações de densidade e número atômico de um material por meio do fenômeno de absorção da radiação emitida sobre o material.

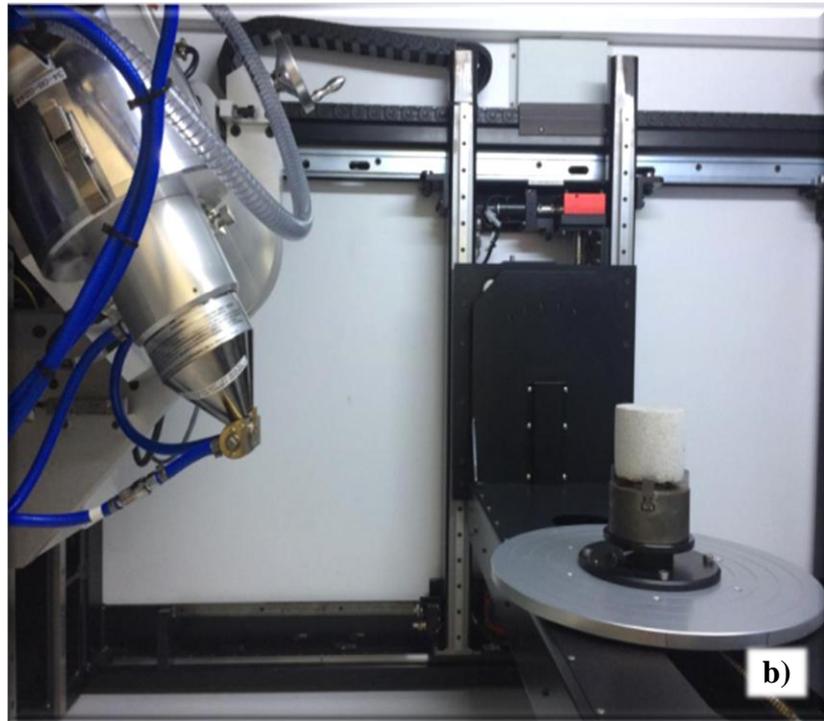
O material é irradiado sob diversos ângulos (Figura 23a), várias projeções bidimensionais serão capturadas pela câmera CCD (Sigla inglesa para dispositivo de carga acoplada.) e cada ângulo fornece uma nova projeção. O algoritmo de reconstrução analisará todas as projeções e gerará um conjunto de fatias que serão empilhadas, fornecendo, dessa forma, uma imagem 3D do material averiguado (CUNHA *et al.*, 2012; JANESICK, 2001).

Como se trata de uma análise não destrutiva, esse processo foi realizado antes de todos os procedimentos experimentais. Assim, as amostras de rocha foram encaminhadas para a análise de μ CT para estudar sua estrutura interna, bem como comparar os dados da porosidade das amostras de rocha antes e após o ataque químico.

O escaneamento foi realizado no Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios X (LTC-RX) no Departamento de Energia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O microtomógrafo utilizado foi o “X XT H 225 ST” (Tubo de tungstênio como fontes de Raios X, energia máxima de 225 kV, 1001 μ A, NIKON, como mostrado na Figura 23b. As amostras foram montadas de modo que os feixes de Raios-X fiquem perpendiculares ao eixo do suporte cilíndrico (suporte de aço).

Figura 23 - Esquema ilustrativo da microtomografia de Raios X. (a) do resumo das etapas da aquisição das imagens, (b) Microtomógrafo do laboratório DEN, visão dentro do equipamento.



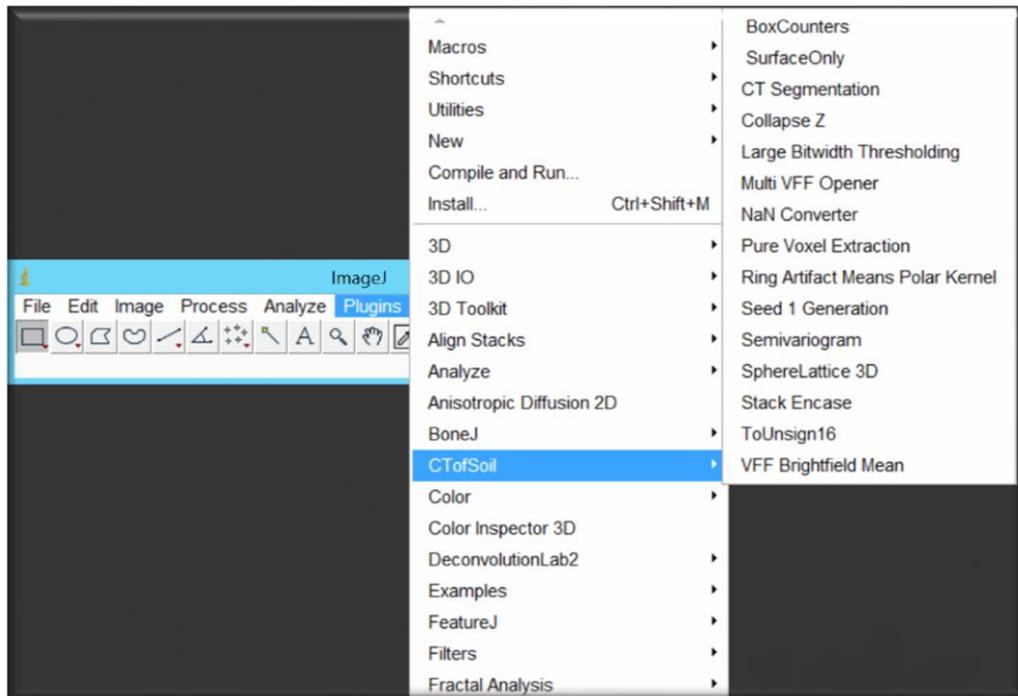


Fonte: (a) Modificado Fernandes *et al.* (2009) (b) O Autor (2023).

A fonte utilizada para o escaneamento das imagens foi de 150 kV e 200 μ A com um filtro de cobre de 0,5 mm, com uma resolução de 45 Hu que, de acordo com Machado (2019), essa configuração produz imagens com um satisfatório contraste entre poros, matriz de rochas. Para o pré processamento das imagens foram utilizados os programas CT PRO 3D XT 3.0.3 (para reconstrução das imagens) e o VG Studio (para tratamento da imagem reconstruída). As amostras de rocha obtiveram em torno de 1200 fatias e foram exportadas do CT PRO em formato TIFF, já com os filtros adequados (Filtro de Gauss) para análise.

Outra análise que foi realizada através das imagens da tomografia foi a porosidade. O procedimento empregado para determinação da porosidade de solos e rocha foi uma metodologia desenvolvida entre o grupo de pesquisa do Laboratório de Imagem de Solo da Universidade de Guelph (Canadá) e o grupo do Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios X (LTC-RX) do DEN da Universidade Federal de Pernambuco (Brasil). Para isso, foi utilizado o plugin *CTofSoil* do programa *image j* (Figura 24).

Figura 24 - *Pluggin* CTofSoil do programa *image j*.

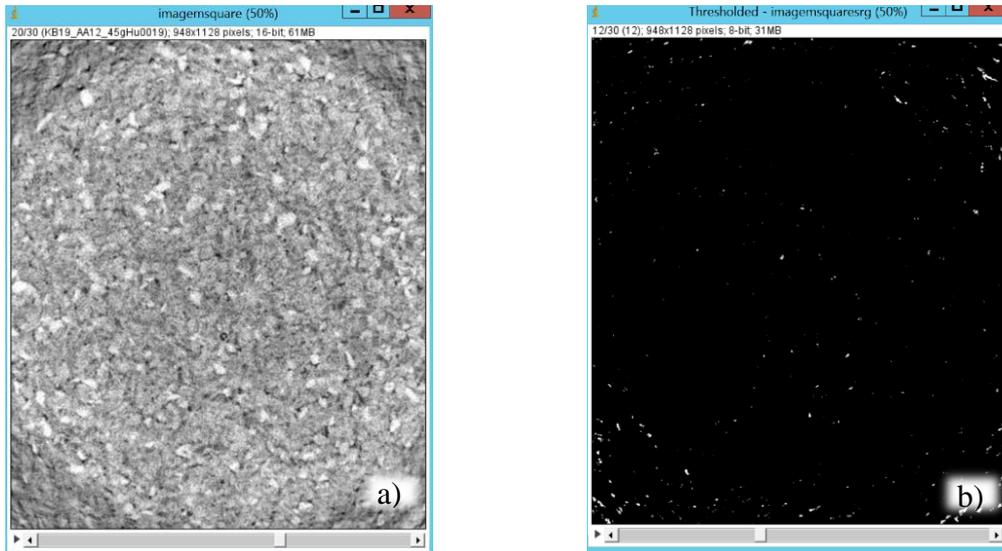


Fonte: O Autor (2023).

A análise da escala de níveis de cinza nas imagens tomográficas de Raios X possuem efeito de volume parcial que são chamados de voxels mistos, onde seu valor é a média da interface solo, ar e água. Decorrendo das limitações, essas fases normalmente se sobrepõem umas às outras (MACHADO, 2019; HIGO e MORISHITA *et al.*, 2016; HIGO e OKA *et al.*, 2014; TARQUIS *et al.*, 2009).

Para iniciar a análise das imagens foi utilizado a ferramenta PVE (pore voxel extraction) do programa *image j*, uma vez que nele serão extraídos os voxels semelhantes para determinar uma fase das figuras. A partir dessa análise, são identificados histogramas onde cada pico representa uma fase ao qual esses voxels pertencem. Após a identificação dos picos (sólidos e poros), é dado início à etapa de segmentação das fatias, onde nesta etapa as diferentes fases de interesse na imagem serão trabalhadas (poro e não poro). Por fim, através do comando *Image – Adjust – Threshold*, é aplicada a binarização das fatias (Figura 25) e, através do comando *pluggin* do *CTofSoil – Large Bitwidth Thersholding* é possível diferenciar os poros de não poros. Após esses procedimentos, pode-se visualizar a estrutura interna das amostras através do *pluggin – 3D Viewer*.

Figura 25 - Binarização das fatias da imagem CT, (a) imagem original e (b) imagem binarizada.



Fonte: O Autor (2023).

Desta forma, para a diferenciação das interfaces das imagens e determinação da porosidade, foi seguido a metodologia de Machado (2019), onde através do Plugin *Particle Analyze* é caracterizado os poros com detalhes e analisados em categorias diferentes, em que os valores empregados no PA foram de 0 – 8 voxels para microporos, de 9 – 1×10^4 voxels para mesoporos e maiores que 1×10^4 para macroporos (JEFFERIES *et al.*, 2014; COSTA *et al.*, 2016).

Após a determinação dos voxels foi feita a conversão desses voxels em volume (Equação 6), e para calcular os dados de porosidade, foi feita uma razão entre os dados de micro, meso e macroporos e o volume total da amostra (V_t), que é a soma de todos os voxels (transformados em volume) da imagem (equação 5).

$$V = N_{VOXELS}(\delta)^3 \quad (5)$$

$$P(\%) = \frac{V_p}{V_t} 100 \quad (6)$$

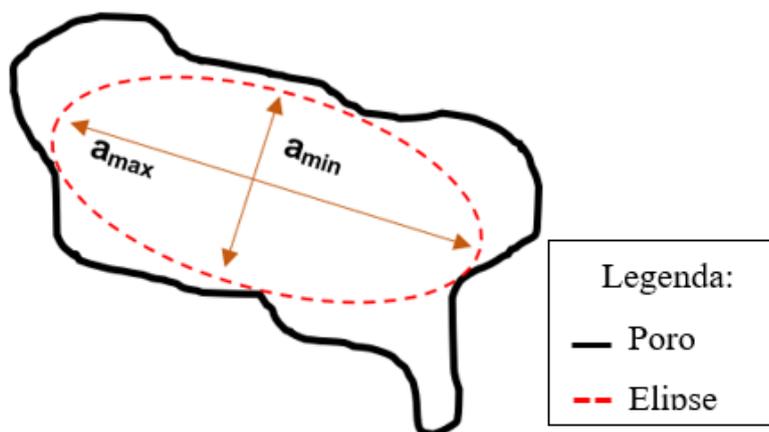
Desta forma, o estudo da caracterização dessas amostras via μ CT, se dá pela aplicação das análises das suas matrizes internas, que fornece informações relacionadas ao tamanho dos poros e sua distribuição dentro das amostras. Também podem ser extraídas informações sobre a esfericidade dos poros, que é comparada com uma esfera perfeita e, finalmente, a posição espacial desses poros na matriz (DU PLESSIS *et al.*, 2016).

A orientação dos poros foi verificada pelas imagens da microtomografia, sendo também uma importante propriedade explorada na análise da rocha. A disposição da orientação dos poros relacionam informações relevantes sobre a estrutura da rocha, como propriedades relativas à rigidez e tempo de permeabilidade usado nas análises de fluxo de fluidos.

Para isso, de acordo com Evans *et al.* (2009) e Zdilla *et al.* (2016) um dos métodos de se calcular a orientação dos poros se dá por aplicar à imagem uma elipse que melhor represente a região do poro detectado e obter a orientação do seu maior eixo, representado pela Figura 26. Assim, esse procedimento foi realizado para cada um dos poros identificados na imagem (em formato de elipse vermelha), conforme pode ser visto na Figura 27. A aplicação deste recurso permite obter uma simplificação da representação morfológica dos poros por meio de uma aproximação geométrica.

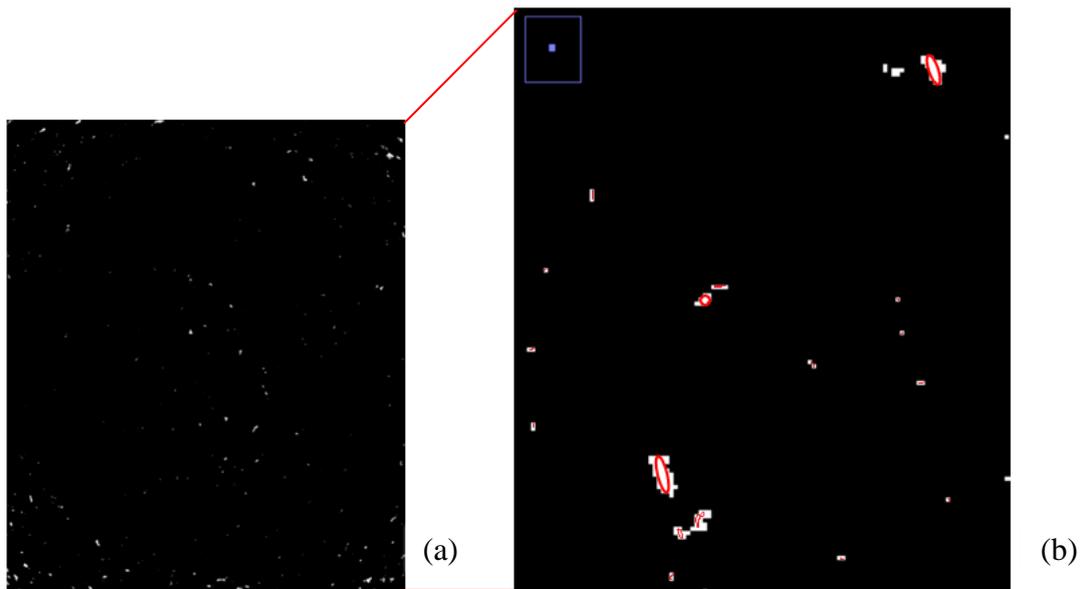
A partir das informações geradas das coordenadas das elipses dos poros foi possível definir os poros que seguirão para a análise de orientação, cujo objetivo é quantificar a direção do eixo dominante dos poros individualmente. Essa análise pode indicar, por exemplo, um eixo preferencial para o escoamento de fluxo.

Figura 26 - Representação da obtenção das propriedades de orientação pelo método de alocação de elipse.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 27 - Representação das elipses encontradas para análise morfológico de cada poro. A) imagem da amostra com binarização e, b) zoom da imagem para melhor visualizar as elipses nos poros.

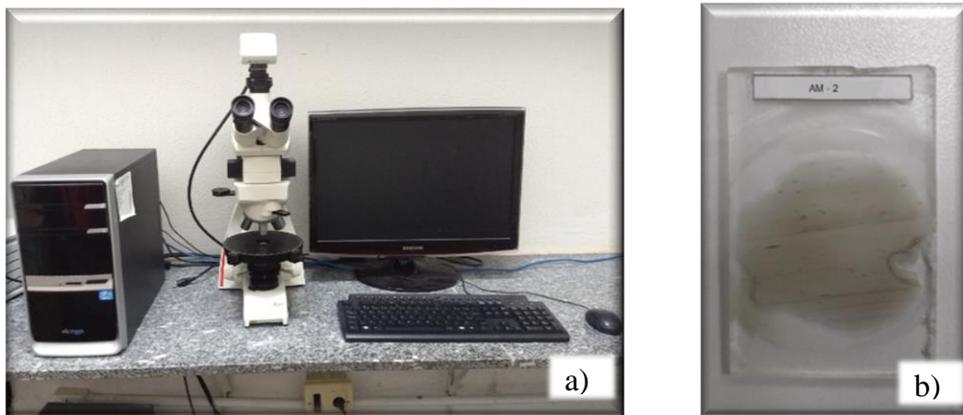


Fonte: O Autor (2023).

3.2.4 Microscopia Petrográfica

Esta análise foi realizada com o microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) do laboratório de catodoluminescência do Departamento de Geologia da UFPE (Figura 28a). O procedimento para esta análise consiste em realizar uma lâmina delgada de 35 micrômetros de espessura (Figura 28b) da rocha a ser analisada e identificar os minerais existentes. De acordo com Espinola *et al.*, (2016), a microscopia eletrônica (ME) é uma ferramenta capaz de produzir imagens de alta resolução e, em função do método de geração das imagens, é possível observar a estrutura em visualização com aparência tridimensional.

Figura 28 - Procedimento da microscopia através de lâminas delgadas. (a) Microcópico petrográfico e (b) Lâminas delgadas.



Fonte: O Autor (2023).

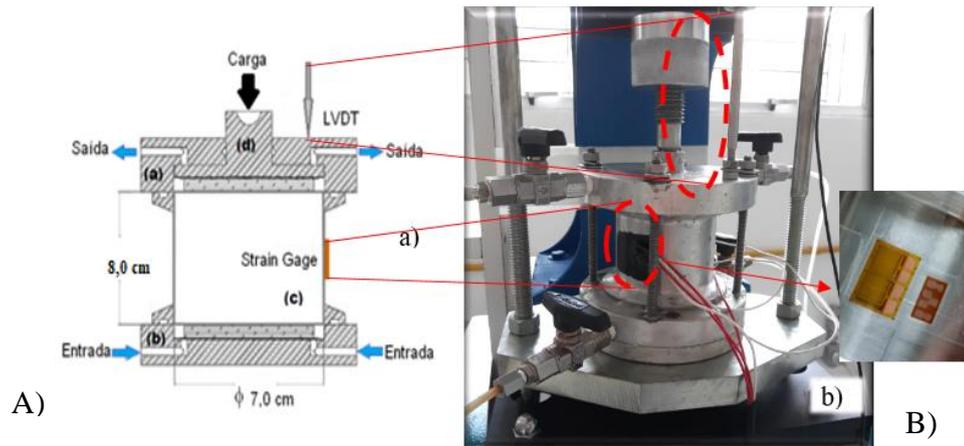
A petrografia mostra-se um instrumento de fundamental importância dentro de estudos geológicos, seja para estudos de rochas reservatório na busca por óleo e gás, na classificação de grau metamórfico, ou, conforme Navarro e Artur (2002) e Espinola *et al.*, (2016), como ferramenta rápida e barata na previsão do comportamento mecânico de rochas. Assim, o objetivo da aplicação deste procedimento no trabalho foi de analisar a perda dos minerais que ocorre decorrente da dissolução.

3.3 ENSAIO DE DISSOLUÇÃO SOB CONDIÇÕES EDOMÉTRICAS

Os ensaios de dissolução foram realizados em uma célula edométrica modificada (projetada especialmente para medir pequenos deslocamentos radiais e, conseqüentemente, tensões horizontais), constituída por uma liga de bronze-alumínio. A célula instrumentada e montada neste trabalho foi baseada no trabalho de Lins *et al.* (2015).

Na Figura 29 é possível observar que foram instalados extensômetros de alta resolução no meio do anel de confinamento da célula edométrica, para medição dos deslocamentos horizontais, e para as medições dos deslocamentos verticais foi utilizado o transdutor de deslocamento para medição linear (LVDT). As dimensões das amostras utilizadas para o ensaio de dissolução foram de 6,5 cm de comprimento e 7,0 cm de diâmetro.

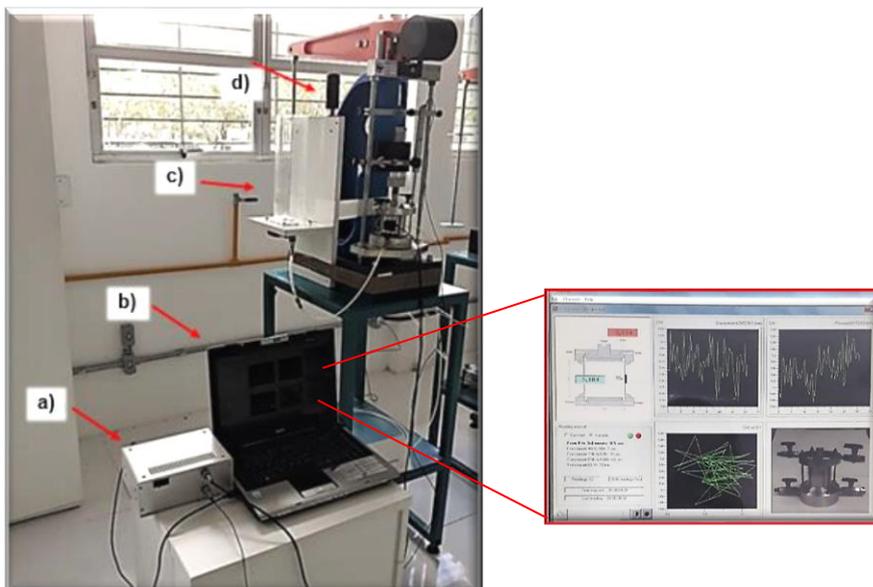
Figura 29 - A) Esquema da célula edométrica composta por: (a) parte superior, (b) inferior, (c) anel de confinamento da amostra, e (d) pistão para aplicação da carga vertical. B) Foto da célula edométrica modificada, com destaque para o extensômetro no anel de confinamento e o LVDT na parte superior da célula.



Fonte: modificado Lins *et al.*, (2015); Galindo *et al.*, (2019).

A amostra de rocha foi inserida na célula edométrica e o conjunto colocado na prensa de adensamento, ajustando ao LVDT, e juntamente com os extensômetros foram conectados ao computador para leitura no programa de aquisição de dados Geolab. Para injeção do fluido reativo foi instalado um reservatório ao lado da prensa, como mostra a Figura 30.

Figura 30 - Conjunto montado para o procedimento experimental da dissolução das amostras com a célula edométrica modificada. a) caixa de aquisição de dados; b) programa Geolab (com zoom da visualização); c) reservatório de fluido; d) prensa de adensamento com a célula edométrica modificada.



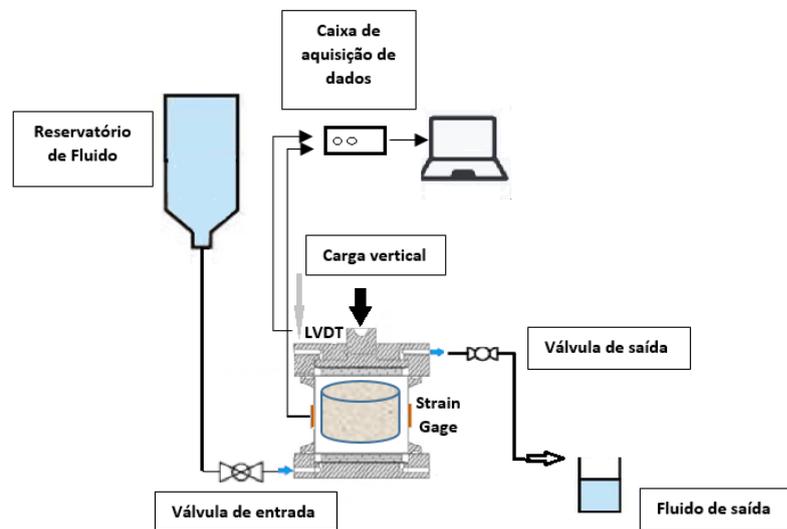
Fonte: Galindo *et al.* (2019).

Tanto os LVDTs quando os extensômetros foram calibrados no equipamento antes dos ensaios, porém os extensômetros também foram calibrados antes e após os procedimentos de

dissolução realizados no equipamento, com o intuito de verificar se ocorreu alguma histerese no anel de confinamento. A descrição dos valores das calibrações do extensômetros está detalhada no apêndice A desta tese.

A Figura 31 apresenta o procedimento geral do ensaio de dissolução. O fluido ácido contido no reservatório entra na célula edométrica sentido ascendente, em seguida cargas verticais foram aplicadas e, durante o ensaio, foram medidos pelos *strain gages* e LVTDS o comportamento da amostra quanto a deslocamentos e tensões. O fluido de saída foi coletado e analisado o valor do pH, medindo-se também o coeficiente de permeabilidade da amostra durante o ensaio.

Figura 31 - Esquema do aparato experimental do ensaio de dissolução.



Fonte: O Autor (2023).

No ensaio de dissolução foram utilizados dois tipos de fluidos: água e uma solução de ácido acético (com concentração a 10%), sendo suas características descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações dos fluidos utilizados no ensaio de dissolução

<i>Fluido</i>	<i>Água</i>	<i>Ácido Acético</i>
Viscosidade	0.89 mPa.s	1.22 mPa.s
pH	7	2.8
Densidade	1.0 g/cm ³	1.049 g/cm ³
Fórmula Química	H ₂ O	C ₂ H ₄ O ₂

Fonte: O Autor (2023).

A seguir, estão descritas as diferentes metodologias utilizadas para os ensaios de dissolução nas amostras:

- (i) *Procedimento 1:* Esta metodologia é composta pela fase de carregamento e dissolução. Na fase de carregamento, para cada ensaio foram aplicadas cargas verticais diferentes (150, 300 e 400 kPa) com duração de 1 hora. Em seguida, foi iniciado a dissolução com os fluidos da solução do ácido acético a uma pressão de fluxo de 2 kPa durante aproximadamente 7 horas, totalizando 15 litros de solução injetada através da rocha sintética. Durante o ensaio foram medidos o pH, permeabilidade, deslocamentos verticais e horizontais. A solução ácida foi coletada a cada 200 ml de fluido percolado, medindo-se o pH com o pHmetro durante todo o ensaio. Essa metodologia foi realizada nas duas amostras de rocha sintética.
- (ii) *Procedimento 2:* A diferença dessa metodologia para a anterior é que na fase da dissolução foi aplicado uma pressão de fluxo de 12 kPa durante, aproximadamente, 7 horas e 12 horas tanto com a solução de ácido acético, quanto para água. Essa metodologia foi realizada tanto nas amostras CH quanto nas CC. A amostra CC fraturada foi submetida a este procedimento com duração de 12h.
- (iii) *Procedimento 3:* Nesta metodologia a fase de carregamento e dissolução foram intercaladas. Sendo divididas em duas etapas, tanto a fase de carregamento quanto a fase de dissolução: A fase de carregamento foi dividida em duas etapas: (a) Fase de carregamento 1 com duração de uma hora, em seguida iniciou-se a fase de dissolução com ácido com duração de duas horas e;(b) Fase de carregamento 2 com duração de uma hora, que antecedeu a dissolução com a solução de ácido acético e o carregamento 2, em seguida iniciou-se a fase de dissolução com água com duração de 10 horas. Para realização desta metodologia foi optado seu desenvolvimento apenas com a amostra de rocha cimentada com o cimento Portland Ari. A intenção deste procedimento foi para melhor entender o processo no âmbito microestrutural que a dissolução causa a degradação das ligações entre os grãos das amostras de rocha, pois a amostra será enfraquecida com o ácido e em seguida se inicia o fluxo de água.

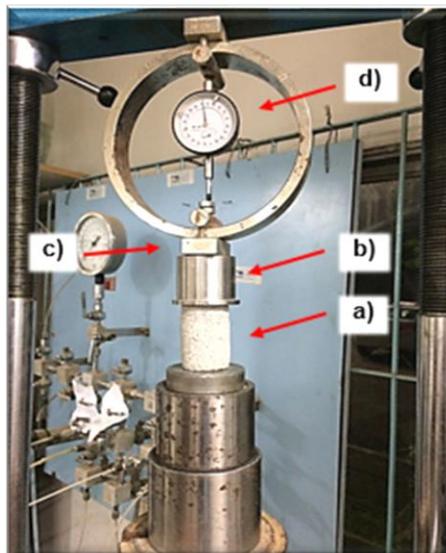
Estes diferentes procedimentos de dissolução foram realizados com o objetivo de avaliar a interação do fluido com a rocha sintética em diferentes condições de tempo de contato e pressão. A aplicação tanto da carga vertical máxima, quanto do tempo do ácido, está relacionada com a previa calibração do equipamento. A carga máxima calibrada na célula foi de 400 kPa, sendo

esta a carga máxima suportada pela célula devido sua particularidade (anel projetado para medir deslocamentos horizontais). Os procedimentos com os melhores resultados de execução foram analisados, totalizando 40 ensaios.

3.4 ENSAIOS MECÂNICOS: COMPRESSÃO UNIAXIAL E DIAMETRAL

O ensaio de compressão uniaxial foi realizado com o objetivo de determinar a resistência de pico (UCS) e o módulo de Young (E) das rochas carbonáticas sintéticas. As dimensões das amostras utilizadas neste ensaio foram de 65 mm de altura e 33 mm de diâmetro. Os ensaios foram realizados em uma prensa servo-controlada com velocidade de deslocamento vertical constante de 0,122 mm/min, pois para rochas frágeis é recomendado pela Norma (NBR – ABNT-5739/94) a velocidade de 0,4 mm/min e como se trata de uma rocha sintética foi utilizado a menor velocidade da prensa (Figura 32).

Figura 32 - Representação do ensaio uniaxial. a) Corpo de prova; b) cap; c) Célula de carga; d) Anel dinamométrico.

