



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ERIC YUJI YASUDA

**INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS
PETROFÍSICAS EM AMOSTRAS DE COQUINA
SUJEITAS A INJEÇÃO DE ÁGUA
CARBONATADA**

CAMPINAS

2018

ERIC YUJI YASUDA

**INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS
PETROFÍSICAS EM AMOSTRAS DE
COQUINA SUJEITAS A INJEÇÃO DE ÁGUA
CARBONATADA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo, na área de Reservatórios e Gestão.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan

Coorientadora: Dra. Erika Tomie Koroishi Blini

Este exemplar corresponde à versão final da
Dissertação defendida pelo aluno Eric Yuji
Yasuda e orientada pelo Prof. Dr. Osvaldo Vidal
Trevisan

Assinatura do Orientador

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 134491/2016-5

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Y26i Yasuda, Eric Yuji, 1991-
Investigação das mudanças petrofísicas em amostras de coquina sujeitas a injeção de água carbonatada / Eric Yuji Yasuda. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Osvaldo Vidal Trevisan.
Coorientador: Erika Tomie Koroishi Blini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Porosidade. 2. Permeabilidade. 3. Dissolução. 4. Dióxido de carbono. 5. Tomografia computadorizada por raios X. I. Trevisan, Osvaldo Vidal, 1952-. II. Blini, Erika Tomie Koroishi. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Investigation on the petrophysical changes of a coquina core subjected to carbonate water injection

Palavras-chave em inglês:

Porosity

Permeability

Dissolution

Carbon dioxide

X-ray computed tomography

Área de concentração: Reservatórios e Gestão

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Erika Tomie Koroishi Blini [Coorientador]

Alessandro Batezelli

Edvaldo Sabadini

Data de defesa: 13-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**INVESTIGAÇÃO DAS MUDANÇAS
PETROFÍSICAS EM AMOSTRAS DE
COQUINA SUJEITAS A INJEÇÃO DE ÁGUA
CARBONATADA**

Autor: Eric Yuji Yasuda
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan
Coorientadora: Dra. Erika Tomie Koroishi Blini

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Dra. Erika Tomie Koroishi Blini, Presidente
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Alessandro Batezelli
Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
Universidade Estadual de Campinas

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 13 de julho de 2018.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais e ao Prof. Dr. Osvair Vidal Trevisan.

“Sempre escolha o caminho que resultará na melhor história” – Teruco Oda

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Ivone, pelo amor incondicional e pelo apoio na minha formação.

Ao meu pai, Paulo, por sempre buscar evoluir ao meu lado, e por sempre me apoiar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Osvaldo Vidal Trevisan pela confiança, sabedoria e conhecimento passados ao longo destes sete anos de amizade.

À minha coorientadora, Érika Tomie Koroishi Blini, por sempre me motivar, ensinar e por ser uma grande amiga.

À pesquisadora Janeth Alina Vidal Vargas, pelo companheirismo, paciência e conhecimento compartilhados.

Ao Prof. Bonet pela sabedoria e constante auxílio no dia-a-dia.

Ao Dr. Ronaldo pelos ensinamentos que me introduziram ao ramo da pesquisa.

Aos técnicos Washington, Henrique e Gabriel que possibilitaram a execução dos experimentos. Também pela amizade durante todos estes anos.

Ao meu tio e minha tia, que sempre me apoiaram e apoiam até hoje.

À Iza, pela inspiração.

Aos diversos colegas que estiveram ao meu lado durante este trabalho.

Ao meu lar em Campinas, a República Viracopos e aos diversos moradores e agregados que por ela passaram pelos churrascos, noites de estudo, companheirismo e amizade.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os métodos de recuperação avançada de petróleo que utilizam o CO₂ como fluido de injeção acompanham alguns desafios associados às reações químicas entre a rocha, o fluido de injeção e petróleo. Estes processos frequentemente induzem mudanças substanciais nas propriedades petrofísicas (porosidade e permeabilidade) das rochas do reservatório. Um melhor entendimento destes fenômenos pode, por exemplo, diminuir potencialmente o risco de se cometer erros no desenvolvimento de projeto de um reservatório de hidrocarbonetos e levar a uma melhor política ambiental de estocagem de CO₂ no subsolo. Esta dissertação tem como objetivo investigar as mudanças nas propriedades petrofísicas de amostras de coquina de afloramento sujeitas à injeção de água carbonatada em diferentes vazões de injeção. Estas diferentes vazões foram escolhidas de modo a varrer uma maior gama de regimes de dissolução.

Este trabalho consistiu em uma análise laboratorial das mudanças nas propriedades petrofísicas em coquinas devido à injeção de água carbonatada em condições de alta pressão (2.000 psi) e temperatura ambiente (18°C). As rochas utilizadas foram coquinas de afloramento análogas ao pré-sal brasileiro, e as condições de vazão variam desde 0,025 ml/min até 2 ml/min sendo que para o primeiro experimento as vazões empregadas foram: 0,1; 0,5 e 2 ml/min. Já para o segundo experimento, as vazões foram mais baixas: 0,025; 0,075; 0,1 e 2 ml/min. As definições operacionais do segundo experimento levaram em conta os desafios e aprendizados do primeiro. As mudanças visaram atingir outro regime de dissolução e uma maior quantidade e qualidade dos dados obtidos.

Para a avaliação das propriedades petrofísicas, um porta-testemunho especial com seis tomadas de pressão foi acoplado a transdutores de pressão para medir a queda de pressão e determinar a permeabilidade em cada região. Para avaliar o perfil e as mudanças de porosidade ao longo do experimento, foram utilizados os métodos de análise dos efluentes e tomografia computadorizada de raios-X.

Utilizando os resultados obtidos das propriedades petrofísicas foi possível obter uma estimativa dos valores de Péclet e Damköhler, números adimensionais que definem o

regime de dissolução, que concordaram com os regimes observados através das imagens de tomografia.

No primeiro experimento houve um aumento de 2,4% na porosidade e 11,8D na permeabilidade. A permeabilidade aumentou na totalidade da amostra, porém este aumento não foi uniformemente distribuído. A região próxima à face de injeção sofreu maiores aumentos, o que é esperado visto que o fluido injeção penetra na amostra quimicamente desbalanceado e conforme avança ao longo do comprimento da amostra torna-se mais estável quimicamente com a rocha. Porém, um comportamento similar foi observado na região de produção da amostra, o que indica uma grande heterogeneidade petrofísica da amostra. Foi possível observar a formação de um *wormhole* dominante conectando as faces de entrada e saída do testemunho por um canal preferencial com baixa resistência ao fluxo.

No segundo experimento observou-se grande heterogeneidade petrofísica como no primeiro. A porosidade aumentou em 0,5% e a permeabilidade aumentou em 2,79 D. Houve a formação de um *wormhole* possivelmente ramificado, mas sem a formação de um canal preferencial ao fluxo.

Palavras Chave: Porosidade, permeabilidade, dissolução, coquina, CO₂, caminhos preferenciais, tomografia computadorizada de raios-X, múltiplas tomadas de pressão.

ABSTRACT

The enhanced oil recovery methods which utilize the CO₂ as an injection fluid are accompanied by some challenges associated with the chemical reactions between the rock, the injection fluid and the oil. These processes frequently create substantial changes in the petrophysical properties (porosity and permeability) of the reservoir rock. A better understanding of these phenomena may, for example, potentially reduce the risk of making mistakes in the development of a hydrocarbon reservoir and also to lead to a better environmental policy of CO₂ stockage underground. This dissertation has as objective to analyze the process of dissolution and the changes associated to it. Some phenomenon like the creation of preferential paths known as wormholes occur in carbonate rocks and influences in an intense way the reservoir permeability.

This work consisted of a laboratory analysis the petrophysical properties changes of coquinas due to the injection of carbonate water in high pressure (2,000 psi) and room temperature (18°C) conditions. The rocks used in this work are outcrop coquinas analogous to the Brazilian pre-salt, and the flow conditions vary from 0.025 ml/min to 2 ml/min in the two experiments. The first experiment used high flow rates of 0.1; 0.5 and 2 ml/min, and the second experiment used low flow rates of 0.025; 0.075; 0.1 and 2 ml/min.

To evaluate the petrophysical properties, a special coreholder with six pressure taps was coupled to pressure transducers to measure pressure drop and determine permeability in each region. To evaluate the porosity profile the effluent analysis and X-ray computerized tomography were used to calculate changes on porosity throughout the experiment.

Using the experimental results of the petrophysical properties it was possible to estimate the values of the Péclet and Damköhler dimensionless numbers, which define the dissolution regime, and they agreed with the behavior observed in the tomography images.

There was an increase of 2.4% in the porosity and 11.8 D in the permeability for the first experiment. The permeability increased in the whole sample, but this increase was not evenly distributed. The region close to the injection suffered the greatest increases, which is expected since the injection fluid enters the sample chemically unbalanced and as it advances through the sample length it becomes more chemically stable with the rock. However, a similar behavior was observed in the production region of the sample, which indicates a high degree of petrophysical heterogeneity of the sample. It was possible to observe the formation of a dominant wormhole connecting both inlet and outlet faces of the core and creating a preferential channel with low resistance to the flow.

In the second experiment a great degree of petrophysical heterogeneity was observed as in the first experiment. Porosity increased by 0.5% and permeability by 2.79 D. There was the formation of a wormhole possibly ramified, but without the creation of a preferential channel to the flow.

Key Words: Porosity, permeability, dissolution, coquina, CO₂, *wormholes*, X-ray computerized tomography, multiple pressure taps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1. Produção e consumo mundial de petróleo até 2016 (Adaptado de BP Statistical Year Review 2016).	21
Figura 2.1. Métodos de estocagem de CO ₂ em formações geológicas. Adaptado de: IPCC (2005).	30
Figura 2.2. Projetos de captura e estocagem de CO ₂ ao redor do mundo. Adaptado de Global CCS Institute (2017).	31
Figura 2.3 Padrões de dissolução observados por Hoefner e Fogler (1988) em experimentos de injeção de ácido clorídrico em amostras de calcário e dolomita. Em escuro estão os caminhos preferenciais formados pela injeção e em claro está a matriz da rocha. Fonte: Adaptado de Hoefner e Fogler (1988).	33
Figura 2.4. Regimes de dissolução formados a partir da dissolução de testemunhos de calcita nas quatro primeiras imagens e da dolomita na quinta imagem. Fonte: Adaptado de: Fredd e Miller (2000).	34
Figura 2.5. Diagrama típico dos regimes de dissolução para rochas carbonáticas relacionado aos números de Damköhler e Péclet. Fonte: Adaptado de: Golfier <i>et al.</i> (2002).	35
Figura 4.1. Afloramento do qual foram retiradas as amostras de coquina (Pilotto <i>et al.</i> , 2014).	44
Figura 4.2. Localização da bacia Sergipe-Alagoas destacada em vermelho no mapa. Fonte: Modificado de Castro (2011).	44
Figura 4.3 Espectro EDX de uma amostra de Coquina da região da Bacia de Campos, afloramento CIMPOR (Ruidiaz, 2015).	46
Figura 4.4. Solubilidade do CO ₂ em salmoura em função da pressão. Adaptado de: Duan <i>et al.</i> , (2003).	48
Figura 4.5. Diagrama de fases do CO ₂ . O ponto vermelho indica a condição experimental. Modificado de Picha (2007).	49
Figura 4.6. Esquema geral do experimento de dissolução.	50
Figura 4.7. Foto da montagem experimental.	51
Figura 4.8. Bomba Quizix e interface do software de controle.	52
Figura 4.9. Garrafas de alta pressão de 1 litro.	52
Figura 4.10. Garrafas de alta pressão de 3 litros.	53
Figura 4.11. Porta-testemunho.	54
Figura 4.12. Parte interna do porta-testemunho com as seis tomadas de pressão.	54
Figura 4.13. Transdutor diferencial de pressão.	55
Figura 4.14. Esquema de contrapressão para o Experimento 1.	56
Figura 4.15. Equipamento de contrapressão BP-100 da Temco, Inc.	56
Figura 4.16. Esquema da válvula de contrapressão para o Experimento 2. Adaptado de: Plast-o-matic Valves, 2017.	57
Figura 4.17. Tomógrafo médico Siemens modelo SWFVD30C.	58
Figura 4.18. Ilustração da geometria de um scanner de raios-X. Modificado de Ketcham (2001).	60
Figura 4.19. Bomba de vácuo modelo D16B Trivac.	61
Figura 4.20. Sensor de pressão Thermovac.	61
Figura 4.21. Bomba de seringa modelo 260D (Teledyne Isco, USA).	62
Figura 4.22. Ultra-Perm™ 500 (CoreLabInstruments, EUA)	63

Figura 4.23. Porosímetro Ultra-Pore™ 300 (CoreLab Instruments, EUA).....	64
Figura 4.24. Viscosímetro modelo VISCOLab PVT (Cambridge Viscosity, EUA).	65
Figura 4.25. Balança analítica modelo Adventure Pro (Ohaus, USA).	65
Figura 4.26. Esquema para a limpeza das amostras.	66
Figura 4.27. Sistema de caracterização dos fluidos para o Experimento 1.	67
Figura 4.28. Imagem da secção transversal 85 saturada com nitrogênio puro para o experimento com presença de artefato.	70
Figura 4.29. Imagem transversal da secção 104 saturada com nitrogênio puro para o experimento 2.	71
Figura 4.30. Equipamento de osmose inversa (Vexer, Brasil) para obtenção de água deionizada.	74
Figura 4.31. Montagem experimental para preparo das salmouras de NaCl e NaI.	74
Figura 4.32. Sistema para o preparo de salmoura equilibrada.	75
Figura 4.33. Equipamento pneumático para agitação das garrafas.	76
Figura 4.34. Sistema para realização de vácuo na amostra.	77
Figura 4.35. Sistema para saturação da amostra.	78
Figura 4.36. Projeto do porta-testemunho preso à mesa do tomógrafo.	83
Figura 4.37. Projeto dos mancais bipartidos para suportar o porta-testemunho.	83
Figura 4.38. Foto do porta-testemunho preso ao sistema de fixação na mesa do tomógrafo.	84
Figura 4.39. Foto da montagem experimental pré-teste.	85
Figura 4.40. Aparato para fixação dos transdutores de pressão.	86
Figura 4.41. Linha da tomada de pressão constituída de PEEK.	87
Figura 4.42. Linha de PEEK rompida.	87
Figura 4.43. Tubos flexíveis implementados nas linhas de PEEK.	88
Figura 4.44. Montagem das linhas PEEK com os tubos flexíveis.	88
Figura 4.45. Possíveis pontos de estrangulamento.	89
Figura 4.46. Tomadas de pressão do porta-testemunho.	90
Figura 4.47. Amostra de coquina CoqA fraturada nos testes de comissionamento.	91
Figura 4.48. Amostra de coquina CoqB fraturada nos testes de comissionamento.	91
Figura 4.49. Foto do rompimento da linha PEEK.	92
Figura 4.50. Foto do silicone aplicado na interface difusor-borracha.	93
Figura 5.1. Porosidade média da amostra por VPI.	94
Figura 5.2. Porosidade ao longo do comprimento para o Experimento 1.	95
Figura 5.3. Porosidade ao longo do tempo para o experimento 2.	95
Figura 5.4. Porosidade ao longo do comprimento para o experimento 2.	96
Figura 5.5. Variação da porosidade ao longo do tempo para o experimento 1 através do método de concentração de cálcio.	97
Figura 5.6. Sólidos do fluido de produção do experimento 1.	97
Figura 5.7. Variação da porosidade ao longo do tempo para o experimento 2 através do método de concentração de cálcio.	98
Figura 5.8. Esquema das seções de permeabilidade para o Experimento 2.	99
Figura 5.9. Permeabilidade total por volumes porosos injetados para o Experimento 1.	99
Figura 5.10. Permeabilidade da seção K0 para o experimento 1.	100
Figura 5.11. Permeabilidade na seção K1 para o experimento 1.	100
Figura 5.12. Permeabilidade na seção K2 para o experimento 1.	101
Figura 5.13. Permeabilidade na seção K3 para o experimento 1.	101
Figura 5.14. Permeabilidade na seção K4 para o experimento 1.	101
Figura 5.15. Permeabilidade na seção K5 para o experimento 1.	102