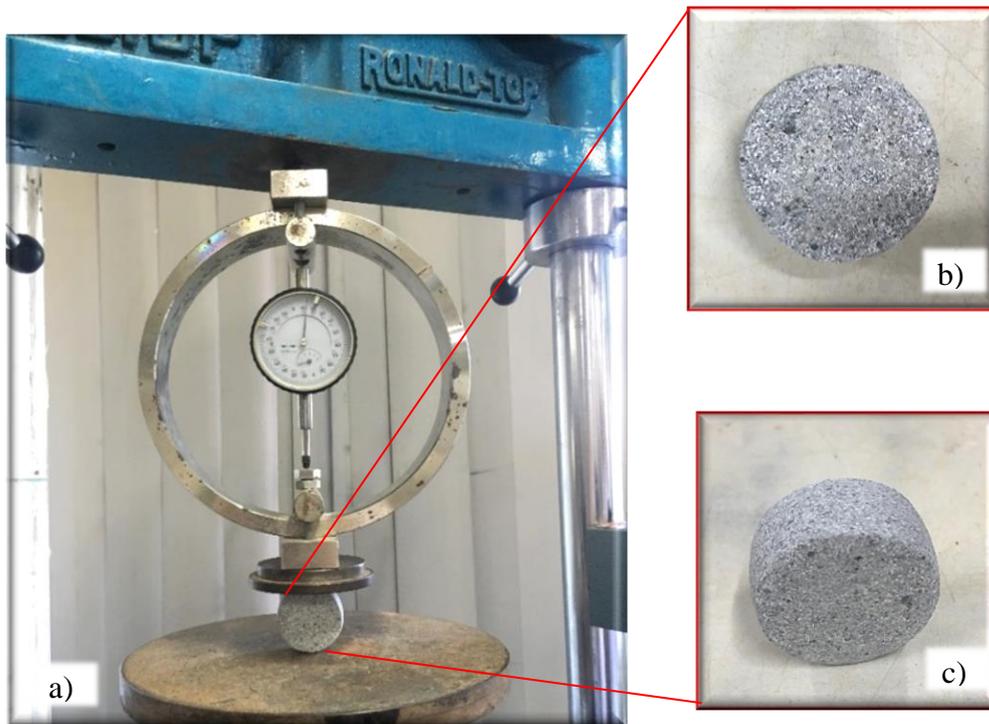


Fonte: O Autor (2023).

No ensaio de compressão diametral foi possível avaliar a resistência à tração das amostras com dimensões de 13 mm de altura e 30 mm de diâmetro, na qual a resistência à tração é medida pela tensão máxima que o corpo suporta sem romper, exercida nos eixos perpendiculares verticais de simetria (Figura 33). O ensaio foi realizado na mesma prensa servo-controlada do

ensaio de compressão uniaxial com uma velocidade de deslocamento vertical constante de 0,122 mm/min.

Figura 33 - Representação do ensaio diametral. (a) Prensa servo- controlada com amostra montada, (b) visão da altura da amostra e (c) visão do diâmetro da amostra.



Fonte: O Autor (2023).

3.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste item serão apresentados os resultados obtidos a partir dos procedimentos experimentais desenvolvidos nesta pesquisa, como os ensaios de dissolução realizados conforme os procedimentos 1, 2 e 3, avaliando as tensões e deformações, além da trajetória de tensões, sendo apresentados os resultados mais relevantes apresentados nos itens seguintes, totalizando 40 ensaios.

Ainda neste item estão apresentados a caracterização das amostras antes e após a dissolução, e as propriedades físicas, como a determinação da porosidade, índice de vazios, densidade dos grãos, descrição da estrutura interna das amostras e a caracterização mecânica das rochas sintéticas estudadas como a resistência à compressão simples e diametral.

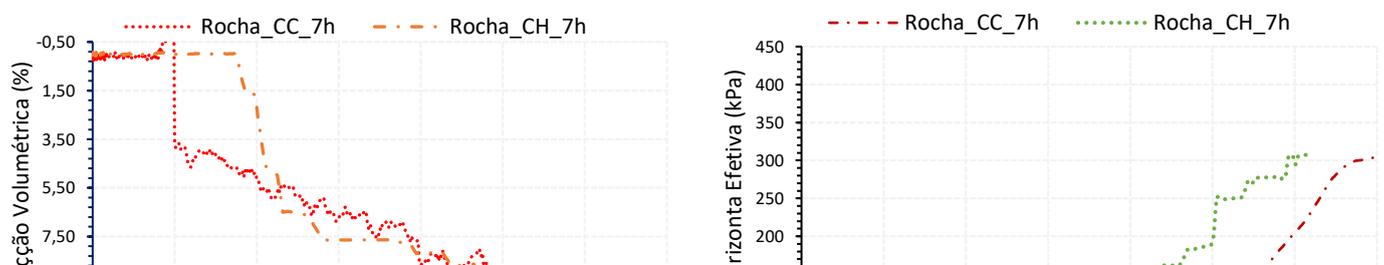
3.5.1 Ensaio de Dissolução Sob Condições Edométricas

No ensaio de dissolução realizado com a metodologia do Procedimento 1, obteve-se a evolução temporal da deformação volumétrica (Figura 34) dividida em duas etapas: a primeira etapa é a fase de carregamento, onde a amostra é submetida a uma carga axial, e a segunda etapa é injetado um fluxo ácido após uma hora do carregamento.

Observa-se na Figura 34a que durante a fase de carregamento a amostra de rocha não sofre modificações e a deformação volumétrica se mantém constante nas duas amostras ensaiadas, a CH (com hidróxido de cálcio) e CC (com cimento). Já na fase de dissolução, observa-se que a medida em que ocorre o enfraquecimento do material causado pela dissolução dos minerais da calcita devido ao fluxo ácido, o material deforma verticalmente e a tensão horizontal efetiva aumenta gradativamente (Figura 34b) segundo Lins *et al.* (2015), esse aumento na tensão horizontal efetiva está diretamente relacionado ao desenvolvimento da deformação plástica horizontal de expansão quando a amostra é submetida a condições edométricas.

As Figuras 34c e 34d apresentam os resultados da evolução temporal da deformação volumétrica e tensão horizontal efetiva seguindo a metodologia do ensaio do Procedimento 2. Neste ensaio, a amostra foi submetida a uma maior pressão de fluxo de fluido e maior tempo de dissolução, apesar de se observar que tanto na fase de carregamento quanto na fase de dissolução da amostra o comportamento é semelhante ao do Procedimento 1. No entanto, os valores, da deformação volumétrica, são mais expressivos. Também se avaliou a deformação volumétrica das amostras do fluxo de fluido com água (Figura 34e) e observa-se que a deformação obtida é bem baixa, em torno de 1,6 % para rocha CH e 1,6 % para rocha CC, o que corrobora que o enfraquecimento do material causado pela dissolução dos minerais da calcita foi devido ao fluxo ácido.

Figura 34 - Resultados do ensaio edométrico com degradação química. Sendo a) e b) metodologia da Dissolução 1 (7h) e c) e d) metodologia da Dissolução 2 (12h), para as amostras de rocha com cimento Portland Ari (CC) e com o hidróxido de cálcio (CH).

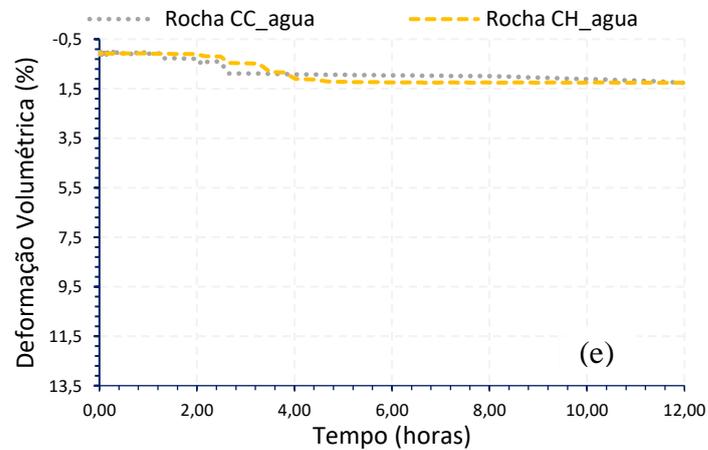


(a)

(b)

(c)

(d)

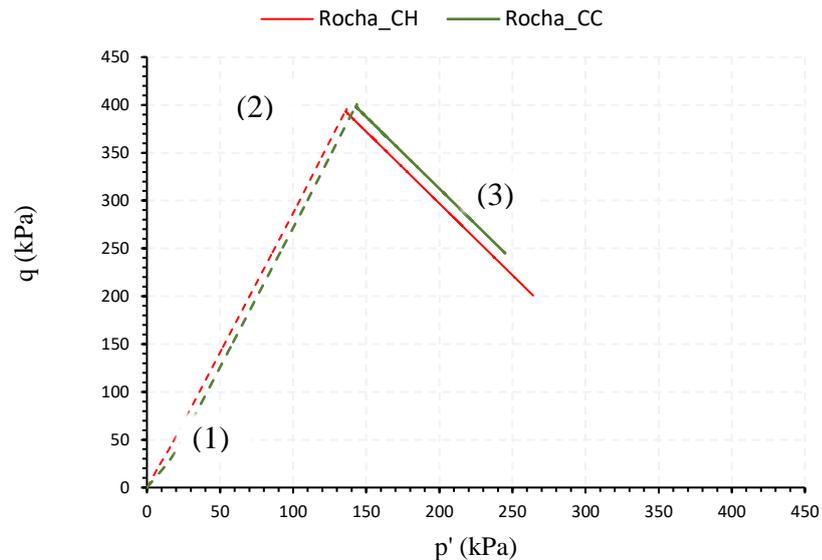


Fonte: O Autor (2023).

Os dois procedimentos, 1 e 2, foram realizados em duas fases, carregamento (1-2) e dissolução (2-3), e a mudança no estado de tensões de uma fase para outra está representado no plano q - p' mostrado na Figura 35. Essa mudança é caracterizada por uma diminuição no componente de tensão desvio q e compensada por um aumento na tensão média p' decorrente da degradação química. Também mostrado por Castellanza e Nova (2004); Lins *et al.*, (2015); Ciantia *et al.*, (2015) e Galindo *et al.*, (2019), que a evolução da trajetória de tensões depende

dos efeitos mecânicos e químicos que ocorrem simultaneamente durante o ensaio. A rocha CC é menos degradada do que a rocha CH, corroborando com os resultados da deformação volumétrica encontrada.

Figura 35 - Trajetória de tensões



Fonte: O Autor (2023).

O conjunto de resultados da Figura 34 e a Figura 35 são importantes para a análise da influência que a fase de enfraquecimento da amostra (*softening*) tem no comportamento mecânico destas rochas, a diferentes tempos de dissolução, pois a medida em que a rocha vai perdendo a cimentação ocorre a diminuição do domínio elástico e a resistência mecânica da rocha é afetada.

A Tabela 5 mostra os resultados de deformação volumétrica máxima, tensão horizontal e índice de massa dissolvida obtidos no ensaio de dissolução realizados com água e ácido. Na Tabela 5 representa a média de três ensaios realizados para cada tensão vertical aplicada em cada protocolo, do total dos 40 ensaios executados.

Tabela 5 - Resultados dos valores máximos obtidos em cada ensaio de dissolução realizado.

<i>Sample</i>	<i>Tensão Vertical (kPa)</i>	<i>Tensão Horizontal (kPa)</i>	<i>Deformação (%)</i>	<i>Índice de massa dissolvida</i>
<i>Com Hidróxido de Cálcio</i>	150 (Procedimento 1)	20,25	9	13,78
	300 (Procedimento 1)	102,07	10,66	15,84
	400 (Procedimento 1)	307,98	11,43	15,95
	400 (Procedimento 2) 7h	309,98	11,50	16,01
	400 (Procedimento 2) 12h	439,54	12,75	18,23
	400 (Procedimento 2) H ₂ O 12h	ND	1,6	2,1
<i>Com Cimento Portland</i>	150 (Procedimento 1)	10,27	5,1	5,8
	300 (Procedimento 1)	91,03	7,3	7,7
	400 (Procedimento 1)	287,32	9,0	9,2
	400 (Procedimento 2) 7h	300,00	9,5	9,2
	400 (Procedimento 2) 12h	404,66	10,02	12,47
	400 (Procedimento 2) H ₂ O 12h	ND	1,2	1,6
	400 (Procedimento 3) 12h	ND	9,4	11,85

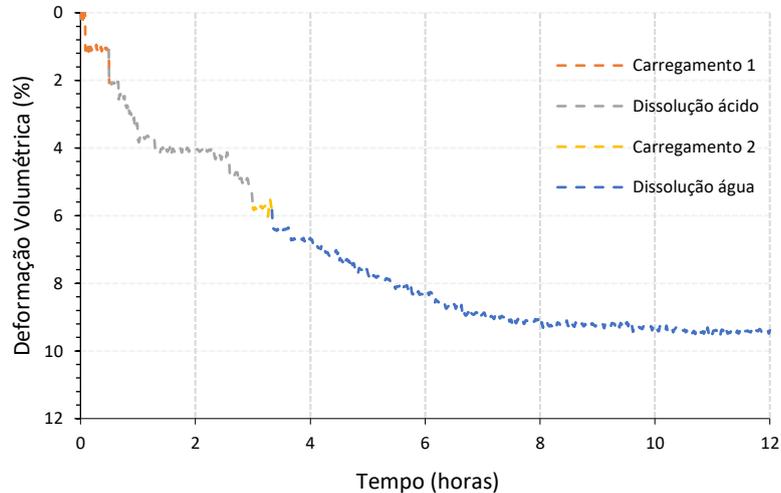
Fonte: O Autor (2023).

*ND – não determinado

Os ensaios realizados com água (pH = 7) seguindo a metodologia dos Procedimentos 1 e 2 obtiveram deformações volumétricas bastante inferiores (cerca de 10% menor), quando comparado com o fluido ácido (Tabela 5). Porém, quanto maior a carga aplicada e maior o tempo de dissolução com a solução ácida observa-se que ocorre uma maior degradação da amostra, corroborando com o que também foi observado no trabalho de Ciantia e Hueckel (2013). Estes autores verificaram que quando um material carbonático é mantido em contato com a água durante longos períodos, o enfraquecimento da estrutura sólida é atribuível à reação química de dissolução do carbonato de cálcio. Essa dissolução é intensificada com o ácido devido a fatores físicos e químicos, que influenciam no coeficiente de solubilidade dos minerais de cálcio da rocha.

Os resultados na Figura 36 foram obtidos a partir da metodologia do Procedimento 3, onde as fases de carregamento e dissolução foram intercaladas, sendo o primeiro fluido injetado ácido e o segundo água para a rocha com cimento. A Figura 36 mostra a evolução temporal da deformação volumétrica e observa-se que a amostra atinge o valor máximo de 9,4 % após 12 horas de dissolução. A dissolução com ácido teve duração de 2 h e deformação volumétrica máxima de 3,76% e com água teve duração de 10 h e uma deformação volumétrica de 3,6 %.

Figura 36 - Deformação Volumétrica da metodologia da dissolução 3 (com ácido e água), com amostra de rocha de cimento.



Fonte: O Autor (2023).

Como visto na Tabela 5, a dissolução com água é bem inferior quando comparado ao fluxo ácido. Porém, nessa metodologia do Procedimento 3 apresentada na Figura 36, é observado um aumento da deformação volumétrica de 2,1% para 3,6% na dissolução com ácido, pois a amostra é submetida a uma fase de “softening” com a injeção de ácido, permitindo com isso, que o fluxo da água injetado posteriormente se intensifique no processo de dissolução.

Essas medidas são importantes para entender o comportamento de uma rocha quando seu estado de tensões é modificado quando expostos a fluidos reativos, podendo ocasionar consequências na estabilidade de reservatórios.

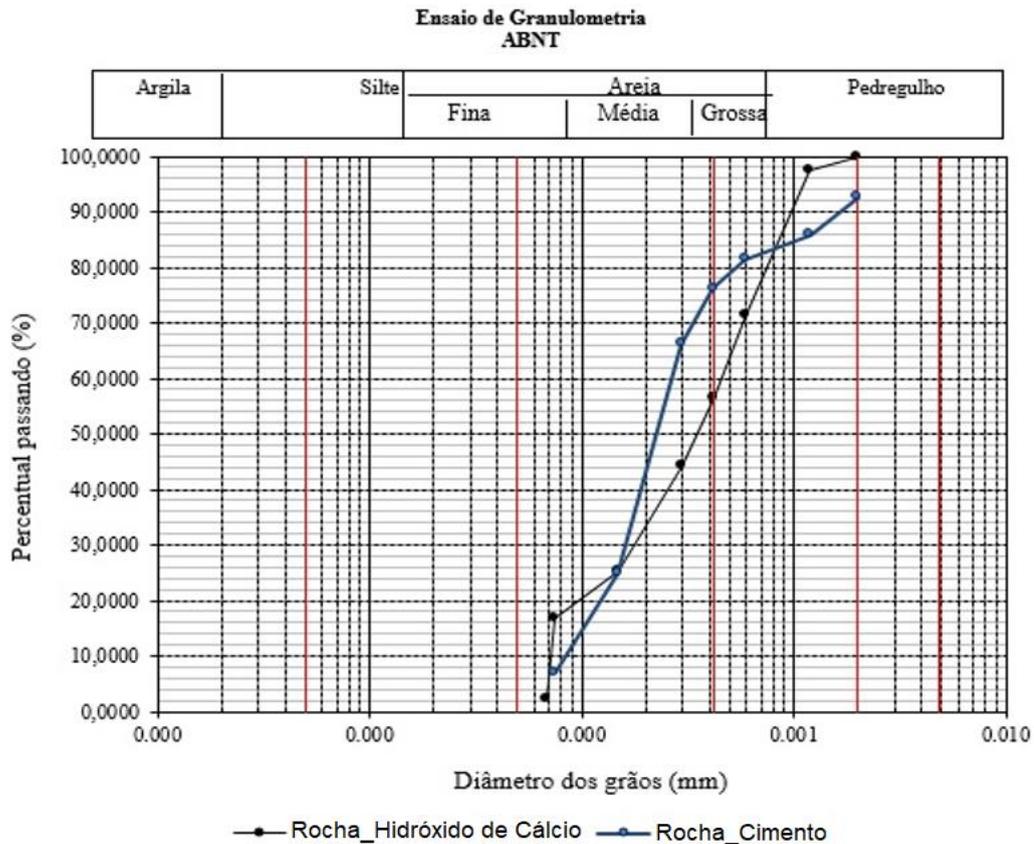
3.5.2 Caracterização Física Antes e Após a Degradação com Fluido Ácido

a) Granulometria do material que compõe a rocha sintética:

A partir da granulometria da mistura que compõe a rocha com cimento, foi verificada que a mistura tem característica de um material granular fino a médio e possui granulometria muito

uniforme (Figura 37), com coeficiente de uniformidade igual a 3, de acordo com a ABNT NBR 5734/89. No entanto, a rocha CH possui uma mistura que pode ser classificada como de granulometria muito uniforme, com coeficiente de uniformidade igual a 2,9. Ambas as amostras possuem em sua mistura, características de um solo granular, visto que 75% da amostra fica retida na peneira nº100 (0,149 mm), 17% retida na peneira nº 200 (0,075 mm) e, aproximadamente, 8% correspondendo a parcela da mistura com diâmetros menores que 0,075mm. Esse padrão granulométrico foi mantido em todas as amostras, obtendo-se rochas idênticas.

Figura 37 - Gráfico da curva granulométrica da mistura das rochas.



Fonte: O Autor (2023).

A fim de quantificar a degradação que ocorre na amostra de rocha sintética do ponto de vista físico e mineralógico, foram realizadas análises antes e após os ensaios de dissolução com a solução ácida, apresentados na Tabela 6. O aumento nos índices físicos (porosidade e índice de vazios) é consequência da dissolução do mineral carbonático encontrado nas amostras de rochas sintéticas, onde o aumento da porosidade alcançado foi cerca de 44,3% para a amostra com cimento e de 61,2% para a amostra com hidróxido de cálcio quando comparado os valores

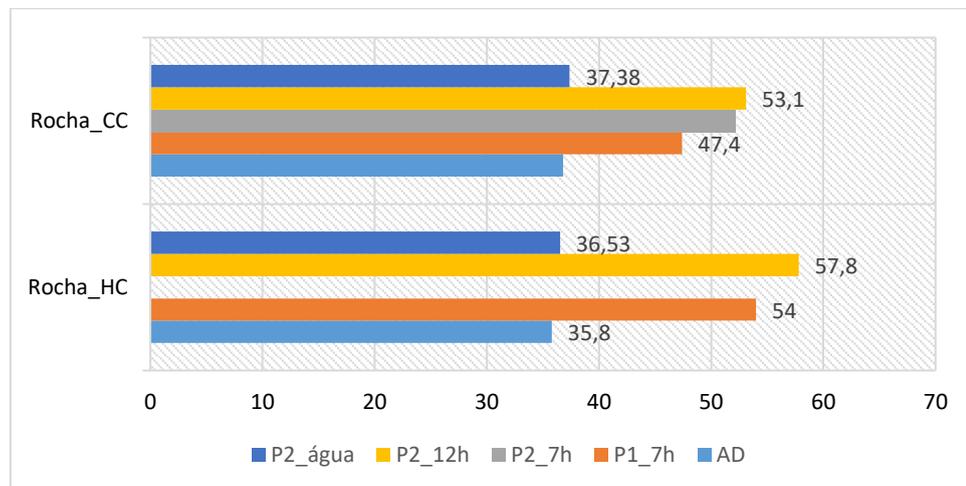
antes e após a dissolução (Figura 38). A dissolução, por conseguinte, gera uma perda de massa nas amostras, sendo evidenciado na diminuição dos valores da densidade dos grãos.

Tabela 6 - Análises físicas das amostras antes e após as metodologias das dissoluções 1 e 2

<i>Amostra</i>	<i>Ensaio</i>	$\rho(g/cm^3)$	<i>e</i>	\emptyset (%)
<i>Com</i>	Antes Dissolução	1,6	0,58	35,78
<i>Hidróxido de</i>	Procedimento 1(7h)	1,5	1,2	54
<i>Cálcio</i>	Procedimento 2 (12h)	1,2	1,37	57,8
	Procedimento 2 H ₂ O	1,6	0,56	36,53
<i>Com Cimento</i>	Antes Dissolução	1,7	0,58	36,8
<i>Portland</i>	Procedimento 1	1,5	0,90	47,4
	Procedimento 2 (7h)	1,3	1,09	52,2
	Procedimento 2 (12h)	1,25	1,13	53,1
	Procedimento 2 H ₂ O	1,7	0,58	37,38

Fonte: O Autor (2023).

Figura 38 - Comparação dos valores das porosidades antes e após dissolução.



Fonte: O Autor (2023).

b) Análise da microtomografia de Raios –X das amostras antes a após ensaio de dissolução:

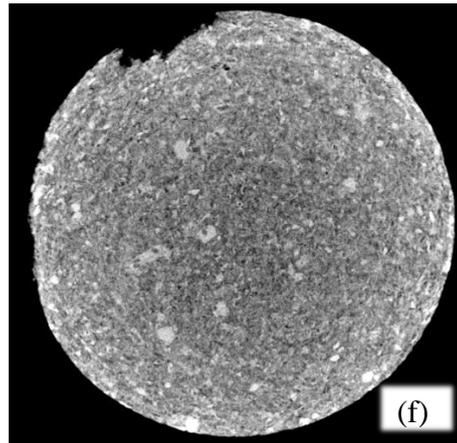
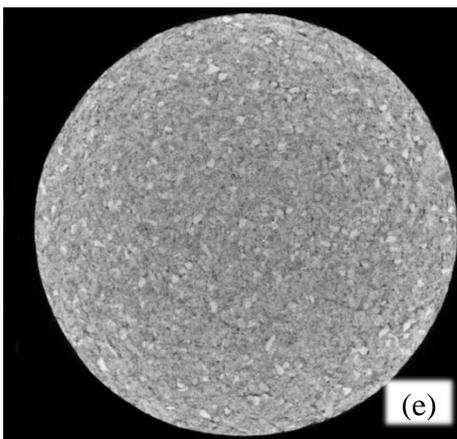
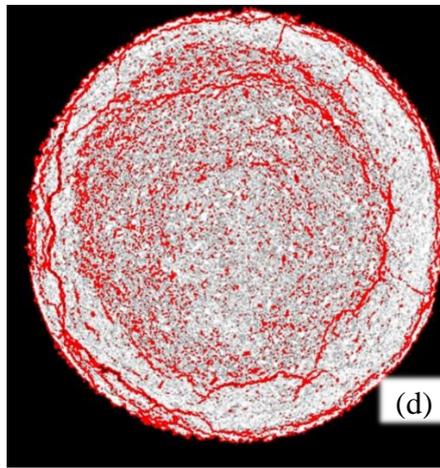
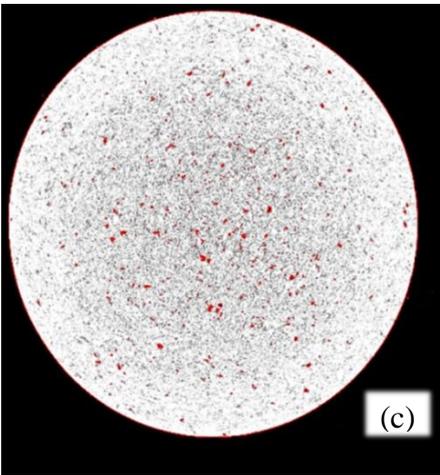
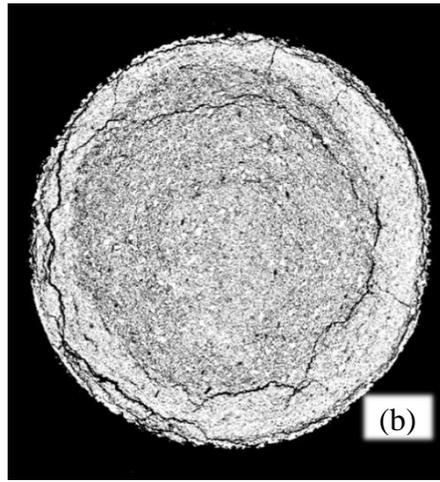
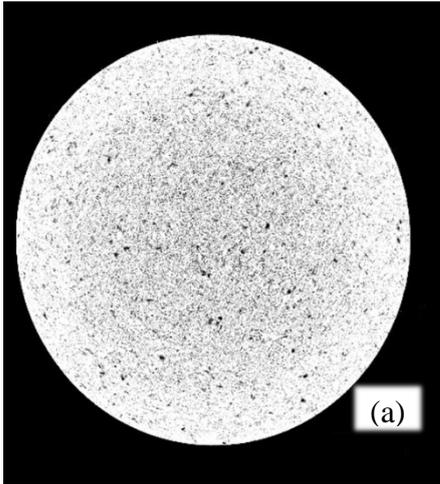
A disposição espacial dos minerais e a distribuição da porosidade das amostras de rochas carbonáticas afetam diretamente os processos de transporte de fluidos através destas rochas. Neste sentido, a técnica da microtomografia (μ CT) foi utilizada, pois é uma forte ferramenta para caracterizar a distribuição espacial dos mineral de amostras geológicas em 3-D, e tem como grande vantagem as análises em alta resolução e, conseqüentemente, a possibilidade de uma

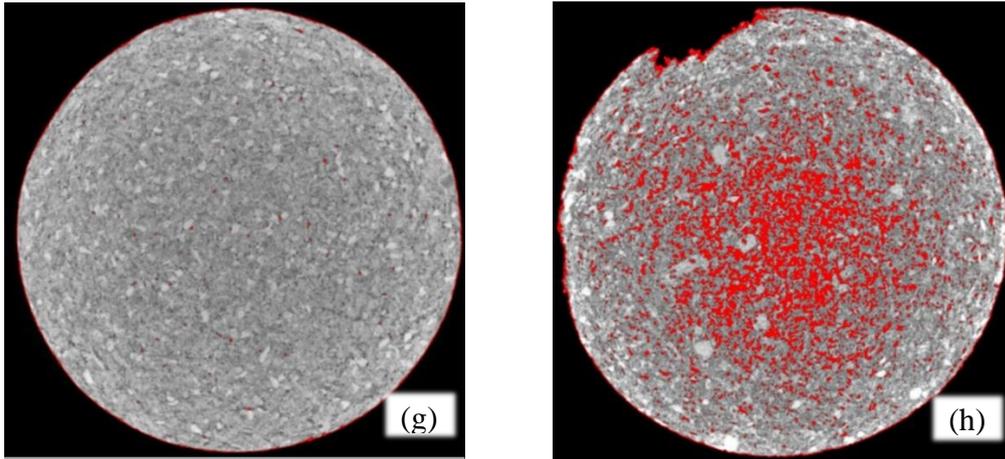
visualização detalhada da microestrutura (KETCHAM E CARLSON, 2001; SCHNEIDER *et al.*, 2012; CNUUDE E BOONE, 2013; FUSSEIS *et al.*, 2014).

Através da técnica de microtomografia foi possível visualizar a perda de massa através das imagens 2D da tomografia computadorizada, onde foi observado o aumento dos pixels de cor preta (representando o aumento dos poros) comparando as Figuras 39a-b e 39e-f e também de cor vermelha comparando as Figuras 39 c-d e 39g-h (representando o aumento dos poros), antes e após a dissolução das amostras. Esta perda foi constatada anteriormente pela redução da massa específica da amostra e pelo aumento da porosidade.

Na perspectiva de comparação entre as duas amostras foi possível verificar que a amostra CH apresentou mais alterações após o processo de dissolução, do que a amostra CC. Diante disso, nas Figuras 39b e 39d, também se observa que além do aumento de poros, surgem fissuras internas na amostra CH. A amostra CH apresenta em sua composição um cimentante que é mais disposto a reagir do que o cimentante da amostra CC, assim, as consequências na amostra CH diante da dissolução foram mais significativas.

Figura 39 - Análise da tomografia 2D das amostras. (a) antes da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta), (b) depois da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta); (c) análise dos poros antes da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor vermelha), (d) análise dos poros depois da dissolução da rocha CH (coloração dos poros na cor preta), (e) antes da dissolução rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha) e (f) depois da dissolução rocha CC (coloração dos poros na cor preta), (g) análise dos poros antes da dissolução da rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha) e (h) análise dos poros depois da dissolução da rocha CC (coloração dos poros na cor vermelha).

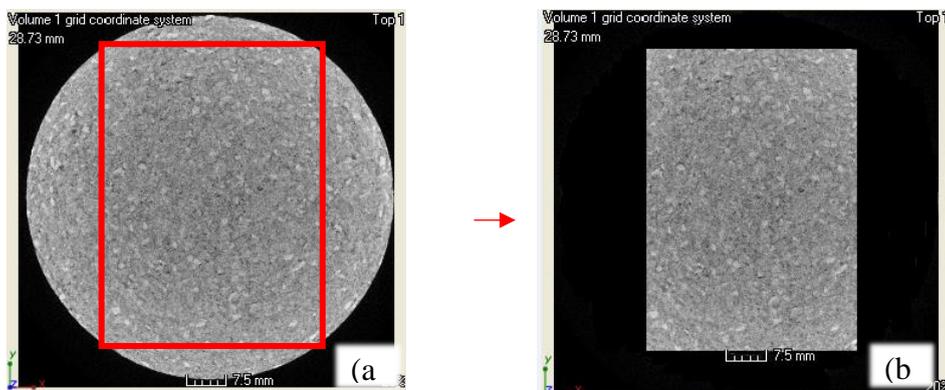




Fonte: O Autor (2023).

Na Figura 40 visualiza-se a imagem de μ CT das fatias de toda a amostra, sendo selecionada uma zona no meio da sua seção principal, para visualizar a estrutura espacial dos seus poros e melhor quantificar, analisar e comparar as mudanças microestruturais atribuído ao fluxo de fluido.

Figura 40 - Imagem de μ CT das fatias, (a) de toda a amostra, e (b) corte das fatias da amostra da área central.



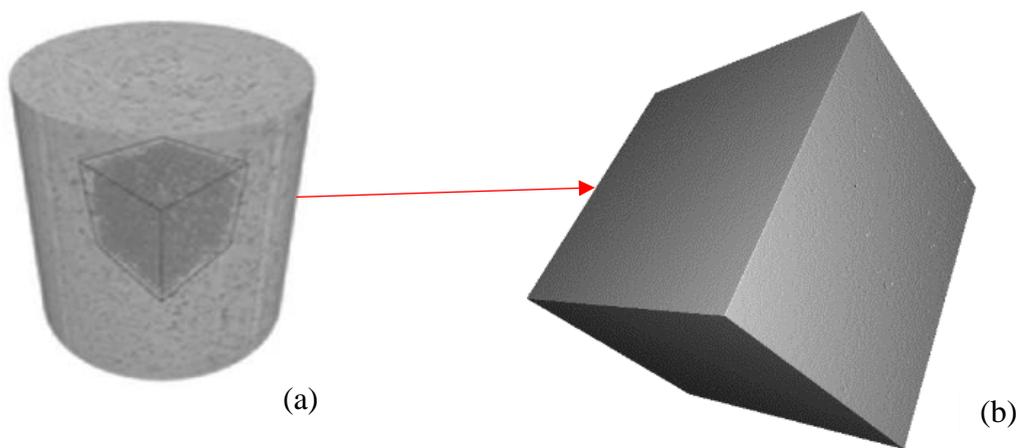
Fonte: O Autor (2023).

A partir dessa zona do meio da amostra foi gerado uma construção 3D da disposição e quantificação dos poros na amostra, conforme apresentado na Figura 41a, que mostra a zona de estudo da amostra e na 41b que mostra o volume de estudo das amostras. Após a interação da rocha com o fluido, ocorre a dissolução dos minerais solúveis e por consequência o aumento dos poros. A Figura 42 representa o aumento da disposição dos poros em consequência dessa dissolução. Pode-se afirmar que a estrutura é uniforme e possui poros isolados observados na Figura 42a-b que representa a distribuição dos poros na rocha antes da dissolução. Vale ressaltar que o procedimento requer a binarização das imagens e, portanto, a precisão dos resultados é

parcialmente dependente da capacidade do usuário de definir o nível de limite mais razoável para separar os vazios dos sólidos.

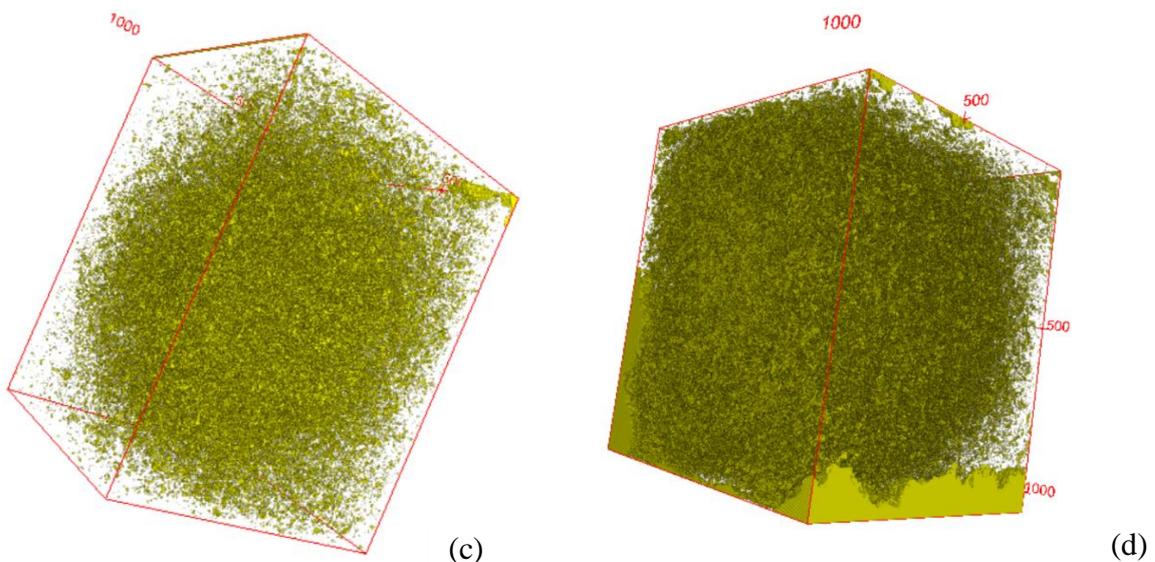
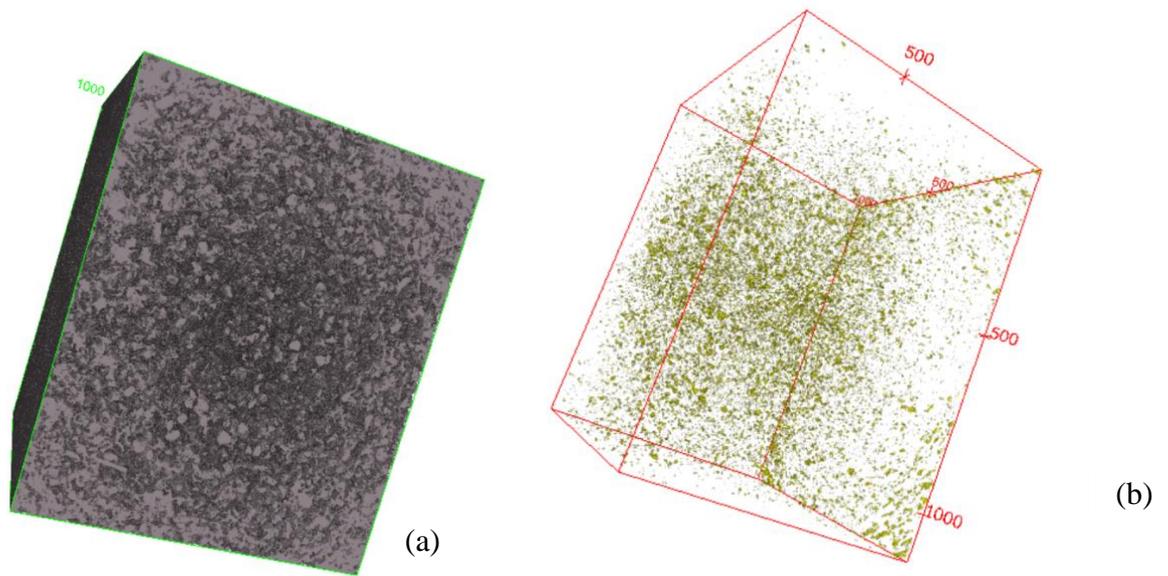
Após a interação da rocha com o fluido, ocorre a dissolução dos minerais solúveis e por consequência o aumento dos poros e da porosidade da amostra, como visto na Figura 42d-c, onde representa o aumento da disposição dos poros em consequência dessa degradação.

Figura 41 - Representação da estrutura dos poros 3D. (a) Zona de estudo da amostra, (b) estrutura de estudo da quantificação dos poros.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 42 - Representação da estrutura interna do volume de estudo das amostras. (a) Estrutura 3D da matriz sólida da amostra, (b) estrutura 3D da disposição dos poros da rocha pré dissolução, (c) estrutura 3D dos poros da amostra pós dissolução de 7 horas e (d) estrutura 3D dos poros da amostra pós dissolução de 12h horas.



Fonte: O Autor (2023).

Na análise μ CT é possível diferenciar os sólidos e não sólidos e poros de não poros, desta forma é possível obter dados da amostra da quantificação dos poros pequenos, médios e grandes.

A Tabela 7 apresenta a comparação da média dos valores das porosidades obtidas pelas imagens de μ CT (análise de imagem μ CT 3D e análise de imagem da μ CT 2D), com a média dos valores adquiridos pelo método de pesagem padrão (laboratório). Uma vez que todos os métodos fornecem resultados semelhantes, a estimativa do valor médio é usada como o valor

final da porosidade representativa. A partir da média dos valores obtidos, verifica-se que o procedimento 3D é o mais confiável para a quantificação dos poros via μ CT, pois contabiliza os poros em todas as dimensões das rochas.

A análise da quantificação da porosidade das amostras através da reconstrução das imagens de μ CT é uma técnica não destrutiva e, leva em consideração a porosidade absoluta das amostras, ou seja, quantifica tanto os vazios conectados (permeáveis) quanto os sem conectividade (fechados). Vale destacar que, trata-se de uma estimativa e, de acordo com Machado (2019), existe uma limitação nos valores da porosidade, que se deve pela análise de imagens quando a porosidade é inferior ao voxel da imagem analisada.

Um ponto importante é que na análise de μ CT é feito o diagnóstico de toda estrutura da rocha, como ela ficou após condições submetidas, por isso, a quantificação da porosidade após o Procedimento 2 foi superior na estimativa do valor da porosidade através da μ CT do que na análise laboratorial.

Desta forma, para análise e quantificação dos poros via CT se torna uma ferramenta mais eficaz, uma vez que leva em consideração uma estimativa da estrutura geométrica interna das amostras de rocha. Porém, não existe um padrão para essa metodologia, uma vez que os materiais, resolução dos equipamentos e filtros utilizados podem ser diferentes.

Tabela 7 - Comparação dos valores das porosidades.

<i>Método</i>	<i>Ensaio</i>	\emptyset (%)
	Antes dissolução	11,8
<i>Micro Tomografia 2D</i>	Procedimento 2 (7h)	38,9
	Procedimento 2 (12h)	41,3
<i>Micro Tomografia 3D</i>	Antes dissolução	31,0
	Procedimento 2 (7h)	49,0
	Procedimento 2 (12h)	52,0
<i>Laboratório</i>	Antes Dissolução	36,6
	Procedimento 2 (7h)	52,2
	Procedimento 2 (12h)	53,1

Fonte: O Autor (2023).

Após o processo de contabilização dos poros, foram processadas as propriedades morfométricas, a partir da área e orientação dos poros. Estas informações são importantes na compreensão da estrutura porosa que compõe a amostra de rocha. A partir destas propriedades é possível compreender melhor alguns atributos da rocha como compressibilidade, resistência e permeabilidade (KATE; GOKHALE, 2006;

CARDOSO, 2020). Na Tabela 8 estão apresentados como a quantificação da distribuição da porosidade se comporta de acordo com o tamanho das partículas analisadas. A dimensão da imagem leva em consideração a qualidade (quantidade de pixels x, y) e a quantidade de fatias analisadas (z).

Tabela 8 - Comportamento da distribuição da porosidade por tamanho das partículas

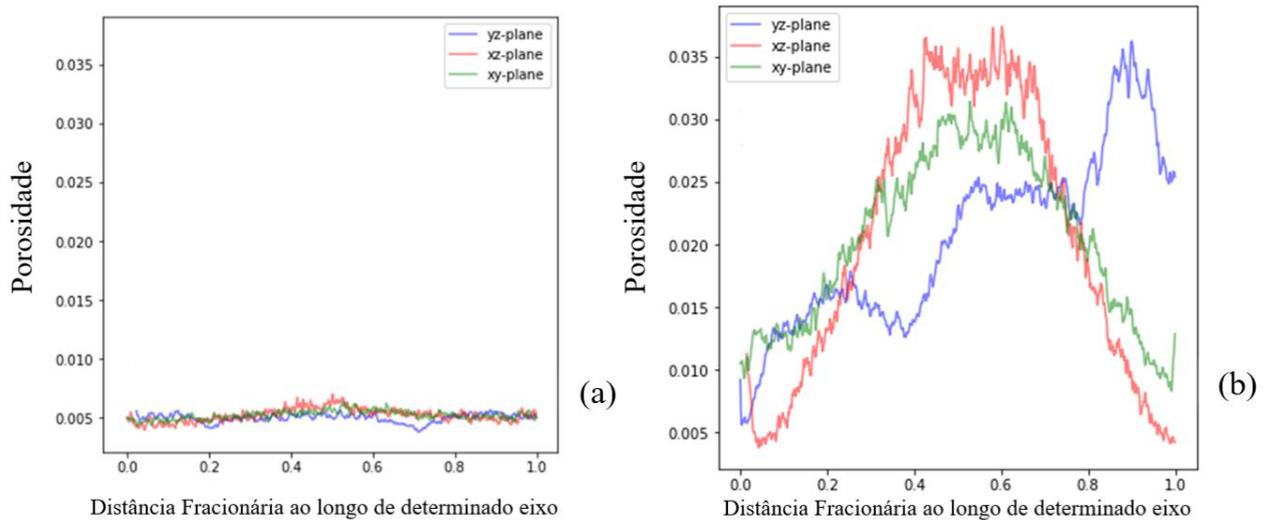
<i>Amostras</i>	Distribuição dos poros (%)			
	Dimensão Imagem (x,y,z)	Poros Pequenos	Poros Médios	Poros Grandes
CC antes Dissolução	(948*1128*1311)	0,094	0,723	23,279
CC depois Dissolução	(948*1128*1070)	0,0067	0,027	48,967

Fonte: O Autor (2023).

Com a dissolução que ocorre nas amostras, verifica-se que tomando por referência a distribuição dos poros pelo tamanho das partículas, a quantidade de poros grandes é mais representativa após a dissolução, arremetendo a ideia de que os grãos susceptíveis a dissolução foram dissolvidos e, atribui-se esse efeito ao aumento dos poros tanto já existentes quanto de novos poros. Na Figura 43 apresenta a comparação da disposição desses poros e a análise do caminho preferencial dos poros de maior diâmetro (poros grandes) ao longo da altura do plano dos eixos x,y e z.

O plano principal xy corresponde à altura da amostra e, neste plano é possível observar um maior aumento dos poros no centro da amostra devido a dissolução. O plano xy é um dos planos laterais e que tem o aumento dos poros também no centro da amostra, já no plano yz, além do aumento dos poros no centro, se tem o aumento na lateral, podendo ser explicado por um poro grande que se dissolveu na lateral da amostra. Enquanto na análise da disposição dos poros antes da dissolução, a conduta dos poros é uniforme (Figura 43a). A representação gráfica do comportamento dos poros para as amostras de dissolução de 7 h e 12 h tiveram o mesmo comportamento.

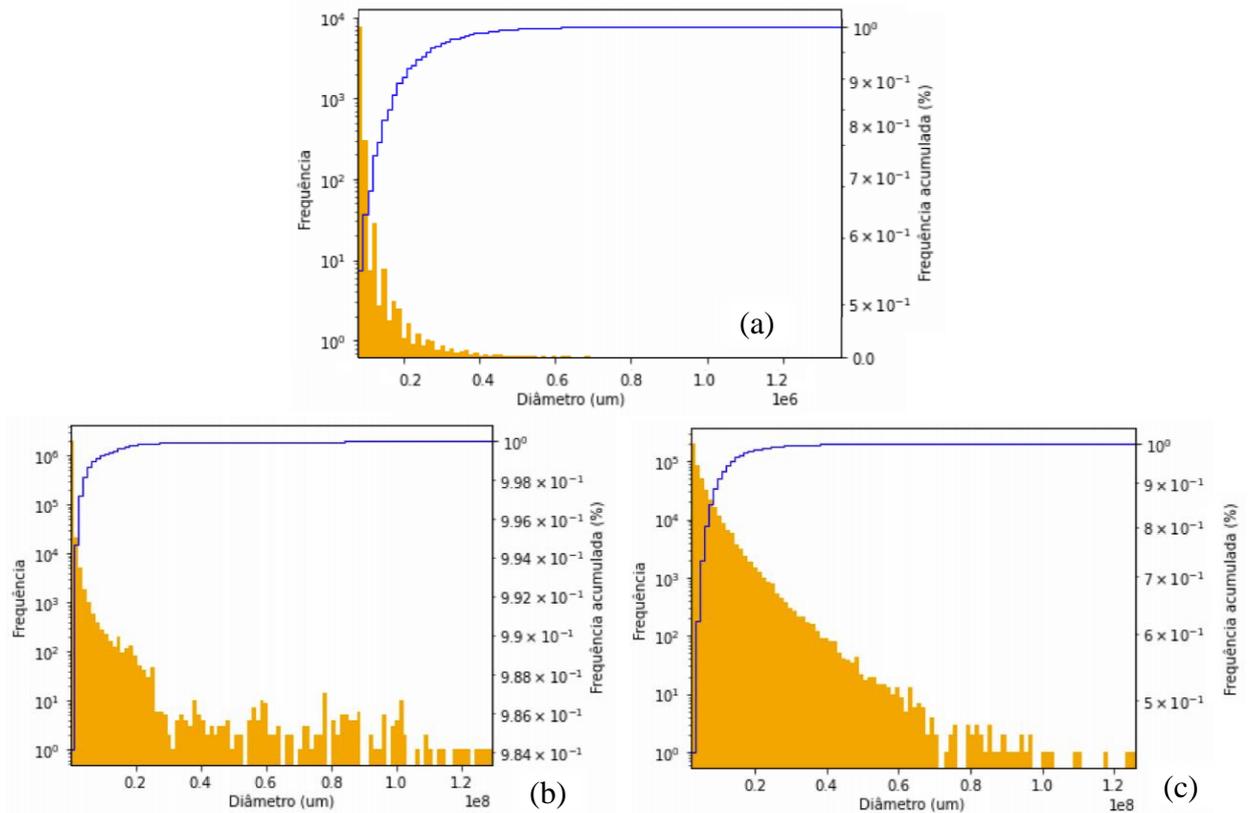
Figura 43 - Comportamento da disposição do aumento dos poros ao longo dos eixos. A) antes da dissolução e B) após a dissolução.



Fonte: O Autor (2023).

Após a inspeção de todas as imagens disponíveis foram gerados dados para a comparação da composição das porosidades das amostras em relação à área (Figura 44). A contabilização da área de cada poro é fundamental para a aquisição da distribuição de tamanho dos poros e, compreensão da estrutura porosa que compõe a amostra de rocha. A partir das análises das áreas dos poros das amostras de rocha antes e depois foi possível observar que, na amostra antes da dissolução sua composição porosa é predominantemente formada por poros de áreas pequenas e, nas amostras após a dissolução (7 h e 12 h) a proporção de poros grandes representou um valor considerável na porosidade total da amostra, tendo valores mais acentuados nas amostras com dissolução de 12 h. Essa característica está atrelada diretamente aos valores de porosidade medidos.

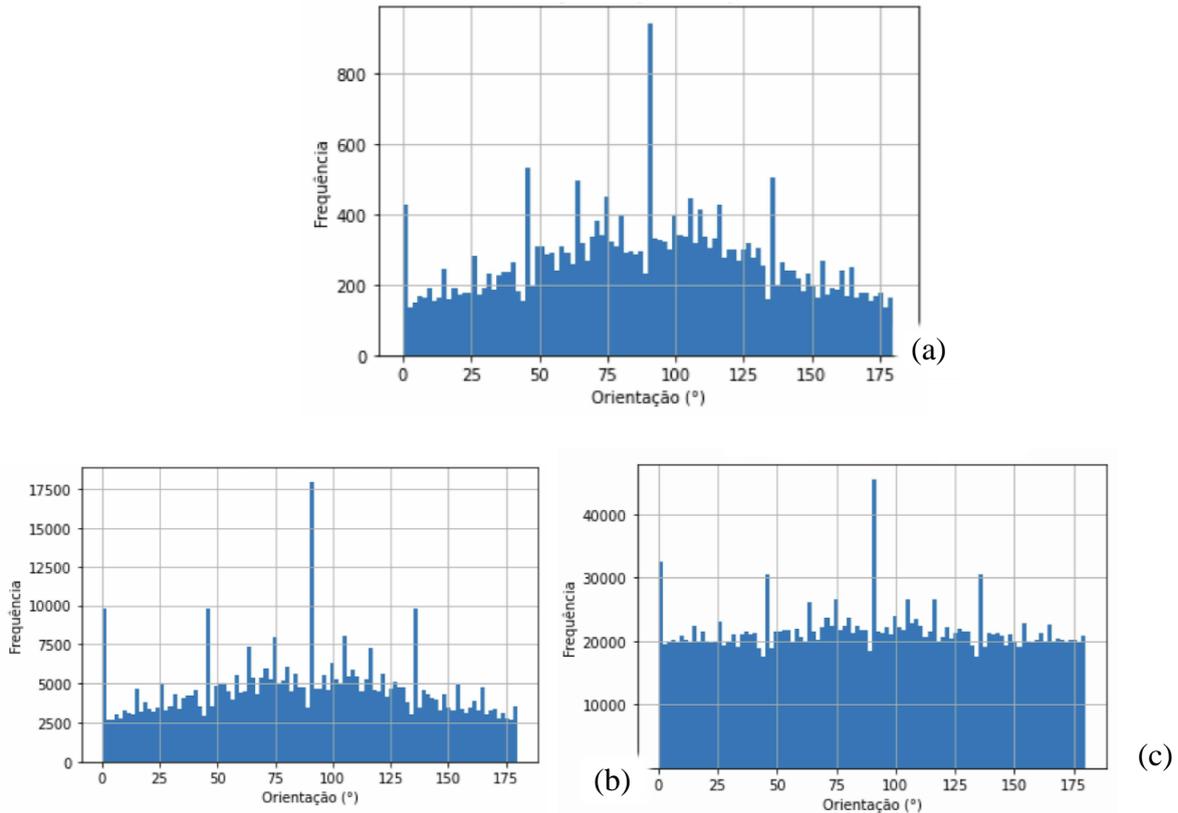
Figura 44 - Frequência acumulada dos poros conforme a área. A) antes da dissolução e B) após a dissolução de 7 h e C) após a dissolução de 12 h.



Fonte: O Autor (2023).

Além da caracterização realizada em razão da área, foram obtidos dados sobre a orientação dos poros encontrados (Figura 45). Assim, no estudo da análise da orientação dos poros (no sentido xy, ou seja, altura da amostra), corroborando com as análises da figura 43, a orientação dos poros com mais frequência foi maior próxima do ângulo de 90° , com o valor aproximado da frequência máxima de 900, 18.000 e 40.000 e para as amostras antes da dissolução, após dissolução de 7 h e após dissolução de 12 h respectivamente (Figuras 45a, 45b e 45c). Teve-se também alta frequência para os ângulos de 45° e 175° , podendo assim ter uma orientação do percurso do fluido. Na Figura 45c, a distribuição é próxima à uniforme, com alguns picos.

Figura 45 - Análise da orientação dos poros no eixo xy. A) antes da dissolução e B) após a dissolução 7h e C) após a dissolução 12h.



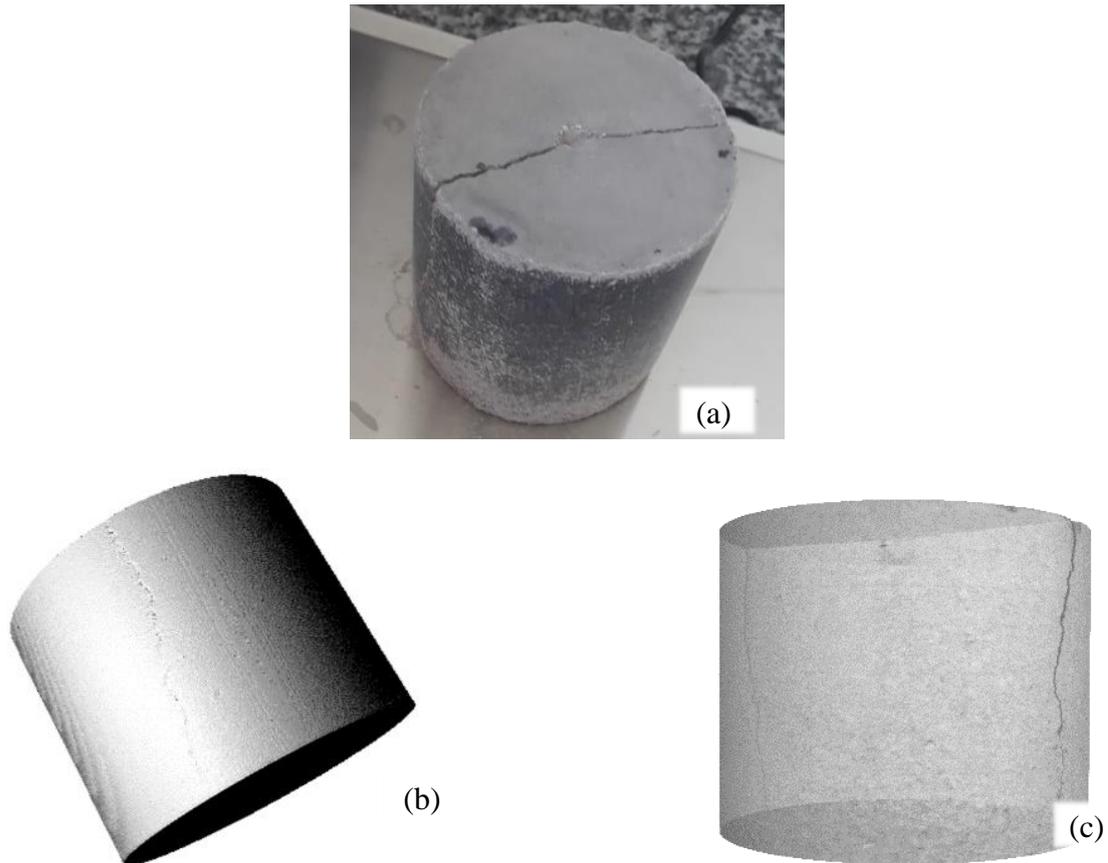
Fonte: O Autor (2023).

Quando os poros mostram uma orientação horizontal (inclinados), refere-se a uma região de maior densidade (Geet & Swennen R. 2001; Higo *et al.*, 2014; Machado, 2019), ou seja, quanto mais inclinados mais resistente a rocha, menos permeável, entre outros aspectos. Assim, as análises nos permitem avaliar a região das amostras que são mais porosas, e entender e estimar as alterações em escala microscópica, ou seja, compreender como a dissolução das ligações entre os grãos levam a alterações em escalas macro, como a perda da resistência mecânica causando danos irreversíveis a rocha.

Outra análise feita obtida a partir das imagens μ CT, foi o estudo qualitativo comparativo de uma fratura induzida na rocha CC antes e após o procedimento. O intuito dessa análise foi entender o que pode ocorrer em um geomaterial quando exposto a um fluido ácido quando se tem uma fratura, que representa um caminho preferencial para o fluido injetado.

No conjunto das Figuras 46, está apresentada a estrutura da amostra estudada, a fratura está localizada em todo diâmetro e comprimento da amostra e o perfil de superfície da fratura é irregular.

Figura 46 - Disposição da fratura na amostra. (a) Foto da amostra, (b) Estrutura da amostra 3D, (c) estrutura da amostra 3D com 50% de transparência.

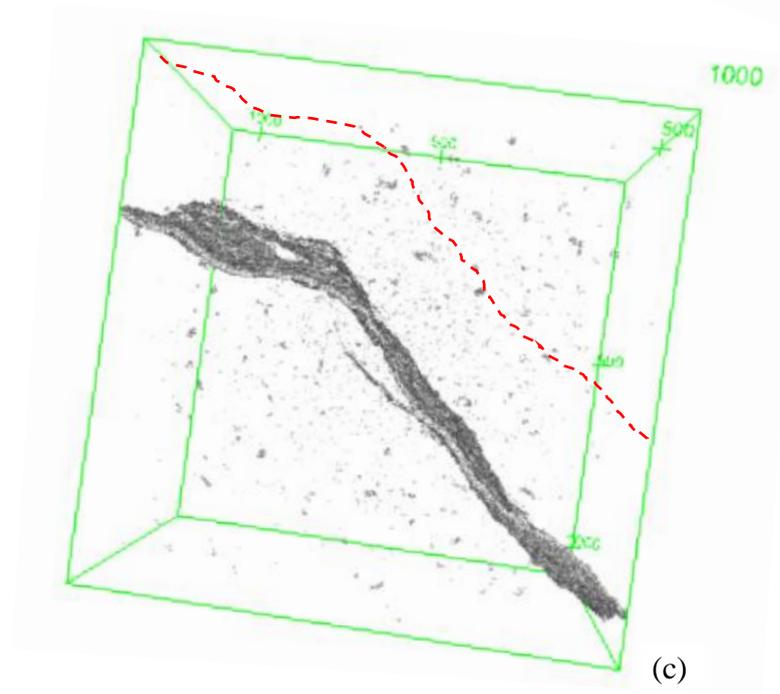
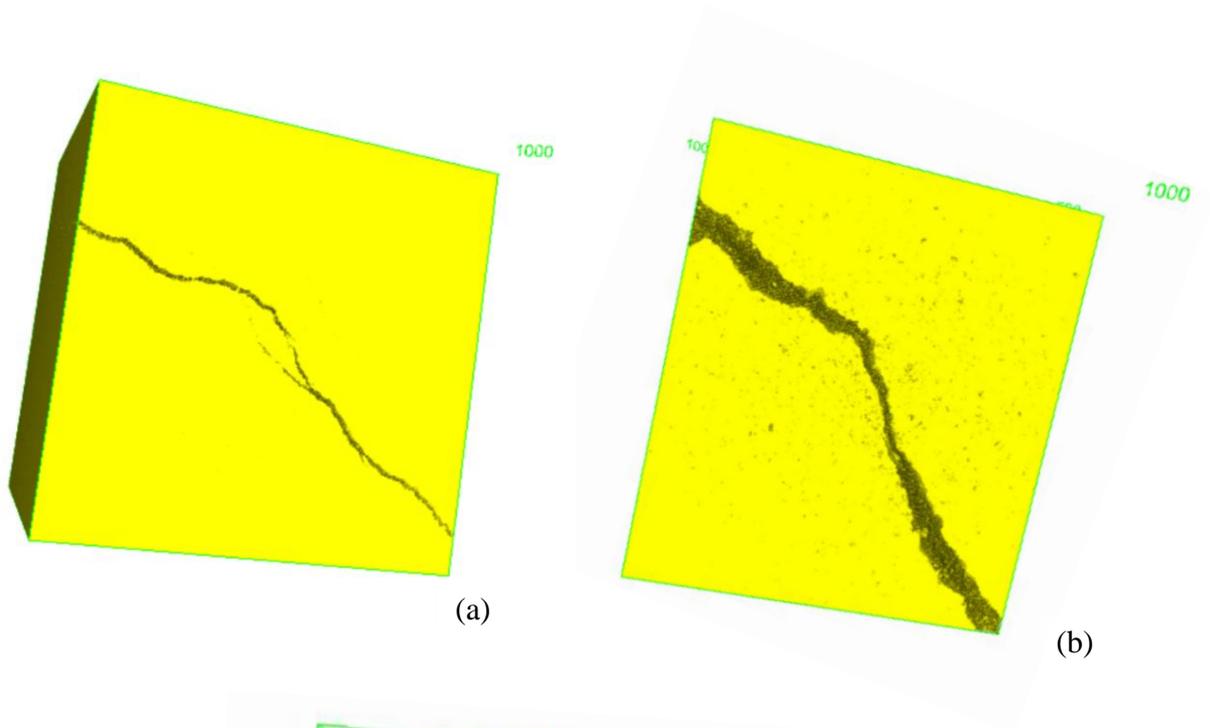


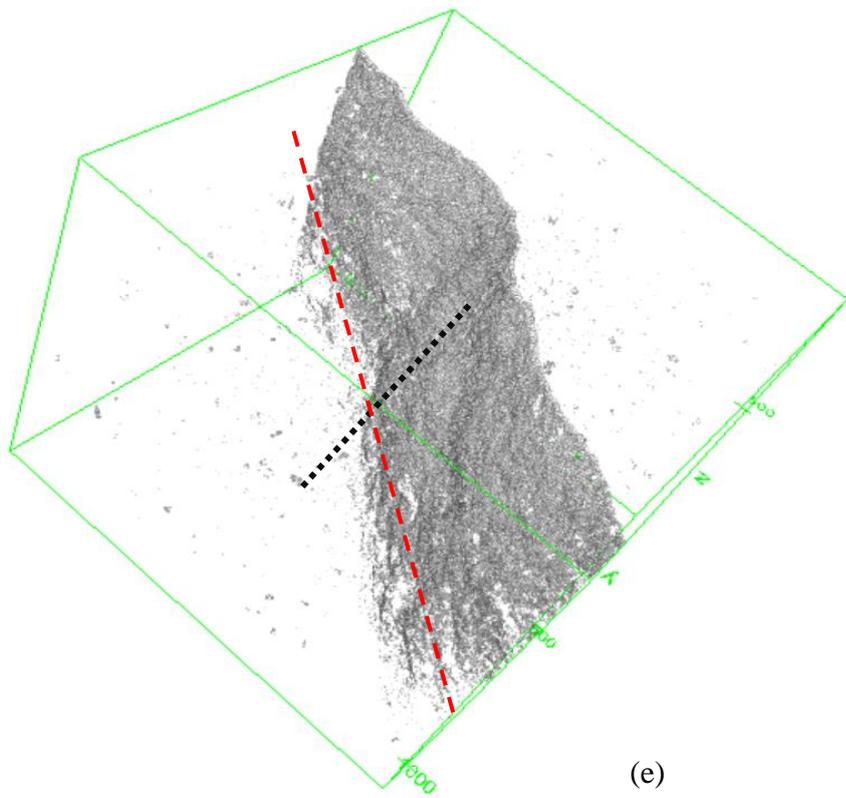
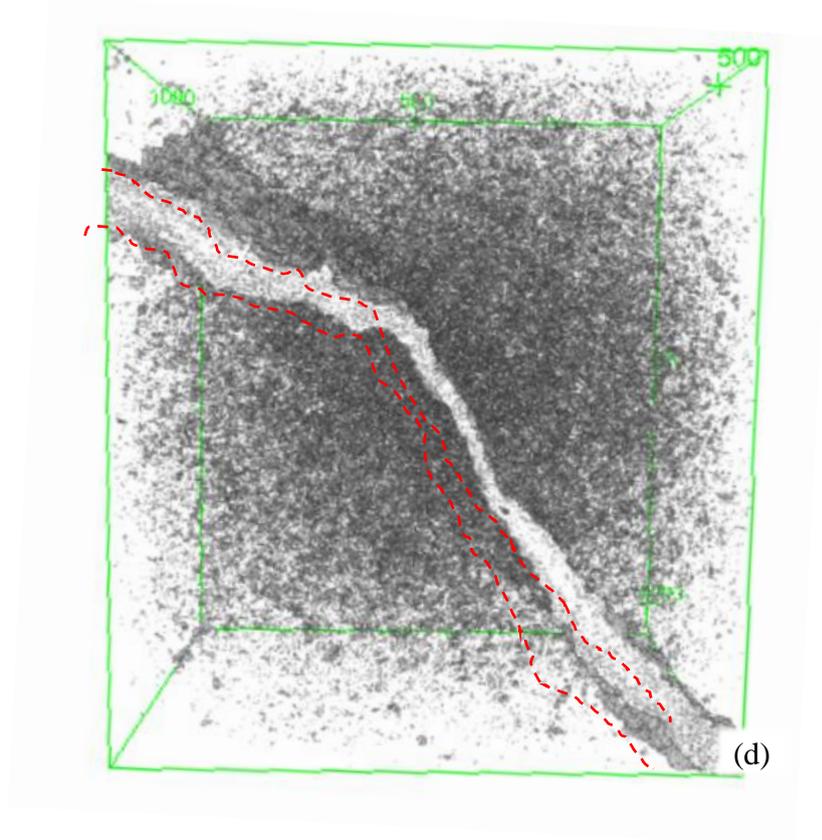
Fonte: O Autor (2023).