Figura 5.16. Permeabilidade na seção K6 para o experimento 1.....	102
Figura 5.17. Permeabilidade para cada seção da amostra por volumes porosos injetados.	103
Figura 5.18. Permeabilidade total da amostra.	104
Figura 5.19. Permeabilidade da amostra na região K0.....	105
Figura 5.20. Permeabilidade da amostra na região K1.....	105
Figura 5.21. Permeabilidade da amostra na região K2.....	106
Figura 5.22. Permeabilidade da amostra na região K3.....	106
Figura 5.23. Permeabilidade da amostra na região K4.....	107
Figura 5.24. Permeabilidades locais ao longo do comprimento da amostra por volumes porosos injetados de ácido.....	107
Figura 5.25. Localização dos regimes de dissolução dos experimentos. Modificado de Golfier <i>et al.</i> (2008).....	109
Figura 5.26. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o início do experimento 1.....	110
Figura 5.27. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o meio do experimento 1 após a injeção de 100 volumes porosos de ácido.	112
Figura 5.28. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o fim do experimento 1 sujeito após a injeção de 200 volumes porosos de ácido.	113
Figura 5.29. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no início do teste.	114
Figura 5.30. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no meio do teste após a injeção de 100 volumes porosos.....	114
Figura 5.31. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no fim do teste após a injeção de 200 volumes porosos.....	114
Figura 5.32. Topogramas T1, T2 e T3 respectivamente.....	116
Figura 5.33. Topogramas T6, T7 e T8 respectivamente.....	116
Figura 5.34. Face de saída da amostra para o experimento 1 após o fim dos testes...117	
Figura 5.35. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o início do experimento 2.....	119
Figura 5.36. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o meio do experimento 2, após a injeção de 5 volumes porosos a vazões baixas.	121
Figura 5.37. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o fim do experimento 2, após a injeção de 27 volumes porosos. Seções afetadas pelo <i>wormhole</i> destacadas em vermelho.....	123
Figura 5.38. Topograma do início do experimento 2.	123
Figura 5.39. Topograma no meio do experimento 2.	123
Figura 5.40. Topograma ao fim do experimento 2.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Reações químicas com a salmoura de formação e rochas de reservatórios carbonáticos. (Wellmann <i>et al.</i> , 2003).....	23
Tabela 4.1. Propriedades iniciais das amostras.	45
Tabela 4.2. Composição da salmoura utilizada no experimento 2.	46
Tabela 4.3. Viscosidade dinâmica dos fluidos de injeção para os experimentos a 2.000 psi e 18°C.....	49
Tabela 4.4. Valores de CT dos fluidos utilizados no Experimento 1.	68
Tabela 4.5. Valores de CT dos fluidos e das rochas durante os experimentos.....	71
Tabela 4.6. Valores de CT dos fluidos utilizados nos experimentos.....	73
Tabela 4.7. Procedimento experimental para saturação das amostras.	77
Tabela 4.8. Primeiro procedimento experimental.....	78
Tabela 4.9. Procedimento para o segundo experimento.	79
Tabela 4.10. Modificações/melhorias realizadas no segundo experimento.....	81
Tabela 5.1. Números de Pe e Da para o Experimento 1.	108
Tabela 5.2. Números de Pe e Da para o Experimento 2.	108
Tabela 5.3. Vazões utilizadas em cada tomografia e volumes porosos injetados cumulativos.....	115
Tabela 5.4. Parâmetros experimentais e resultados dos dois experimentos.	124

LISTA DE SÍMBOLOS

V_p	Volume de poro
V_t	Volume total
ϕ	Porosidade
ϕ_a	Porosidade absoluta
V_g	Volume de grão
ϕ_e	Porosidade efetiva
V_{pc}	Volume de poros interconectados
q	Vazão através do meio poroso
k	Área na qual a vazão ocorre
A	Permeabilidade do meio
μ	Viscosidade dinâmica
dp/dL	Queda de pressão por unidade de comprimento
q_{re}	Vazão em condições-padrão
μ_{gas}	Viscosidade dinâmica do gás
p_b	Pressão base
p_1	Pressão na face de injeção (<i>upstream</i>)
p_2	Pressão na face de saída (<i>downstream</i>)
L	Comprimento da amostra
k_a	Permeabilidade absoluta
b	Constante de ajuste
p_{med}	Pressão média

CT_n	Valor de CT médio da imagem
CT_{rock}	Valor de CT médio da rocha
CT_f	Valor de CT médio do fluido
$V_{CaCO_3}(t)$	Volume de calcita dissolvido
ΔCa	Varição da concentração de cálcio do fluido de produção
Δt	Intervalo de tempo
M_{CaCO_3}	Massa molar do carbonato de cálcio
M_{Ca}	Massa molar do cálcio
ρ_{CaCO_3}	Densidade da calcita
$\phi(t)$	Porosidade ao longo do tempo
ϕ_0	Porosidade inicial
Da	Número de Damköhler
Pe	Número de Péclet
L_c	Comprimento característico
V_b	Volume total da amostra
S	Área da interface poros-grãos
u_{avg}	Velocidade intersticial média
D_e	Coefficiente de difusão para o íon Ca^{2+}
kr	Taxa de reação
ρ	Densidade da calcita
M	Massa molar da calcita
I	Intensidade dos raios-X após passar pelo material
I_0	Intensidade do raio incidente
μ_o	Coefficiente de atenuação linear

CTdry	CT médio da amostra seca
CTair	CT do nitrogênio
CTsaturated	CT da amostra saturada com salmoura
CT _{NaCl}	CT da salmoura
ϕ_n	Porosidade no passo experimental <i>n</i>
CTi	CT médio inicial do experimento para a salmoura
CTcb	CT da salmoura carbonatada
CTbr	CT da salmoura equilibrada
CTecb	CT da salmoura equilibrada carbonatada
CTNaI	CT do NaI
SatSeq	Primeira saturação com salmoura equilibrada
DryN2	Situação da amostra seca
SatNaI	Situação da amostra saturada com a salmoura de NaI
CQWH11 a CQWH 66	Pontos de tomografia durante as injeções de salmoura carbonatada no Experimento 2
CQSATFINAL	Fim do Experimento 2 ainda saturado
CQDRYFINAL	Fim do Experimento 2 após a secagem com nitrogênio
VPI	Volumes porosos injetados
T1 a T6	Tomografias de 1 a 6

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Motivação.....	24
1.2 Objetivos	25
1.3 Organização da dissertação.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.1 Reservatórios carbonáticos	26
2.2 Recuperação avançada de petróleo com CO ₂	26
2.3 Captura e estocagem geológica de CO ₂	29
2.4 Interações entre a rocha, CO ₂ e salmoura e alterações nas propriedades petrofísicas	31
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	35
3.1 Porosidade.....	36
3.2 Porosidade Absoluta	36
3.3 Porosidade Efetiva	37
3.4 Permeabilidade.....	37
3.5 Cálculos de porosidade utilizando os valores de CT através de tomografia computadorizada de raios-X.....	39
3.6 Cálculo da variação de porosidade por concentração de cálcio	40
3.7 Cálculo dos números de Péclét e Damköhler	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1 Materiais.....	43

4.1.1	Rochas	43
4.1.2	Fluidos	46
4.2	Montagem experimental	49
4.2.1	Bomba de deslocamento positivo	51
4.2.2	Garrafas de alta pressão	52
4.2.2.1	Porta-testemunho.....	53
4.2.3	Transdutores de pressão	54
4.2.4	Sistema de contrapressão	55
4.2.4.1	Experimento 1	55
4.2.4.2	Experimento 2	56
4.2.5	Tomógrafo Computadorizado de Raios-X.....	57
4.3	Outros equipamentos utilizados durante o trabalho experimental.....	60
4.3.1	Bomba de vácuo	60
4.3.2	Bomba de injeção	61
4.3.3	Permeabilímetro	62
4.3.4	Porosímetro	63
4.3.5	Viscosímetro	64
4.3.6	Balança analítica	65
4.4	Preparo das amostras.....	65
4.4.1	Limpeza.....	65
4.4.2	Medidas de porosidade e permeabilidade iniciais	66
4.5	Porosidade ao longo do experimento	66
4.5.1	Experimento 1	66

4.5.2 Experimento 2	69
4.6 Preparo dos fluidos.....	73
4.6.1 Salmouras NaCl e NaI a 35 kppm.....	73
4.6.2 Salmoura equilibrada	74
4.6.3 Salmouras carbonatadas	75
4.7 Procedimentos experimentais	76
4.7.1 Experimento 1	76
4.7.2 Experimento 2	79
4.7.3 Comparações entre os procedimentos.....	80
4.8 Desafios operacionais	82
4.8.1 Suporte do porta-testemunho no tomógrafo	82
4.8.2 Estanqueidade	84
4.8.3 Comunicação das seis tomadas de pressão do porta-testemunho.....	86
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	93
5.1 Porosidade	93
5.1.1 Resultados de porosidade pelo método de tomografia computadorizada de raios-X.....	93
5.1.1.1 Experimento 1	93
5.1.1.2 Experimento 2	95
5.2 Resultados da porosidade por análise da concentração de cálcio.....	96
5.2.1 Experimento 1	96
5.2.2 Experimento 2	97
5.3 Permeabilidade.....	98
5.3.1 Experimento 1	99

5.3.2 Experimento 2	103
5.4 Números de Pe e Da e padrões de dissolução.....	108
5.4.1 Experimento 1	109
5.4.2 Experimento 2	117
5.5 Visão geral dos resultados.....	124
6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
7. REFERÊNCIAS	128
Anexo A –Área superficial pelo método BET	136
Anexo B – Análises dos efluentes para concentração de cálcio	137

1. INTRODUÇÃO

Grande parte dos campos de óleo descobertos até hoje estão se exaurindo. Após a utilização dos métodos de recuperação convencionais muitos deles estão sendo abandonados (Alvarado, 2010). A produção mundial de petróleo apresenta um déficit em relação ao consumo de 4 milhões de barris por dia (BP Statistical Year Review, 2016), como mostra o relatório de 2016 na Figura 1.1 abaixo:

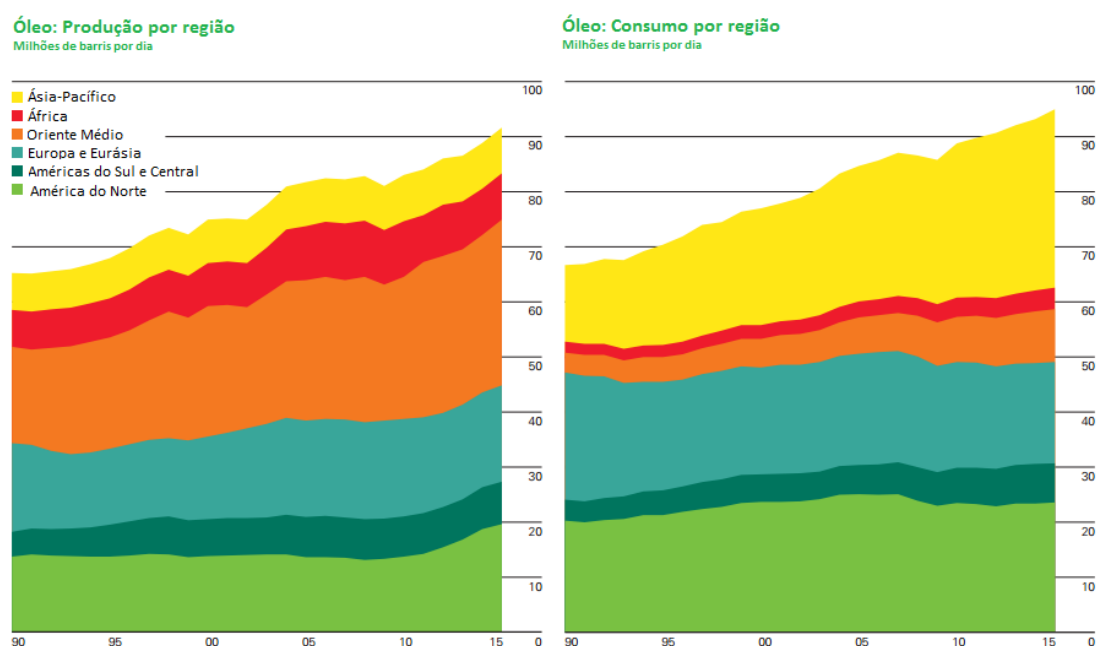


Figura 1.1 - Produção e consumo mundial de petróleo até 2016. Adaptado de: BP Statistical Year Review (2016).

Os métodos de recuperação melhorada (*Enhanced Oil Recovery – EOR*) são, portanto, necessários para otimizar a recuperação de óleo, estender a vida útil dos campos, aumentar o seu valor econômico e suprir o déficit de oferta de petróleo mundial. Estes métodos são utilizados para recuperar o óleo residual após a aplicação das técnicas convencionais de recuperação ao se incrementar a eficiência de varrido tanto macroscopicamente quanto microscopicamente. Alguns métodos que se referem à recuperação melhorada incluem injeção de água, injeção de gás, combustão *in-situ*, injeção alternada de água e gás, polímeros, surfactantes e espumas (Rosa, 2006).

Outro ponto importante está na mudança climática, causada pelos gases estufa como o dióxido de carbono (CO₂), vapor de água, metano, óxido nitroso e ozônio (Karl e

Trenberth, 2003). Desde o início da era industrial, no ano de 1750, o nível de gases estufa têm aumentado, o que acarretou no aquecimento global (IPCC, 2005). Para amenizar estes efeitos, muitas pesquisas têm focado tanto na estocagem direta do CO₂ em reservatórios depletados, quanto no uso do CO₂ como fluido de injeção para a recuperação melhorada de petróleo antes de ser estocado (Harrison e Falcone, 2013). Algumas aplicações envolvem a empresa petrolífera Statoil, que injetou desde 2006 até 2013 mais de 16,5 milhões de toneladas de CO₂, no aquífero salino Utsira no Mar do Norte como parte do projeto Sleipnir. No campo de Weyburn no Canadá, outro projeto de captura, sequestro e utilização do CO₂ também vêm sendo realizado desde 2000 e captura 2,2 milhões de toneladas de CO₂ por ano (Global CCS Institute, 2016).

A composição físico-química do CO₂ em solução aquosa é altamente compatível para utilização na recuperação melhorada de petróleo (Lambert *et al.*, 1996; Skjæveland, 1992). O CO₂ aumenta a recuperação de óleo primeiramente por alterar as propriedades físicas da fase óleo como: o inchamento, a redução da viscosidade, o aumento de densidade, a vaporização e extração de componentes de hidrocarbonetos até C₃₀, a redução da tensão interfacial entre o óleo e o CO₂ e ainda a habilidade de ser miscível com óleo bruto a pressões relativamente baixas (Holm e Josendal, 1974; Ahmed, 1994; Lambert *et al.*, 1996). Em condições miscíveis, o CO₂ apresenta densidade próxima a de um líquido e é maior do que outros gases usados para a recuperação melhorada, como o nitrogênio (N₂) e o metano (CH₄). Tudo isso, junto com sua habilidade de aumentar a densidade da água e ao mesmo tempo diminuir a densidade do óleo, faz o CO₂ menos suscetível a segregação gravitacional se comparado com o N₂ e CH₄ (Brock e Bryan, 1989; Bui, 2013). Para fins de sequestro de carbono e de injeção do gás, a permeabilidade e a porosidade dos aquíferos e dos reservatórios, e suas variações com o tempo, são extremamente importantes para se avaliar a viabilidade da injeção do CO₂ em determinadas zonas. As variações das propriedades podem ser resultado da dissolução dos minerais das rochas, seu transporte ou precipitação.

Uma característica importante dos métodos de injeção do CO₂ é a ocorrência da interação fluido-rocha. Através da injeção de CO₂ no reservatório, uma fração se dissolve na salmoura de formação, produzindo ácido carbônico (H₂CO₃), que possui o potencial de reagir com os minerais presentes na rocha (calcita, dolomita, anidrita, dentre outros). Estas reações são chamadas de geoquímicas (dissolução e precipitação), as quais são funções da natureza da rocha, da composição da salmoura-água de formação, da pressão parcial do CO₂ e também das condições termodinâmicas (Wellmann *et al.*, 2013). Um sumário das reações químicas mais importantes entre o CO₂, os minerais presentes nas rochas da formação e a salmoura é apresentado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Reações químicas com a salmoura de formação e rochas de reservatórios carbonáticos (Wellmann *et al.*, 2003).

$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$
$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$
$CaMg(CO_3)_2 + 2H^+ = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^-$
$MgCO_3 + H_2CO_3 = Mg^{2+} + 2HCO_3^-$
$NaCl = Na^+ + Cl^-$
$CaSO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

O movimento do CO₂ dissolvido na água de formação é governado por mecanismos de transporte (difusão e convecção), e também por mecanismos de reação e das propriedades hidrodinâmicas do reservatório (Mangane, 2013). A transferência de massa entre o fluido e a rocha depende de diversos parâmetros, como: a pressão parcial do CO₂, a concentração de íons na água da formação, a vazão, a pressão, a área da superfície reativa, a porosidade, a permeabilidade, a tortuosidade dentre outras (Luquot e Gouze, 2009).

O fator primário que afeta a injetividade durante a injeção de CO₂ é o tipo de formação da rocha (carbonática ou arenítica). Tanto o carbonato como o arenito responderam de forma similar inicialmente. Este comportamento muda quando, através da dissolução da matriz da rocha, um canal preferencial é criado em uma amostra de calcário, formando um caminho preferencial para o fluxo que alterou completamente o comportamento do escoamento (Grigg *et al.*, 2008). Observou-se durante quatro anos de injeção de CO₂ e de monitoramento da produção em Weyburn, Canadá, um aumento nas concentrações dos íons cálcio (Ca²⁺), magnésio (Mg²⁺), potássio (K⁺), sulfato (SO₄²⁻), bicarbonato (HCO₃⁻) e do dióxido de carbono (CO₂) no fluido de produção. Os fluidos aquosos e os gases produzidos confirmaram a dissolução devido à injeção de CO₂ (Raistrick *et al.*, 2009). Esta dissolução, caso ocorra de forma localizada resulta no fenômeno denominado *wormhole*, ou seja, em um canal preferencial que provê resistência nula ao fluxo. É de suma importância avaliar este efeito para prever as mudanças nas propriedades petrofísicas do meio poroso e selecionar a melhor taxa de injeção em um reservatório (Hoefner e Fogler, 1988).

Recentemente a injeção miscível de dióxido de carbono como método para recuperação avançada de óleo recebeu muita atenção, já que é considerada a técnica mais importante para a recuperação de óleo aprisionado em reservatórios carbonáticos. No caso

brasileiro, a produção prevista pela PETROBRAS de gás carbônico nos reservatórios do pré-sal poderá estar próxima de 500.000 m³ a cada 5.000.000 m³ de gás natural produzido. A reinjeção do gás carbônico como método de recuperação avançada miscível foi a alternativa mais viável economicamente para o descarte deste gás poluente. De acordo com testes preliminares, o processo de injeção de CO₂ alternado com água pode aumentar em até 50% o fator de recuperação obtido com a recuperação convencional secundária (Vigliano, 2011).