Na comparação da Figura 47, é notável que apesar do aumento dos poros ser significativo, o aumento da porosidade se concentra na fratura, uma vez que se torna o caminho preferencial de fluxo (a cor amarela representa a matriz e a cor cinza os poros da rocha). Mesmo com esse caminho preferencial, é evidente o aumento dos poros por toda a amostra. Esse estudo de caminhos preferenciais pode ser constatado também em estudos de poços, onde pode-se associar esse efeito a uma aplicação de injeção de um fluido reativo em um poço, haverá o aumento da porosidade no poço e na região então um aumento significativo na abertura do poço decorrente da dissolução dos minerais solúveis, porém a estrutura da rocha próxima ao poço poderá também ser afetada.

Figura 47 - Estrutura 3D da matriz sólida da amostra fraturada, (a) antes da dissolução e (b) depois da dissolução. Comparação da disposição dos poros e abertura da fratura da amostra (c) antes e (d) após a

dissolução, comprimento e profundidade fratura ao longo da amostra (e), tracejado vermelho e tracejado preto, respectivamente.





Fonte: O Autor (2023).

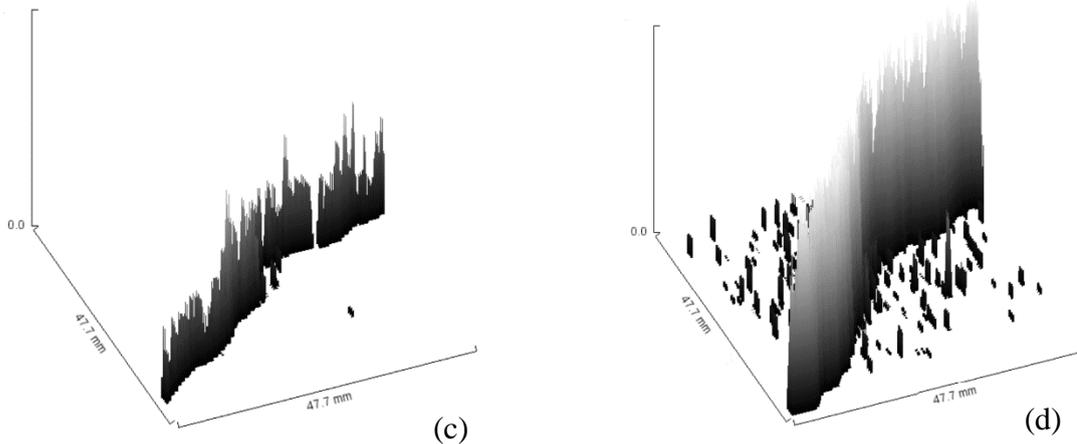
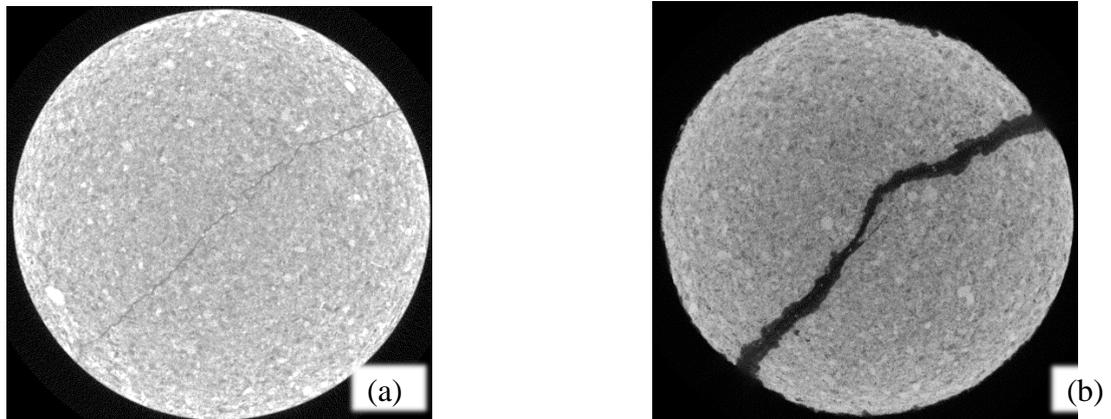
Na reconstrução da estrutura tridimensional das rochas foi analisado a superfície da fratura antes e após a passagem do fluido representadas nas Figuras 48a e 48b, onde se observa uma grande diferença tanto no aumento da quantidade dos poros quando no aumento da espessura da fratura.

O resultado da Figura 48c-d é uma interpretação dos vazios com espessura maior que 0.1mm nas amostras, e nota-se que antes da passagem do fluido, é apenas visível a fratura no começo da amostra. Assim, pode-se afirmar que a fratura é irregular quanto a espessura ao longo da amostra, possuindo uma abertura maior em sua extremidade comparado ao meio da amostra. Por esta abertura no meio da amostra ser tão pequena, favoreceu uma estrutura intacta. Na análise após a passagem do fluido, a estrutura de superfície da fratura é bem visível, tanto na extremidade quanto no centro da amostra.

Este procedimento está relacionado à análise do tamanho dos poros significativos, que são poros muito pequenos (menores que 0.1mm) não contabilizados na imagem. Desta forma, observa-se que na Figura 48a correlacionada com a análise da Figura 48c são visíveis esses poros com espessura a partir de 0.1mm, e são mais visíveis na região da fratura. Já na Figura 48d os poros são bem mais visíveis, devido ao aumento do tamanho dos poros, sendo contabilizados apenas aqueles com maior dimensão. Portanto não tem como contabilizar numericamente a quantidade de poros por essa análise, e sim contabilizar o aumento da espessura da fratura, que a dissolução dos minerais proporcionou principalmente o aumento da abertura da fratura, devido a fratura induzir um caminho preferencial do fluido.

Para melhor compreensão da influência da dissolução ácida na fratura, foi realizada a quantificação numérica da espessura da fratura ao longo da amostra antes e após a passagem do fluido, sendo constatado um aumento de cerca de 82% da área de abertura da fratura ao longo da amostra (Tabela 9).

Figura 48 - Comparação 2D da abertura da fratura das amostras (a) antes e (b) após dissolução. E abertura significativa da fratura ao longo da amostra (c) antes e (d) após dissolução.



Fonte: O Autor (2023).

Tabela 9 - Determinação da área de fratura antes e após dissolução.

Amostras	Tamanho da Fratura (pixels)	Tamanho da Fratura (mm)		
		Topo	Meio	Base
CC - Antes da dissolução	0,496	0,56 mm	0,17 mm	0,1 mm
CC- Após dissolução	2,797	3,96 mm	2,43 mm	2,22 mm

Fonte: O Autor (2023).

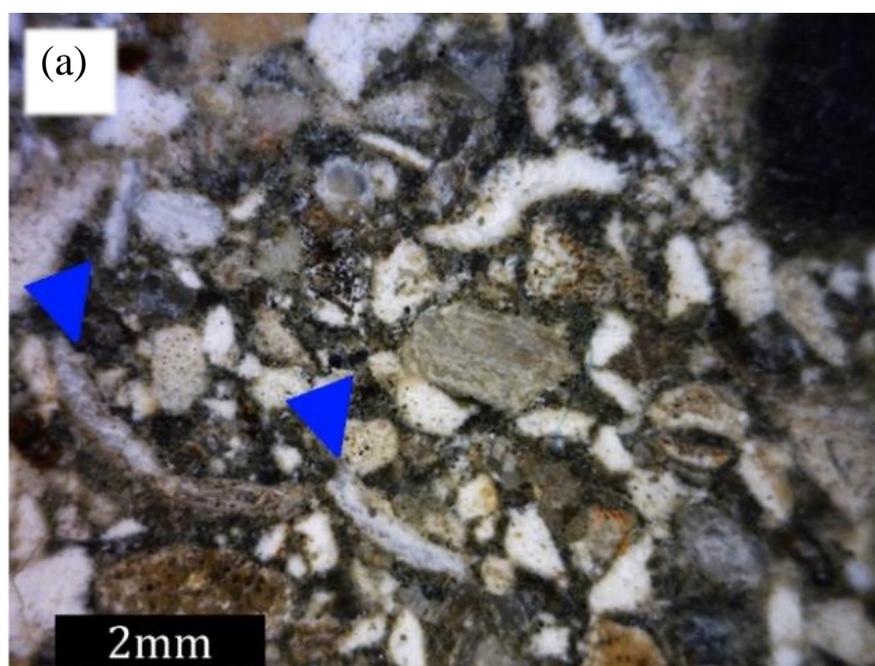
O objetivo desta análise μ CT, foi para destacar algumas vantagens de análise das imagens de CT, uma vez que é possível visualizar, determinar e quantificar as modificações que ocorrem em rochas em caráter não destrutivo.

c) *Análise petrográfica das amostras de rocha sintética antes e após dissolução:*

Na Figura 49 estão apresentados os resultados da análise petrográfica das rochas sintéticas através das imagens adquiridas pela Lupa Dino-Lite Pro. As amostras analisadas foram as rochas CC, uma vez que por conta do hidróxido de cálcio CH não é possível visualizar por este método, pois os minerais do hidróxido de cálcio refletem muito na luz do microscópio.

Desta forma, para as rochas CC é possível identificar na perspectiva microscópica, os polimorfos de carbonato de cálcio, ocorrem em amostra de mão como grãos arredondados, de coloração branca, granulação de areia grossa a silte. São observados grãos esqueletais, como carapaças de gastrópodes, bivalves, espículas de ouriço-do-mar e fragmentos do grupo das algas verdes, identificada como Halimeda. O quartzo ocorre como grãos arredondados, de coloração branca a transparente, granulação de areia média a fina, e normalmente apresentam uma película de alteração superficial de óxido de ferro em volta dos grãos.

Figura 49 - Aspectos gerais da composição da amostra CC observados na Lupa Dino-Lite Pro. a) Grãos esqueletais carbonáticos interpretados como carapaças de bivalve (Seta Azul); b) Grãos de quartzo encobertos por uma película superficial de percolação de ferro (Seta Vermelha).



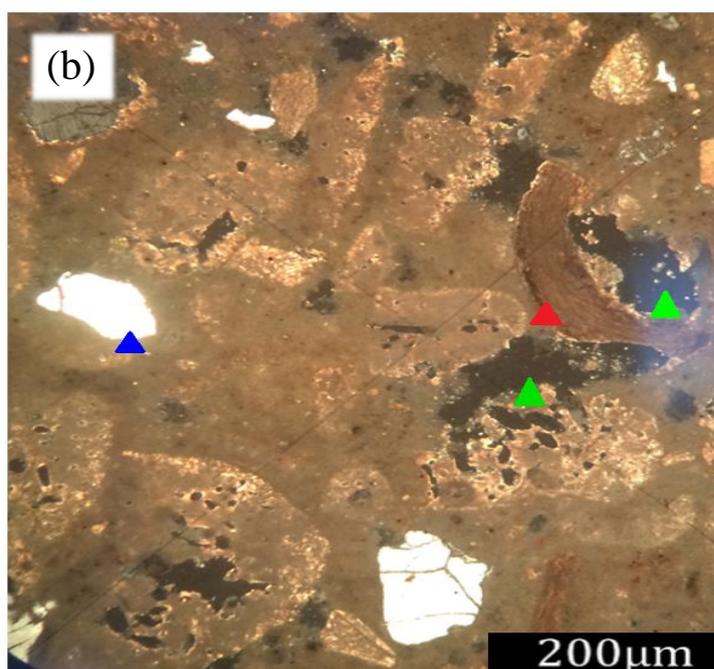
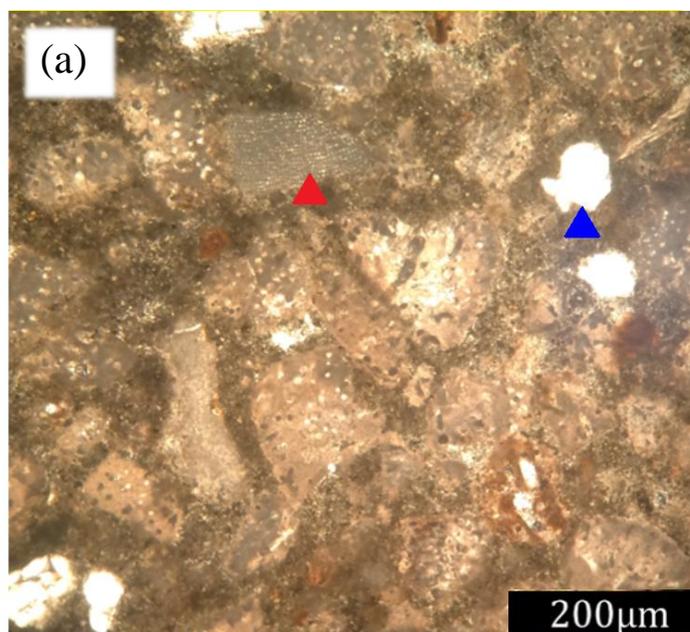


Fonte: O Autor (2023).

Através das análises petrográficas foi possível constatar que as amostras sintéticas apresentam uma porosidade primária, tanto associada aos espaços vazios no interior do grão, quanto aos espaços vazios entre os grãos. E quando comparado os aspectos antes e após a dissolução, basicamente, o que ocorreu após a passagem do fluido através da rocha sintética, foi o aumento dessa porosidade primária, tanto associado aos espaços vazios intergranulares e intragranulares, quanto na criação de poros por dissolução dos grãos carbonáticos.

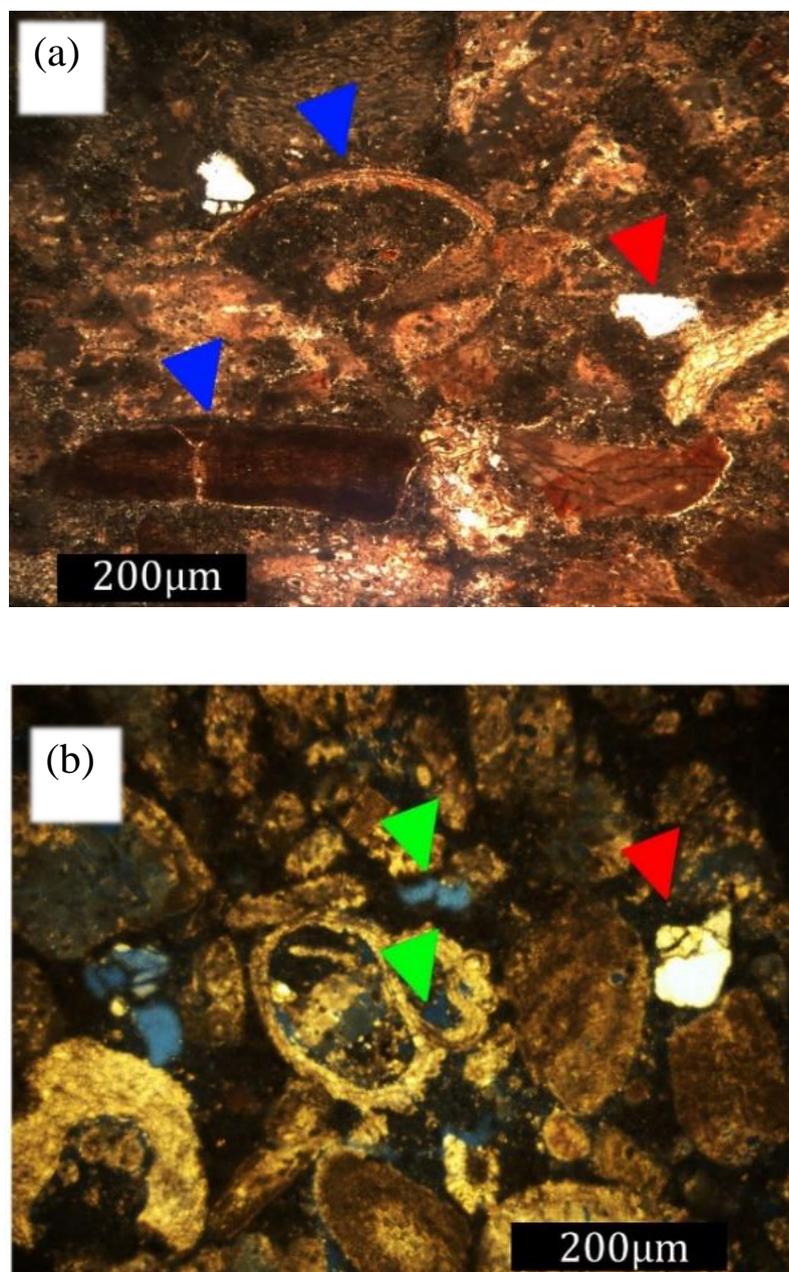
A diferença da estrutura nas amostras pode ser observada comparando o aumento da porosidade nas Figuras 50a e 50b e as Figuras 51a e 51b, onde os poros estão representados pela cor preta e indicados pela seta verde, respectivamente. Os grãos carbonáticos, a nicóis paralelos, são brancos amarelados a transparente, e sob nicóis cruzados, apresentam uma cor de interferência elevada característica dos polimorfos de carbonato de cálcio, aragonita e calcita. (SCHOLLE, 2003). Também foram observados grãos esqueléticos sob o microscópio petrográfico, principalmente fragmentos das Halimeda, com sua estrutura interna bem característica.

Figura 50 - Micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis paralelos das amostras antes (a) e após (b) dissolução. Grão esquelético de carbonato de cálcio de um gastrópode (Seta Azul – grão de quartzo; Seta Verde – Porosidade; Seta vermelha – grão esquelético de Halimeda.



Fonte: O Autor (2023).

Figura 51 - Micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis cruzados da rocha carbonática sintética antes (a) e após (b) dissolução, observado no microscópio petrográfico com a técnica de nicóis cruzados. a) detalhe para o fragmento de alga verde Halimeda (Seta azul inferior) e uma carapaça de bivalve (Seta azul superior); grão de quartzo facetado (Seta Vermelha); b) Seta Verde – Porosidade; Seta vermelha – grão arredondado de quartzo;



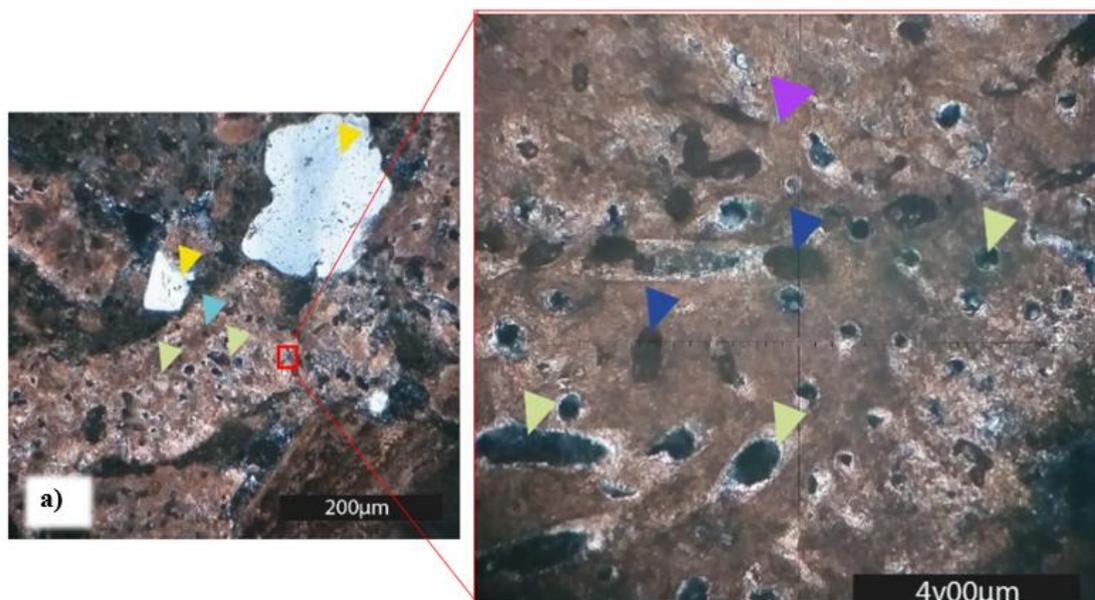
Fonte: O Autor (2023).

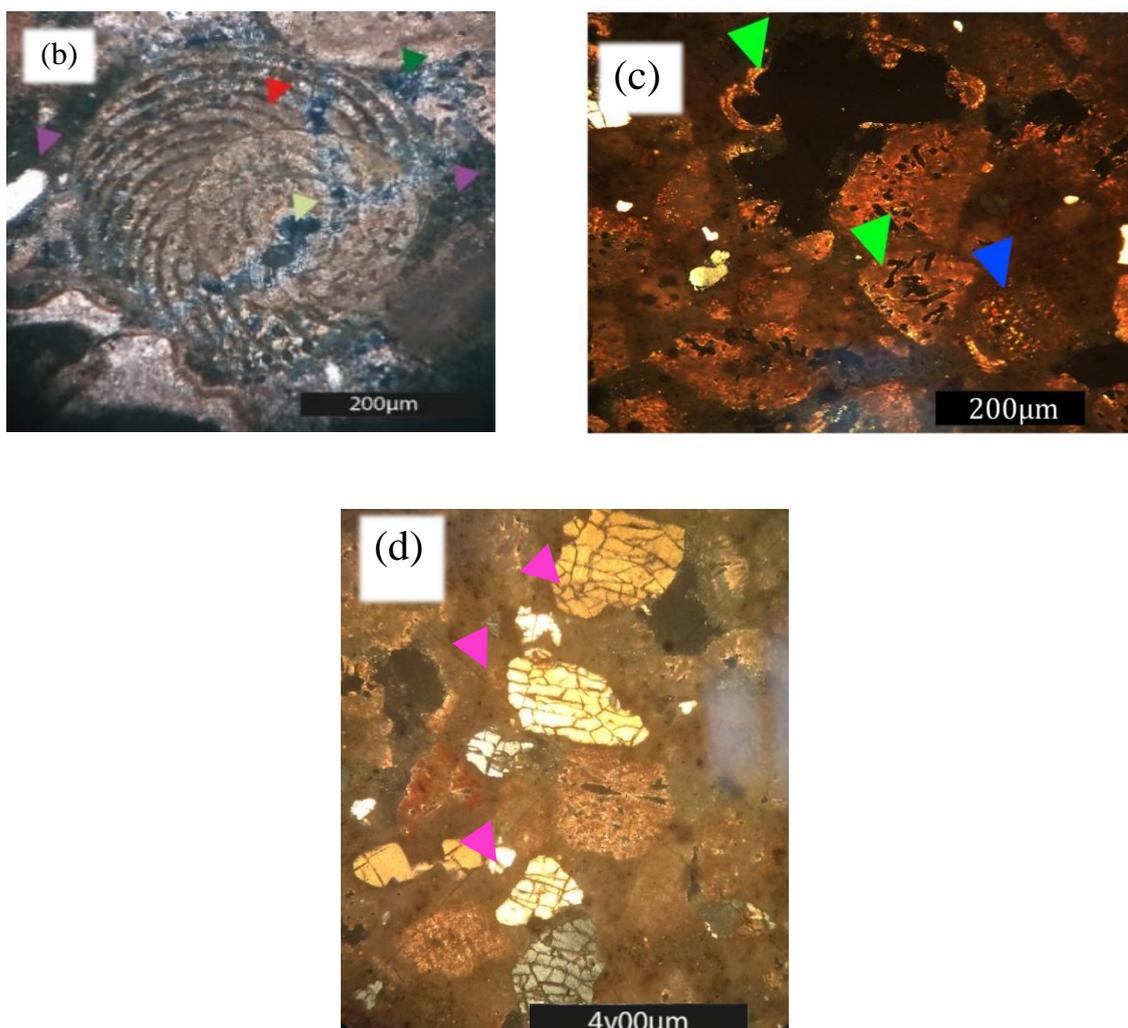
O surgimento da porosidade intrapartículas foi mais evidente nas amostras que ficaram expostas ao fluido reativo por mais tempo, podendo ser bem observado na Figura 52a com o zoom. Na Figura 52b-c observa-se vários poros intrapartículas por uma porosidade dentro de uma alga verde (Halimeda).

Outro aspecto observado foi relacionado as rachaduras em alguns minerais de quartzo, que por consequência da tensão vertical aplicada nas amostras de rochas, os minerais quebraram (Figura 52d). Diante disso, mesmo esses minerais de quartzo, por sua natureza constituinte considerados inertes a intempéries, a condição final a qual esses minerais se arremeteram, ocasionou alterações em sua estrutura.

A Figura 52 mostra as Imagens da lâmina petrográfica depois da dissolução de 12 horas da amostra de cimento com destaque para o aumento da porosidade intraparticulas. Na Figura 52a detalha na micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis paralelos (Seta lilás – cimento; Seta verde claro – Porosidade intra-partícula; Seta vermelha-grão carbonático; Seta amarela- grão de quartzo), detalhe do zoom para melhor observar a porosidade intra-partícula. Nas Figuras 52b e 52c mostra a micrografia obtida no microscópio petrográfico (Nikon Eclipse Pol) a nicóis cruzados e paralelos, respectivamente. Grão esquelético de carbonato de cálcio de um gastrópode (Seta Azul – grão esquelético carbonático; Seta Verde – Porosidade; Seta vermelha – grão arredondado de quartzo), e na Figura 52d a Alteração da estrutura dos grãos de quartzo após dissolução (Seta rosa).

Figura 52 - Imagens da lâmina petrográfica depois da dissolução de 12 horas da amostra de cimento com destaque para o aumento da porosidade intraparticulas. A) micrografia obtida com detalhe do zoom para melhor observar a porosidade intra-partícula. B) e C) micrografia destacando grão esquelético de carbonato de cálcio de um gastrópode e porosidade D) Alteração da estrutura dos grãos de quartzo após dissolução.





Fonte: O Autor (2023).

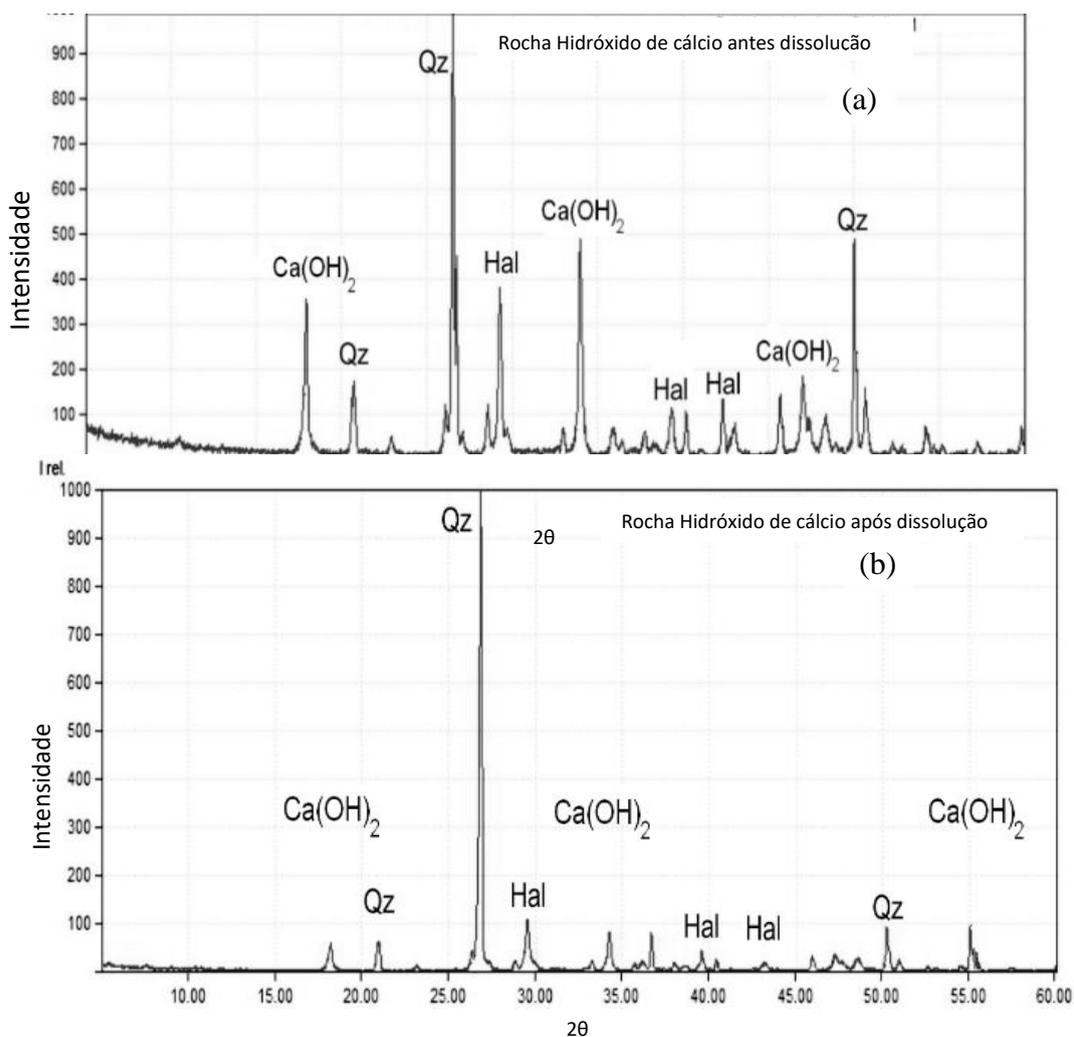
d) Análise da caracterização mineralógica via difratograma de Raios- X das amostras antes e após dissolução:

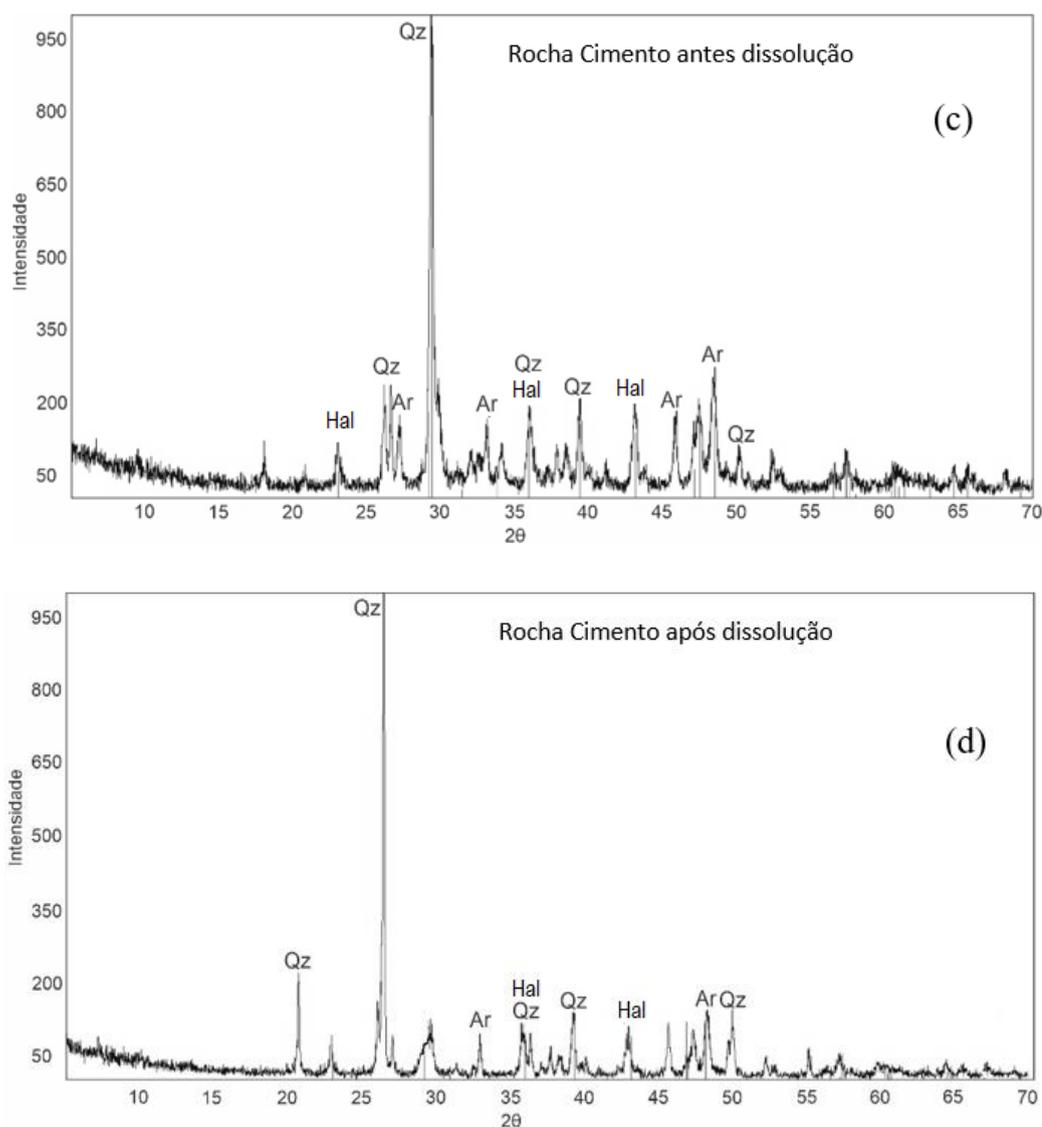
A Figura 53 apresenta a análise do difratograma de Raios - X com os gráficos de ângulo 2θ por intensidade dos picos difratados e, observa-se a variação dos componentes com a diminuição da proporção de Halimeda (Hal), Hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e Aragonita (Ar). No comparativo do pico das intensidades desses minerais antes e após o ensaio de dissolução com ácido para a amostra com hidróxido de cálcio (CH), foi identificado que o componente $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foi mais dissolvido que o Ca (Figura 53a e 53b). Na amostra com cimento (CC) o componente Hal foi mais dissolvido que o componente Ar (Figura 53c e 53d). Já o mineral de quartzo (Qz) existente apresenta um comportamento inerte ao fluido injetado nas amostras com hidróxido de cálcio e com cimento.

A dissolução desses minerais carbonáticos decorrente do pH ácido provoca uma diminuição da estabilidade da estrutura cristalina do carbonato de cálcio, favorecendo a solubilidade. O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ possui um coeficiente de solubilidade superior em comparação com a Ca e a Ar e, por isso, é o mais dissolvido, sendo seus valores de solubilidade a temperatura ambiente de 0,185g/l ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 0,0013g/l (Hal) e 0,0014g/l (Ar).

Mesmo com a mudança na estrutura dos minerais de quartzo após a dissolução, não houve mudanças significativas quanto a quantidade desses minerais, ou seja, esses minerais não foram dissolvidos pela injeção do fluido.

Figura 53 - Difratoograma de Raio- X das amostras de rocha sintética. (a e b) Antes e após dissolução da amostra com Hidróxido de cálcio, e (c e d) antes e após dissolução da amostra com Cimento.

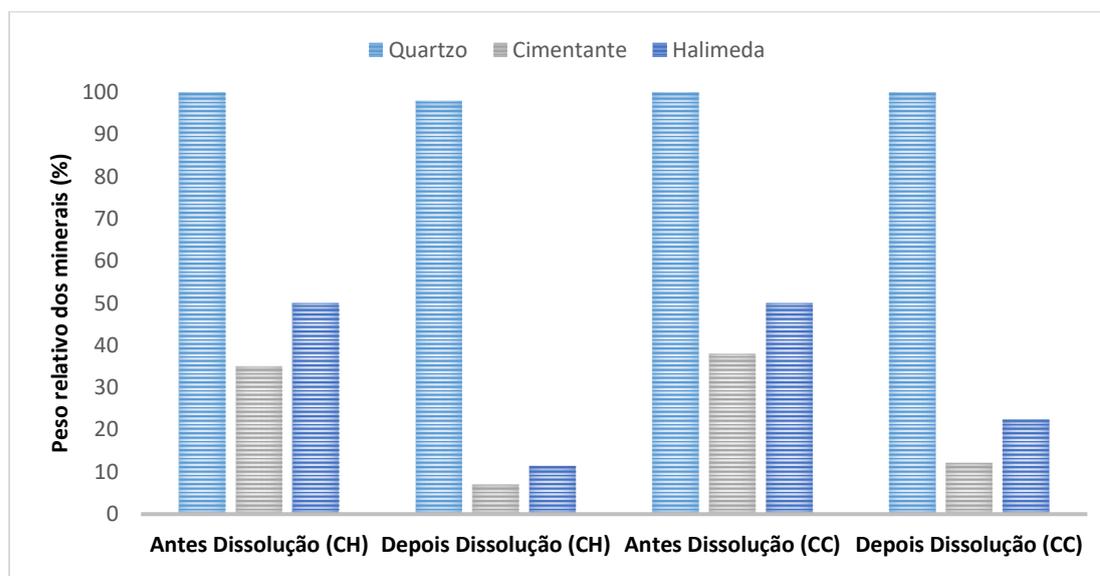




Fonte: O Autor (2023).

A partir da análise de DRX das amostras, foi possível montar um gráfico qualitativo relacionado ao peso relativo dos minerais das amostras antes e após a dissolução (Figura 54). Nas duas amostras, o cimentante (cada uma com seu específico) foi mais dissolvido do que a calcita (*Halimda*), chegando a perder 80% e 66% do seu peso para as amostras de rocha CH e CC, respectivamente. Essa perda de peso relativo está associada a perda da massa total da amostra, ou seja, se 12% da massa total da rocha CC foi dissolvida (Tabela 4), então 66% desse valor foi do cimentante.

Figura 54 - Gráfico qualitativo do peso relativo dos minerais em %.



Fonte: O Autor (2023).

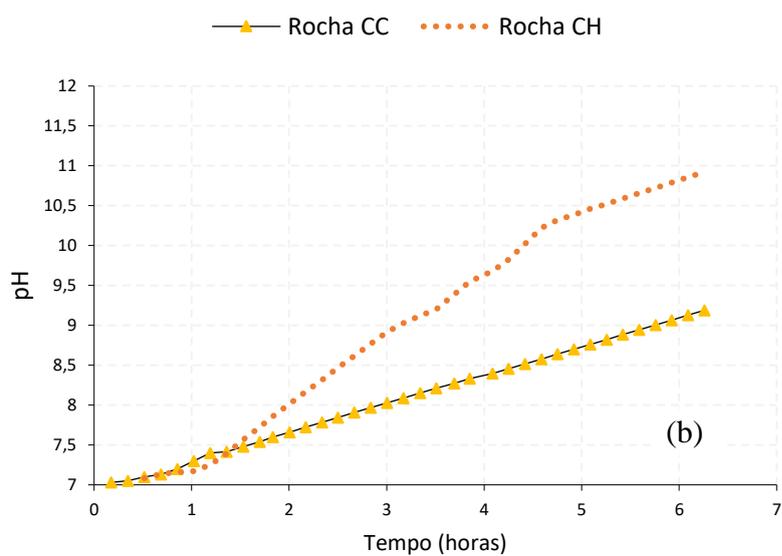
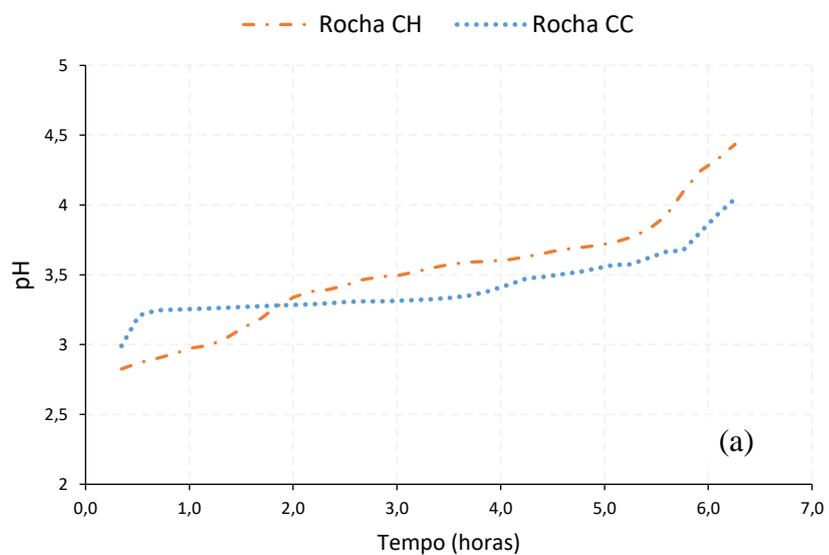
A solubilidade desses minerais ocasionou o aumento do valor de saída do pH da solução ácida (Figura 55a), pois o cálcio ao reagir com hidrogênio em excesso diminui a concentração dos íons hidrogênio (H^+), elevando o pH da solução. Na Figura 55a observa-se que o pH na amostra com hidróxido de cálcio aumenta no máximo de 2,8 para 4,5 e na amostra com cimento, o aumento do pH é de 2,8 para 4,2, provando que há reação do fluido ácido injetado com a amostra de rocha sintética.

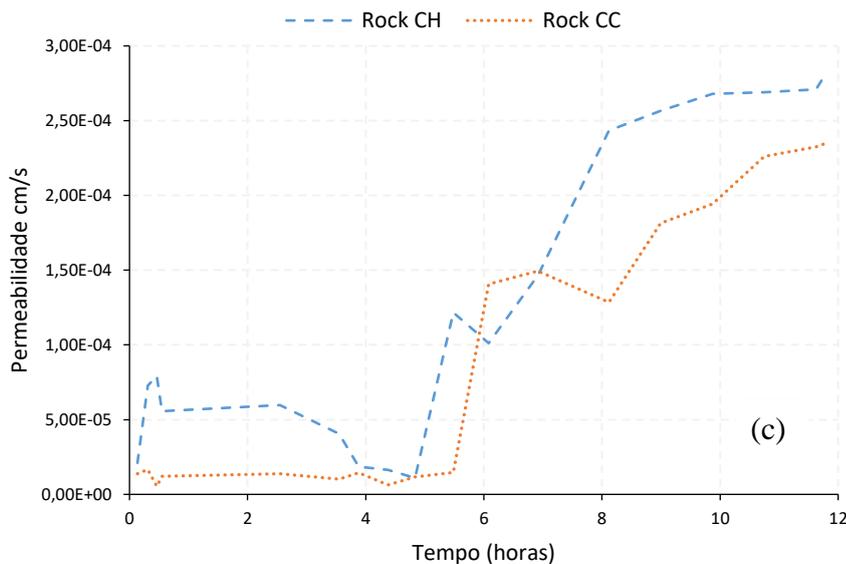
Também foi observado um aumento do pH quando percolado com água (pH 7,0) através das amostras. Mesmo que as variações dos ensaios realizados com água (pH 7), explicando as variações nos valores das deformações volumétricas dos ensaios realizados com água, que ocorre também a dissolução dos minerais, sendo identificados nos valores de entrada e saída do pH da solução fluida (Figura 55b).

Nas análises da DRX, fica evidenciado que os minerais de maior coeficiente de solubilidade são mais propícios a dissolução, isso também é refletido nas respostas dos valores de saída do pH das soluções, pois os minerais que compõe a amostra com hidróxido de cálcio são mais solúveis e por isso mais dissolvidos que os da amostra com cimento Portland Ari.

Outro reflexo encontrado nas propriedades das amostras quanto essa perda de minerais durante a injeção do fluido foi na permeabilidade, onde ao longo do ensaio, a rocha foi se tornando mais permeável (Figura 55 c), sendo a média dos valores de entrada e saída medidos do coeficiente de permeabilidade para as rochas CC foi de $1,02E^{-5}$ e $2,34E^{-4}$, para as rochas CH foi de $1,02E^{-5}$ cm/s e $2,85E^{-4}$ cm/s e, para a rocha CC fraturada de $2,00E^{-4}$ cm/s e $2,05E^{-3}$ cm/s.

Figura 55 - Valores de saída do pH do fluido da solução ácida e da água durante a dissolução.





Fonte: O Autor (2023).

3.5.3 Características Mecânicas das Amostras antes e Após a Dissolução com Fluido Ácido: Ensaio de Compressão Uniaxial e Compressão Diametral

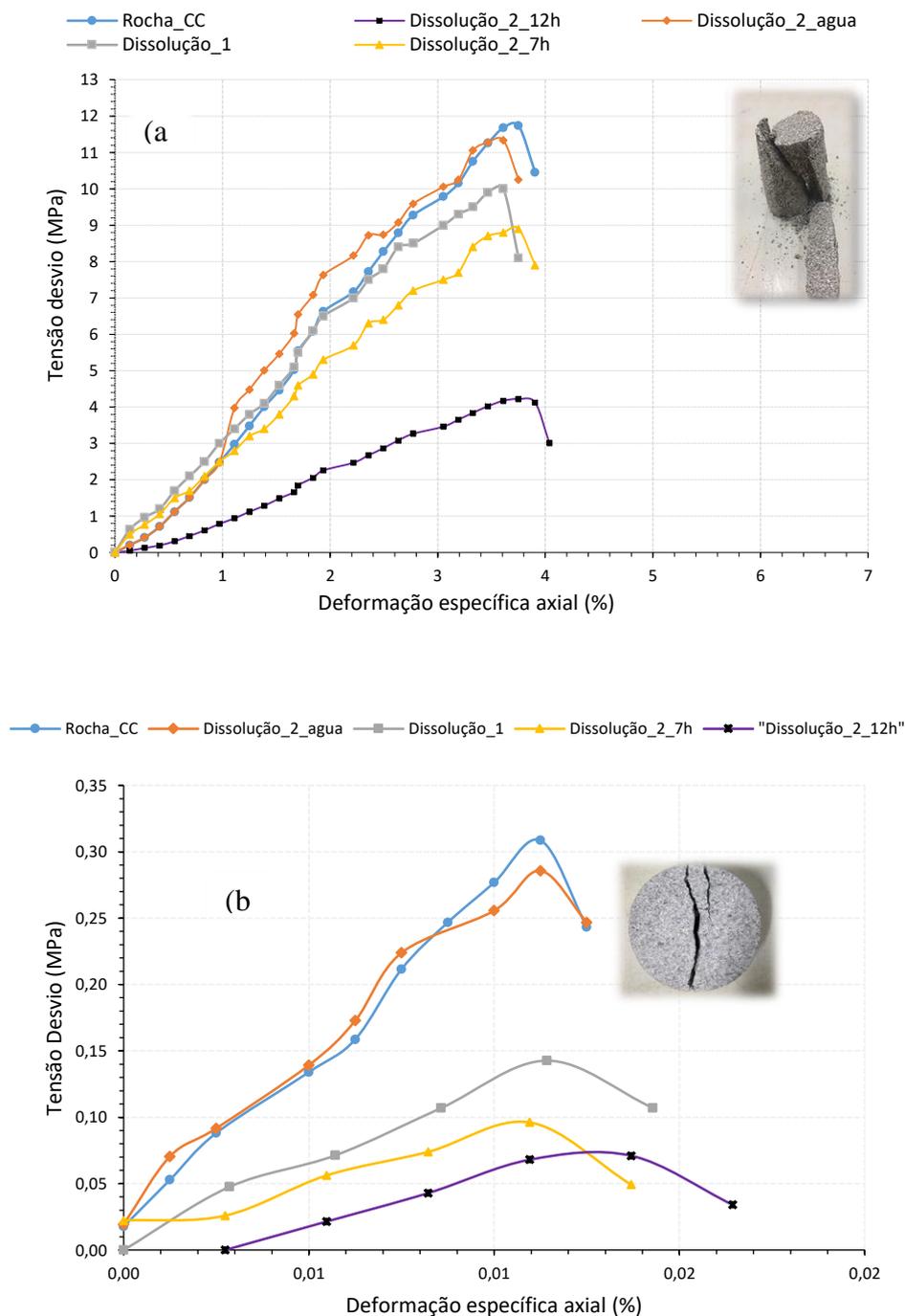
As Figuras 56a e 56c apresentam os resultados dos ensaios de compressão uniaxial UCS e as Figuras 56b e 52d mostram os resultados dos ensaios de compressão diametral (σ_t) através da tensão desvio *versus* deformação específica axial das amostras de rochas antes e após a dissolução utilizando uma solução neutra (água) e uma solução ácida.

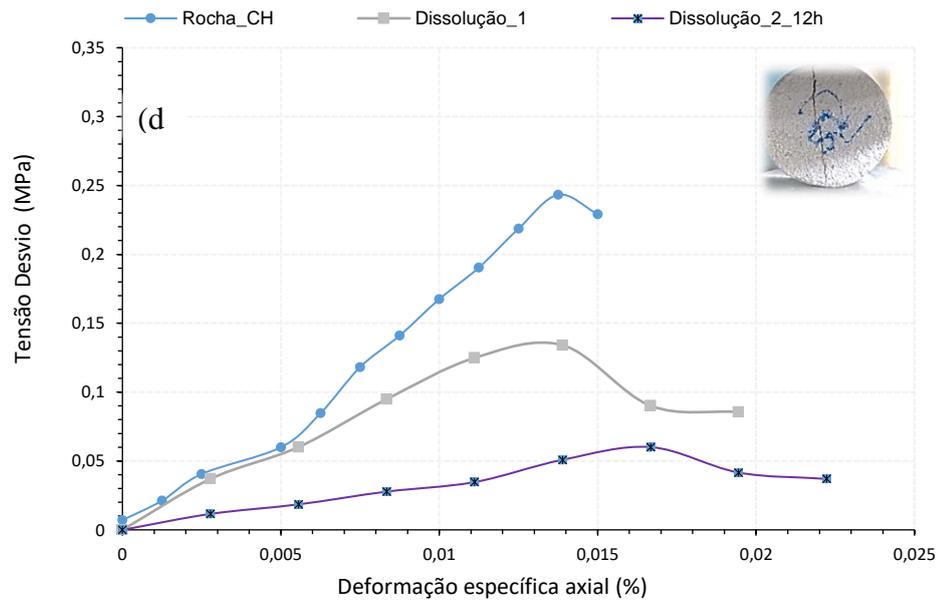
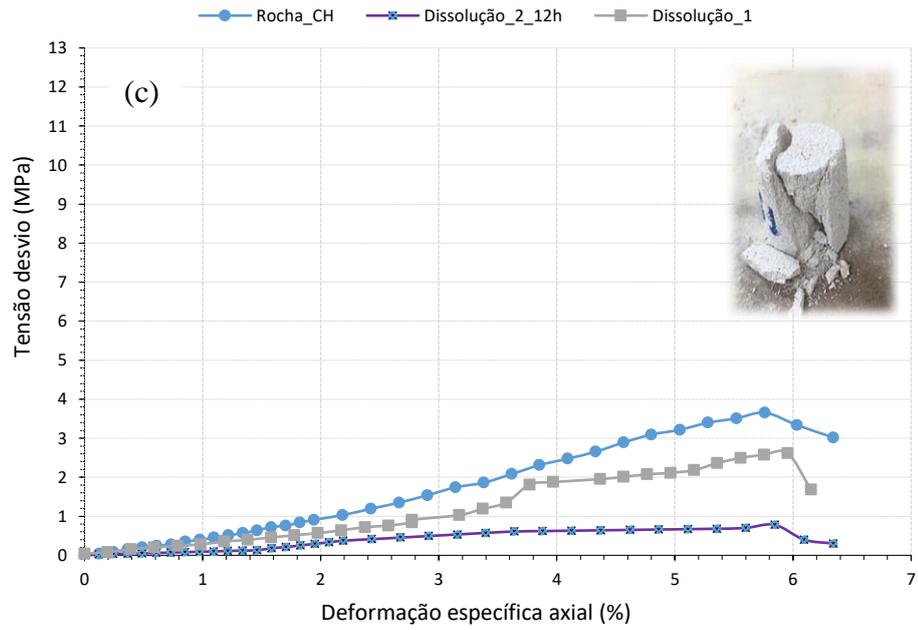
A medida em que as amostras são submetidas a interação com os fluidos, as tensões de pico da compressão simples (σ_c), da compressão à tração (σ_t) e o módulo de Young (E) diminuem significativamente, principalmente nas amostras que foram submetidas a dissolução com a solução ácida.

A Figura 57 apresenta a relação entre a resistência de pico à compressão simples (UCS) antes e após dissolução ($\sigma_c/\sigma_{c \text{ before}}$) *versus* a relação entre a resistência de pico à tração antes e após dissolução ($\sigma_t/\sigma_{t \text{ before}}$). Nesta figura, observa-se o efeito do processo de dissolução na perda da resistência a compressão simples e à tração para as amostras do Procedimento 1 e 2 com os dois fluidos, a água e o ácido.

A curva sugere que a taxa de perda da resistência a compressão simples e à tração se relacionam, e que essa perda da resistência é mais evidente nas dissoluções com a solução ácida, corroborando com as análises das características físicas, que são refletidas também nas características mecânica das amostras de rocha.

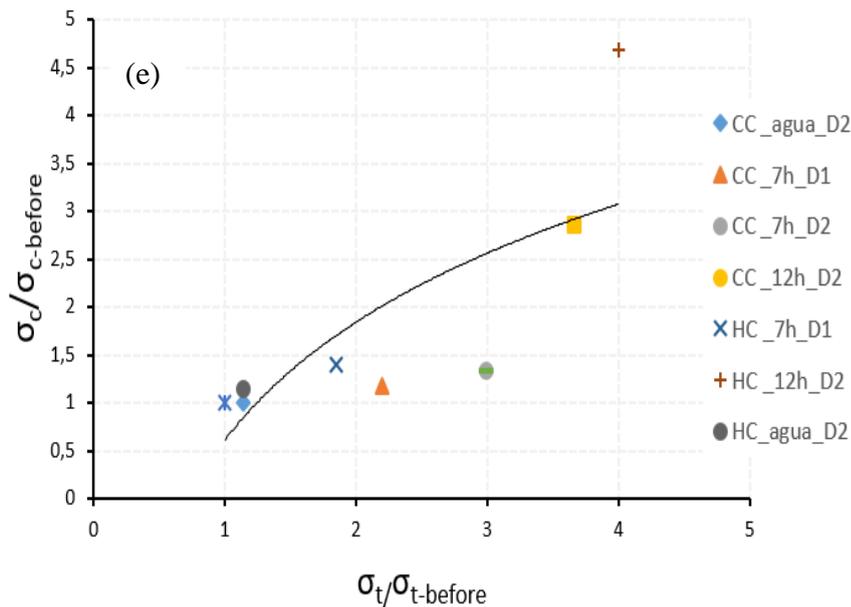
Figura 56 - Curvas de tensão e deformação (a-b) ensaio de compressão simples e (c-d) ensaio de compressão diametral das amostras de rocha. CH é a amostra com hidróxido de cálcio e CC é a amostra com cimento, e Procedimento 1 é Dissolução 1, e Procedimento 2 é Dissolução 2.





Fonte: O Autor (2023).

Figura 57 - Relação entre as resistências de pico UCS *versus* a relação das resistências de pico á tração antes a após dissolução.



Fonte: O Autor (2023).

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de resistência a compressão simples, do ensaio à tração e do módulo Young (E) das amostras de rocha e dos fluidos utilizados. Comparando as duas amostras de rochas (com cimento e com hidróxido de cálcio) antes da dissolução, a rocha com hidróxido de cálcio é bem mais deformável que a amostra com cimento e, os valores da perda de resistência tanto à compressão quanto à tração são mais expressivos. Apesar do tempo de exposição ao fluido ser um fator que também influencia na dissolução dos minerais, o pH da solução de fato acelera consideravelmente a dissolução desses minerais e muda as características tanto físicas como mecânicas dessas amostras.

Tabela 10 - Características mecânicas das amostras antes e após o ensaio de dissolução.

<i>Samples</i>	UCS σ_c (MPa)	σ_t (MPa)	<i>E</i> (GPa)
<i>Rocha_Calcium Hidroxido</i>	3,65	0,24	0,059
<i>Procedimento 1</i>	2,62	0,13	0,041
<i>Procedimento 2</i>	0,78	0,06	0,013
<i>Procedimento 2 água</i>	3,20	0,21	0,052
<i>Rocha_Cimento</i>	11,74	0,33	0,313
<i>Procedimento 1</i>	10,00	0,15	0,256
<i>Procedimento 2 7h</i>	8,80	0,11	0,223
<i>Procedimento 2 12h</i>	4,10	0,09	0,103
<i>Procedimento 2 água</i>	11,34	0,29	0,302

Fonte: O Autor (2023).

A dissolução dos minerais afeta diretamente na perda de resistência à compressibilidade em cerca de 78% para as amostras de rocha com hidróxido de cálcio e 65,1% nas amostras com cimento. Para entender a diferença do grau de dissolução com as soluções de diferentes pH, o que será levado em conta são as forças de ligação que existem entre os grãos dessas amostras. De acordo com Ciantia *et al.* (2014), do ponto de vista microestrutural, as ligações entre os grãos podem ser subdivididas em duas classes (1) ligações diagenáticas do material cimentante, que são formadas durante a produção das amostras e são ligações fortes e, (2) ligações de deposição, ou seja, partículas do material cimentante em suspensão, formadas após a produção das amostras, ou seja ligações mais fracas.