A injeção de água carbonatada foi estudada por diversos autores (Egermann et al., 2010; Zekri et al., 2009; Mangane, 2013; Nunez et al., 2017; Vaz, 2017) como técnica alternativa à injeção de CO₂ puro. Eles reportaram variações tanto de porosidade quanto permeabilidade utilizando amostras de carbonatos e estas variações, que ocorre devido às interações geoquímicas entre a água carbonatada e a rocha reservatório, podem alterar a produtividade de campos de petróleo de forma significativa.

1.1 Motivação

O foco deste trabalho foi a injeção de água carbonatada à 100% de concentração de CO₂ (136,43 g/kgw) para as condições de pressão e temperatura (2.000 psi e 18°C), sendo uma alternativa à injeção do CO₂ puro ou alternado com água. Uma vantagem deste método é: uma otimização na quantidade de CO₂ utilizada, e isto é especialmente importante para regiões com pouca disponibilidade de CO₂ como em reservatórios marítimos de águas profundas. Outra vantagem é o aumento tanto da densidade quanto da viscosidade do fluido de injeção, que diminuem os efeitos de segregação gravitacional presentes nos outros métodos de recuperação (Hebach *et al.*, 2004; Burton e Bryant, 2007). Além disto, a água carbonatada por ser um fluido monofásico, tendo, portanto, uma mobilidade mais favorável do que o sistema óleo-água-CO₂.

Este método de recuperação possui alguns desafios provenientes da interação rocha-fluido, tais como: dissolução e precipitação de minerais, perdas de injetividade, formação de caminhos preferenciais e alterações nas propriedades petrofísicas do meio poroso. Nesse estudo foram utilizadas duas amostras de coquina provenientes da Bacia Sergipe-Alagoas, Formação Morro do Chaves – Brasil, e as vazões de injeção variaram de 0,025 ml/min até 2 ml/min. Os experimentos foram realizados em um aparato experimental fixado na mesa do Tomógrafo Computadorizado (TC) de raios-X à 18°C e 2.000 psi. O porta-testemunho especial para as amostras é constituído de seis tomadas de pressão e é compatível com tomografias computadorizadas de raios-X. Para o primeiro experimento foi utilizada uma salmoura sintética composta por água deionizada e cloreto de sódio (NaCl) de 35 kppm de concentração

(concentração semelhante à da água do mar), e para o segundo experimento foi utilizada uma salmoura sintética de composição semelhante à água do mar com concentração de 37 kppm que foi projetada para não reagir com a amostra. Durante os experimentos, as variações de permeabilidades foram determinadas através dos registros da queda de pressão nos transdutores de pressão acoplados no porta-testemunho e as variações de porosidade foram avaliadas de duas maneiras: através das tomografias computadorizadas de raios-X e através da determinação da concentração de cálcio dos efluentes.

1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é analisar e quantificar as mudanças nas propriedades petrofísicas (porosidade e permeabilidade) de amostras de coquina de afloramento sujeitas à injeção de água carbonatada em diferentes vazões de injeção. Estas diferentes vazões foram escolhidas de modo a varrer uma maior gama de regimes de dissolução.

1.3 Organização da dissertação

O trabalho está organizado em sete capítulos, com a introdução ao tema e o objetivo da pesquisa, constituindo o Capítulo 1. O Capítulo 2 aborda a revisão bibliográfica relevante à dissolução de carbonatos e formação de caminhos preferenciais. O Capítulo 3 trata da fundamentação teórica, abordando as teorias que serviram de base e foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. No Capítulo 4 são descritos os materiais e métodos utilizados para o procedimento experimental, juntamente com os desafios encontrados na montagem e comissionamento do aparato experimental. O Capítulo 5 trata dos resultados obtidos e das discussões pertinentes. Por fim, o Capítulo 6 trata das conclusões deste trabalho e das recomendações para trabalhos futuros. O Capítulo 7 contempla as referências bibliográficas para a confecção desta dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste Capítulo estão descritos: uma breve descrição sobre os reservatórios carbonáticos e os desafios a eles associados, os métodos de recuperação avançada de petróleo que contemplam especialmente os métodos de injeção contínua e alternada de CO₂ e água e a

injeção de água carbonatada. Ainda uma abordagem é dada à estocagem geológica do CO₂ e por fim, os conceitos de interação rocha-CO₂-água pertinentes ao tema de estudo são apresentados.

2.1 Reservatórios carbonáticos

Os reservatórios carbonáticos são formados por redes de poros interconectados que contém pelo menos 50% do petróleo mundial (Ahmadi e Shadizadeh, 2013). Reservatórios carbonáticos são formados por matéria orgânica, que existem em ambientes com corais e são formados por calcário (CaCO₃) e dolomita (CaMg(CO₃)₂), além de outros minerais (Morse, 1990). Muitas teorias ou práticas aceitáveis de extração de petróleo e análise de reservatórios areníticos não se aplicam a reservatórios carbonáticos devido à diferença entre o fluxo em um meio heterogêneo (carbonático) e um homogêneo (arenítico) (Chilingarian *et al.*, 1992).

Em reservatórios areníticos, a porosidade e permeabilidade são controladas principalmente pela textura deposicional, enquanto nos carbonatos a diagenética é determinante para a distribuição das propriedades petrofísicas, o que resulta em um sistema com grande variação na porosidade, devido aos processos intensos de dissolução, cimentação e recristalização (Lucia, 2007).

Além disto, reservatórios carbonáticos podem ser naturalmente fraturados, com variações de comprimento de metros a quilômetros. Além dos fatores físicos citados, a própria composição do reservatório carbonático varia muito, podendo conter camadas de calcita e dolomita no mesmo reservatório (Bachu *et al.*, 2004). A molhabilidade é outra propriedade muito heterogênea nos reservatórios carbonáticos, podendo ter regiões molháveis à água e regiões molháveis ao óleo, tornando as análises e simulações mais complexas. Finalmente, reservatórios carbonáticos também são muito suscetíveis à dissolução química principalmente quando o pH dos fluidos *in-situ* é reduzido. Estes fatores explicam os desafios de se aplicar métodos de recuperação avançada com CO₂ em reservatórios carbonáticos (Bachu *et al.*, 2004).

2.2 Recuperação avançada de petróleo com CO₂

Atualmente, a injeção de CO₂ é o método mais utilizado para recuperação avançada de óleos leves e médios, tanto em reservatórios carbonáticos como em areníticos (Manrique *et al.*, 2007; Alvarado e Manrique, 2010; Kuuskraa e Wallace, 2014). Este método de recuperação ainda possui a vantagem de aprisionar parte do CO₂ injetado na formação, com quantidades em

torno de 40%, reduzindo a pegada ecológica deste processo. Além disso, ao chegar na superfície este CO₂ é reciclado, devido à economia financeira e por ser ambientalmente mais correto do que comprar mais CO₂ (Global CCS Institute, 2017).

A aplicação dos métodos de recuperação avançada utilizando o CO₂ (CO₂-EOR) depende de diversos fatores como as propriedades do reservatório, pressão, temperatura, heterogeneidade e propriedades dos fluidos (Taber *et al.*, 1997). O CO₂-EOR é viável para reservatórios com óleos com grau API maior do que 21 (densidade do óleo < 920 kg/m³), viscosidade menor do que 10 cP e profundidade de no mínimo 600 m, que se relaciona com a pressão na qual o CO₂ torna-se um fluido supercrítico (Taber, 1983; Rivas *et al.*, 1994). Além disso, experiências de campo indicam que a saturação residual de óleo deve ser de 25% (Kovscek, 2001) para o sucesso econômico do método. Um grande bolsão de gás no reservatório não é recomendado devido à grande quantidade de gás a ser injetada para atingir a pressão mínima de miscibilidade, ou seja, a pressão mínima na qual o gás injetado torna-se miscível com o óleo do reservatório. A heterogeneidade vertical é de suma importância, pois controla a taxa de segregação do CO₂. Já que fraturas facilitam esta segregação do poço de injeção para o de produção, reservatórios fraturados não são recomendados para o CO₂-EOR (Jarrell, 2002).

Aplicado usualmente como método de recuperação terciária, injeções bem-sucedidas de CO₂ podem produzir um adicional de 7-23% óleo produzido (Martin, 1992; Christensen *et al.*, 1998; Rogers e Grigg, 2001). Kuuskraa e Ferguson (2008) identificaram que 39 a 48 bilhões de barris de petróleo adicionais poderiam ser produzidos de forma economicamente viável utilizando o método de CO₂-EOR nos campos já descobertos.

Os mecanismos que tornam a injeção de CO₂ atrativos para a tarefa de recuperação avançada são: o inchamento do óleo, a redução da viscosidade do óleo, alta miscibilidade e a extração de componentes leves do óleo por evaporação (Holm e Josendal, 1974; Holm, 1976). Um dos grandes desafios da injeção de CO₂ é sua alta mobilidade. A densidade relativamente baixa e viscosidade do CO₂ (gasoso) comparável ao óleo criam o efeito das interdigitações viscosas. Este efeito diminui a eficiência de varrido do método, porém dois métodos foram propostos para evitar este problema: a injeção alternada de água e gás (*Water Alternating Gas* – WAG) e a injeção de água carbonatada (*Carbonated Water Injection*– CWI).

Independentemente do método de injeção de CO₂ utilizado, este possui diversas vantagens para a recuperação avançada de petróleo.

- A pressão necessária para se obter miscibilidade do óleo com o CO₂ é usualmente muito menor do que a pressão necessária para o gás natural, gases de combustão ou nitrogênio (Lake, 1989);
- A alta solubilidade do CO₂ no óleo reduz significativamente o efeito da pressão capilar, especialmente em reservatórios com altas pressões (Firoozabadi e Katz, 1988);
- Em geral os reservatórios estão acima de 30,7°C o que o torna um fluido supercrítico, ou seja, com comportamento de líquido quanto a densidade e de gás quanto a densidade (Lake, 1989). Este efeito ajuda na miscibilidade deste gás com o óleo do reservatório;
- Apesar de uma viscosidade baixa no estado supercrítico, o CO₂ possui grande razão de mobilidade devido a sua alta viscosidade se comparado aos outros gases de injeção (Lake, 1989);
- O CO₂ reduz a tensão interfacial entre a salmoura e óleo, o que causa uma melhora no deslocamento dos fluidos devido a redução das forças capilares (Yang *et al.*, 2005).

No método de WAG utilizando CO₂ como fluido gasoso, ocorre a movimentação da frente de deslocamento através de injeção de água e CO₂ de forma alternada. O processo de injeção de água melhora a eficiência de deslocamento volumétrica, enquanto a injeção de CO₂ ajuda na eficiência de deslocamento microscópica (Kulkarni e Rao, 2005). Apesar disso, nas aplicações de campo em reservatórios do WAG com CO₂, resta grande quantidade de óleo residual. Após a aplicação bem-sucedida do método WAG-CO₂, um fator de recuperação adicional de 5% à 10% é obtido (Christensen *et al.*, 1998).

O método WAG pode ser classificado de três modos diferentes baseado na miscibilidade dos fluidos injetados. Se o gás for injetado acima da pressão mínima de miscibilidade o processo é denominado como WAG miscível (Rogers e Grigg, 2001). Caso a pressão não alcance esta pressão mínima, o processo é denominado WAG imiscível. Se água e gás forem injetados simultaneamente o processo é denominado WAG simultâneo (Sohrabi *et al.*, 2008). Dentro destes formatos, é possível classificar os métodos de WAG como:

- WAG híbrido: um grande colchão de gás é injetado anteriormente às sequências de injeção de água e gás em menores quantidades. Esta técnica produz o óleo

antecipadamente e combina os benefícios da injeção contínua de gás e da injeção alternada com água (Hadlow, 1992).

- Injeção simultânea de água e gás (SWAG): água e gás são injetados simultaneamente no poço injetor. Este método apesar de bons resultados possui alguns empecilhos como:
 1. É muito mais simples injetar água e gás separadamente.
 2. Perda de injetividade quando água e gás são injetados separadamente (Christensen, 1998).
 3. Pode ocorrer a dissociação entre água e gás, resultando em menor recuperação devido ao avanço de uma fase em relação à outra, fenômeno conhecido como *finger* viscoso (Green, 1998).
- CWI: a injeção de água carbonatada, ou seja, água com CO₂ dissolvido, possui algumas vantagens se comparada à injeção do CO₂ (quando este não se encontra solubilizado):
 1. Eficiência de varrido superior, já que o CO₂ está dissolvido na água. Há um aumento na viscosidade da água neste caso, e o CO₂ é inserido, portanto facilmente no reservatório (Holm, 1959).
 2. Melhor difusão CO₂-óleo se comparado à injeção de CO₂ puro. Como a água já está saturada com CO₂, o processo de difusão é facilitado, aumentando a liberação de óleo residual (Tharanivasan *et al.*, 2006).
 3. A água carbonatada pode reagir e causar a dissolução do reservatório, melhorando sua permeabilidade (Hoefner e Fogler, 1988).
 4. Problemas de *fingers*, segregação gravitacional devido à diferença de densidade são reduzidos, se não eliminados (Kechut, 2012).
 5. A injeção por CWI é assistida pela pressão hidrostática da água, reduzindo a pressão necessária de injeção e o seu custo associado (Burton e Bryant, 2007).

2.3 Captura e estocagem geológica de CO₂

Um estudo recente feito por Bachu (2015) trouxe algumas conclusões importantes sobre a capacidade de estocagem de CO₂ em aquíferos salinos. O relatório testou e confirmou que a capacidade de estocagem geológica de CO₂ é muito maior do que o CO₂ presente em

todas as reservas de combustíveis fósseis. A capacidade global está entre 10.000 – 30.000 GtCO₂ incluindo 1.000 Gt em reservatórios depletados de óleo e gás. Estes valores são maiores em aproximadamente uma ordem de magnitude se comparados às reservas de óleo e gás. De acordo com McGlade e Ekins (2015), a captura e estocagem de carbono é a tecnologia com o melhor efeito para a redução das emissões de CO₂, apesar disto, seu efeito é modesto antes de 2050 devido ao seu custo e desafios de implantação.

O CO₂ pode ser estocado e sequestrado em formações geológicas através da injeção deste no estado supercrítico. Uma vez injetado, este flui acima da salmoura graças a sua menor densidade. O CO₂ pode se dissolver mais na salmoura ou reagir com as rochas (Jun *et al.*, 2013). A Figura 2.1 mostra os métodos de estocagem de CO₂ em formações geológicas.

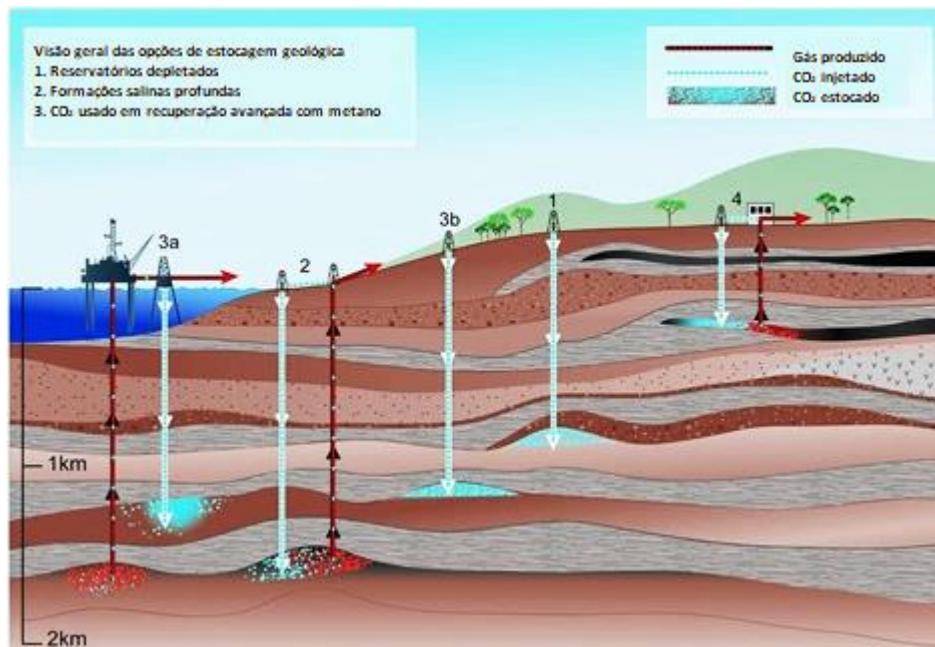


Figura 2.1. Métodos de estocagem de CO₂ em formações geológicas. Adaptado de: IPCC (2005).

Após a injeção nas formações geológicas, o CO₂ pode se tornar um gás ou um fluido supercrítico dependendo da temperatura e pressão.

Muitos projetos de captura e estocagem estão sendo ainda implementados no mundo (Figura 2.2). Alguns projetos que se destacam são:

- Sleipner no mar do Norte, na Noruega: com início em 1996, estoca 1,01 Mt de CO₂ por ano (Torp *et al.*, 2003).

- Weyburn no Canadá: com início em 2000, estoca 0,5 Mt de CO₂ por ano (Yamamoto *et al.*, 2004).
- In Salah na Argélia: com início em 2004, estoca 1,2 Mt de CO₂ por ano (Sengul, 2006).



Figura 2.2. Projetos de captura e estocagem de CO₂ ao redor do mundo. Adaptado de Global CCS Institute (2017).

2.4 Interações entre a rocha, CO₂ e salmoura e alterações nas propriedades petrofísicas

As interações entre os minerais presentes na rocha, CO₂ e a salmoura resultam na formação de ácido carbônico dissolvido na salmoura. Este ácido causa a dissolução do carbonato de cálcio presente no reservatório, que pode posteriormente sofrer a precipitação. Estes efeitos são muito importantes tanto na captura e estocagem de CO₂ quanto na injeção de CO₂ como método de recuperação avançada de petróleo.