Seguindo esse raciocínio, nos ensaios com fluxo de água, o que ocorre é o carreamento desse material em suspensão, pois apesar de se obter uma deformação e uma perda de massa, as características mecânicas das amostras são pouco alteradas, sendo evidenciado nas figuras 56 e na Tabela 10. Apesar disso, mesmo se a rocha for exposta a água, porém por um longo período, a água pode modificar as características das rochas devido a essas ligações de deposição e, as ligações digenéticas serão dissolvidas mais lentamente, o que com um fluido ácido o efeito é bem mais rápido. De acordo com Castellanza & Nova, 2004; Ciantia *et al.*, 2014 e Ciantia *et al.*, 2014, em rochas calcareas naturais brandas usadas para construção de estruturas de engenharia, como por exemplo, especificamente em uma parte no sul da Itália por ser uma região geologicamente compostas por esse tipo de rocha, onde essas rochas são bastante

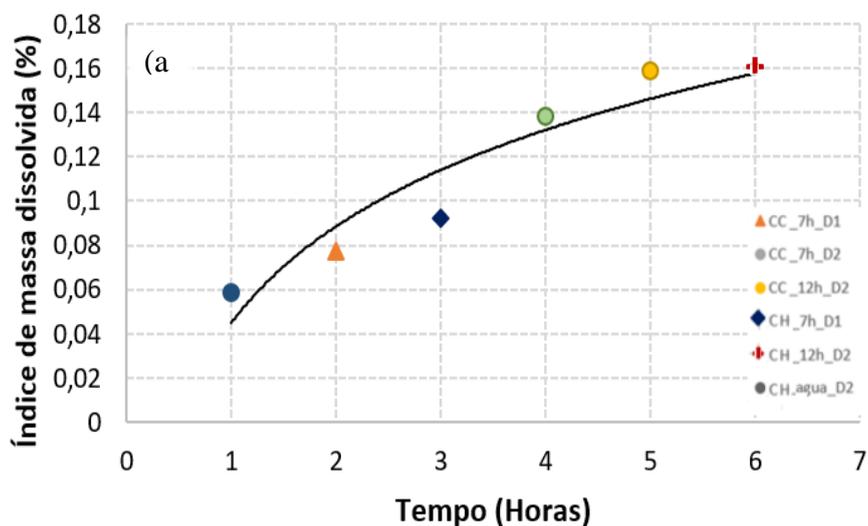
utilizadas e, por conseguinte, facilmente afetadas pelo intemperismo causado pela chuva, e pelos rios locais.

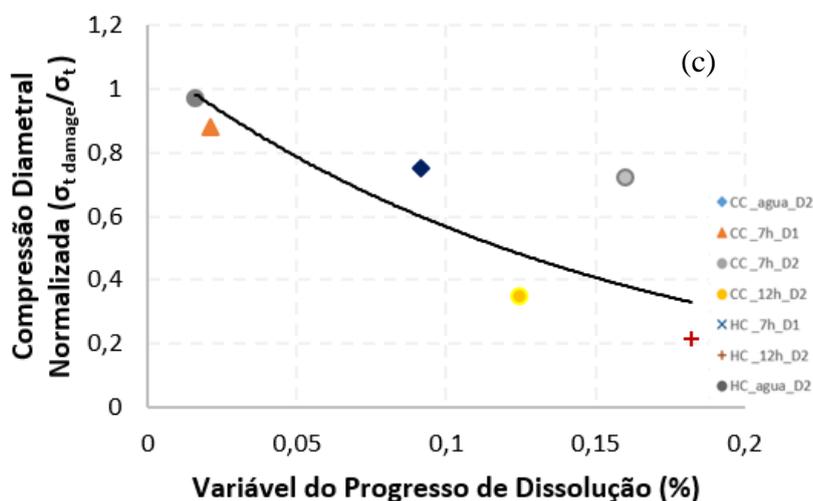
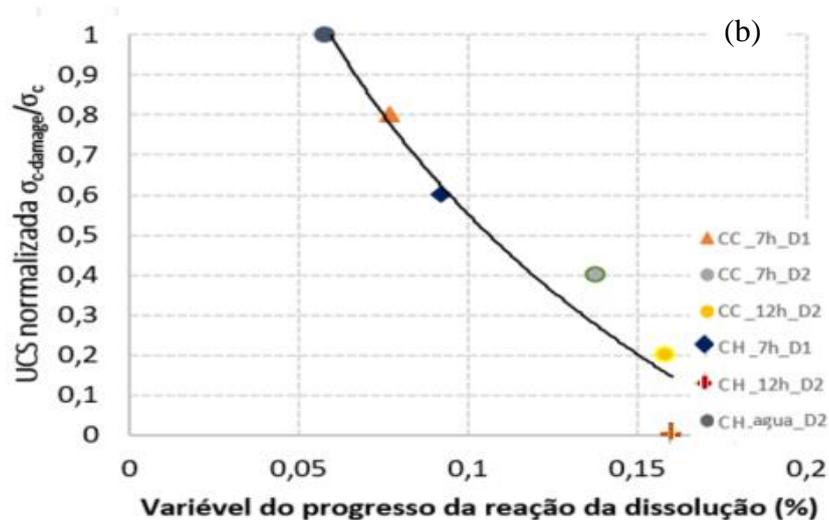
A Figura 58a apresenta a evolução temporal do índice da massa dissolvida para todos os ensaios de dissolução realizados e Figura 58b-c relaciona essa perda de massa que ocorre na dissolução com a perda da resistência a compressão simples e diametral normalizada. Observa-se na Figura 58a que a perda de massa aumenta com o tempo de exposição da rocha com o fluido nas duas amostras, a com hidróxido de cálcio (CH) e com cimento (CC). O ensaio que foi realizado com a água foi o que menos perdeu massa. Na Figura 58b-c, verifica-se que a medida em que o índice de massa dissolvida aumenta com o tempo, a resistência à compressão normalizada das amostras de rocha diminui.

A determinação do índice de massa dissolvida no ensaio da dissolução está diretamente ligada a perda da massa e, conseqüentemente, com a porosidade, como visto nas Tabelas 4 e 5 dos ensaios de dissolução e compilados na Figura 58a.

Corroborando com os estudos de Ciantia *et al.*, (2014) e De Groot, (1966), o resultado da dissolução química das ligações diagenéticas ocorre quando a rocha carbonática sintética é exposta ao ácido por um período maior. Com o tempo, as ligações que formam a estrutura da rocha são progressivamente desgastadas, tendendo o material se transformar em um solo calcáreo. A evolução do processo é governada pela taxa de reação de dissolução e a composição iônica do fluido ao qual a rocha é exposta. A variável motriz da dissolução é o progresso da reação, ou seja, o quanto de massa de calcita foi perdida.

Figura 58 - Evolução temporal do (a) Índice de massa dissolvida (IMD) com o tempo (volume poroso injetado) e (b) índice de massa dissolvida vs resistência à compressão normalizada das amostras de rocha sintética com hidróxido de cálcio e com cimento.





Fonte: O Autor (2023).

A fim de destacar o efeito dos diferentes procedimentos de dissolução na resistência a compressão simples e resistência à compressão diametral, a proporção da tensão e deformação das rochas, em relação ao antes e depois da dissolução (Ensaio $\frac{\text{depois dissolução}}{\text{antes dissolução}}$), são plotadas nas Figuras 58b-c. De fato, a dissolução é responsável por danificar a amostra, e essa taxa de dano evolui com a massa dissolvida normalizada para os diferentes ensaios discutidos aqui.

Outra estratégia que pode ser utilizada para estimar o índice de massa dissolvida, é por meio da avaliação em microescala via processamento de imagens de petrografia. Pois, de acordo com Ciantia *et al.*, 2016, os dados experimentais derivados do processamento de imagens permitem proceder uma correlação entre o índice de massa dissolvida (IMD) e a soma das áreas conectadas (Equação 6). Esta correlação só é válida para amostras com densidades iguais.

$$\text{IMD} = \frac{A_0 - A}{A_0} \quad (6)$$

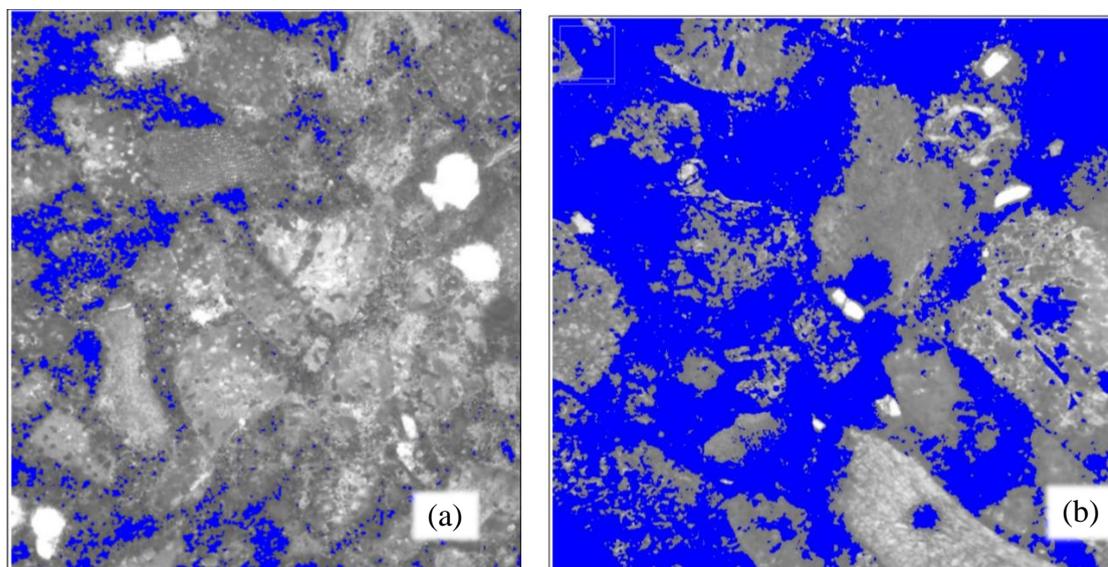
onde A e A0 são a área atual e inicial da estrutura, respectivamente. Por outro lado, a área total conectada é calculada com a soma de todos os elementos que não são vazios da superfície de referência analisada (Figura 59). E corroborando com os resultados da Figura 55a, na Figura 56 é possível interpretar o nível de IMD para cada imagem.

Para isso, foram selecionadas duas imagens microscópicas das amostras, uma antes da dissolução e a outra após 12 horas de dissolução. De acordo com a estimativa analisada nas imagens microscópicas, essa parte da amostra que foi selecionada teve o índice de massa dissolvida de 0,11%, ou seja, corresponde ao aumento dos poros decorrente da degradação da amostra pela injeção do fluido ácido (Figura 59).

Nos ensaios de dissolução, os parâmetros que determina o grau de degradação da amostra é, de fato, a quantidade de massa que foi dissolvida ou perdida nas amostras. Neste contexto, uma rocha carbonática alcançando o estado da Figura 59b pode perder cerca de 50% da sua resistência.

O mesmo procedimento realizado com água, foi identificado que a amostra perde cerca de 3% da sua resistência, ou seja, para chegar nas mesmas condições de degradação ao qual a rocha obteve com ácido, seriam necessárias 200 horas de exposição da amostra com a água, uma vez que o pH ácido acelera o processo de dissolução. Os resultados podem ser utilizados para prever ou validar o comportamento do material em água. No trabalho de Ciantia *et al.*, 2015, foi realizado ensaios de imersão de amostras carbonáticas brandas em água e ácido, e concluiu-se que a amostra degradada em um ano de imersão em água corresponde a uma hora de imersão com ácido.

Figura 59 - Análise das imagens microscópicas para estimativa do índice de degradação das amostras após injeção com ácido: a) amostra intacta e b) amostra degradada. Os pixels da parte azul correspondem a estimativa da porosidade da amostra CC.



IMD = 0

IMD = 0,11 %

Fonte: O Autor (2023).

4 PROCEDIMENTO NUMÉRICO

As interações químicas entre a rocha e um fluido podem alterar a permeabilidade e a porosidade das rochas, e devido a reações de dissolução acarreta o aumento da deformação do reservatório. Consequentemente, as propriedades geomecânicas podem ser alteradas. Impactos significativos dessas reações geram uma série de preocupações quando este processo pode causar danos aos poços, compactações de reservatórios, falhas etc. (RAZA *et al.*, 2018).

A perspectiva típica para lidar com modelagem constitutiva químico-mecânica é geralmente direcionada na evolução das propriedades mecânicas de um material, devido a variações em condições ambientais. Desta forma, neste trabalho é estudado as influências da elastoplasticidade clássica defendidas por Nova (2000), Tamagnini *et al.* (2002), Castellanza e Nova (2004), Merodo *et al.*, (2007), Ciantia *et al.*, (2015) e Ciantia *et al.*, (2018) para modelo degradação química e efeitos em rochas brandas, em que algumas variáveis internas relacionadas com sua cimentação, estão sujeitas a degradação mecânica e química.

O modelo empregado foi implementado em um código computacional em elementos finitos *in house* (CODE_BRIGHT) (Olivella *et al.*, 1994, Guimarães *et al.*, 2007), objetivando analisar e representar o comportamento da rocha quando em contato com fluido reativo sob condições edométricas, sendo implementado como uma extensão do Modelo Básico Barcelona (BBM) (ALONSO *et al.*, 1990) para solos não saturados, incorporando os efeitos da cimentação e da degradação química (SILVA, 2012). A variável química está relacionada com a cimentação do material, correspondente a concentração de CaCO_3 no material.

De acordo com Guimarães *et al.*, (2007) as análises acopladas hidromecânica e química (HMQ) para representar os resultados obtidos nos experimentos de dissolução com fluido reativo atrelado a cargas mecânicas, foram resolvidas de forma acoplada através da equação de balanço de energia e das equações de balanço de massa para a água e todas as espécies químicas.

4.1 MODELO CONSTITUTIVO BBM (MODELO BÁSICO BARCELONA)

O modelo Básico de Barcelona foi desenvolvido por Alonso *et al* (1990) para o estudo do comportamento de solos não saturados, com base nos conceitos da teoria da plasticidade, do estado crítico, e o modelo Cam Clay modificado. O modelo foi idealizado para descrever o estado de tensão isotrópico e triaxial, a partir dos resultados de experimentos

edométricos para solos não saturados, moderadamente expansivos, como areias, siltes e argilas de baixa plasticidade.

O BBM utiliza as variáveis do estado de tensões, onde \bar{p} representa o tensor total de tensão, I o tensor identidade, q o tensor desviador e s a matriz de sucção. Como definidas nas equações (7) e (8), \bar{p}_{net} é o excesso do tensor de tensão total sobre a pressão do atmosférica (net stress) e s a diferença entre pressão do ar e a pressão da água. Essas variáveis de estado de tensão permitem determinar o estado de tensão do solo, sem dependência das suas propriedades.

$$\bar{p}_{net} = \bar{p} - u_a I \quad (7)$$

$$S = u_a - u_w \quad (8)$$

onde u_a é a pressão de ar nos poros e u_w a pressão de água nos poros.

Na formulação do BBM, as mudanças elásticas e a deformação volumétrica específica v são relacionadas a \bar{p} e s , descrito na equação (9).

$$d\epsilon_v^e = k \frac{d\bar{p}}{v\bar{p}} + k_s \frac{ds}{v(s+p_{atm})} \quad (9)$$

onde v é o volume específico, p_{atm} é a pressão atmosférica e k e k_s são duas constantes elásticas do solo. O termo k representa a mudança no volume elástico causado pela variação da tensão \bar{p} , o termo k_s representa a mudança no volume elástico causado pela variação da sucção s . A pressão atmosférica p_{atm} é incluída na equação (10) para evitar deformações elásticas infinitas, pois a sucção tende a zero.

As linhas de compressão isotrópica normal para diferentes valores de sucção são todas assumidas como linhas retas no plano $v: \ln \bar{p}$, definido por:

$$v = N(s) - \lambda(s) \ln \left(\frac{\bar{p}}{p_c} \right) \quad (10)$$

Onde p_c é a pressão de referência para $v = N(s)$, $N(s)$ é o volume específico para $p = p_c$, $\lambda(s)$ é o parâmetro de compressão elasto-plástico do solo dependente da sucção (s).

A variação do $N(s)$ com a sucção é descrita como:

$$N(s) = N(0) - \kappa_s \ln \left(\frac{s+p_{at}}{p_{at}} \right) \quad (11)$$

Onde $N(0)$ é o valor de $N(s)$ com sucção zero. A suposição que existe um único valor de \bar{p} no qual o espaçamento entre a linha de compressão normal saturada e as linhas de compressão normal para todos os valores de s diferente de zero é dado pela equação (11), sendo uma observação importante dentro do modelo feita por Alonso *et al.* (1990), pois tem implicações

significativas para as posições das linhas de compressão normais para diferentes valores de sucção.

A variação da sucção de $\lambda(s)$ com a sucção é representada por:

$$\lambda(s) = \lambda(0)[r + (1 - r)\exp(-\beta s)] \quad (12)$$

onde β controla a taxa de rigidez do solo com a sucção (a rigidez do solo aumenta com a sucção) e r determina a máxima rigidez do solo, como descrito na equação (13).

$$r = \lim_{s \rightarrow \infty} \frac{\lambda(s)}{\lambda(0)} \quad (13)$$

O modelo possui duas superfícies de escoamento, a superfície de escoamento f_0 é representado pela equação (14) juntamente com a equação (15) e (16), é dependente do valor da tensão de escoamento para condições saturadas, p_0^* , e a outra superfície de escoamento f é dependente do valor do histórico máximo de sucção ocorrido anteriormente, S_0 , sua superfície de escoamento pretende modelar a ocorrência da deformação volumétrica plástica devido ao aumento da sucção além dos valores ocorrido antes.

$$f_1 = \left(\frac{q}{M}\right)^2 - (p + p_s)(p_0 - p) = 0 \quad (14)$$

$$p_0 = p^c \left(\frac{p_0^*}{p^c}\right)^{\frac{\lambda(0)-\kappa}{\lambda(s)-\kappa}} \quad (15)$$

$$p_s = ks \quad (16)$$

onde q representa a tensão desviadora, p a tensão principal, M a inclinação da linha de estado crítico, k parâmetro que descreve o aumento da tensão com a sucção, p_s tensão principal mínima correspondente ao valor dado de sucção, p_0 a tensão de escoamento para $s \neq 0$, p^c a tensão de referência, k parâmetro de rigidez elástica para mudanças na tensão média.

Em Alonso *et al.*, (1990) a lei de *hardening* e deformações estão associadas com as superfícies de escoamento f e f_0 , como visto, a equação (9) está associada com as deformações elásticas, porém quando as deformações são irreversíveis são chamadas deformações plásticas, obtidas pelas equações (17) e (18) respectivamente.

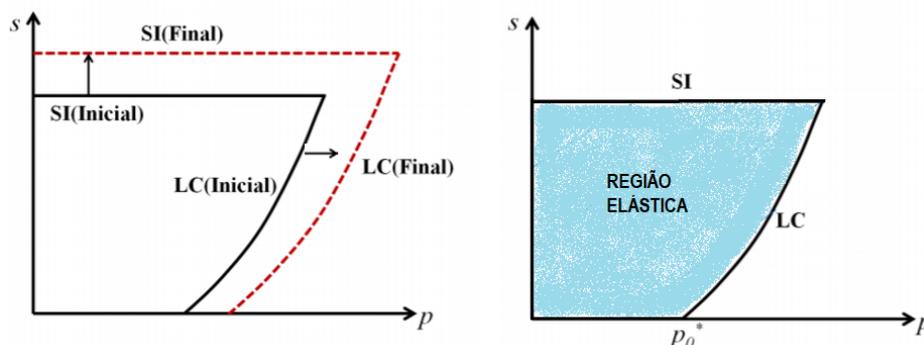
$$\frac{dp_0^*}{p_0^*} = \frac{v}{\lambda(0)-\kappa} d\varepsilon_v^p \quad (17)$$

$$\frac{ds_0}{s_0 + p_{atm}} = \frac{v}{\lambda_s - \kappa_s} d\varepsilon_v^p \quad (18)$$

onde $d\varepsilon_v^p$ representa o aumento da deformação volumétrica plástica. Como mostrado em Silva (2012), para representar graficamente o plano de tensão de pré-adensamento *versus*

sucção do comportamento elastoplástico de solos/rochas, é definido duas curvas de escoamento, a LC e SI, *load collapse* e *suction increase*, respectivamente. As variações que ocorrerem em p ou s no espaço limitado do estado de tensão terá deformações elásticas, ou seja, reversíveis, já se esse limite for extrapolado ocorrerão deformações plásticas, ou seja irreversíveis, aumentando assim o espaço elástico (Figura 60).

Figura 60 - Superfície de escoamento das curvas LC e SI.



Fonte: modificado Alonso *et al.* (1987).

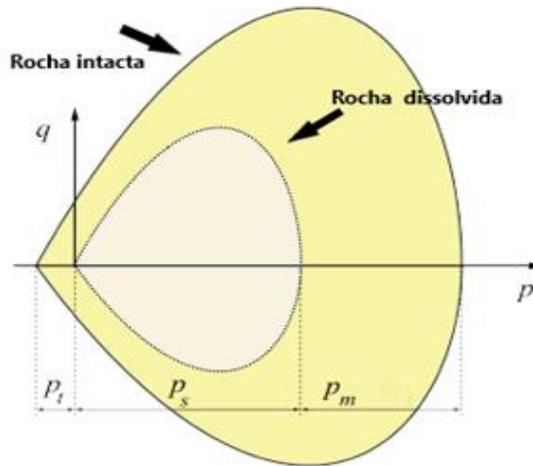
4.2 MODELO MECÂNICO COM CIMENTAÇÃO

A perspectiva típica para lidar com modelagem constitutiva químico-mecânica é geralmente direcionada na evolução das propriedades mecânicas de um geomaterial devido a variações das condições ambientais (HUECKEL, 2005). Uma vez que essas variações das condições ambientais como processos de transporte, reações químicas etc., influenciam a mecânica de um geomaterial.

Como mostrado em Nova (2001), o mesmo conceito utilizado para explicar o comportamento de geomateriais cimentados pode ser explorado para modelar o intemperismo de uma rocha. Uma vez que, o estudo da influência do modelo de degradação química no regime elastoplástico de solos cimentados ou em rochas brandas está associado a variáveis internas relacionada com a força de ligação que, de acordo com Nova (2000), Tamagnini *et al.*, (2002), Castellanza e Nova (2004) e Ciantia *et al.*, (2015) está sujeita a degradação.

A nível microscópico, a degradação causada por exemplo pela dissolução química, acarreta uma progressiva destruição intergranular das ligações, e que a principal consequência é a redução progressiva do tamanho do domínio elástico inicial do material conforme mostrado na Figura 61, na qual é apresentada a superfície de escoamento.

Figura 61 - Representação do plano $p : q$ da superfície de escoamento de uma rocha antes e após intemperismo.



Fonte: Modificado Tamagini (2016).

De acordo com a Figura 61 a superfície de escoamento é regida por três variáveis escalares internas p_s , p_m e p_t . A variável p_s controla o tamanho do domínio elástico para um material não cimentado, enquanto as duas variáveis de estado p_m e p_t são introduzidas para levar em conta os efeitos macroscópicos das ligações intergranulares. A variável p_t está ligada à resistência elástica do solo cimentado, enquanto p_m com o aumento do domínio elástico (MERODO *et al.*, 2007). O parâmetro de tensão pode ser definido:

$$p_c = p_s + p_m + p_t \quad (19)$$

Em geral, p_s , p_m e p_t dependem do tensor total de plástico de tensão ε_{ij}^p e, possivelmente, do parâmetro de degradação escalar X_d variando entre 0 (rocha intacta) e 1 (degradação total), de acordo com as seguintes leis da evolução:

$$p_s = p_s(\varepsilon_{ij}^p) \quad (20)$$

$$p_m = p_m(\varepsilon_{ij}^p)Y(X_d) \quad (21)$$

$$p_t = p_t(\varepsilon_{ij}^p)Y(X_d) \quad (22)$$

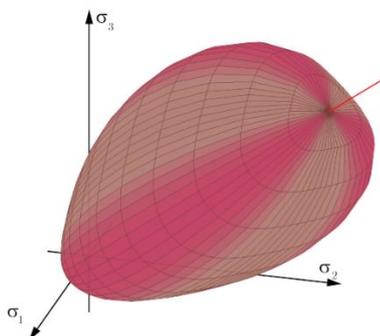
É possível descrever a degradação do efeito mecânico com as variáveis p_m e p_t decaindo com ε_{ij}^p . A quantidade escalar Y é uma função normalizada do grau de resistência X_d , e leva em conta os efeitos da degradação química.

A equação geral para superfície de escoamento das tensões no espaço é expressa pela equação 23.

$$f[\sigma'_{ij}, p_k(\epsilon_{ij}^p, X_d)] = 0 \quad (23)$$

onde σ'_{ij} é o tensor da tensão efetiva e p_k indica o conjunto de variáveis internas que controlam o tamanho do domínio elástico, cuja evolução é fornecida pela equação 23. A Figura 62 ilustra a superfície de escoamento das tensões no espaço.

Figura 62 - Visão da tensão principal no espaço.



Fonte: Tamaglini (2016).

A expressão analítica da função $Y(X_d)$ utilizado nas simulações foi estabelecida com base em dados experimentais sobre amostras de rocha testados em graus de intempéries diferente, uma escolha adequada para $Y(X_d)$ é fornecida pela seguinte equação parabólica (Castellanza, 2002; Ciantia, 2014).

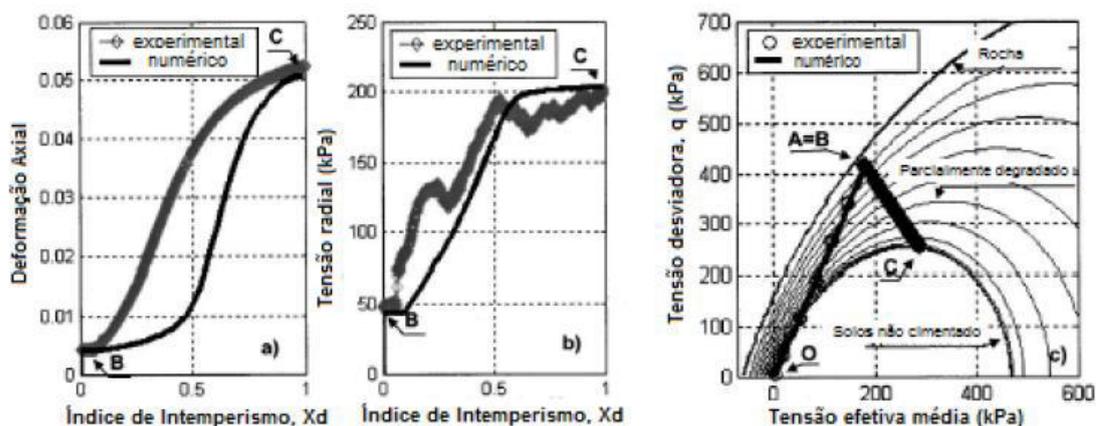
$$Y(X_d) = (1 - X_d)^2 \quad (24)$$

Onde X_d é um índice escalar que descreve a evolução a degradação química. A formulação analítica completa da equação constitutiva.

Como exemplo, no trabalho de Castellanza e Nova (2014) os parâmetros determinados nos experimentos foram tomados como um guia para simular o comportamento do material. Para o ensaio com a areia cimentada, o modelo prediz o comportamento mostrado nas Figura 63 (a-c). O comportamento do modelo tende a convergir com a tensão do ensaio, mas algumas diferenças são registradas na velocidade com que são atingidos os valores assintóticos da tensão radial e deformação axial. É interessante notar, no entanto, que particularmente, a simulação do modelo da tensão radial varia rapidamente, enquanto a taxa de deformação axial é mais baixa. Por

razões de simetria e a condição de deformação lateral zero, o único componente do tensor de tensão que pode ser diferente de zero é a deformação axial.

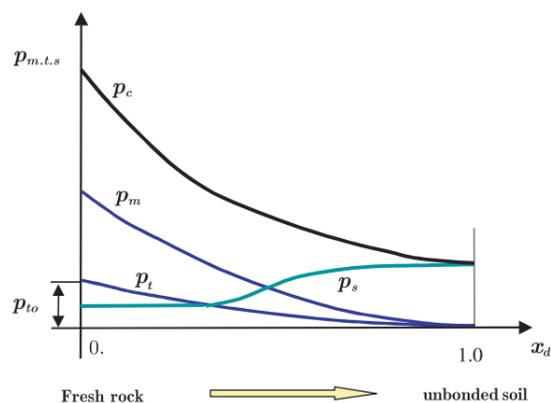
Figura 63 - Simulação referente a amostra de areia cimentada artificialmente: (a) deformação axial experimental e calculada ϵ_a versus X_d ; (B) o estresse radial σ_{rr}' versus X_d ; (C) trajetórias de tensão no plano triaxial.



Fonte: Castellanza e Nova (2004).

Na Figura 63c tem-se a trajetória de tensões, onde verifica-se que a taxa de tensões decresce durante o processo da dissolução até um determinado valor limite (B-C), neste ponto, o estado de tensão é fixado de modo que as taxas de deformação elástica são zero. O processo para no ponto C, quando o material está totalmente degradado. Na Figura 64 se observa nas variáveis internas que o parâmetro de *hardening* p_s deve aumentar durante o carregamento plástico mesmo se o domínio do domínio elástico diminuir, devido a ocorrência da deformação positiva do volume plástico.

Figura 64 - Evolução das variáveis de *hardening* com a degradação do material.



Fonte: Merodo *et al.* (2007).

Merodo *et al* (2007) utilizaram o modelo proposto por Castellanza e Nova (2004) e concluiu que o contato de um fluido reativo com rochas brandas afeta diretamente o seu comportamento mecânico. Isto pode ter relevância para a engenharia, uma vez que o deslocamento e mesmo a falha podem ser desencadeados por degradação progressiva das características mecânicas do material.

4.3 MODELO DE TRANSPORTE REATIVO DE ESPÉCIES QUÍMICAS

O transporte reativo em meios porosos não depende somente no fluxo de fluido no qual as substâncias do meio se dissolvem, mas também de processos físicos, químicos e biológico ao qual esse fluido é submetido (KNOP, 2005). De acordo com Moncada (2004), as características importantes a serem considerados no transporte reativo do meio poroso, são a distribuição granulométrica, teor de finos, mineralogia, distribuição de vazios, grau de saturação e a troca catiônica.

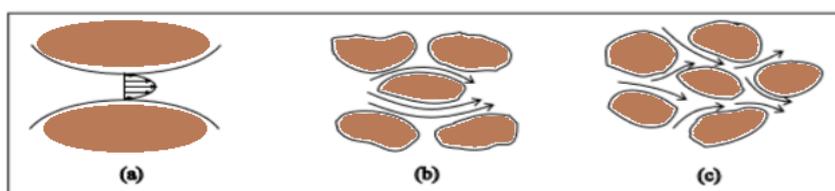
Os modelos de transporte reativo são ferramentas essenciais para o entendimento do transporte de espécies químicas dissolvidas na fase líquida através do meio poroso, ou seja, relaciona o fluxo de água com reações químicas, levando em consideração a especiação de espécies aquosas, dissolução e precipitação de minerais, processos advectivos e dispersivos de espécies aquosas e gasosas (LU, 2009). O escoamento de fluidos em um meio poroso é um processo de grande interesse para o entendimento de alguns eventos da ciência e da engenharia, principalmente quando atrelado a interações químicas, como exemplo a variedade de processos de extração de petróleo (WHITAKER, 1986).

Segundo Steefel e Maher (2009), os processos de transporte importantes a serem estudados são; a difusão molecular, advecção e dispersão.

- **Difusão Molecular:** Ocorre quando um soluto dissolvido na água se desloca de uma área com maior concentração para uma área de menor concentração, objetivando equalizar a concentração em toda a massa de fluido. Este fenômeno é independente da velocidade do fluxo, porém aumenta com a turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica (FREEZE e CHERRY, 1979).
- **Advecção:** A advecção ocorre devido ao processo de fluxo de fluido no meio poroso. Os solutos presentes no meio se movimentam na mesma velocidade que o fluido, porém não é modificada a concentração da solução.
- **Transporte por dispersão:** A dispersão ocasiona um espalhamento do soluto decorrentes das variações de velocidade do fluido dentro do meio poroso (NOBRE, 1987).