Muitos autores relataram tanto aumentos quanto reduções na permeabilidade e formação de caminhos preferenciais denominados *wormholes* devido à injeção de água carbonatada (Yasuda *et al.*, 2015; Yasuda *et al.*, 2016; Yasuda *et al.*, 2018; Izgec *et al.*, 2005, Zekri *et al.*, 2009; Sayegh *et al.*, 1990). A mudança na permeabilidade está relacionada a diversos fatores como a distribuição de poros, composição da salmoura e as propriedades termodinâmicas (Izgec *et al.*, 2005).

Estudos foram feitos para investigar as influências da heterogeneidade do meio, tamanho da amostra e concentração de ácido (Frick *et al.*, 1994; Bujise, 1997; Bazin, 2001; Kalia, 2009) e notaram que as heterogeneidades dos carbonatos são responsáveis pela formação

dos *wormholes*. Fazendo uma comparação entre o tempo de *breakthrough*, ou seja, de um fluxo com pouca resistência entre a entrada e saída de uma amostra de rocha carbonática de calcário vulgular e outra homogênea, observou-se que o tempo de *breakthrough* é menor para a rocha vulgular devido à presença das heterogeneidades, que permitem uma adequação do fluxo por caminhos de maior permeabilidade (Izgec *et al.*, 2005). Zekri *et al.* (2009) realizaram diversos experimentos com a injeção de CO₂ supercrítico em rochas carbonáticas e notaram que as mudanças das propriedades petrofísicas estão relacionadas à composição da rocha, ou seja, um tipo de heterogeneidade presente ao longo dos reservatórios carbonáticos.

Daccord *et al.* (1993a, 1993b) investigaram o efeito da taxa de injeção de ácido clorídrico diluído em amostras de gesso e encontraram um valor ótimo para a formação de caminhos preferenciais, seus experimentos geraram padrões de dissolução similares causados pela acidificação de carbonatos. A uma taxa de injeção muito alta, o ácido possui pouco tempo para dissolver a rocha e, portanto, a permeabilidade desta não aumenta significativamente. Já para taxas muito baixas, o efeito da dissolução fica muito próximo ao ponto de injeção, podendo em um campo de petróleo causar o colapso do poço. Experimentos de injeção em amostras foram usados para se determinar este valor de injeção de ácido ótimo para cada sistema rocha-ácido. Para se avaliar o valor ótimo para a taxa de injeção, curvas de eficiência foram traçadas com múltiplas taxas de injeção e muitos resultados experimentais foram publicados demonstrando este valor ótimo para casos específicos (Wang *et al.*, 1993; Fredd e Fogler, 1998; Bazin, 2001).

Hoefner e Fogler (1988) estudaram o efeito da taxa de injeção em amostras de dolomita e calcário. O efeito da convecção foi controlado diretamente pelas mudanças nas taxas de injeção. O método de moldagem de Wood, utilizando uma liga metálica para moldar os canais formados, foi utilizado baseado na observação experimental das amostras após a acidificação (Figura 2.3). Na Figura 2.3, em escuro temos as regiões que sofreram ação do ácido e criaram um caminho preferencial ao fluxo e em branco a matriz da rocha. A análise destes moldes permitiu concluir que o processo de evolução dos poros é controlado pelo número de Damköhler, que acompanha o aumento da velocidade.

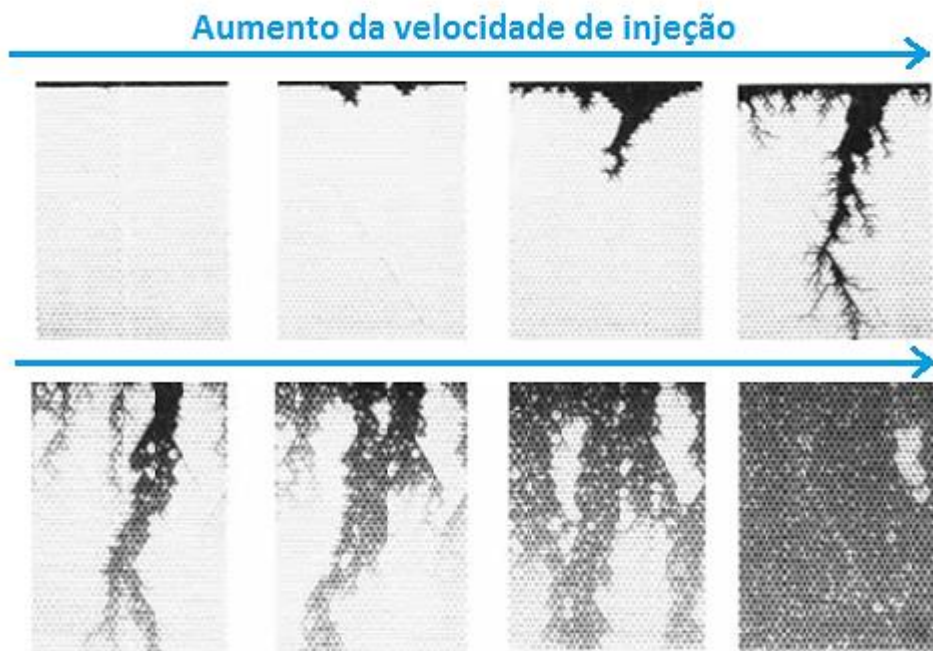


Figura 2.3 Padrões de dissolução observados por Hoefner e Fogler (1988) em experimentos de injeção de ácido clorídrico em amostras de calcário e dolomita. Em escuro estão os caminhos preferenciais formados pela injeção e em claro está a matriz da rocha. Fonte: Adaptado de Hoefner e Fogler (1988).

Fredd e Miller (2000) propuseram uma classificação para os regimes de dissolução observados experimentalmente e a definição para cada tipo de classificação encontra-se descrita nos itens de 1-5. As divisões propostas pelos autores foram baseadas na Figura 2.4, onde as quatro primeiras imagens foram obtidas através de radiografia de nêutrons e a última foi feita com o método de fundição de Wood. As rochas utilizadas foram amostras de calcita de 3,8 cm de diâmetro e 10,2 cm de comprimento nas quatro primeiras imagens e dolomita de 2,54 cm de diâmetro e 10,16 cm de comprimento na última, e elas foram submetidas à injeção de ácido clorídrico.

1- Dissolução compacta: corresponde ao avanço de uma frente de dissolução plana. A difusão é o mecanismo dominante de transporte da espécie ácida, e tem a função de estabilizar a frente durante a dissolução, apesar das heterogeneidades.

2- *Wormhole* cônico: corresponde a um equilíbrio entre a difusão e a convecção no transporte da espécie ácida. A frente torna-se instável, especialmente onde as heterogeneidades são maiores.

3- *Wormhole* dominante: este regime corresponde ao aparecimento de caminhos preferenciais cilíndricos. O transporte do ácido é essencialmente convectivo. Por esta razão, a dissolução é concentrada nas extremidades dos caminhos preferenciais. Esta condição é a ideal para que o mínimo de ácido seja injetado e ocorra uma boa acidificação.

4- *Wormhole* ramificado: este regime corresponde a velocidades suficientes para que os *wormholes* se dividam em várias ramificações quando encontram heterogeneidades. Este comportamento reflete um espessamento da frente de dissolução.

5- Dissolução uniforme: este regime corresponde a um simples aumento da porosidade da rocha. Neste regime de dissolução, a velocidade de injeção é tal que o ácido percorre toda a rocha até ser consumida, dissolvendo-a por igual.

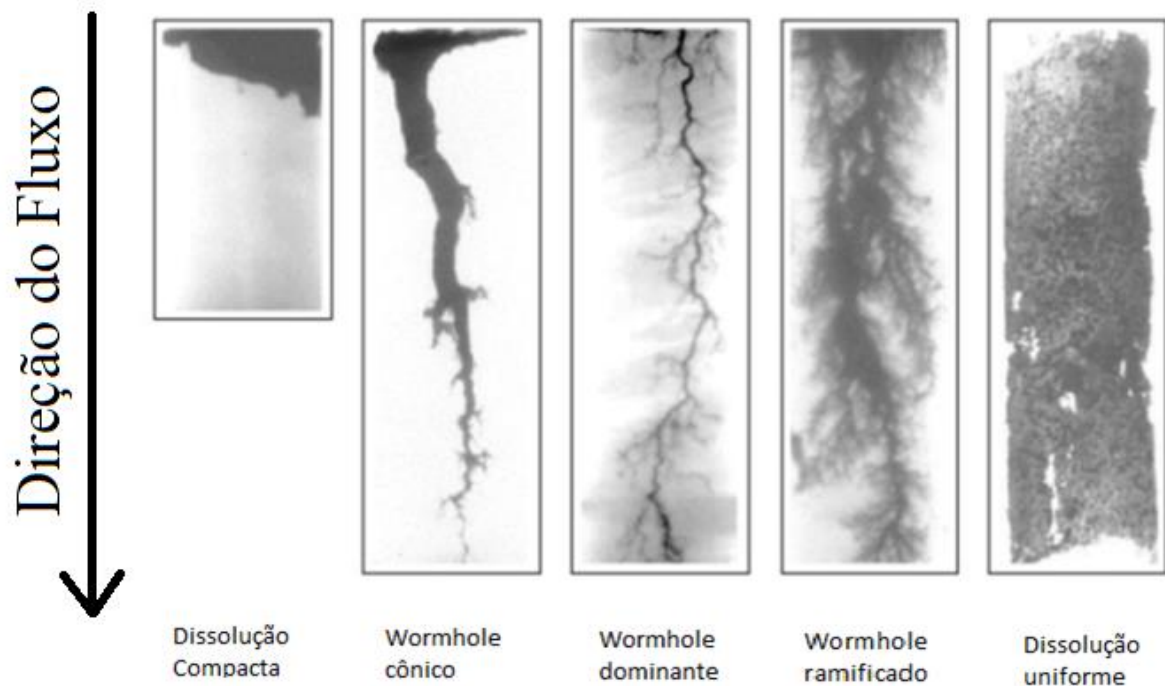


Figura 2.4. Regimes de dissolução formados a partir da dissolução de testemunhos de calcita nas quatro primeiras imagens e da dolomita na quinta imagem. Fonte: Adaptado de: Fredd e Miller (2000).

Através de experimentos posteriores aos de Fredd e Miller (2000), comprovou-se que os fatores determinantes para a forma do *wormhole* (dominante, ramificado, cônico, dentre

outros) estão relacionados diretamente aos números de Damköhler (razão da taxa de reação comparada à taxa de transporte) e de Péclet (razão da taxa de advecção pela taxa de difusão) como demonstrado na Figura 2.5 (Golfier *et al.*, 2002). Além disso, Egermann *et al.* (2005) concluíram que altas taxas de injeção geram *wormholes* maiores, enquanto taxas baixas de injeção geram uma dissolução compacta.

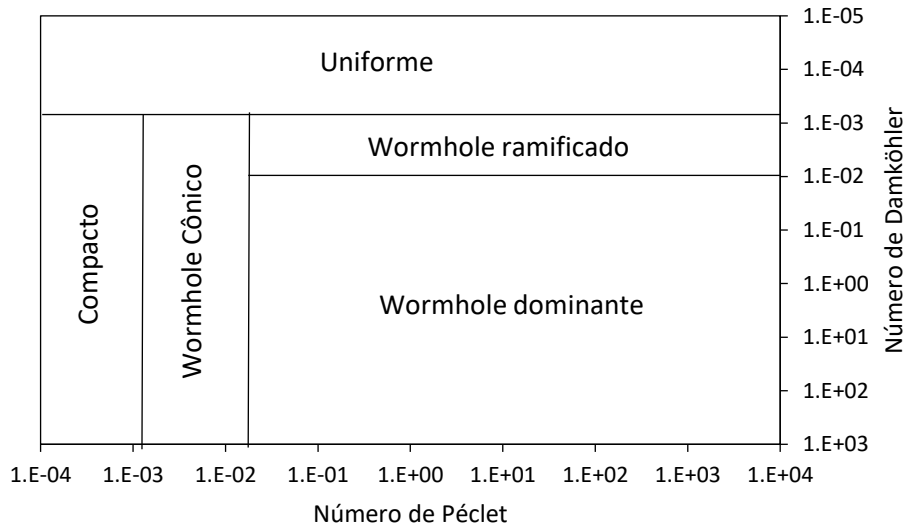


Figura 2.5. Diagrama típico dos regimes de dissolução para rochas carbonáticas relacionado aos números de Damköhler e Péclet. Fonte: Adaptado de: Golfier *et al.* (2002).

Krumhansl *et al.* (2002) encontraram que, com o aumento da pressão, a dissolução da calcita também aumenta. Grigg e Svec (2003) mostraram que a injeção de CO₂ em rochas carbonáticas aumenta a permeabilidade da amostra próximo ao ponto de injeção, devido à formação do caminho preferencial, e que na região de produção de fluidos a permeabilidade foi reduzida devido ao dano causado pela precipitação de carbonato de cálcio.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção estão apresentados os aspectos teóricos referentes à tomografia computadorizada de raios-X, principal técnica aplicada na avaliação do perfil de porosidade durante os ensaios experimentais. Além disso, encontram-se a teoria juntamente com as equações matemáticas aplicadas para cálculo dos parâmetros: porosidade, permeabilidade, coeficiente de atenuação. Estes diferentes parâmetros controlam a distribuição de saturação, o

comportamento dos fluidos e possibilitam um melhor entendimento dos resultados experimentais. Por fim, são apresentados os fundamentos e hipóteses assumidas para cálculo do número de Péclet e de Damköhler para classificar o regime de dissolução obtido no presente estudo.

3.1 Porosidade

A porosidade descreve a quantidade de volume poroso na rocha, ou seja, o volume que não está preenchido pelos grãos da rocha ou por material cimentado. Este volume pode conter fluido e, portanto, define a capacidade de estocagem de fluidos em uma rocha específica. A porosidade (Equação 3.1) é um dos parâmetros mais importantes quando se considera uma rocha reservatório, e é definido pela taxa entre o volume de poro (V_p) e o volume total (V_t) (Ahmed, 2006):

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (3.1)$$

Medidas precisas de porosidade são importantes para se estimar o volume de óleo e gás presente no reservatório e podem ser obtidas por meio de medidas em laboratório (amostras do poço) ou de perfilagem de poço.

3.2 Porosidade Absoluta

A porosidade absoluta (Equação 3.2) é definida como a taxa entre o volume poroso total da rocha em relação ao volume bruto da rocha. A rocha pode ter um valor considerável de porosidade absoluta, porém baixa condutividade ao fluxo devido a sua baixa interconectividade entre os poros. Esta propriedade é expressa normalmente como (Ahmed, 2006):

$$\phi_a = \frac{V_t - V_g}{V_t} \quad (3.2)$$

Onde:

- V_t é o volume total da rocha;
- V_g é o volume de grão;

- ϕ_a é a porosidade absoluta da rocha.

A porosidade varia com o tamanho, formato e distribuição dos grãos.

3.3 Porosidade Efetiva

A porosidade efetiva é a porcentagem de espaços porosos efetivamente interconectados, com relação ao volume total, ou seja, um valor que é usado na prática e descrito pela Equação 3.3 (Ahmed, 2006):

$$\phi_e = \frac{V_{pc}}{V_t} \quad (3.3)$$

Onde:

- V_{pc} é o volume de poros interconectados;
- V_t é o volume total;
- ϕ_e é a porosidade efetiva.

Este valor é importante, uma vez que representa a fração recuperável de hidrocarbonetos em um reservatório de petróleo.

3.4 Permeabilidade

A permeabilidade de um meio poroso é a sua capacidade de permitir a percolação de fluidos, ou seja, uma medida de condutividade de fluidos neste material. A permeabilidade k da rocha é uma propriedade extremamente importante, pois controla diretamente o fluxo de fluidos no reservatório. A equação que governa este comportamento é conhecida como Lei de Darcy (Equação 3.4):

$$q = - \frac{k \cdot A}{\mu} \frac{dp}{dL} \quad (3.4)$$

Onde:

q é a vazão através do meio poroso;

A é a área na qual a vazão ocorre;

k é a permeabilidade do meio;

μ é a viscosidade dinâmica do fluido;

dp/dL é a queda de pressão por unidade de comprimento.

A permeabilidade, juntamente com a porosidade, são dois dos fatores mais importantes para determinar o potencial de recuperação de um reservatório (Ahmed, 2006).

Um Darcy é uma permeabilidade relativamente alta, pois a maioria dos reservatórios raramente chegam a este valor, por isto, a unidade mais comum utilizada é o submúltiplo milidarcy (mD) (Ahmed, 2006).

Normalmente utiliza-se como fluido a ser injetado para se determinar a permeabilidade o ar seco (ar, N₂ ou He) para se evitar a reação entre o fluido e a rocha.

A lei de Darcy deve ser utilizada em escoamentos horizontais e baixas vazões, ou seja, na região laminar do fluxo, onde a queda de pressão permanece proporcional à vazão dentro do valor de erro experimental. Para vazões altas, a equação 3.4 não pode ser utilizada neste formato. Ao se utilizar gases nos testes de permeabilidade, é preciso realizar modificações na equação 3.4 devido à alta compressibilidade dos mesmos, estas mudanças estão na Equação 3.5 abaixo (Ahmed, 2006):

$$q_{re} = \frac{k.A}{2\mu_{gas}} \frac{(p_1^2 - p_2^2)}{L.p_b} \quad (3.5)$$

Onde:

- **k** é a permeabilidade absoluta em Darcies;
- **μ_{gas}** é a viscosidade do gás em cp;
- **p_b** a pressão base em atm;
- **p₁** a pressão na face de injeção (upstream) em atm;
- **p₂** a pressão na face de saída (downstream) em atm;
- **L** o comprimento da amostra em cm, **A** área da seção transversal em cm²;
- **q_{re}** a vazão em condições-padrão cm³/s.

O efeito Klinkenberg (Equação 3.6) é um fator que pode interferir na medida de permeabilidade. Quando gás é utilizado como fluido para medição deste parâmetro, há o escorregamento deste nas paredes do meio poroso, causando uma vazão medida maior e, portanto, uma medida de permeabilidade superior à absoluta nestes testes. Para a correção deste efeito, Klinkenberg sugeriu a seguinte relação (Rosa, 2006):

$$k = k_a \left(1 + \frac{b}{p_{med}} \right) \quad (3.6)$$

Onde:

- **k** é a permeabilidade medida experimentalmente;
- **k_a** é a permeabilidade absoluta;
- **b** é uma constante de ajuste;
- **p_{med}** é a pressão média do experimento.

A medida inicial utilizada nos experimentos é ajustada através deste efeito, pois o permeabilímetro utiliza gás como fluido de escoamento. O próprio software do equipamento realiza o ajuste de acordo com o gás utilizado. Já o restante do experimento utiliza salmoura carbonatada líquida como fluido de injeção e, portanto, não necessita desta correção.

3.5 Cálculos de porosidade utilizando os valores de CT através de tomografia computadorizada de raios-X

No presente trabalho, a aquisição das imagens foi realizada através de um tomógrafo médico Siemens SWFVD30C, usando o software Syngo. O equipamento provê imagens com resolução de 0,5 mm. A varredura da amostra foi realizada em tempos pré-determinados para cada uma das taxas de fluxo estudadas. O tomógrafo obtém medidas de números CT em unidades de HU (Hounsfield *units*), que relacionam os coeficientes de atenuação do material avaliado com os valores do ar e da água (Herman, 1980).

Durante a amostragem usando a tomografia computadorizada de raios-X, o NaI foi usado como dopante para aumentar o contraste dos números CT entre as amostras secas e saturadas.

Para medidas de porosidade e processamento de imagens durante a varredura, empregou-se o pacote Matlab como ferramenta para processamento e análise, utilizando uma rotina desenvolvida por Vidal Vargas (2015) e aprimorada por Yasuda *et al.* (2018).

O valor do CT de um elemento representado como CT_n dentro de um volume contendo apenas um fluido e a rocha matriz pode ser expresso como uma combinação linear do valor de atenuação de cada material (Withjack, 1988) na Equação 3.7 abaixo:

$$CT_n = (1 - \Phi).CT_{rock} + \Phi.CT_f \quad (3.7)$$

Onde CT_n é o valor médio do CT da imagem, Φ é a porosidade, CT_{rock} é o valor de CT da rocha e CT_f é o valor de CT do fluido.

3.6 Cálculo da variação de porosidade por concentração de cálcio

O método de avaliação da porosidade por concentração de cálcio dos fluidos de produção foi aplicado para obter estes dados através de outra fonte, e, portanto, avaliar a sua confiabilidade. Sabendo-se que as rochas utilizadas são compostas aproximadamente por 99% de calcita e admitindo as seguintes hipóteses:

- A rocha é composta 100% por calcita;
- Todos os íons Ca²⁺ produzidos são provenientes da rocha, ou no caso do segundo experimento uma combinação da salmoura equilibrada e da rocha;
- Todos os íons Ca²⁺ produzidos correspondem a criação de poros secundários no interior da amostra (Mangane, 2013).

Pode-se relacionar a concentração final à variação de porosidade da rocha através da Equação 3.8 (Mangane, 2013):

$$V_{CaCO_3}(t) = \frac{(\Delta Ca.Q.\Delta t.M_{CaCO_3})}{M_{Ca}.\rho_{CaCO_3}} \quad (3.8)$$

Onde:

- V_{CaCO3}(t) é o volume de calcita dissolvido;

- ΔCa é a variação da concentração de cálcio do fluido de produção;
- Q é a vazão utilizada;
- Δt é o intervalo de tempo;
- M_{CaCO_3} é a massa molar do carbonato de cálcio;
- M_{Ca} é a massa molar do cálcio;
- ρ_{CaCO_3} é a densidade da calcita.

Conhecendo-se o volume de carbonato de cálcio dissolvido, é possível relacionar esta informação à variação de porosidade, pois este relaciona-se à criação de poros secundários através da Equação 3.9 (Mangane, 2013):

$$\phi(t) = \phi_0 + \frac{100 \cdot V_{CaCO_3}(t)}{V} \quad (3.9)$$

Onde:

- $\phi(t)$ é a porosidade ao longo do tempo;
- ϕ_0 é a porosidade inicial;

3.7 Cálculo dos números de Péclet e Damköhler

Tanto o número de Damköhler (Da) e Péclet (Pe) foram avaliados neste experimento. Gharbi *et al.* (2013), propuseram um método para estimar o número de Da usando dados já consolidados na literatura. Os experimentos em regime estático (batelada) de Plummer *et al.* (1978) determinaram a taxa de dissolução da calcita para situações controladas para diferentes temperaturas e saturações de CO₂, mas sem considerar altas pressões ou salmouras como neste experimento. Porém, podemos assumir que a taxa de reação é influenciada principalmente pelo pH e pela temperatura, e com isso é possível utilizar os dados de Plummer *et al.* (1978) para estimar a taxa de reação e por consequência o número de Da. Portanto as seguintes hipóteses são assumidas:

1. Para utilizar a estimativa de Plummer *et al.* (1978) para a taxa de reação, deve-se considerar que a taxa de reação é altamente dependente do pH e da temperatura, mas não tanto da pressão.

2. O comprimento característico é baseado em uma organização cúbica de esferas regulares, e para este sistema idealizado, o diâmetro de grão é V_b/S , onde V_b é o volume total da amostra e S é a área da interface poro-grãos.

O método de Gharbi utiliza, a partir destes pressupostos, as seguintes equações (Equações 3.10 a 3.15) para o cálculo dos números de Pe e Da (Gharbi, 2014):

$$L_c = \frac{\pi \cdot V_b}{S} \quad (3.10)$$

Onde L_c é o comprimento característico, V_b é o volume total e S a área entre a interface poro-grão.

$$u_{avg} = \frac{Q}{A \cdot \Phi} \quad (3.11)$$

$$Pe = \frac{u_{avg} \cdot L_c}{De} \quad (3.12)$$

u_{avg} é a velocidade intersticial média do fluxo, Q é a vazão, A é a área perpendicular ao fluxo, Φ é a porosidade, Pe é número de Péclet, De é o coeficiente de difusão para o íon Ca^{2+} .

$$kr = \frac{r}{\rho \cdot M \cdot L} \quad (3.13)$$

Onde kr é a taxa de reação medida em unidades inversas do tempo s^{-1} , ρ é a densidade da calcita e M é a massa molar da calcita.

Se o número Pe for maior que um:

$$Da = \frac{k \cdot L}{u_{avg}} \quad (3.14)$$

Se o número de Pe for menor que um:

$$Da = \frac{k.L^2}{De} \quad (3.15)$$

Com os números de Pe e Da calculados, é possível classificar o regime de dissolução através do diagrama (Figura 2.5) de Golfier *et al.* (2002).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente Capítulo serão descritos os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados neste trabalho além dos desafios operacionais encontrados ao longo dos experimentos e suas soluções.

4.1 Materiais

4.2 Rochas

Para os experimentos de injeção de água carbonatada foram extraídas amostras de coquina de um bloco utilizando-se uma serra copo com ponta diamantada e injeção de água para evitar o fraturamento. As amostras originais são provenientes de um afloramento (Figura 4.1) da Bacia Sergipe-Alagoas, da Formação do Morro do Chaves – Brasil. As amostras foram coletadas na pedreira CIMPOR (ex-Atol), localizada no município de São Miguel dos Campos, Alagoas. A importância deste afloramento está no fato dela ser um dos únicos afloramentos análogos à Bacia de Campos, sendo, portanto, importante para o melhor entendimento do pré-sal brasileiro (Dos Santos Nogueira *et al.*, 2003). Além disso, é composto por um dos principais minerais presentes nos reservatórios do pré-sal, a calcita.



Figura 4.1. Afloramento do qual foram retiradas as amostras de coquina (Pilotto *et al*, 2014).

A Bacia Sergipe-Alagoas (Figura 4.2) está situada na margem continental brasileira, na região nordeste. Sua área é de aproximadamente 36.000 km², onde 24.000 km² são de mar e 12.000 km² de continente (Castro, 2011).

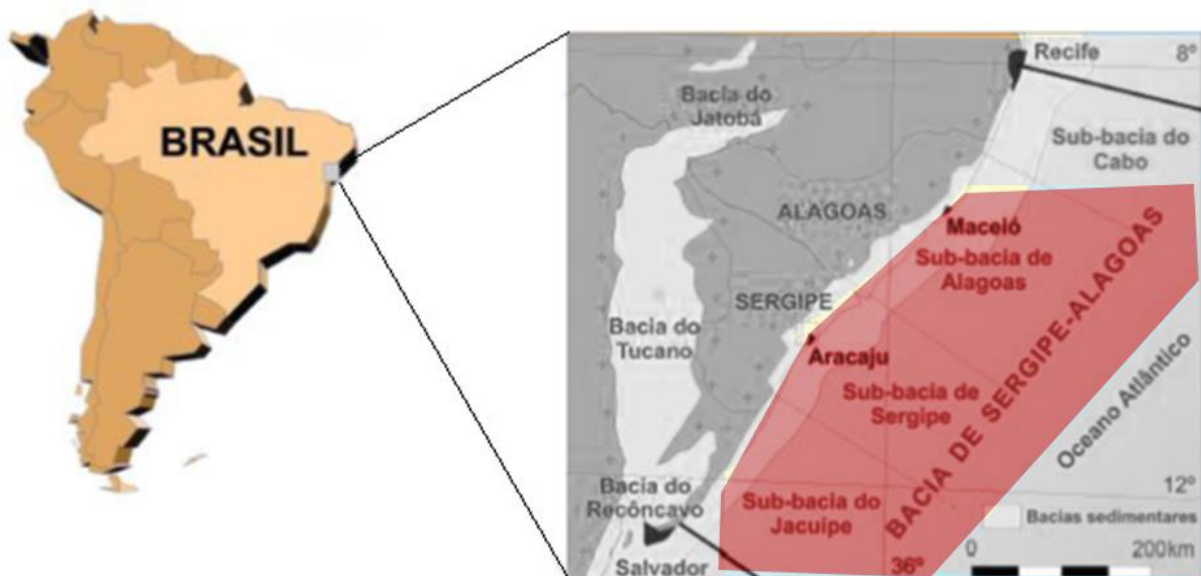


Figura 4.2. Localização da bacia Sergipe-Alagoas destacada em vermelho no mapa. Fonte: Modificado de Castro (2011).

Devido aos grandes custos acoplados à aquisição de um testemunho removido de um reservatório real e à liberação/autorização das empresas para a utilização deste tipo de rocha, os experimentos de laboratório são normalmente conduzidos com rochas análogas às contidas no reservatório. Os reservatórios do pré-sal da Bacia de Campos, da Formação Lagoa Feia, possuem rochas análogas às utilizadas nestes experimentos. Esta similaridade está relacionada à deposição de materiais em um mesmo período de tempo para a formação das rochas (Dos Santos Nogueira *et al.*, 2003). As duas amostras foram analisadas quanto às suas propriedades petrofísicas e geométricas e os resultados são apresentados na Tabela 4.1, onde **L** é o comprimento da amostra, **Massa seca** é a massa da amostra após a secagem, **A** é área da seção transversal, **V_t** é o volume total da rocha, **V_p** o volume poroso inicial, **ϕ** é a porosidade inicial, **ρ** é a densidade. A área superficial da amostra foi obtida pelo método Brunauer–Emmett–Teller (BET) no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) de Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). As medidas de área superficial e diâmetro médio de poros foram feitas em amostras do mesmo bloco, mas não nas amostras utilizadas nos experimentos.

Tabela 4.1. Propriedades iniciais das amostras.

Amostra	1	2
L [cm]	35	35
D [cm]	3,72	3,72
Massa seca [g]	867,13	846,1
A [cm ²]	10,87	10,87
V _t [cm ³]	380,40	376,25
V _p [cm ³]	51,11	49,87
k [mD]	85,38	37,20
ϕ	0,130	0,126
ρ [g/cm ³]	2,63	2,49
Área (BET) [m ² /g]	0,6137	0,6137

Ruidiaz (2015) analisou a composição de uma amostra de coquina obtida do mesmo afloramento estudado, verificou-se que a composição da coquina analisada é de 100% de carbonato de cálcio. Vale ressaltar que a presença do metal paládio é devido ao método de análise que aplica uma pequena camada deste metal na rocha. Esta informação é de suma

importância para a análise de dissolução da rocha estudada, visto que caso houvesse uma quantidade considerável de quartzo, este teria de ser desconsiderado para os cálculos de dissolução, pois ele é considerado quimicamente estável se comparado à calcita. A análise foi feita com a técnica de Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) e o resultado está exposto na Figura 4.3 abaixo, onde a letra Q corresponde ao quartzo e a letra C a calcita.

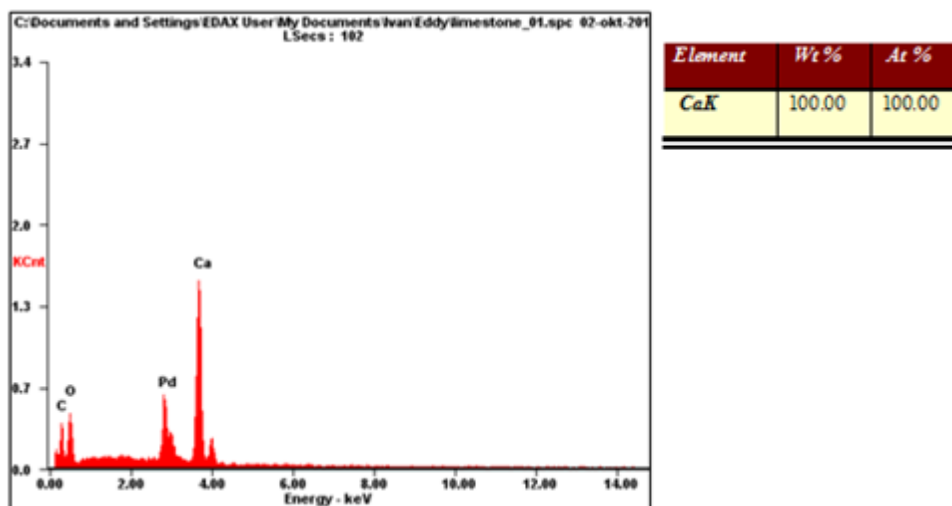


Figura 4.3 Espectro EDX de uma amostra de Coquina da região da Bacia de Campos, afloramento CIMPOR (Ruidiaz, 2015).

4.3 Fluidos

Cinco salmouras com composições diferentes foram utilizadas nos experimentos. A primeira utilizada foi composta por uma solução aquosa de NaI a 35 kppm. A segunda, utilizada como fluido de saturação no primeiro Experimento foi composta por uma solução aquosa de NaCl a 35 kppm, a terceira utilizada no mesmo Experimento foi composta por uma solução aquosa de NaCl a 35 kppm saturada 100% com CO₂. A composição utilizada para a quarta salmoura no segundo Experimento é apresentada na Tabela 4.2 a seguir, a quinta salmoura é composta pelos mesmos sais da quarta salmoura, porém saturada com 100% de CO₂.

Tabela 4.2. Composição da salmoura utilizada no experimento 2.

Composto químico	Massa de cada composto por litro (g/L)
NaCl	31,288
KCl	0,781
MgCl ₂ . 6 H ₂ O	0,276

CaCl ₂ .2 H ₂ O	5,403
SrCl ₂ . 6 H ₂ O	0,018
KBr	0,107
Na ₂ SO ₄	0,176
NaHCO ₃	0,059

Estas salmouras foram utilizadas como fluidos de saturação. A diferença nas composições da salmoura deve-se a reatividade destas com a rocha, sendo que a segunda composição está em equilíbrio geoquímico com a rocha, podendo-se, portanto, considerar o efeito da dissolução como devido à ação da água carbonatada isoladamente. A terceira salmoura é composta de água e NaI a 35 kppm e foi utilizada como dopante para a tomografia de raios-X somente para o primeiro experimento. Para o fluido de injeção as salmouras 1 e 2 foram saturadas com CO₂ à 2000 psi e 18°C.

Para se definir a quantidade de CO₂ a ser injetado na salmoura composta apenas por NaCl e água, foram utilizados os estudos de Duan *et al.* (2003) baseados na concentração molar de NaCl em água (número de mols de NaCl por kilograma de água), para salmoura a 0,6 molar (Figura 4.4), foi observado que para pressões acima de 150 bar a solubilidade pode ser representada como linear, deste modo foi possível definir através da Figura 4.4 a solubilidade desejada como 3,1 mol/kgw para a pressão de 2.000 psi (206,84 bar).