Esse espalhamento quando na direção do fluxo é denominado dispersão longitudinal, porém quando na direção perpendicular ao fluxo, é dispersão transversal. Quando levado em conta esse processo microscopicamente, dispersão em canais individuais, variação da velocidade em diferentes canais decorrente da variação nos poros ao longo do caminho do fluxo, o desvio da trajetória de fluxo devido a tortuosidade e interligações entre os canais (Figura 65).

Figura 65 - Mecanismos de dispersão. a) Mistura mecânica; b) Dispersão em canais individuais e, c) Tortuosidade e interligações entre os canais.



Fonte: Modificado Moncada (2004).

A continuidade de massa de cada espécie química é expressa pela equação de transporte reativo. Além das reações homogêneas usuais ocorridas na fase líquida (formação do complexo aquoso, ácido/base e oxidação/redução), as reações que trocam matéria entre a fase líquida e a fase sólida também são levadas em consideração. As principais reações heterogêneas consideradas são a dissolução/precipitação de minerais e troca de cátions. Apenas alguns processos de dissolução/precipitação são controlados por cinética. As equações de transporte descrevem a continuidade de massa de cada espécie química no meio poroso (GUIMARÃES, 2002).

O desenvolvimento da equação do transporte reativo usa uma abordagem geral do balanço de massa de cada uma das espécies presentes no meio (GUIMARÃES, 2002).

O desenvolvimento da equação do transporte reativo usa uma abordagem geral do balanço de massa de cada uma das espécies presentes no meio (GUIMARÃES, 2002).

Considerando o transporte reativo de N espécies químicas em um meio não saturado deformável. O transporte para cada uma dessas espécies pode ser demonstrado pela equação 25:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_1 \rho_1 C_i + \nabla \cdot J_i = R_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (25)$$

onde C_i é a concentração das espécies i em moles/Kg da solução, R_i é a taxa da produção total de i espécies em moles/m³/s decorrente das reações químicas e, J_i é o fluxo total de espécies i em moles/m²/s. De acordo com a Equação 26, o fluxo total J_i é dividido entre o fluxo advectivo J_i^A e o fluxo não advectivo J_i^{NA} .

$$J_i = J_i^A + J_i^{NA} \quad (26)$$

O fluxo advectivo é, por sua vez, a soma do movimento da fase líquida em relação à fase sólida. Já o fluxo não advectivo é a consequência da difusão molecular e da mecânica dispersão. Por simplicidade, assume-se que o tensor de dispersão mecânico é o mesmo para todos os solutos. Isto tem uma consequência vantajosa de que a carga elétrica é conservada nas equações de transporte reativo quando as reações químicas são balanceadas com carga. Ao final de várias transformações a equação final de transporte reativo pode ser demonstrado por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\phi S_i \rho_i N_j) + \nabla \cdot [\rho_i (Ua)_j q_1 - D_1 \nabla (Ua)_j + \phi S_i \rho_i U_j \dot{u}] + \sum_{m=1}^{N_m} V_{jm} r_m = 0 \quad (27)$$

$$(j = 1, 2, \dots, N_c) \quad (28)$$

onde onde U_j é a concentração analítica total; $(Ua)_j$ é a concentração aquosa total da espécie primária j , são definidas nas Equações 29 e 30.

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} V_{ij} x_i \quad (j = 1, 2, \dots, N_c) \quad (29)$$

$$(Ua)_j = \lambda_j (i + \sum_{i=1}^{N_x} V_{ij} \lambda_i x_i) \quad (i = 1, 2, \dots, N_c) \quad (30)$$

C_j e X_i são as concentrações de espécies primárias e secundárias, respectivamente; λ_j e λ_i são a mobilidade das espécies primária e secundária, respectivamente, e possuem valor zero quando a espécie não está na fase aquosa e diferente de zero quando estiver. r_m é a taxa de precipitação ou dissolução do mineral m sob condições cinéticas; N_m é o número de minerais em condições cinéticas; v_{jm} é o número molar de espécies primárias j em um mol de mineral m ; N_c é o número de espécies primárias; e N_x é o número de espécies secundárias.

Essa formulação de transporte reativo foi baseada no Trabalho de Guimarães *et al.*, (2007) que estudou um exemplo de aplicação envolvendo a simulação de um caso bastante complexo: um teste de aquecimento *in-situ* em grande escala simulando as condições de um repositório de alto nível resíduos radioativos, tem sido concluído que, o desempenho da análise acoplada THMC (thermo-hydro-mechano-chemical) de problemas reais de engenharia vem se tornando uma proposta bastante viável.

4.4 BALANÇO DE MASSA DE MINERAIS: Calcita

Nos ensaios, o dano causado pelo intemperismo forçado nas amostras é decorrente do processo de perda de massa dos minerais que são propensos a reagir com fluidos (como explicado no capítulo 3). De acordo com Ciantia *et al.*, (2014), a evolução do balanço da massa desses minerais pode ser analisada a partir do ensaio de dissolução, com base na equação 31:

$$M_{tot} = M_s + M_f \quad (31)$$

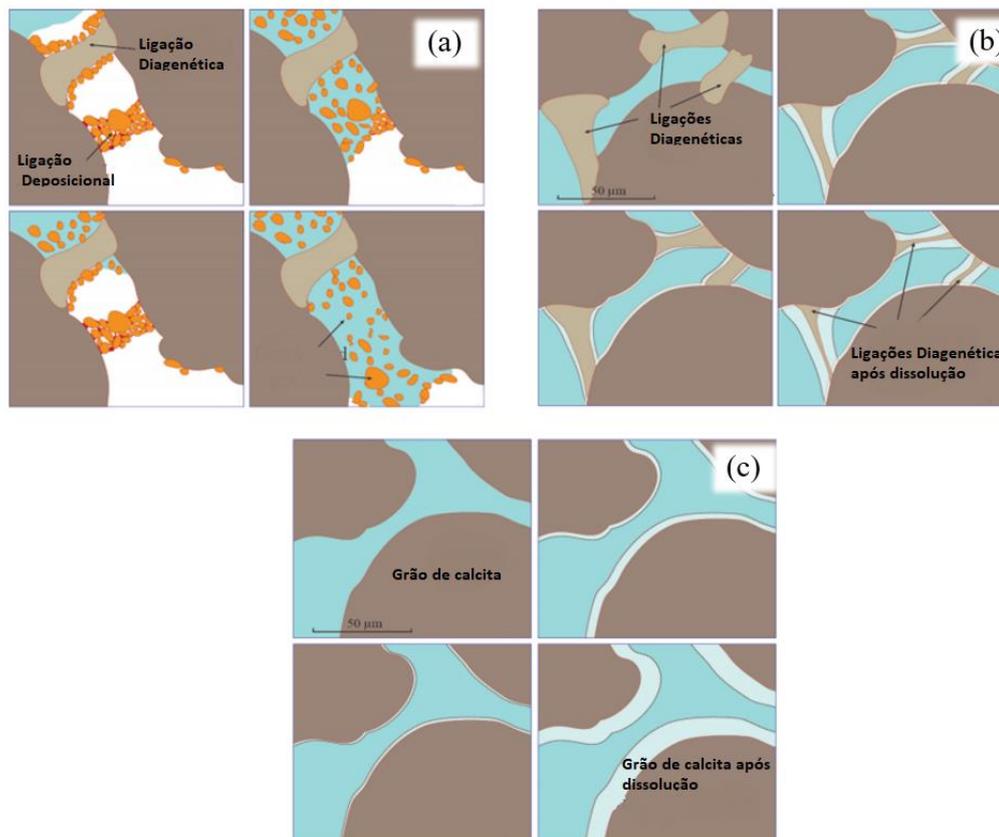
onde M_{TOT} é a massa total dos minerais, M_s composição da massa sólida e M_f quantidade restante da fase fluida. A massa sólida pode ser decomposta em três componentes, M_{GR} que é massa do grão do mineral de calcita, M_{Db} as ligações diagenéticas (ligações fortes) entre os grãos de calcita e, M_p é a massa das ligações deposicional total (ligações fracas).

$$M_s = M_{GR} + M_{Db} + M_p \quad (32)$$

Desta forma, a variação da massa dos minerais de calcita estudado neste trabalho e baseado nos trabalhos de De Groot 1966; Ciantia *et al.*, 2014. São importantes para entender a teoria do que ocorre durante o procedimento experimental em escala microscópica. Que tem como proposta representar os níveis de degradação do material que forma a estrutura sólida do material, e entender o que ocorre nos ensaios de dissolução realizados com água e com uma solução ácida.

A Figura 66 representa de forma clara a proposta dos níveis de dissolução, onde as ligações deposicionais são as ligações mais fracas e podem ser dissolvidas em pouco tempo por água (pH= 7), por exemplo. Já para as ligações diagenéticas são ligações mais fortes, de sustentação da estrutura da amostra e para dissolver essas ligações é necessário um tempo maior de percolação do fluido, bem como um pH mais baixo, ou seja, um fluido reativo.

Figura 66 - Teoria da evolução da degradação da estrutura do material em escala microscópica. a) Sendo ilustrado a desestruturação das ligações deposicionais, b), dissolução das ligações diagenéticas e c) dissolução dos grãos de calcita.



Fonte: Ciantia *et al.* (2014).

4.5 ANÁLISE NUMÉRICA

A análise numérica quando atrelada aos dados experimentais é importante para o entendimento do comportamento das propriedades mecânicas de um geomaterial devido a variações em condições ambientais.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo proposto por Castellanza e Nova (2004), para as análises das alterações nas tensões e deformações decorrentes da perda da cimentação na região elástica do modelo.

As simulações numéricas realizadas nesta pesquisa foram implementadas por Silva, (2012) em um código computacional em elementos finitos *in house* CODE_BRIGHT, (COupled DEformation BRine Gas and Heat Transport) (Olivella *et al.*, 1994, Guimarães *et al.*, 2007), objetivando analisar e representar o comportamento da rocha quando em contato com fluido reativo sob condições edométricas, sendo implementado como uma extensão do Modelo Básico

Barcelona (BBM) (ALONSO *et al.*, 1990) para solos não saturados, incorporando os efeitos da cimentação e da degradação química.

Para verificar o modelo proposto, foram realizadas simulações com dados das amostras das rochas sintéticas e com os resultados dos experimentos realizados nesta pesquisa. Para as análises, foi considerado que as amostras possuem um mineral reativo que representa o material cimentante. Para que ocorra o efeito da dissolução nas amostras, é injetado uma água subsaturada de um mineral com uma concentração x_1 . E à medida que essa água subsaturada é injetada (advecção), o mineral existente na amostra é dissolvido pelo gradiente químico entre o mineral e a água (difusão). Desta forma, a água subsaturada de entrada, ficará saturada com o mineral cimentante da amostra, ou seja, o mineral da água subsaturada ficará mais saturada com o mineral (passando da concentração x_1 para x_2).

4.5.1 Caso 1D: Condições Edométricas

Descrição do problema e metodologia

Foi utilizada uma malha unidimensional com 20 elementos, com base nas propriedades das rochas sintéticas e condições iniciais do experimento sob condições edométricas. Assim, foi inserido $\sigma_v = 400$ Kpa (carga vertical), $\phi_o = 0,35$ (porosidade) e dissolução com a água subsaturada de aproximadamente 7 horas de duração. Nas tabelas 11 e 12 estão descritos os dados que foram utilizados na simulação numérica, para análise de comparação com os dados experimentais. Os parâmetros foram baseados em trabalhos que estudam a degradação mecânica-química de rochas frágeis ou solos cimentados (Nova *et al.*, 2003; Gens *et al.*, 2007; Uchaipichat, 2011; Lins *et al.*, 2014, Ciantia *et al.*, 2018) e foram sendo ajustados de acordo com os resultados experimentais.

Tabela 11 - Parâmetros associados ao modelo constitutivo quanto a mudança de p e com a curva LC.

λ_0	k_i	r	P^c	M	μ	e_0	p_0^*
0.2	0.05	2.2	0.01	1	0.3	0.58	40 kPa

Fonte: O Autor (2023).

Sendo, P^c a tensão de referência, M a inclinação da linha dos estados críticos, μ o coeficiente de *poisson*, e_0 valor do índice de vazios, p_0^* tensão de pré-adensamento, k_i parâmetro de rigidez elástica para variação de tensão, r parâmetro que define a máxima rigidez da amostra e λ_0 parâmetro de compressão elasto-plástico do solo na condição saturada.

Tabela 12 - Parâmetros associados ao modelo constitutivo BBM com cimentação

p_t	β	ρ_t
0.15	5	30

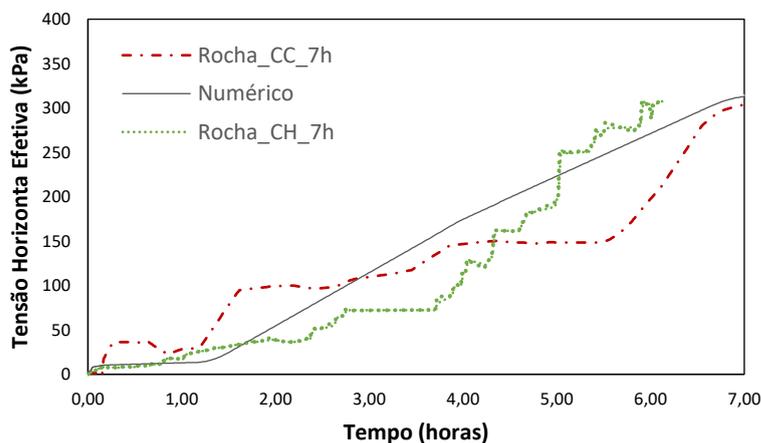
Fonte: O Autor (2023).

Onde, p_t é o parâmetro associado ao comportamento da coesão adicional devido a cimentação, β é uma constante de proporcionalidade e ρ_t a taxa de controle da degradação mecânica.

b) Análise dos Resultados

Na Figura 67 se observa o comportamento do modelo com relação aos valores obtidos nos experimentos quanto as tensões horizontais. O modelo representa a influência da degradação química que ocorre durante a dissolução com o fluido, sendo observado que como ocorre um confinamento lateral da amostra, a tensão horizontal aumenta gradativamente decorrente das deformações plásticas que sucede pela degradação da amostra.

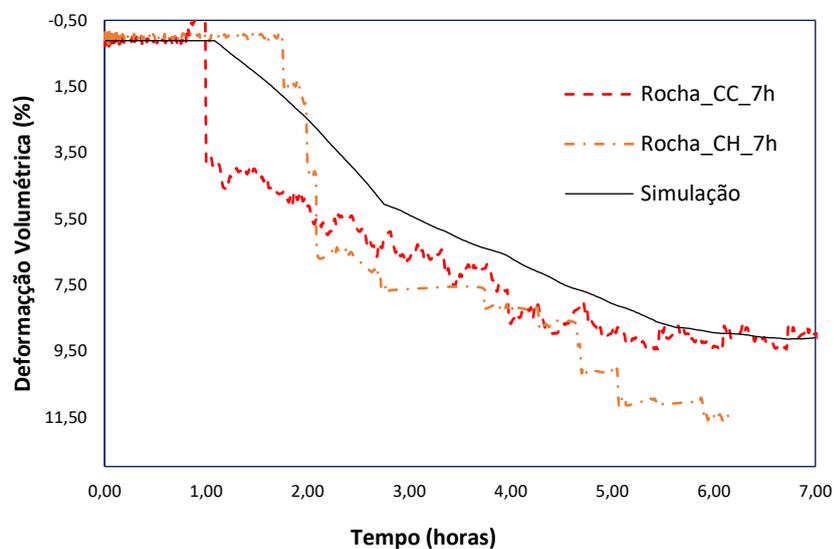
Figura 67 - Comparação da evolução da tensão Horizontal Efetiva com o tempo.



Fonte: O Autor (2023).

Na Figura 68 é possível observar a deformação volumétrica devido a influência da dissolução que ocorre na amostra. Nesta fase, ocorrem as mudanças nas características das amostras, tornando-as de intactas para degradadas, podendo ser melhor analisado na Figura 69, que representa o grau de degradação das amostras, onde na fase de carregamento (1 – 2) o valor fica constante em 0, ou seja, não ocorre modificações nas amostras, enquanto na fase de dissolução (2 – 3) o valor aumenta até 1, que representa que a amostra está degradada.

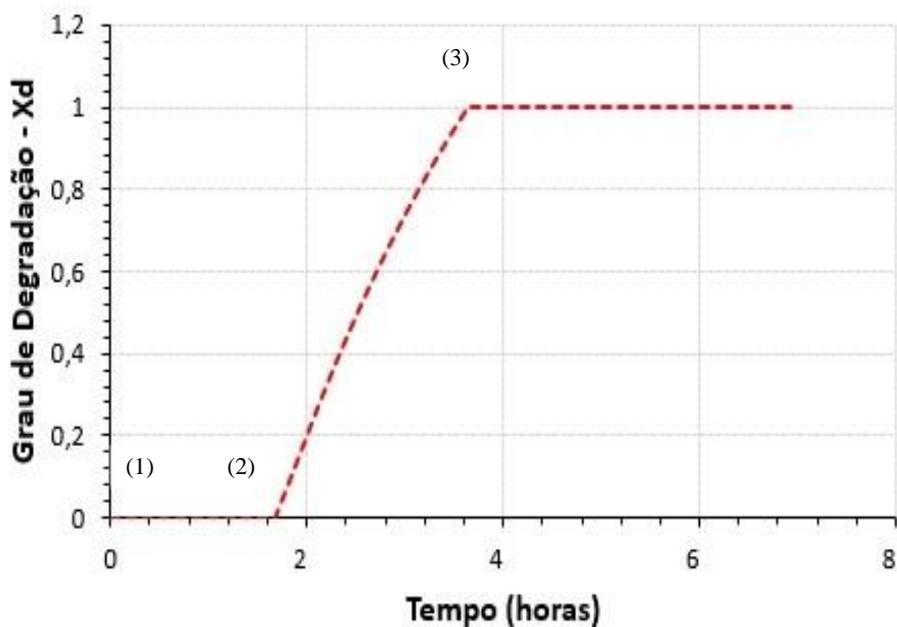
Figura 68 - Comparação da evolução da deformação volumétrica com o tempo.



Fonte: O Autor (2023).

A simulação representou bem o que acontece com os experimentos, que o processo de dissolução decorrente da perda da massa reflete em modificações nas características iniciais das amostras, que são refletidos durante o ensaio com as tensões e deformações.

Figura 69 - Evolução do Grau de degradação durante dissolução.

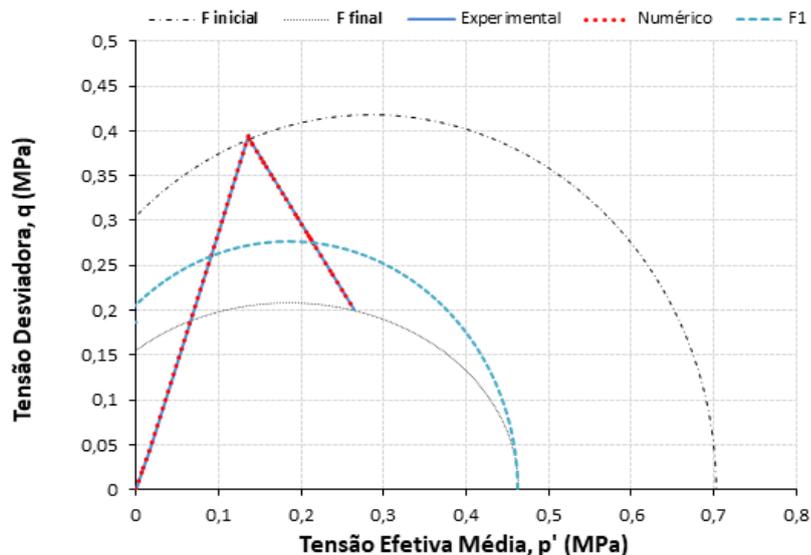


Fonte: O Autor (2023).

Na trajetória de tensões do comportamento das amostras (Figura 70) é observado que, devido ao enfraquecimento das amostras, ocorre a diminuição do domínio elástico da amostra à medida que a mesma vai perdendo sua cimentação, ou seja, à medida que a tensão efetiva média aumenta e a degradação química ocorre, a tensão desvio diminui linearmente. Assim, quanto mais degradado, a sua resistência ao cisalhamento é afetada.

A envoltória *FI* representa outro nível de degradação em que a amostra pode ficar, assim pode ser traçado a envoltória para condições diferentes de degradação da amostra.

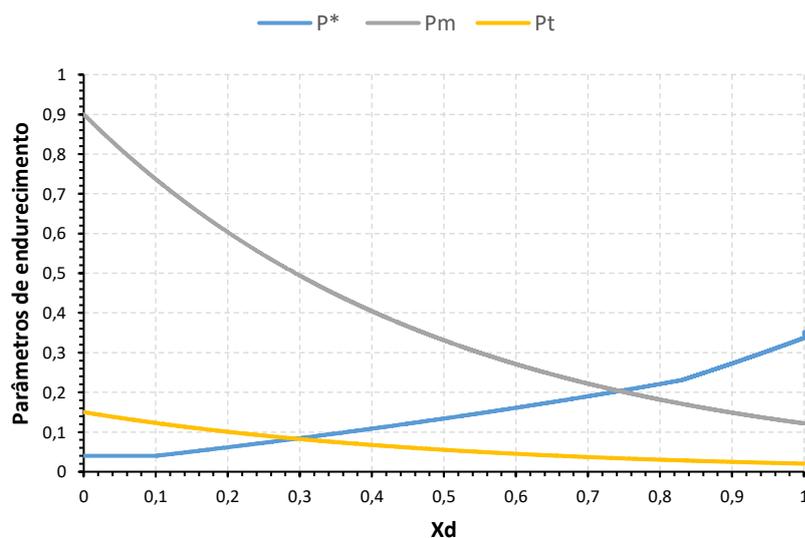
Figura 70 - Trajetória de Tensões.



Fonte: O Autor (2023).

Quanto aos parâmetros de endurecimento, p_m e p_t caracterizam a resposta do estado de tensão decorrente do nível de degradação. Então, a alteração do comportamento da resistência ao cisalhamento é representada pelo parâmetro p_t , o qual diminui e gera um decaimento na superfície de fluência. Já o p^* aumenta com a degradação da amostra devido as deformações volumétricas compressivas (Figura 71).

Figura 71 - Evolução dos parâmetros de endurecimento com a degradação.



Fonte: O Autor (2023).

Diante dos resultados expostos, afirma-se que nas amostras estudadas o fator cimentação é um componente de sua estrutura e, que confere a rocha uma resistência acessória à tração

intervindo no desempenho mecânico do material. A degradação química acelera a mudança do comportamento mecânico, produzindo mudanças no estado de tensão e consequentemente nas deformações.

Outro ponto importante a se analisar no estudo de injeção de fluidos em reservatórios, é o conhecimento do tipo de fluido a ser injetado, uma vez que, este pode interferir nas condições as quais a rocha reservatório está submetida, que é o foco de estudo desta tese. Por exemplo, de acordo com Mimbela, (2006), se a água for injetada deve, ser compatível com a água da formação, com a rocha reservatório e ser injetada na temperatura do reservatório, para reduzir danos ao reservatório.

A ideia da simulação é representar e prever o que pode acontecer com uma rocha branda e constituída de minerais susceptíveis a reação com fluidos, que a partir do modelo constitutivo, verifica-se uma modificação no comportamento mecânico da rocha durante o processo de intemperismo e, do ponto de vista da engenharia, podendo se tornar uma ferramenta efetiva no que se diz a captar esses efeitos, tanto para análises de ensaios de laboratórios quanto para escala de reservatório. Assim, a ferramenta da modelagem acoplada vem se tornando apropriada para um prognóstico efetivo do comportamento de reservatórios que pode evitar problemas como a compactação e subsidência.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Neste capítulo serão apresentados os principais pontos de conclusão do trabalho, bem como sugestões para pesquisas futuras.

5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho mostra, através do estudo com rochas sintéticas, o que pode ocorrer em rochas carbonáticas “brandas” quando em contato com fluidos. As rochas carbonáticas são consideradas heterogêneas tanto no aspecto da sua estrutura física e mecânica quanto mineralógica, por tanto, a contribuição desta pesquisa também tenta abranger rochas sintéticas com composições mineralógicas diferentes.

Nas duas amostras de rocha utilizadas nesta pesquisa, ocorreu alterações em suas características iniciais, por serem compostas por materiais que possuem um certo grau de solubilidade em água e esse grau é acrescido quando em solução ácida. Assim, foram observados os seguintes pontos:

(1) A dissolução com a solução ácida e com maior tempo de injeção de fluido causou maiores deformações volumétricas e maiores valores da tensão horizontal efetiva, e a medida em que ocorre o enfraquecimento do material causado pela dissolução a tensão horizontal efetiva aumenta gradativamente. As análises de tensão e deformação são importantes para o entendimento da influência que a fase de enfraquecimento da amostra (*softening*) tem no comportamento mecânico das amostras a diferentes tempos de dissolução, pois a medida em que a rocha vai perdendo a cimentação ocorre a diminuição do domínio elástico e a resistência mecânica da rocha é afetada. Os fatores que influenciaram na degradação das rochas foram dois: reatividade do fluido e tempo de exposição ao fluido.

(2) A partir dos resultados experimentais, foi observado que na dissolução com a água as mudanças nas propriedades das amostras (tanto físicas quanto mecânicas) são poucas, porém o valor do pH da solução aumentou levemente, comprovando que houve a dissolução dos minerais. Assim, o que ocorre é o carreamento dos grãos que estavam sem cimentação.

Na metodologia da Dissolução 3, fica evidente que a solução ácida acelera a dissolução dos minerais das amostras, devido a reação do íon H^+ com os minerais de calcita, ou seja, o ácido enfraquece e até destrói as ligações que existe entre os grãos, e quando o fluxo de água é adicionado, os grãos que ficaram “soltos” são dissolvidos.

(3) A interação da rocha com o fluido ácido ocasionou mudanças nas propriedades físicas das amostras, como por exemplo o aumento da permeabilidade, bem como a porosidade em

cerca de 61,2% e 44,3% para a amostra com hidróxido de cálcio e com cimento respectivamente;

(4) Do ponto de vista microscópico, foi verificado que esse aumento da porosidade foi decorrente da dissolução dos minerais de calcita, analisado através das análises petrográficas e das DRX. Bem como, foi identificado que as amostras produzidas em laboratório possuem porosidade primária e, por consequência da injeção do fluido, as rochas obtiveram também a porosidade intra-partículas, decorrente da dissolução dos minerais.

(5) A técnica da análise da estrutura interna das amostras via μ CT e reconstrução 3D das imagens de tomografia, vem sendo aplicadas cada vez mais, pois segundo Higo *et al.*, (2019), a técnica fornece com sucesso as características internas em amostras semelhantes sob condições hidromecânicas acoplada, neste caso, hidromecânica e química.

Além disso, foi avaliado a análise 2D, a estrutura 3D dos poros das amostras antes e após a injeção com o fluido e, quantificado o aumento máximo da porosidade de 11,8% para 41,3% e 31,6% para 52% respectivamente. Além disso, foram comparados os valores da determinação das porosidades realizado em laboratório e via estimativa imagens μ CT. O estudo da estimativa da porosidade de rochas tem sido mais eficaz via μ CT, uma vez que é considerado toda estrutura da amostra e por ser um procedimento não destrutivo. O método proposto também foi capaz de quantificar os poros conforme sua área e expressar essa informação em termos de orientação dos poros, provendo informações adicionais sobre o caminho preferencial que o fluxo percorreu. Os resultados dessa análise mostraram relação direta com as porosidades de referência obtidas e utilizando essa metodologia ainda foi possível caracterizar adequadamente a fratura da amostra antes e após a dissolução. Onde foi constatado um aumento de cerca de 82% da área de abertura da fratura ao longo da amostra.

(6) A análises mecânicas (UCS) também foram importantes para quantificar as alterações nas características mecânica das amostras, pois ocorreu a perda da resistência máxima nas rochas sintéticas estudadas em cerca de 78% e 65% da amostra com hidróxido de cálcio e da amostra com cimento respectivamente.

(7) O modelo proposto por Castellanza e Nova (2004) (BBM) aplicado neste trabalho, representou de forma adequada o comportamento dos ensaios experimentais realizados. A partir do caso simples 1D representando um ensaio edométrico, onde um fluxo de fluido subsaturado com um mineral x_I foi injetado em uma amostra saturada com esse mesmo mineral (x_I), foi possível representar o comportamento ocorrido nos experimentos (dissolução sob condições edométricas). Uma vez que à medida que o fluxo percorria pelos poros da amostra, o mineral contido na amostra (x_I) se dissolve e ocorre a variação com o tempo da concentração das

espécies químicas, ou seja, ocorre a degradação da amostra, refletindo no aumento dos deslocamentos vertical e tensão horizontal.

A partir dos resultados, foi possível compreender a mudança nas características da rocha gerada pela injeção de fluido, sendo este o principal agente da degradação mecânica da rocha reservatório, contribuindo em sua compactação e subsidência. Desta forma, o modelo permitiu explicar a influência da degradação química nas propriedades mecânicas das rochas e assim descrever a mudança no estado de tensão e deformação gerado pela mudança no ambiente ao qual a rocha se encontrava.

(9) Esses casos numéricos representam o estudo do efeito *water-weakening* no contexto da compactação e subsidência, para trabalhos de engenharia que envolvem a interação rocha-fluido, como por exemplo eventos ocorridos em plataformas de petróleo, estão cada vez mais sendo estudados, uma vez que a interação com o fluido pode alterar as condições as quais a rocha reservatório está submetida.

Assim, da perspectiva da engenharia, as alterações que ocorrem nas propriedades das rochas pelo intemperismo, ou seja, pela degradação química, torna esse fenômeno relevante, pois gera o aumento da deformação em estruturas geotécnicas que estão dispostos nessa rocha e pode comprometer a estabilidade mecânica, nos piores casos.

5.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para dar continuidade ao tema abordado apresenta-se a seguir algumas sugestões para pesquisas futuras.

- Como o estudo de rochas carbonáticas sintéticas vem cada vez mais avançando, estudar a otimização na produção de novas rochas sintéticas para caracterização física e mecânica.

- A realização de ensaios triaxiais é recomendado para uma análise mecânica completa das amostras de rocha antes e após a injeção do fluido.

- Recomenda-se realizar ensaios com mais tempo de injeção de fluido e possibilitar a aplicação de cargas verticais superiores, adquirir uma célula edométrica modificada (com anel fino para possibilitar a leitura de deslocamentos horizontais) mais resistente.

- Quanto as análises da estimativa do cálculo da porosidade, seria interessante tentar outras metodologias de quantificação dos valores e comparar, para aprimorar ainda mais a análise desse parâmetro, uma vez que é um tema de bastante discussão na área.