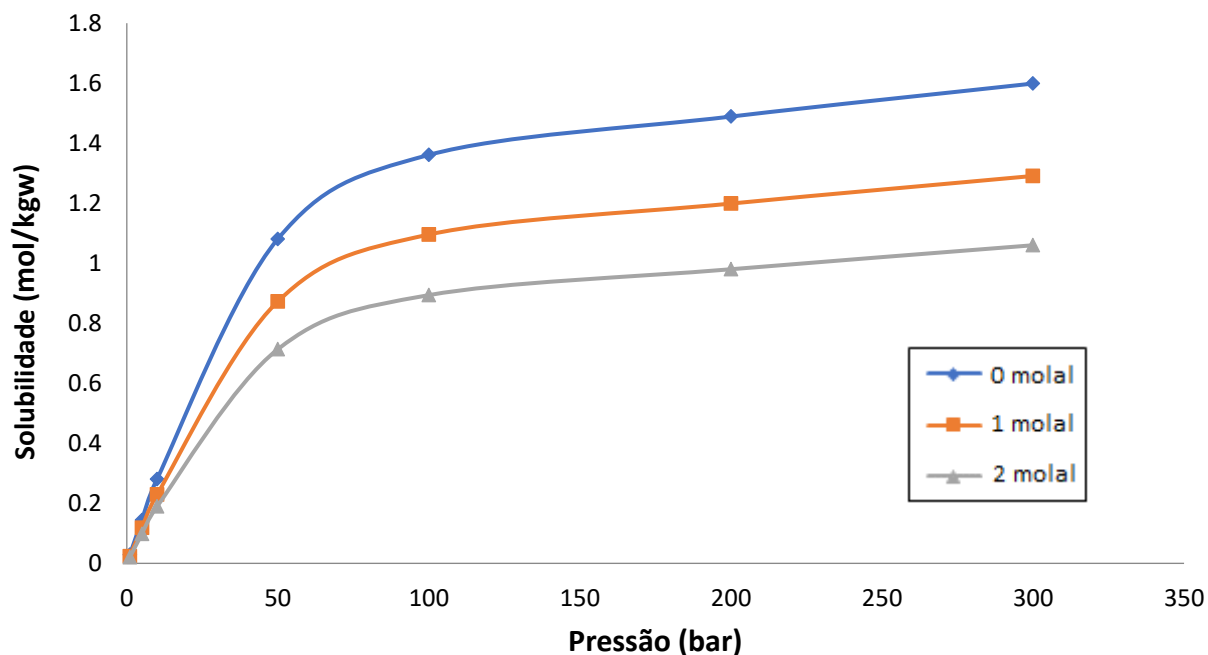


Figura 4.4. Solubilidade do CO₂ em salmoura em função da pressão. Adaptado de: Duan *et al.*, (2003).

A segunda salmoura, por ser uma inovação do Laboratório de Métodos Miscíveis e de Recuperação (LMMR), não possui estudos sobre a solubilidade do CO₂, portanto para o preparo da salmoura carbonatada saturada, foi utilizado excesso de CO₂ de modo a garantir que a mistura estava totalmente saturada. Para evitar a injeção de CO₂ puro gasoso na amostra, a injeção do segundo experimento foi realizada com a garrafa contendo o fluido de injeção posicionado verticalmente e utilizou-se 70% de sua capacidade.

O dióxido de carbono foi obtido da Air Liquide (99,999%), o cloreto de sódio e os demais sais da Chemco (>99,0%) e a água deionizada utilizada nos experimentos possui qualidade mili-Q obtida de um equipamento de osmose reversa. O dióxido de carbono foi utilizado à 2.000 psi e 18°C e se encontra na região de líquido, próximo a região supercrítica (Figura 4.5).

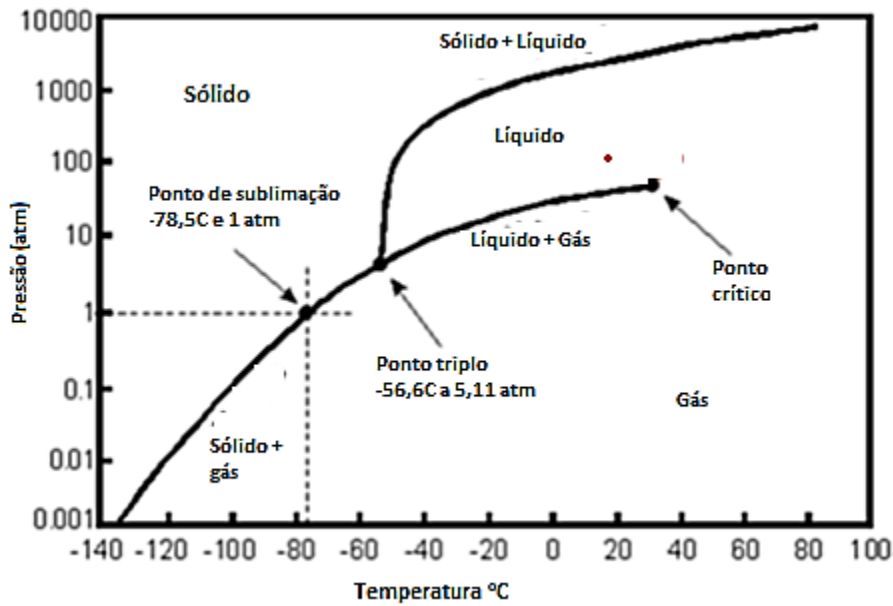


Figura 4.5. Diagrama de fases do CO₂. O ponto vermelho indica a condição experimental.

Modificado de Picha (2007).

A viscosidade dinâmica dos fluidos de injeção foi avaliada pelo viscosímetro VISCOLab PVT (Cambridge Viscosity, EUA) e foram encontrados os valores listados na Tabela 4.3 abaixo. As condições termodinâmicas para a avaliação de viscosidade foram de 2.000 psi e 18°C.

Tabela 4.3. Viscosidade dinâmica dos fluidos de injeção para os experimentos a 2.000 psi e 18°C.

Salmoura Carbonatada	Viscosidade (cP)
NaCl (Exp. 1)	1,16
Equilibrada (Exp. 2)	1,71

4.4 Montagem experimental

O esquema geral do experimento é descrito pela Figura 4.6 abaixo:

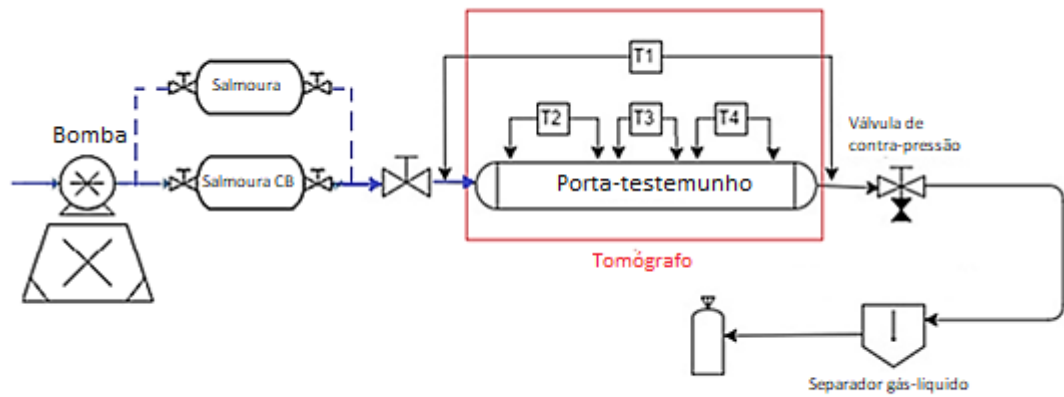


Figura 4.6. Esquema geral do experimento de dissolução.

Os componentes listados abaixo compuseram o *setup* para a execução do experimento:

1. Bomba de deslocamento positivo;
2. Cilindros contendo fluidos;
3. Porta-testemunho;
4. Tomógrafo;
5. Transdutores de pressão (T1, T2, T3 e T4);
6. Sistema de contrapressão (*backpressure*);
7. Separador gás-líquido (válvula de separação);
8. Recipiente para aquisição dos efluentes;

Uma foto do *setup* experimental é mostrada na Figura 4.7, com os transdutores ainda desconectados. A montagem experimental também inclui uma prancha de madeira construída especialmente para o experimento e fixada na mesa do tomógrafo, de modo a manter a referência de posição ao longo do experimento.

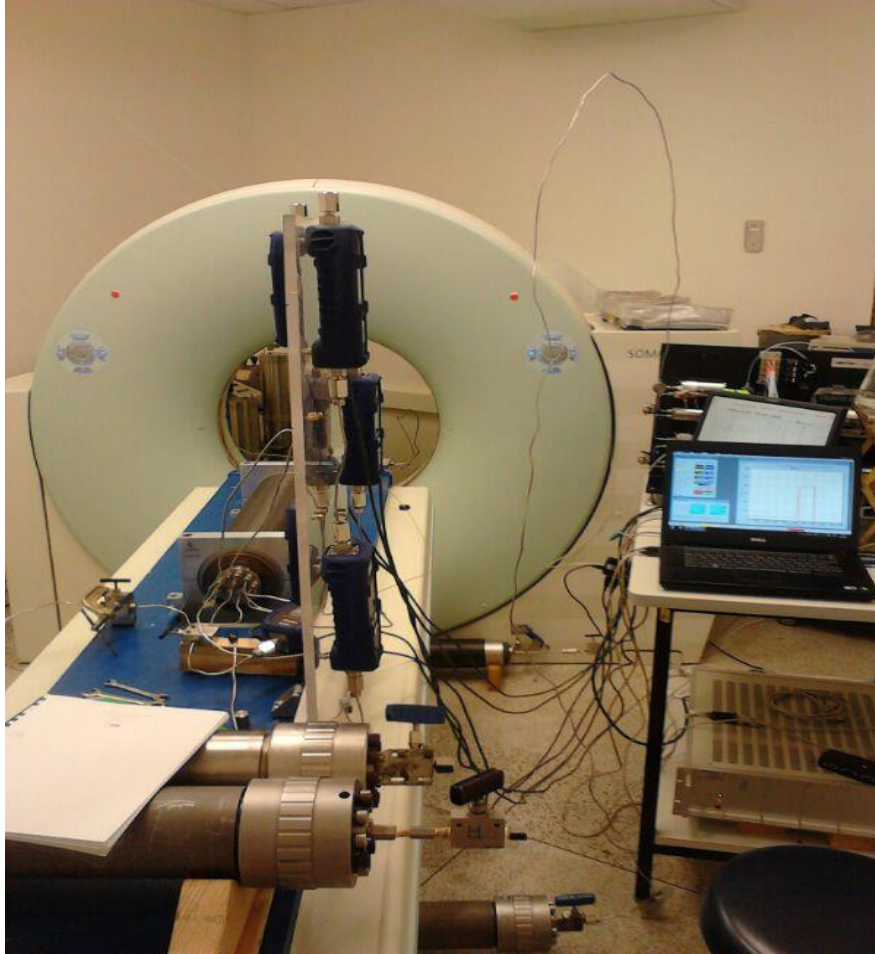


Figura 4.7. Foto da montagem experimental.

4.5 Bomba de deslocamento positivo

Uma bomba de alta pressão modelo Quizix 5000 (Vindum Engineering, EUA) foi utilizada nos experimentos, como é mostrado no esquema da Figura 4.8. A bomba de injeção é alimentada por água destilada e utiliza dois cilindros. A bomba pode ser pressurizada até no máximo 10.000 psi. Cada cilindro da bomba pode acumular até 500 ml de líquido. A vantagem de se ter dois cilindros é que, enquanto houver água de alimentação, a bomba pode injetar de forma contínua, alternando a injeção e o retil entre os cilindros, mas mantendo a vazão de injeção constante por longos períodos de tempo. A bomba foi projetada para um máximo de 7,5 ml/min de vazão.

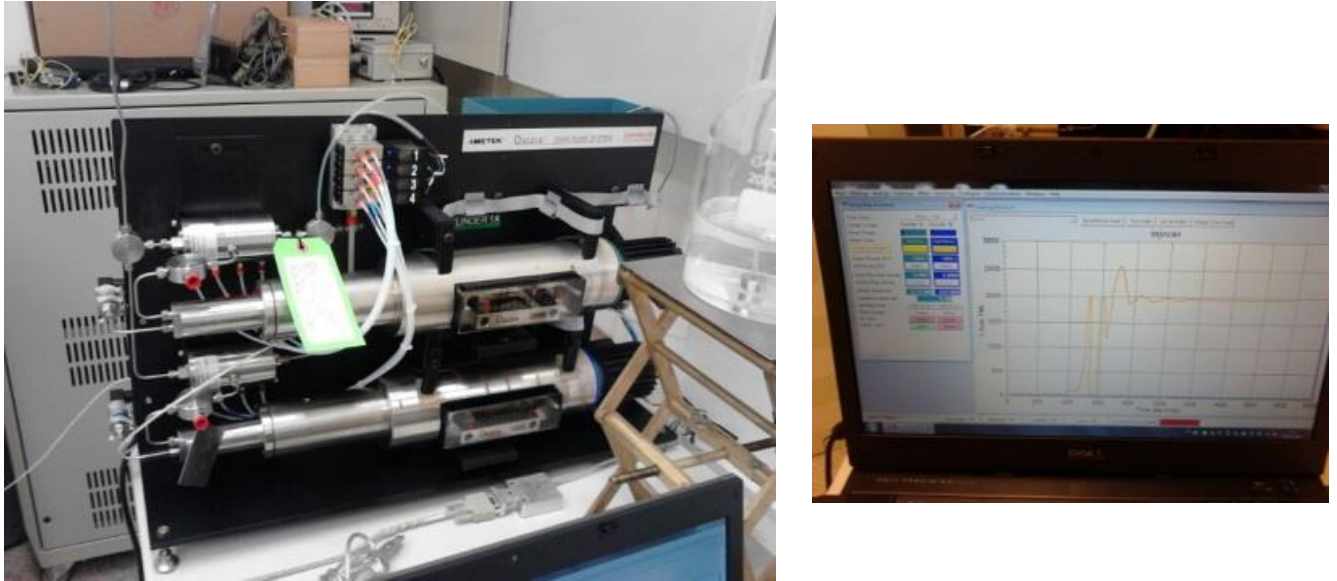


Figura 4.8. Bomba Quizix e interface do software de controle.

4.6 Garrafas de alta pressão

As garrafas de alta pressão, ou acumuladores hidráulicos são cilindros que possuem um êmbolo em seu interior, possibilitando a pressurização através do lado hidráulico. Foram utilizados, em cada experimento, três cilindros contendo salmoura, salmoura carbonatada e NaI cada. Durante o experimento, a bomba de injeção desloca água para a entrada (lado hidráulico) do cilindro e o pistão empurra o fluido de injeção para a entrada do porta-testemunho. Os cilindros são feitos de aço inox resistentes à corrosão. Foram utilizados cilindros de 1L (Figura 4.9) para a salmoura e para o NaI, e 3L (Figura 4.10) para a salmoura carbonatada de modo a permitir uma injeção contínua sem que haja necessidade de se produzir mais salmoura carbonatada. A pressão máxima dos cilindros é de 10.000 psi.



Figura 4.9. Garrafas de alta pressão de 1 litro.

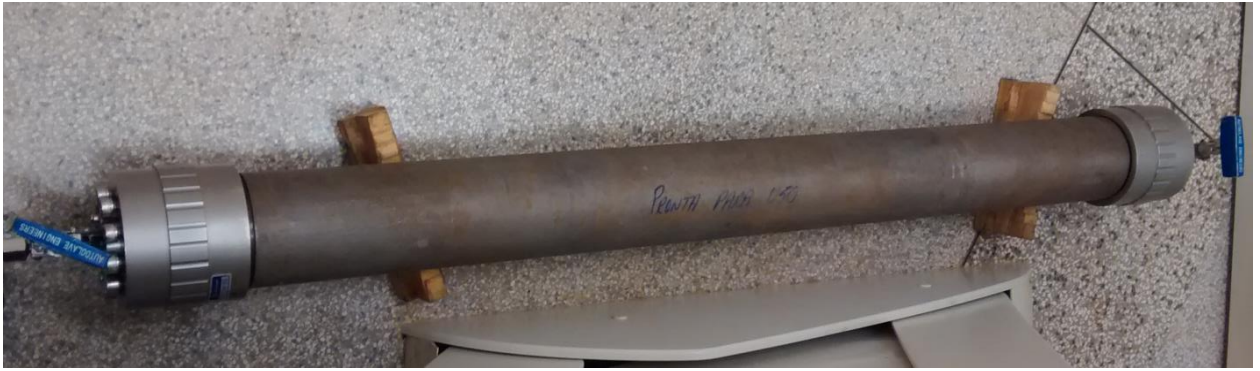


Figura 4.10. Garrafas de alta pressão de 3 litros.

4.7 Porta-testemunho

O porta-testemunho (Figura 4.11) TEMCO (Core Laboratories, EUA), série FCH, comporta a amostra dentro de uma borracha cilíndrica que é envolta por água e que produz a pressão axial de confinamento na rocha. O material utilizado no porta-testemunho é alumínio envolto por fibra de carbono, minimizando a interferência nas tomografias computadorizadas de raios-X. Uma inovação neste porta-testemunho se comparado a outros experimentos similares está nas suas seis tomadas de pressão ao longo de seu comprimento, além das medidas na pressão de injeção e de produção, totalizando oito medidas de pressão ao longo da amostra. Um porta-testemunho usual possui medidas de pressão apenas na linha de injeção e na de produção. A pressão máxima de trabalho é 10.000 psi e a temperatura máxima é de 60°C. A Figura 4.12 mostra as seis tomadas de pressão ao longo do porta-testemunho.

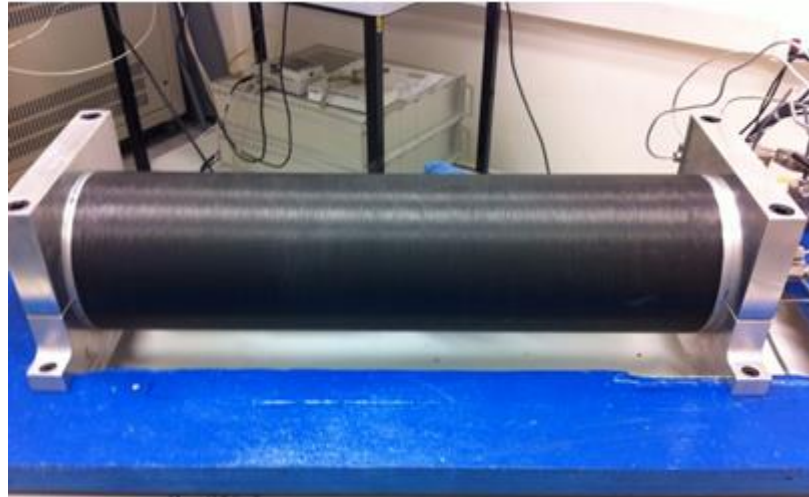


Figura 4.11. Porta-testemunho.