- Recomenda-se melhorar o modelo químico-elastoplástico comparando com outros modelos que considera a degradação mecânica e química. E ainda fazer uma análise da influência da do acoplamento hidro-químico e hidromecânico e químico e avaliar o efeito

mecânico do modelo, como pressão, resistência, porosidade, parâmetros do modelo constitutivo, possibilitando assim um melhor estudo da sensibilidade para estimar-se a influência destes na resposta do modelo.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, E. E; GENS, A.; JOSA, A. A **Constitutive Model for Partially Saturated Soil**. *Géotechnique*, vol. 40, nº 3, pp. 405-430, 1990
- AHARONOV, E., TENTHOREY, E. AND SCHOLZ, C.H. (1998). **Precipitation sealing and diagenesis 2**. Theoretical analysis. *J. Geophys. Res.*, 103(B10): 23969- 23981.
- ALVES, J.; COELHO, L.; BAUD, P.; GUEVARA Jr, N.; WONG, T. **Estabilidade de Poços em Rochas Carbonáticas**. 4º PDPETRO. Campinas, outubro 2007.
- ANP. 2013. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Superintendência de Desenvolvimento e Produção (SDP). 26p.
- AUSTAD, T. et al (2008). **Seawater in Chalk: An EOR and Compaction Fluid**. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/118431-PA.
- BAI et al., 2017 M. Bai, Z. Zhang, X. Cui, K. Song **Studies of injection parameters for chemical flooding in carbonate reservoirs** *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 75 (2017), pp. 1464-1471, 10.1016/j.rser.2016.11.142.
- BASTOS, Gabriel. **BACIA DE CAMPOS: Sumário Geológico e Setores em Oferta**. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015.
- BEAR, J. **Dynamics of fluids in porous media**. American Elsevier, New York 1972.
- BEARD D.e. & Weyl P.K. 1973. Influence of texture on porosity and permeability of unconsolidated sand. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*. 57:349- 369.
- BRUHN, C.; Gomes, J.; Lucchese Jr., C.; Johann, P. 2003. **Campos Basin: Reservoir Characterization and Management – Historical Overview and Future Challenges**. Offshore Technology Conference, Houston, Tx. OTC-15220.
- BUENO, J.F.; Honório, B.C.Z; Kuroda, M.C.; Vidal, A.C.; Leite, E.P. 2014. **Structural and Stratigraphic Feature Delineation and Facies Distribution Using Seismic Attributes and Well Log Analysis Applied to a Brazilian Carbonate Field**. *Interpretation*, v.2, No.1, p.83–92.
- BURCHETTE. T.P., 2012, **Carbonate rocks and petroleum reservoirs: a geological perspective from the industry**. Geological Society, London, Special Publications, 370, 17-37.
- CABRAL, J.J.; SANTOS, S.M.; PONTES FILHO, I.D. **Bombeamento Intensivo de Água Subterrânea e Risco de Subsidência do Solo**. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v.11, 2006. p.147-157
- CARROLL, D. (1970). **Rock weathering. Monographs in Geoscience** (204 pp.). New York, NY: Plenum. 10.1007/978-1-4684-1794-4
- CASTELLANZA, R., and NOVA, R. (2004). “Oedometric tests on artificially weathered carbonatic soft rocks.” *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, 130(7).
- CHANG, H. K.; ASSINE, M. L.; CORRÊA, F. S.; TINEN, J. T.; VIDAL, A. C.; KOIKE, L. “**Sistemas Petrolíferos e Modelos de Acumulação de Hidrocarbonetos na Bacia de Santos**”, in *Revista Brasileira de Geociências*, 38 (suplemento), 2008, pp. 29-46.

- CIANTIA MO, HUECKEL T. (2013) **Weathering of stressed submerged stressed calcarenites: chemo-mechanical coupling mechanisms.** *Geotechnique* 63(9):768–785.
- CIANTIA, M.O., CASTELLANZA, R., DI PRISCO, C., 2014. Experimental study on the water-induced weakening of calcarenites. *Rock Mech. Rock. Eng.* <http://dx.doi.org/10.1007/s00603-014-0603-z>
- CIANTIA MO, CASTELLANZA R, CROSTA GB, HUECKEL T (2015b) **Effects of mineral suspension and dissolution on strength and compressibility of soft carbonate rocks.** *Eng Geol* 184:1–18.
- CIANTIA MO, CASTELLANZA R, DI PRISCO C (2015a) **Experimental study on the water-induced weakening of calcarenites.** *Rock Mech Rock Eng* 48:441–461
- CIANTIA, M.O; R. Castellanza, J.A. Fernandez-Merodo. **A 3D Numerical approach to assess the temporal evolution of settlement damage to buildings on cavities subject to weathering.** *Rock Mech. Rock Eng.*, 1–4 (2018), 10.1007/s00603-018-1468-3, ISSN 1434-453X.
- COOK, P. J.; RIGG, A.; BRADSHAW, J. **Putting It Backwhere It Came From: Is Geological Disposal Of Carbon Dioxide An Option For Australia?.** *The APPEA Journal*, v. 40, n. 1, p. 654-666, 2000.
- DE GROOT, S.R. (1966) **Thermodynamics of irreversible processes.** Amsterdam, North Holland.
- DING H., RAHMAN S. **Experimental and theoretical study of wettability alteration during low salinity water flooding-an state of the art review** *Colloids Surf. A*, 520 (2017), pp. 622-639.
- DOBEREINER, L., & DE FREITAS, M. H. (1986). **Geotechnical properties of weak sandstones.** *Geotechnique*, 36, 79–94.10.1680/geot.1986.36.1.79
- ESPÍNDOLA, M. S.; MACCARINI, M.; MORO, A. J. D. **Análise microscópica eletrônica e petrográfica dos enrocamentos da UHE Machadinho.** *Geosul*, Florianópolis, v. 31, n. 61, p 67-85, jan./jun. 2016.
- FAJAER, E.; HOLT, R.M.; HORSRUD, P.; RAAEN, A.M.; RISNES, R. **Petroleum Related Rock Mechanics/Developments in Petroleum Science.** 2nd Edition. Oxford: Elsevier, 2008. Chapter 12, vol. 53, p. 391-433.
- FEDRIZZI, R. M. et al., (2018). **Artificial carbonate rocks: Synthesis and petrophysical characterization.** UENF, BRAZIL.
- FERNANDES, J. S.; APPOLONI, C. R.; FERNANDES, C. P. **Accuracy evaluation of an X-ray microtomography system.** *Micron*, v. 85, p. 34-38, 2016. Disponível em: . doi: 10.1016/j.micron.2016.03.007
- FOLK RL (1959) **Practical petrographic classification of limestones.** *AAPG Bull* 43(1):1–38.
- GALINDO, K. B. T. (2016). **Hydro-mechanical behavior of synthetic carbonate rocks subjected to injection of a reactive fluid. Masters dissertation.** Department of Civil Engineering, Federal University of Pernambuco, Pernambuco, Brazil.
- GALINDO, K. B. T.; LINS, C. M. M. S.; LIMA, A.; Guimaraes, L.J.N.; SILVA, K. C. L. **Hydro-mechanic behavior of synthetic carbonate rocks subjected to injection of**

- a reactive fluid.** In: 53rd US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium held, New York, New York. 53rd US Rock Mechanics / Geomechanics Symposium held in New York, New York USA, 2019.
- GALINDO, K., LINS, C., GUIMARÃES, L. et al. Application of microtomography and petrography techniques for the characterization of porosity of synthetic carbonatic rock minerals before and after acidification processes. *Sci Rep* 12, 17026 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41598-022-19577-8>.
- GALLOWAY, D. L.; BURBEY, T. J. **Review: regional land subsidence accompanying groundwater extraction.** *Hydrogeology Journal*, v. 19, n. 8, p. 1459-1486, 2011.
- GBADAMOSI A.O., Junin R., Manan M.A., Agi A., Yusuff A.S. **An overview of chemical enhanced oil recovery: recent advances and prospects** *Int. Nano Lett.* (2019), pp. 1-32.
- GEIGER, S.; ROBERTS S.; MATTHAI, K.; ZOPPOU, C.; BURRI, A., **Combining Finite Element and Finite Volume for Efficient Multiphase Flow Simulations in Highly Heterogeneous and Structurally Complex Geologic Media.** *Geofluids*, v. 4, p. 284-299, 2004.
- GENS, A.; Nova R. **Conceptual bases for a constitutive model for bonded soils and weak rocks** *Anagnostopopulos Rocks*, et l. (Eds.), *Geotechnical Engineering of Hard Soils–Soft rocks*, Balkema, Rotterdam (1993). ISBN: 90 5410 344 2.
- GEOLOGICAL SOCIETY ENGINEERING GROUP WORKING PARTY REPORT. (1995). **The description and classification of weathered rocks for engineering purposes.** *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 28, 207–242.
- GERALD, C. F. & WHEATLEY, P. O.: **Applied Numerical Analysis.** Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1984.)
- GOMES, I. F. (2009) **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.
- GONÇALVES, L. G. M. **Modelagem Hidrogeológica De Fluxo E Transporte Advectivo Na Bacia Do Córrego Do Engenho Nogueira No Campus Pampulha Da Ufmg, Belo Horizonte - Mg.** Dissertação (Mestrado). Departamento de Geologia da Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2015.
- GOODLETT G., Honarpour M., Chung F., Sarathi P. **The role of screening and laboratory flow studies in EOR process evaluation** SPE Rocky Mountain Regional Meeting, Society of Petroleum Engineers (1986).
- GRADES, Z. E. (2005). **Application of Reactive Fluid Transport Modeling to Hydrothermal Systems.** Tese. Geosciences Department, Johannes Gutenberg-University Mainz, Mainz.
- GUIMARÃES, L. J. DO N.; GENS, A.; OLIVELLA, S. **Coupled Thermo-Hydro Mechanical and Chemical Analysis of Expansive Clay Subjected to Heating and Hydration.** *Transport in Porous Media*, vol. 66, pp. 341–372, 2007.
- GUIMARÃES, L.J.N., GOMES, I.F., VALADARES, J.P. (2009). **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 February 2009, SPE-119168-PP. Texas: EUA.

- GUZMANN, M.S.P. . (2014). **Review of A Forgotten Technology with High Potential - The World Largest Nitrogen Based IOR Project in The Supergiant Field Cantarell, Mexico.** Soc. Pet. Eng. 171239–MS, 16, (2014).
- HANSEN, T. A., Upshaw III, B., Kauffman, E. G., Gose, W. 1993. **Patterns of molluscan extinction and recovery across the Cretaceous-Tertiary Boundary in Texas;** report on new outcrops.
- HAUGEN, A., FERNO, M. A., & GRAUE, A. (2007, January 1). **Comparison of Numerical Simulations and Laboratory Waterfloods in Fractured Carbonates.** Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/110368-MS
- HERZOG, H.; MELDON, J.; HATTON, A. **Advanced post-combustion CO2 capture,** clean air task force. 2010.
- HIGO, Yosuke; MORISHITA, Ryoichi et al. Local water-retention behaviour of sand during drying and wetting process observed by micro x-ray tomography with trinarisation. **Japanese Geotechnical Society Special Publication,** The Japanese Geotechnical Society, v. 2, n. 16, p. 635–638, 2016.
- HIGO, Yosuke; OKA, Fusao et al. Trinarization of μ X-ray CT images of partially saturated sand at different water-retention states using a region growing method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,** Elsevier, v. 324, p. 63–69, 2014
- HOLM, L. W. **CO2 flooding: its time has come.** *Journal of Petroleum Technology*, v.34, n.12, p.2739-2745, 1982.
- HU, L. B. & HUECKEL, T. (2007). **Creep of saturated materials as a chemically enhanced rate-dependent damage process.** *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 31, 1537–1565.10.1002/(ISSN)1096-9853
- IPCC, 2005: **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- JOHNSON, J.W. NITAO, J.J. STEEFEL C.I., KNUASS, K.G. **Reactive Transport Modeling of Geologic CO2 Sequestration in Saline Aquifers: The Influence of Intra-Aquifer Shales and the Relative Effectiveness of Structural, Solubility, and Mineral Trapping during Prograde and Retrograde Sequestration** Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (2002).
- KORSNES, R.I.; MADLAND, M.V., VORLAND, K.A.N, HILDEBRAND-HABEL, T., KRISTIANSEN, T.G.;HIORTH, A. **Enhanced Chemical Weakening of Chalk due to Injection of CO2 Enriched Water.** 29^o International Symposium of the Society of Core Analysts, Abu Dhabi. pp. 1-12, 2008.
- LACY, S., DING, W., JOSHI, S. D.: **“Horizontal Well Applications and Parameters for Economic Success”.** In: II Latin American Petroleum Engineering Conference, Caracas, Venezuela, SPE 23676, Mar. 8-11, 1992.
- LEROUEIL, S. e Vaughan, P.R. (1990), **The General Congruents Effects of Structure in Natural Soils and Weak Rocks.** *Geotechnique* 40, No. 3, 467-488.
- LEVITT, D., Pope G.A.**Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery SPE Symposium on Improved Oil Recovery,** Society of Petroleum Engineers (2008).

- LI, Z.W., DONG, M.Z., LI, S.L., HUANG, S. **CO₂ sequestration in depleted oil and gas reservoirs – caprock characterization and storage capacity** *Energy Convers. Manage.*, 47 (11–12) (2006), pp. 1372-1382.
- LIMA, N. M. **Métodos De Recuperação Em Reservatórios Carbonáticos**. Trabalho de Conclusão de curso. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Brasil.[s.d.], 70.
- LINS, C.M.M.S, GUIMARÃES, L., LIMA A., GOMES, I. (2015). **Numerical and Experimental Analysis of Horizontal Stress Changes and Soil Collapse During Chemical Dissolution in a Modified Oedometer Cell**. *International Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, Soils and Rocks*. V.39, n. 1, p 4-12, January 2015. LUCIA, F.J.; Kerans, C.; Jennings Jr., J.W. 2003. Carbonate Reservoir Characterization. *Journal of Petroleum Technology*, 55(6):70-72. SPE-82071.
- MACHADO, C. B. **Caracterização da microestrutura de uma pedosequência com lamelas utilizando tomografia computadorizada de Raios X**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.
- MAHESHWARI, P.; Ratnakar, R. R.; N, K.; Balakotaiah, V. **3-d simulation and analysis of reactive dissolution and wormhole formation in carbonate rocks**. *Chemical Engineering Science*, 90, 258274, 2013.
- MATTOS, R. C. R. S.; MELO, D. A. P.; VIANA, T. F.; GOMES, I. F.; GUIMARÃES, L. J. N. **Simulação Numérica de Modelo Elastoplástico em Rocha Carbonática Carstificada**. XIX Congresso Brasileiro de Mecânica dos Solos e Engenharia Geotécnica Geotecnia e Desenvolvimento Urbano COBRAMSEG 2018 – 28 de Agosto a 01 de Setembro, Salvador, Bahia, Brasil. 2018.
- MENKE, H. P., ANDREW, M., BLUNT, M.; BIJELJIC, B. **Reservoir condition imaging of reactive transport in heterogeneous carbonates using fast synchrotron tomography— Effect of initial pore structure and flow conditions**. *Chemical Geology* 428 15-26, 2016.
- MELO, L. M. P.; Leonardo José do N. Guimarães ; LINS, C. M. M. ; LIMA, A. . **Análise numérico Experimental de Rocha Carbonática Sintética Submetida à Injeção de um Fluido Reativo**. In: VIII Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados, 2015, Fortaleza. ÑSAT 2015 VIII Simpósio Brasileiro de Solos Não Saturados, 2015
- MERODO, F. J., et al., (2007). **Coupling transport of chemical species and damage of bonded geomaterials**. *Comp. & Geotechnics* 34(4). 200-215.
- METZ, B., Davidson, O., De Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., **IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change 2005**: Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- MIMBELA, R. R. F.; PIRES, A. P. **Análise do Efeito da Injeção de Água com Polímeros no Início da Produção de um Campo via Simulação Numérica de Reservatórios**, Rio Oil & Gas Expo and Conference, IBP1085_06, Rio de Janeiro, 2006.
- MISCEVIC, P.; VLASTELICA, G. **Impact of weathering on slope stability in soft rock mass**. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, Volume 6, Issue 3, 2014, Pages 240-250, ISSN 1674-7755.
- MOFRAD, S. K., SAEEDI DEHAGHANI, A. H. **An experimental investigation into enhancing oil recovery using smart water combined with anionic and cationic**

- surfactants in carbonate reservoir**, Energy Reports, Volume 6, 2020, Pages 543-549, ISSN 2352-4847.
- MOLINS, S. TREBOTICH, D. STEEFEL, C.I. SHEN, C. **An investigation of the effect of pore scale flow on average geochemical reaction rates using direct numerical simulation** Water Resour. Res., 48 (3) (2012).
- NAGEL, N. B. **Compaction and Subsidence Issues within the Petroleum Industry From Wilmington to Ekofisk and Beyond**, Physis. Chen. Earth, v. 26, pp. 3 -14. 2001.
- NASRALLA, A., ALOTAIBI, B., NASR-EL-DIN, A., 2011, “**Efficiency of oil recovery by low-salinity water flooding in sandstone reservoirs**”, in: Paper SPE 144602 Presented at the SPE Western North American Regional Meeting, 7–11 May, 2011, Anchorage, AK.
- NAVARRO, F.C.; ARTUR, A.C. **Características petrográficas como ferramenta para a previsão do comportamento físico e mecânico de granitos ornamentais: Uma discussão**. Anais III Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste. Recife, Pernambuco. pp.2-9, 2002.
- NAVEIRA, V. P. **Incorporação dos feitos geomecânicos de compactação e subsidência na simulação de reservatórios de petróleo**. 122 f. Dissertação (mestrado)- Engenharia civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- NELSON, R. A., **Geological Analysis of Naturally Fractured Reservoirs**. Texas: Gulf Publishing Company. Second Edition. 2001.
- NEUMANN, L. F. **Investigação Experimental sobre a geração, visualização e avaliação da condutividade de fraturas ácidas em carbonatos microbiais**. 2011. Dissertação de Mestrado - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2011.
- NEWMAN, G.H. **The Effect Of Water Chemistry On The Laboratory Compression And Permeability Characteristics Of Some North Sea Chalks**. Journal of Petroleum Engineering, pp. 976-980, 1983.
- NEUMANN, V. H. & L. CABRERA, 1999. **Una nueva propuesta estratigráfica pala la tectonosecuencia post-rifte de la Cuenca de Araripe, Noreste de Brasil**. Boletim do Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil e Simpósio sobre el Cretácico de América del Sur 5/1: 279-285.
- NIRAULA, L.D. **Development of Modified T-z Curves for Large Diameter Piles/drilled Shafts in Limestone for Fb-pier**. M.Sc. thesis University of Florida, Florida (2004), p. 163.
- OLIVEIRA, S. M. F. **Estudo Do Comportamento Geomecânico E Químico Das Fraturas De Rochas Carbonáticas**. Tese de Doutorado. Department of Civil Engineering, Federal University of Pernambuco, Pernambuco, Brazil. 2019.
- OLLIER, C. D. (1984). **Weathering**, Harlow: Longman.
- PARISE M, LOLLINO P (2011) **A preliminary analysis of failure mechanisms in karst and man-made underground caves in Southern Italy**. Geomorphology 134:132–143.
- PARISE M, VENNARI C (2017) **Distribution and features of natural and anthropogenic sinkholes in Apulia**. Springer, Berlin, pp 27–34
- PASTOR, J. A. S. C., 2001. **Modelagem de Reservatórios de Petróleo Utilizando Formulação Acoplada de Elementos Finitos**. 67p. Tese (Doutorado em Ciências em Eng. Civil). PUC, Rio de Janeiro, abril de 2001.

- PENG, C. et al. **Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373)K and pressures up to 13.8MPa**. *Chemical Geology*, v. 403, p. 74–85, 2015.
- PEREIRA, A.C.; ALMEIDA, S.B.; WINTER, A.; RUIDIAZ, E.; VIDAL VARGAS, J. A.; KOROISHI, E. T.; TREVISAN O. V. **Estudo Experimental Da Influência Da Molhabilidade Na Recuperação De Petróleo Em Rochas Carbonáticas Fraturadas**. 5º Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, Brasil, 2019.
- PEREIRA, L. C. (2007). **Simulação de Fluxo em Reservatórios sob Efeito da Compactação**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro. p. 136.
- PRICE, D. G. (1995). **Weathering and weathering processes**. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 28, 243–252.
- PLANCKAERT, M. **Oil reservoirs and oil production** *Petroleum Microbiology*, American Society of Microbiology (2005), pp. 3-19.
- RAMACHANDRAN R., Limbach K., Hwang S.-C. **Enhanced Oil Recovery** Google Patents (2003).
- RAZA A., GHOLAMI R., REZAEI R., BING C. H., NAGARAJAN R., HAMI, M. A., **CO₂ storage in depleted gas reservoirs: A study on the effect of residual gas saturation**, *Petroleum*, Volume 4, Issue 1, 2018, ,Pages 95-107
- ROCHA, L., AZEVEDO, C., 2009, **Projetos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos**, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciências: Petrobras.
- ROSA, A. J., CARVALHO, R. de S., XAVIER, J. A. D., 2011. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Editora Interciência.
- SAEEDI DEHAGHANI, A.H., Rahimi R. **Investigating the efficiency of gas re- njection process of an oil field using combined integrated field simulation and intelligent proxy model application** *Can. J. Chem. Eng.*, 96 (2018), pp. 1691-1696.
- SAMANTA, A., Bera A., Ojha K., Mandal A. **Comparative studies on enhanced oil recovery by alkali–surfactant and polymer flooding** *J. Pet. Explor. Prod. Technol.*, 2 (2012), pp. 67-74.
- SCHIMMEL, M. T. W., Liu, W., & Worrell, E. (2019). **Facilitating sustainable georesources exploitation: A review of environmental and geological risks of fluid injection into hydrocarbon reservoirs**. *Earth-Science Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.03.006>.
- SCHOLLE, P.A. & ULMER-SCHOLLE, D.S (2003). **A Color Guide to the Petrography of Carbonate Rocks, Grains, Textures, Porosity, Diagenesis**, AAPG Memoir 77, P. 212.
- SCHON, J. H. **Propriedades Físicas das Rochas Aplicadas à Engenharia**, Elsevier Brasil, 2016.
- SHANG X., Bai Y., Sun J., Dong C. **Performance and displacement mechanism of a surfactant/compound alkaline flooding system for enhanced oil recovery** *Colloids Surf. A*, 580 (2019), Article 12367.
- SELBY, M. (1993). **Hillslope materials and processes** (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press.

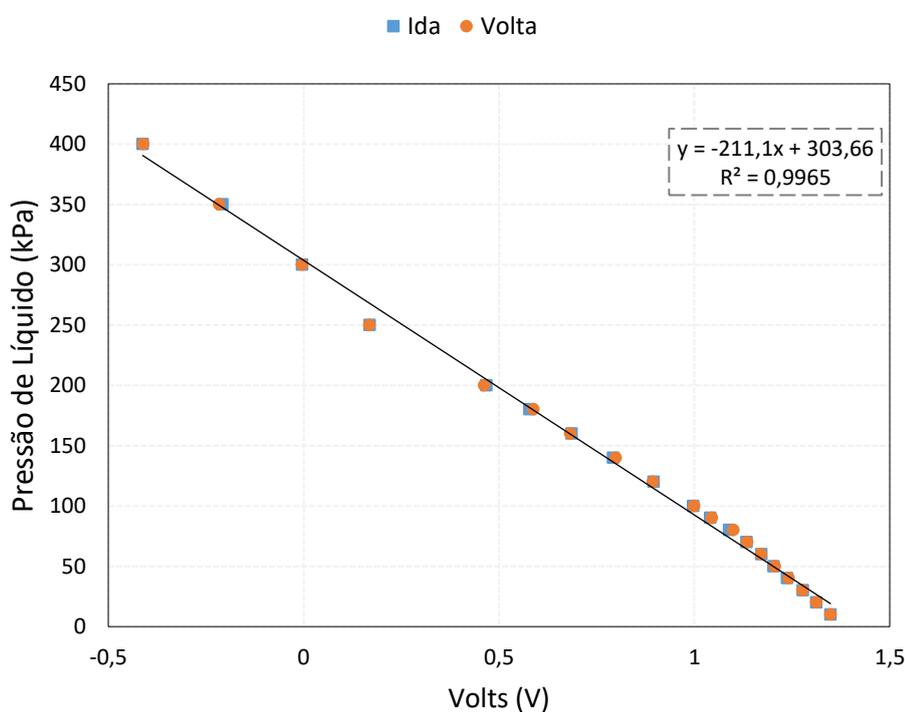
- SHIN, H., & SANTAMARINA, J. C. (2009). **Mineral dissolution and the evolution of k_0** . Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 135(8), 1141-1147.
- SILVA, A.S, Elementos Finitos Adaptativos para Escoamentos Bifásicos Imiscíveis Ligeiramente Compressíveis, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2000.
- SILVA, N.V.S. (2012). **Modelagem da Compactação Capilar e Química em Reservatórios de Petróleo**. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Brasil, 122 p.
- SOUZA, L. P., **Estudo sobre tomada de decisão em projetos de rejuvenescimento de campos petrolíferos maduros**, Tese de Msc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2002.
- SPADINI, A.R. 2008. **Carbonate Reservoirs in Brazilian Sedimentary Basins**. 19th World Petroleum Congress, Spain. 16p.
- STEEFEL, C.I. MOLINS, S. TREBOTICH D. **Pore scale processes associated with subsurface CO₂ injection and sequestration** Rev. Mineral. Geochem., 77 (1) (2013), pp. 259-303
- STYLE, J. E. et al. **Water induced compactation in the Ekofisk Field. Annual Technical Conferende and Exhibition**. Houston, Texas: [s.n.].1999.
- SUGUIO, K. 2003. **Geologia Sedimentar**. Ed. Edgar Blücher Ltda.
- SUN X., Zhang Y., Chen G., Gai Z. **Application of nanoparticles in enhanced oil recovery: a critical review of recent progress** Energies, 10 (2017), p. 345
- TAMAGNINI C, CASTELLANZA R, NOVA R (2002) **A Generalized Backward Euler algorithm for the numerical integration of an isotropic hardening elastoplastic model for mechanical and chemical degradation of bonded geomaterials**. Int J Numer Anal Methods Geomech 26:963–1004
- TANG, Z. C., ZHANG, Q. Z., PENG, J., JIAO, Y. Y. **Experimental study on the water-weakening shear behaviors of sandstone joints collected from the middle region of Yunnan province, P.R. China.**, Engineering Geology, Volume 258, 2019.
- THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Ed Interciência, 2001.
- TUCKER, M. E. **Sedimentary petrology an intro-duction to the origin of sedimentar rocks**. New York: Wiley, 1991, 259 p.
- VALLEJOS, J. A., SUZUKI, K., BRZOVIC, A., IVARS, D. M. **Application of Synthetic Rock Mass modeling to veined core-size samples**, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, Volume 81, 2016, Pages 47-61.
- VIEIRA, K. N. et al (2017). **Analysis of Acid Dissolution of Artificial Carbonated Rock with Cp V - Ari**. In: 9th Brazilian Congress of Research and Development in Oil and Gas., 2017, Maceió, 2017.
- WHITTAKER, S. ROSTRON, B. HAWKES, C. GARDNER, C. WHITE, D. JOHNSON, J. CHALATURNYK, R. SEEBURGER, D. (2013). **A decade of CO₂ injection into depleting oil fields: Monitoring and research activities of the IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ monitoring and storage Project**.
- WINTER, W.R.; Jahnert, R.J.; França, A.B. 2007. **Bacia de Campos. Boletim de Geociências da Petrobras**, Rio de Janeiro, 15, p.511-529.

- XU, T., E J. LI. **“Reactive Transport Modeling to Address the Issue of CO₂ Geological Sequestration”**. Procedia Earth and Planetary Science 7 (2013): 912–15.
- YANG, F. ZHOU, H. ZHANG, C., JINGJING LU, LU, X. GENG, Y. **An analysis method for evaluating the safety of pressure water conveyance tunnel in argillaceous sandstone under water-weakening conditions**, Tunnelling and Underground Space Technology, Volume 97, 2020.
- YATSU, E. (1988). **The nature of weathering**. Sozosha: An Introduction.
- ZHANG, X.; SPIERS, C. J. **Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry**. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences, v. 42, p. 950-960, 2005.

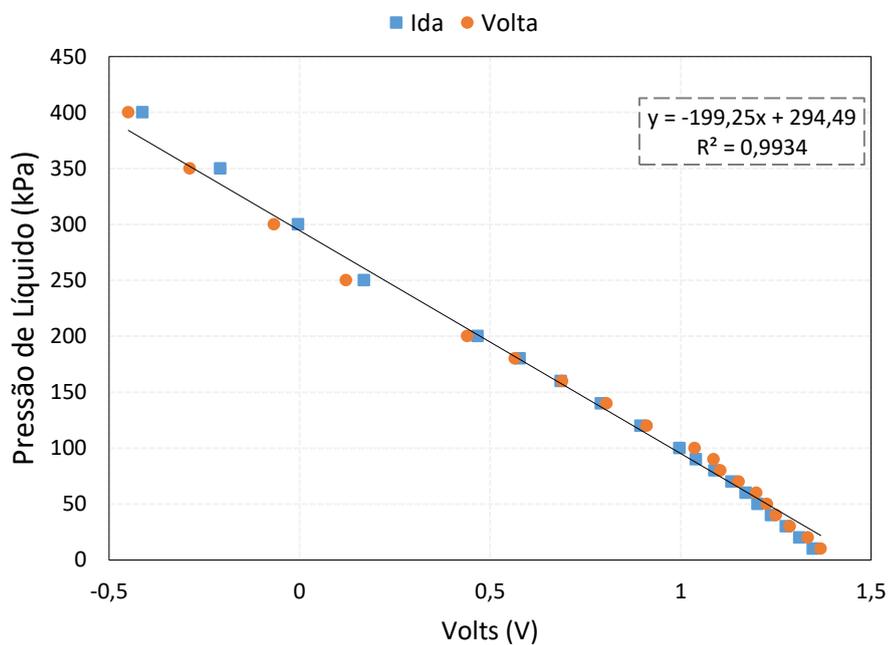
APÊNCIDE A – CALIBRAÇÃO DOS EXTENSÔMETROS (STRAIN GAUGES)

Antes de toda bateria de ensaio de cada Procedimento realizado com o edométrico, foram realizados séries (carregamento-descarregamento) para calibração e verificação de uma possível histerese do anel. Os ciclos de carregamento e descarregamento se deram por aplicação de pressão de líquido de até 400 kPa (capacidade máxima do equipamento) e, no equipamento constituíram leituras de dados de saída em *volts*. Nas Figuras abaixo está representado as séries de carregamento e descarregamento antes dos ensaios (I), após Procedimento 1 (II) e após Procedimento 2-3 (III). A partir da relação linear entre a pressão de líquido e os dados em *volts*, não foi observado uma histerese considerável entre os ensaios e, a pressão máxima calibrada foi calibrada até a capacidade máxima do equipamento.

I. Série de pressões (carregamento-descarregamento) para calibração dos extensômetros antes dos ensaios.



II. Série de pressões (carregamento-descarregamento) para calibração dos extensômetros após Procedimento 1.



III. Série de pressões (carregamento-descarregamento) para calibração dos extensômetros após Procedimento 2-3.