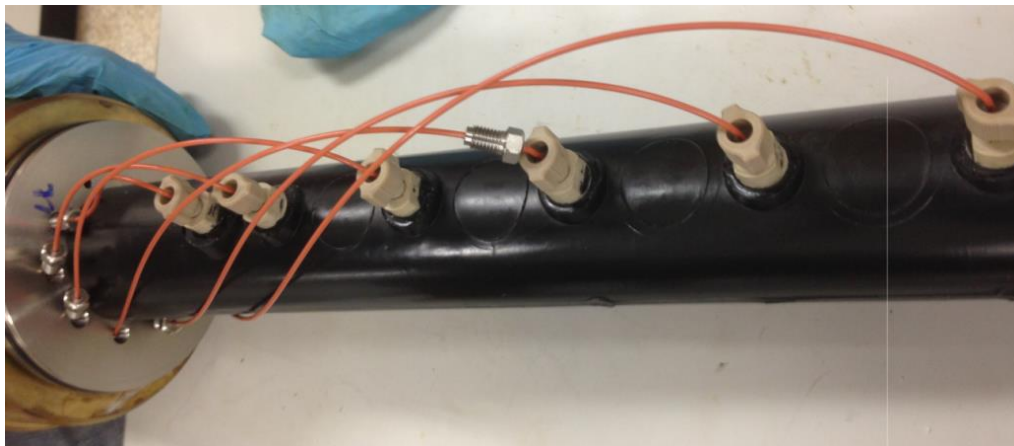


Figura 4.12. Parte interna do porta-testemunho com as seis tomadas de pressão.

4.8 Transdutores de pressão

Foram utilizados quatro transdutores Nvision 4701 (Crystal Engineering, EUA) para se medir oito pontos de pressão (Figura 4.13), seis ao longo do porta-testemunho, e dois referentes às linhas de injeção e de produção. Estes transdutores corrigem a medida para a temperatura, portanto oscilações na temperatura do experimento são avaliadas e compensadas em tempo real. A pressão máxima de trabalho é de 15.000 psi. Um transdutor adicional foi utilizado para monitorar a pressão de confinamento ao longo do experimento.



Figura 4.13. Transdutor diferencial de pressão.

4.9 Sistema de contrapressão

4.10 Experimento 1

O sistema de contrapressão para o primeiro experimento utilizou um equipamento da Temco (USA) modelo BP-100 (Figura 4.15). O sistema é constituído de uma fonte de nitrogênio na pressão desejada para o experimento, conectada ao equipamento, que possui um diafragma de teflon com disco de aço inoxidável (Figura 4.14). Quando a pressão ultrapassa a pressão do cilindro de nitrogênio, o diafragma permite o fluxo, caso contrário o bloqueia. As condições máximas de trabalho deste sistema é de 10.000 psi e 177°C.

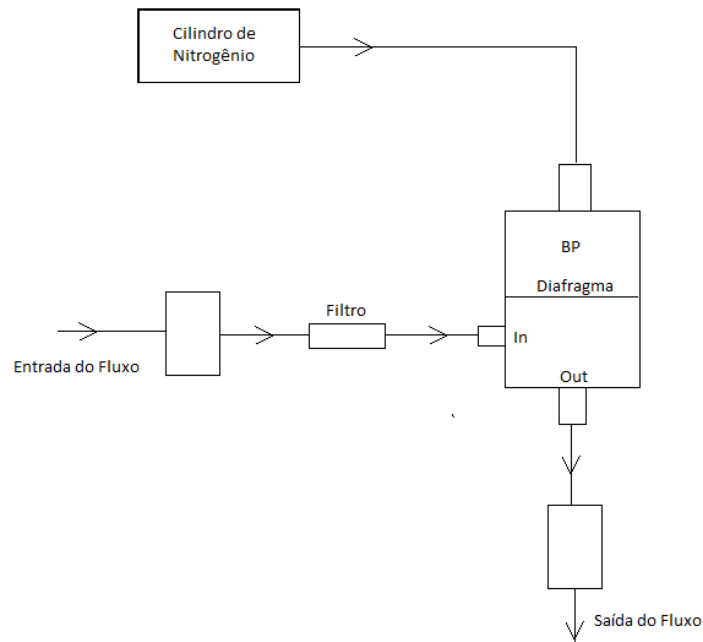


Figura 4.14. Esquema de contrapressão para o Experimento 1.



Figura 4.15. Equipamento de contrapressão BP-100 da Temco, Inc.

4.11 Experimento 2

O sistema de contrapressão para o Experimento 2 foi constituído por uma válvula de contrapressão com faixa de operação de 100-15.000 psi conectada a linha de produção. Esta válvula tem como objetivo manter a pressão axial dos experimentos condizente com a pressão axial. A Figura 4.16 mostra um esquema da válvula. Ela é calibrada manualmente para cada teste, até se atingir a precisão necessária de pressão.

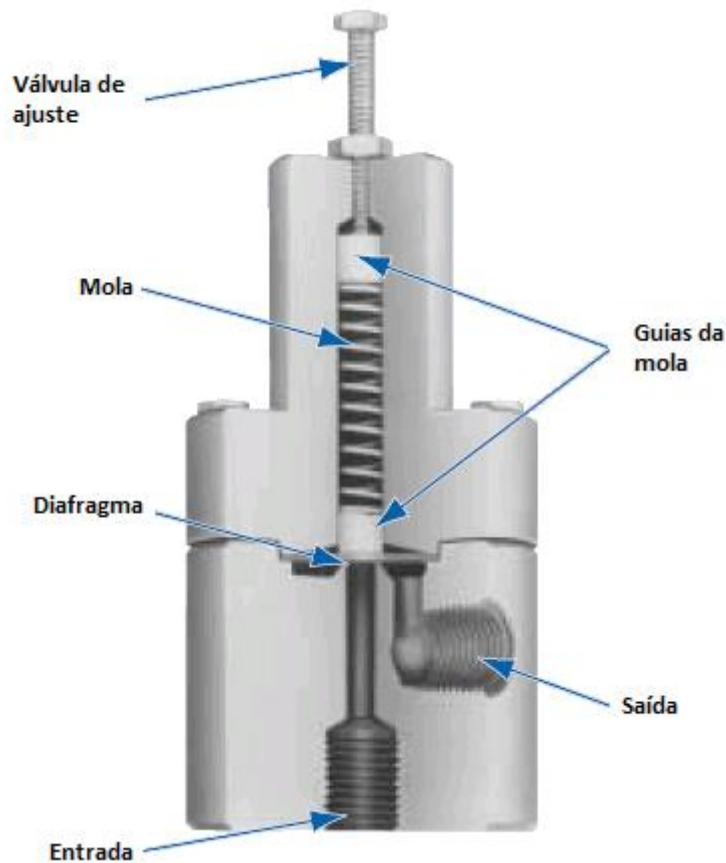


Figura 4.16. Esquema da válvula de contrapressão para o Experimento 2. Adaptado de: Plast-o-matic Valves, 2017.

O sistema escolhido para o Experimento 2 difere do Experimento 1 devido a maior praticidade de uso sem perda de precisão.

4.12 Tomógrafo Computadorizado de Raios-X

A aquisição das imagens foi feita através de um tomógrafo médico modelo SWFVD30C (Siemens, Alemanha), usando o software Syngo fastview (Siemens, Alemanha) (Figura 4.17).

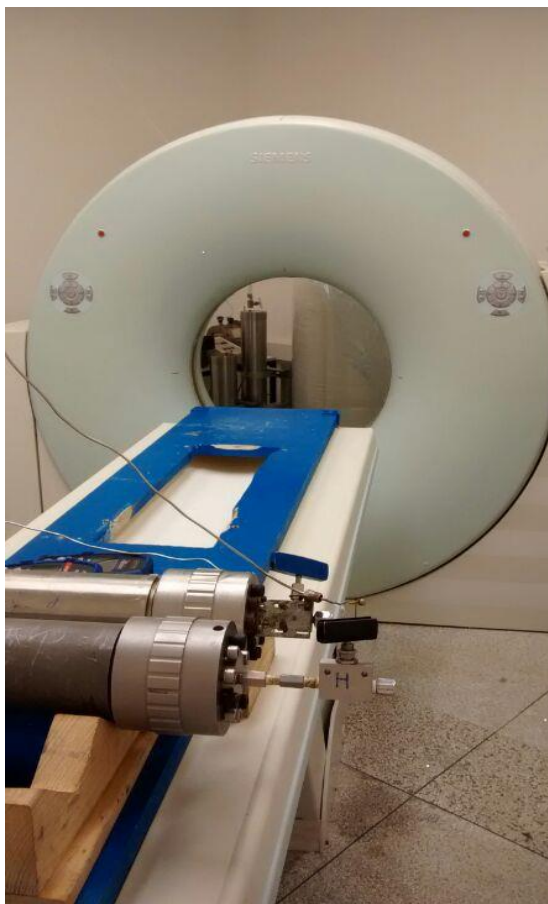


Figura 4.17. Tomógrafo médico Siemens modelo SWFVD30C.

O equipamento provê imagens com resolução de 0,5 mm. A varredura da amostra foi realizada em tempos pré-determinados para cada uma das taxas de fluxo estudadas. Durante a amostragem usando a tomografia computadorizada de raios-X, o NaI foi usado como dopante para aumentar o contraste dos números CT entre as amostras secas e saturadas.

As varreduras a partir da tomografia computadorizada nos permitem obter informações de objetos de uma maneira não destrutiva tanto longitudinalmente quanto transversalmente. As escalas utilizadas expressam que a atenuação das imagens longitudinalmente e transversalmente é diferente, restringindo o uso complementar da informação extraída de ambas as tomografias. Algumas das principais vantagens deste método são a rapidez na aquisição de dados, a possibilidade de se obter informações em tempo real e a capacidade de analisar amostras de até 1m.

Um *scanner* de tomografia computadorizada axial consiste em uma fonte de emissão de raios-X e um detector. A fonte de raios-X emite radiação eletromagnética enquanto gira em torno da amostra. Detectores são posicionados do lado oposto do círculo de onde ficam os emissores de raios-X. Estes detectores medem a atenuação dos raios-X ao atravessarem por

diferentes materiais com densidades características. Quando a radiação eletromagnética passa através da matéria, a intensidade diminui (Kovscek, 2001).

A atenuação de raios-X é afetada pela absorção e espalhamento que afetam a intensidade do feixe de raios-X. O *scanner* de tomografia computadorizada mede o coeficiente de atenuação linear, μ_o para o material a . Este fator é dado pela lei de Beer-Lamberts (Withjack, 1988) dada pela seguinte equação (Equação 4.1):

$$I = I_0 e^{-\mu_o x} \quad (4.1)$$

Onde, I_0 é a intensidade do raio incidente, I , a intensidade após passar pelo material e x é a espessura do material. Um grande coeficiente linear de atenuação indica que os raios-X são bem atenuados ao passar pelo material, enquanto um valor pequeno deste coeficiente indica que o material é relativamente transparente para o feixe utilizado. A atenuação do feixe está relacionada à densidade do material pelo qual os raios-X estão atravessando (Ketcham e Carlson, 2001). A atenuação, e, portanto, o valor do coeficiente de atenuação linear (CT), aumenta com a densidade (Watanabe *et al.*, 2011). Numa imagem valores altos de CT indicam uma alta atenuação e, portanto, referem-se às áreas brilhantes de alta densidade. Valores baixos de CT representam áreas mais escuras e locais de menor densidade.

A Figura 4.18 mostra o conceito geométrico de um *scanner* de tomografia computadorizada. A fonte emissora de raios-X rotaciona em volta da amostra enquanto emite radiação. Detectores do lado oposto captam esta radiação e medem o quanto estes raios foram atenuados ao atravessar a amostra.

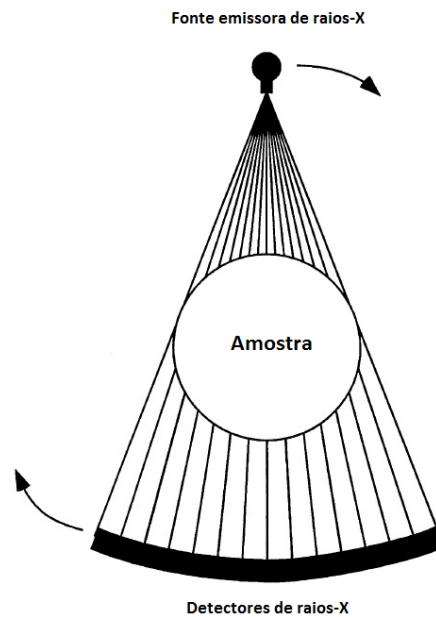


Figura 4.18. Ilustração da geometria de um scanner de raios-X. Modificado de Ketcham (2001).

Após rotacionar uma vez em volta do objeto, uma imagem bidimensional, chamada de fatia, pode ser computada baseada na diferença de densidade apresentada por valores de CT. A amostra pode ser movida lateralmente, pouco a pouco para cada imagem 2D. Muitas fatias podem ser compiladas para formar uma imagem 3D da amostra analisada.

A tomografia computadorizada de raios-X ganhou espaço na caracterização de rochas nas últimas décadas devido ao avanço tecnológico que permitiu o mapeamento tridimensional em escalas cada vez menores, aliado ao fato da tomografia computadorizada (TC) ser uma ferramenta não destrutiva permitindo sua utilização em conjunto com outras técnicas. A TC tem como base a equação de atenuação dos raios-X, que expressa a redução da intensidade de radiação ao atravessar um material antes de chegar ao detector, descrita na indústria do petróleo. A técnica tem sido utilizada para análise de amostras, caracterização mineralógica, caracterização mecânica das rochas e de fluxo de fluidos no meio poroso, sendo que uma das principais aplicações da TC é na caracterização de reservatórios para o estudo das propriedades petrofísicas (Karacan, 2003; Arns *et al.*, 2005; Sakellariou *et al.*, 2010; Dos Reis Neto *et al.*, 2011). Diversos trabalhos utilizaram a TC para a caracterização do espaço poroso em carbonatos (Okabe e Blunt, 2007; Vik *et al.*, 2007; Gurholt, 2010).

4.13 Outros equipamentos utilizados durante o trabalho experimental

4.14 Bomba de vácuo

Uma bomba de vácuo (Figura 4.19) D16B Trivac (Oerlikon, Alemanha) foi utilizada, com vazão de sucção de 16,5 m³/h e pressão final menor que 0,02 mbar. A bomba foi utilizada em diversas etapas do trabalho experimental, sendo que foi utilizada principalmente nas etapas de realização de vácuo no sistema e na preparação dos fluidos de saturação. O sensor Thermovac TTR91 (Figura 4.20) foi utilizado para realizar as medidas das pressões de vácuo.



Figura 4.19. Bomba de vácuo modelo D16B Trivac.



Figura 4.20. Sensor de pressão Thermovac.

4.15 Bomba de injeção

Uma bomba de seringa (Figura 4.21), modelo 260D (Teledyne Isco, EUA), com vazão máxima de 107 ml/min e pressão máxima de trabalho de 7.000 psi foi utilizada para preencher rapidamente as garrafas com salmoura e para o preparo da salmoura carbonatada.



Figura 4.21. Bomba de seringa modelo 260D (Teledyne Isco, USA).

4.16 Permeabilímetro

A permeabilidade inicial da amostra foi avaliada através de um permeabilímetro (Figura 4.22), modelo Ultra-Perm™ 500 (CoreLab Instruments, EUA), que utiliza como fluido de injeção o ar. O Ultra-perm™ 500 induz um fluxo através da amostra de rocha instalado dentro de um coreholder sujeito a pressão de confinamento. O instrumento é composto por uma série de transdutores de pressão para medir a diferença de pressão da entrada e saída do coreholder e medidores de fluxo para avaliar a taxa de fluxo através da amostra. Dados de queda de pressão, taxa de fluxo, dimensões da amostra e viscosidade dinâmica são aplicados na Lei de Darcy para determinar a permeabilidade da amostra.



Figura 4.22. Ultra-Perm™ 500 (CoreLabInstruments, EUA)

4.17 Porosímetro

A porosidade inicial foi avaliada através do porosímetro (Figura 4.23) Ultra-pore™ 300 Helium System (CoreLabInstruments, USA). O Ultra-pore™ 300 utiliza dois compartimentos interconectados e dados de uma referência de padrões para medir o volume de poro e grão e calcular a porosidade. O instrumento aplica a lei de Boyle-Mariotte (princípio da expansão dos gases) para calcular o volume de poro. O equipamento é sempre calibrado antes das medições.

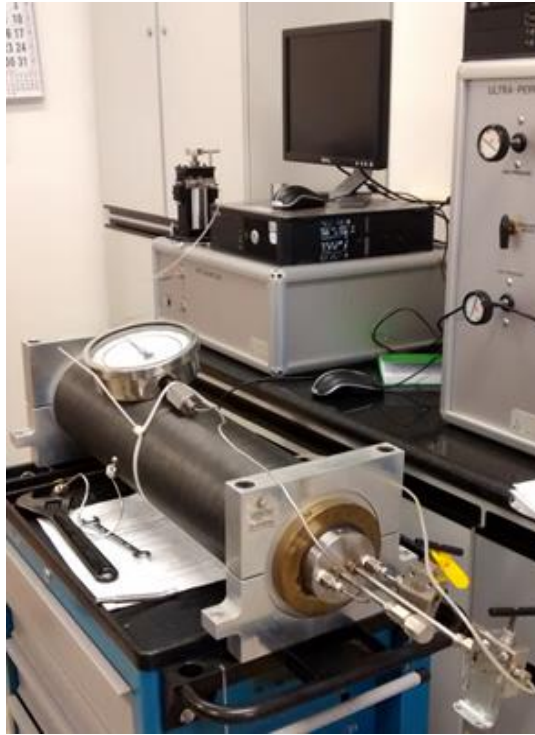


Figura 4.23. Porosímetro Ultra-Pore™ 300 (CoreLabInstruments, EUA).

4.18 Viscosímetro

O viscosímetro (Figura 4.24) modelo VISCOlab PVT (Cambridge Viscosity, EUA) foi utilizado para se avaliar as viscosidades dinâmicas dos fluidos de injeção. O instrumento utiliza um pequeno pistão que oscila dentro do compartimento contendo o fluido, através de variações no campo magnético gerado pelo equipamento. O tempo de subida e descida é avaliado por sensores à laser e estas medidas são traduzidas em viscosidade dinâmica, levando em conta a temperatura e a pressão do sistema. A temperatura do sistema é controlada por um fluxo constante de fluido térmico, e a medida de viscosidade só é válida quando a temperatura oscila valores abaixo de $0,05^{\circ}\text{C}$ do valor escolhido. O equipamento avalia valores de 0,02 a 10.000 centipoise (cP), temperaturas até 190°C e pressões de até 20.000 psi.

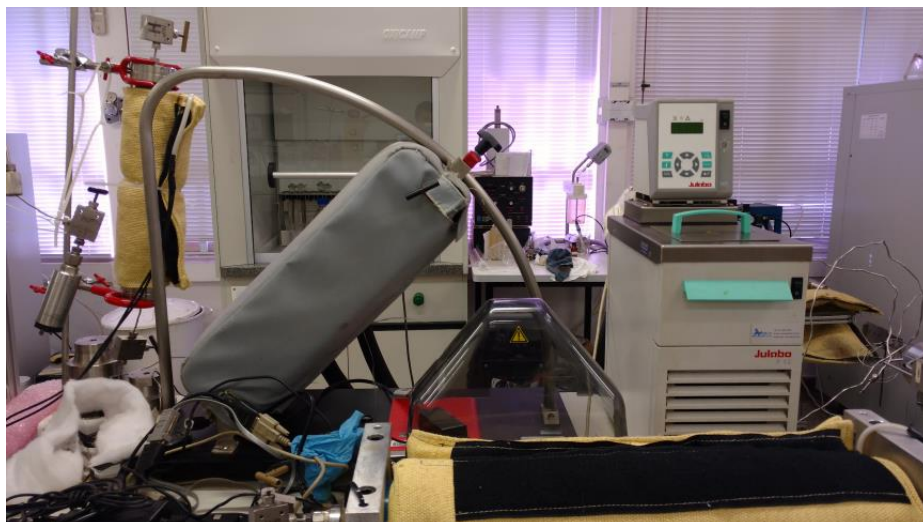


Figura 4.24. Viscosímetro modelo VISCOLab PVT (Cambridge Viscosity, EUA).

4.19 Balança analítica

Uma balança analítica (Figura 4.25) modelo Adventurer Pro (Ohaus, EUA), com faixa de trabalho de: 0-260 g, 0,0001 g por divisão foi utilizada para medir a massa inicial das amostras e para auxiliar no preparo da salmoura.

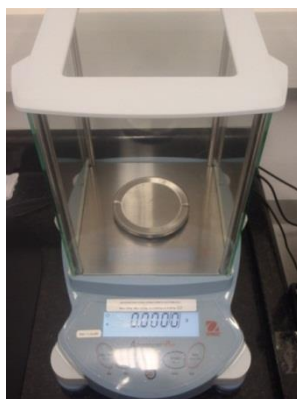


Figura 4.25. Balança analítica modelo Adventure Pro (Ohaus, USA).

4.20 Preparo das amostras

4.21 Limpeza

Antes de se iniciar o experimento, as amostras passaram por um procedimento de limpeza com tolueno e metanol através de deslocamento, e nitrogênio puro, de modo a remover

resíduos inorgânicos, orgânicos e secar respectivamente. A ideia por trás da limpeza é a de remover grãos finos que podem precipitar na rocha e obstruir o objetivo principal do estudo, alterando tanto a porosidade quanto a permeabilidade. Para a limpeza, primeiramente 200 ml de metanol foi injetado, seguido de 200 ml de tolueno, ambos à 2 ml/min e então posteriormente, as amostras foram secas pela injeção de nitrogênio puro.

O sistema de limpeza consistiu da montagem descrita na Figura 4.26, com o solvente puro sendo injetado pela bomba Jasco diretamente na rocha.

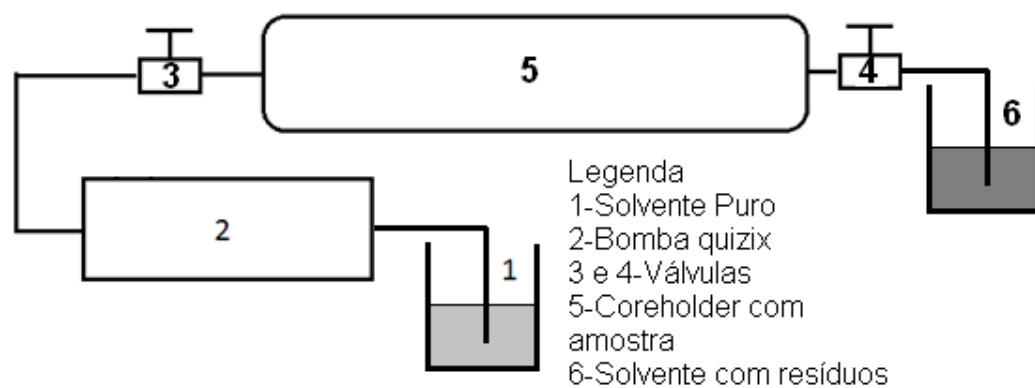


Figura 4.26. Esquema para a limpeza das amostras.

4.22 Medidas de porosidade e permeabilidade iniciais

A permeabilidade inicial da amostra foi avaliada através de um permeabilímetro, modelo Ultra-Perm™ 500 (CoreLaboratories Instruments, USA) e a porosidade inicial foi avaliada através do Ultra-pore 300 Helium System (CoreLaboratories Instruments, USA) e através da análise de imagens de tomografia das amostras secas e saturadas. A permeabilidade ao longo do experimento foi avaliada através de transdutores de pressão acoplados ao porta-testemunho ao longo do comprimento da amostra. A porosidade foi avaliada através das análises de imagens de tomografia computadorizada de raios-X e da análise da concentração de cálcio dos efluentes.

4.23 Porosidade ao longo do experimento

4.24 Experimento 1

Para as condições operacionais aplicadas no primeiro experimento a seguinte hipótese é assumida:

- Não há alterações na estrutura porosa avaliada nas medições através da tomografia computadorizada de raios-X entre as imagens obtidas com a amostra seca e as obtidas com a amostra saturada com a salmoura.

Esta hipótese sugere que a porosidade inicial é mantida durante as duas medições, com a amostra saturada e com a amostra seca, o que possibilita o cálculo da porosidade inicial.

Primeiramente é preciso obter os valores de CT do ar, da solução aquosa de NaCl, da solução aquosa de NaCl saturada com CO₂. Para medir os valores de CT dos fluidos, um porta-testemunho de alumínio similar ao utilizado no experimento, porém menor foi utilizado, com um testemunho de alumínio com um furo passante no meio para acomodar os fluidos. Um sistema de contrapressão foi utilizado novamente para manter o sistema na pressão desejada de 2.000 psi. O sistema foi inicialmente desenvolvido por Nunez (2017) e é representado pela Figura 4.27 abaixo:

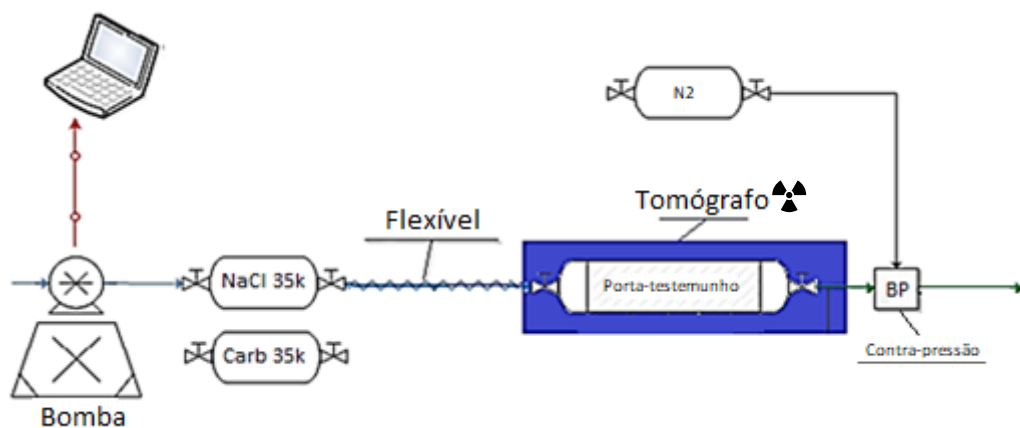


Figura 4.27. Sistema de caracterização dos fluidos para o Experimento 1.

A bomba utilizada foi a bomba Quizix, os valores de CT foram medidos pelo tomógrafo da Siemens modelo SWFVD30C. Na Figura 4.27, NaCl 35kppm e Carb 35kppm representam as soluções aquosas de NaCl e de NaCl com CO₂ ambas na concentração de 35 kppm, N₂ representa o cilindro de gás de nitrogênio que alimenta a contrapressão. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.4 abaixo.

Tabela 4.4. Valores de CT dos fluidos utilizados no Experimento 1.

Fluido	Solução aquosa de NaCl	Solução aquosa de NaCl com CO ₂	Nitrogênio
Valor de CT [HU]	150,189	150,027	-823,023

A Equação 4.2 representa a distribuição de CT da amostra seca tomografada.

$$CT_{dry} = (1 - \phi_o).CT_{rock} + \phi_o.CT_{air} \quad (4.2)$$

Onde **CT_{dry}** é o CT médio da amostra seca, **CT_{rock}** é o valor de CT da rocha, **CT_{air}** é o valor de CT do nitrogênio e **Φ_o** é o valor da porosidade inicial

Para a amostra saturada com salmoura, a Equação 4.3 pode ser utilizada:

$$CT_{saturated} = (1 - \phi_o).CT_{rock} + \phi_o.CT_{NaCl} \quad (4.3)$$

Onde **CT_{saturated}** é o CT da amostra saturada com salmoura e **CT_{NaCl}** é o CT da salmoura. Organizando as equações é possível obter o valor da porosidade inicial (Equação 4.4):

$$\phi_o = \frac{CT_{dry} - CT_{saturated}}{CT_{air} - CT_{NaCl}} \quad (4.4)$$

Com o valor da porosidade inicial calculado, pode-se calcular retroativamente o valor do **CT_{rock}** pela Equação 4.2.

Utilizando-se dos mesmos princípios das Equações 4.3 e 4.4, pode-se calcular a porosidade ao longo de todo o experimento através da Equação 4.5:

$$\phi_n = \frac{(CT_i - CT_n) + \phi_o(CT_{rock} - CT_{NaCl})}{CT_{rock} - CT_{cb}} \quad (4.5)$$

Onde, Φ_n é o valor da porosidade no passo experimental n, CT_i é o valor do número CT médio inicial do experimento para a salmoura, CT_n é o valor de CT médio neste mesmo passo experimental e CT_{cb} é o valor de CT da salmoura carbonatada.

4.25 Experimento 2

Para o segundo experimento, partiu-se das seguintes hipóteses:

- O coeficiente de atenuação (CT) do nitrogênio puro (N_2) é o menor valor de CT obtido dentre todas as imagens;
- O CT da rocha pode ser avaliado para cada caso, como sendo o maior valor obtido de todas as imagens.
- O valor da porosidade inicial é o mesmo para a amostra seca e para a amostra saturada com salmoura sintética semelhante a água do mar (salmoura equilibrada).

Estas modificações resultam em cálculos mais precisos, utilizando dados provenientes totalmente dos experimentos.

Uma rotina desenvolvida por Vidal Vargas (2015) baseou-se nestas hipóteses. O algoritmo buscou em todas as imagens os valores máximos e mínimos. O valor máximo foi de fácil obtenção, tendo um valor de $CT_{rock} = 2269,35$ HU constante em quase todas as imagens. A imagem 85 mostrou a presença de um artefato com CT fora do comum, com mais de 4.000 HU de número CT e este valor foi ignorado, provavelmente trata-se de um mineral muito mais denso que a rocha (Figura 4.28).

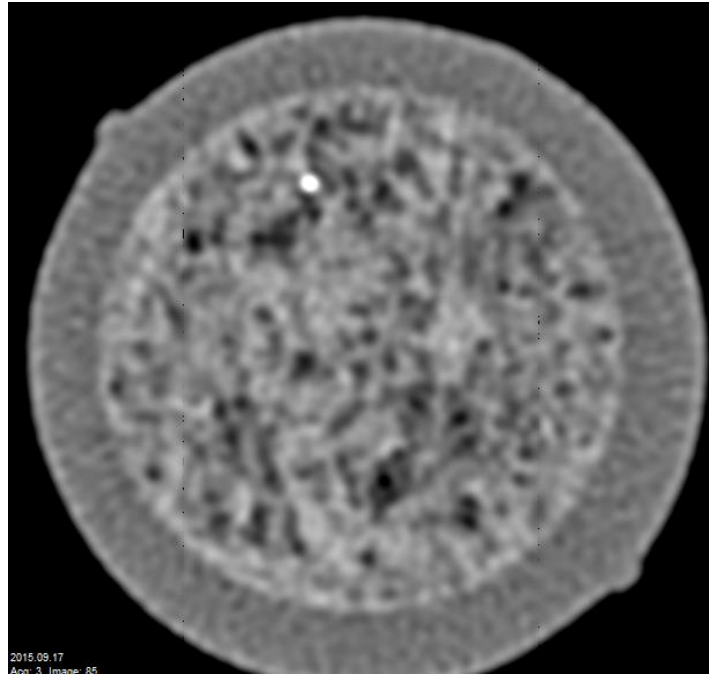


Figura 4.28. Imagem da secção transversal 85 saturada com nitrogênio puro para o experimento com presença de artefato.

A obtenção do valor de mínimo percorreu todas as imagens e o melhor resultado foi obtido na imagem 104, graças a presença de um poro bem visível para a tomografia (Figura 4.29) o valor obtido para o nitrogênio foi de $C_{\text{air}} = -962$ HU, muito próximo ao valor do ar de -1000 HU encontrado na literatura (Colletta, 1991).

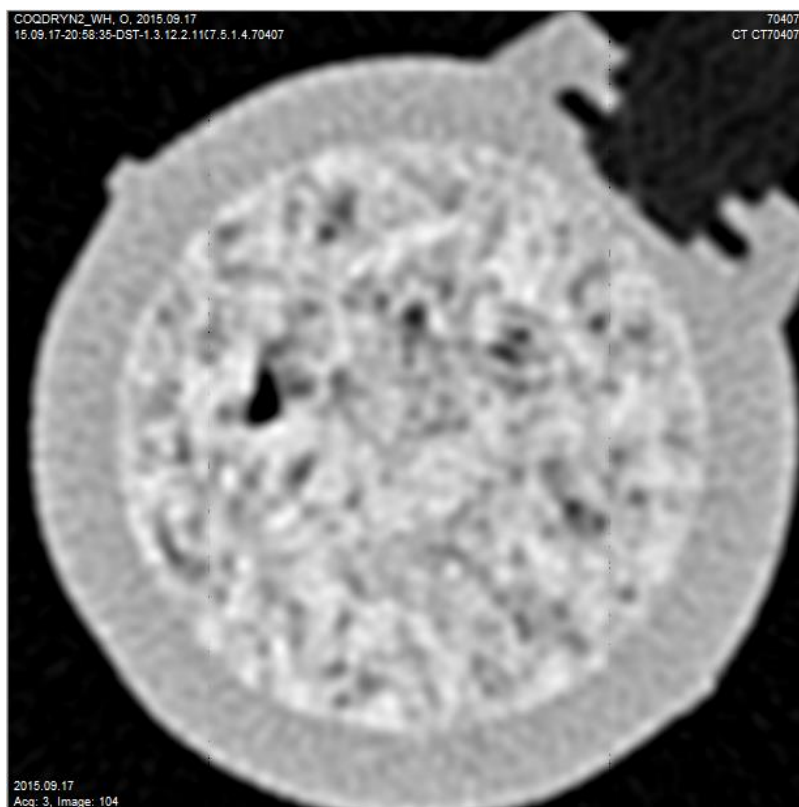


Figura 4.29. Imagem transversal da secção 104 saturada com nitrogênio puro para o experimento 2.

Através da mesma secção 104, só que saturada com salmoura equilibrada de NaI e depois com salmoura carbonatada foi possível obter os valores para os CTs destes fluidos como valor de CT da salmoura de NaI: ($CT_{NaI} = 390$ HU) e da salmoura equilibrada ($CT_{br} = 53$ HU). O CT da salmoura carbonatada utilizada no teste foi uma média dos valores encontrados, $CT_f = 67$ HU. A Tabela 4.5 resume os valores de CT encontrados durante o experimento e utilizados nos cálculos.

Tabela 4.5. Valores de CT dos fluidos e das rochas durante os experimentos.

Teste	Ctrock [HU]	CTf [HU]
SatSeq	2269,35	53,0
DryN2	2269,35	-962,0
SatNaI	2269,35	390,0
CQWH11	2269,35	53,0
CQWH12	2269,35	58,0
CQWH13	2269,35	60,2

CQWH14	2269,35	67,0
CQWH15	2269,35	67,0
CQWH16	2269,35	67,0
CQWH21	2269,35	60,4
CQWH22	2269,35	67,5
CQWH23	2269,35	67,0
CQWH24	2269,35	65,0
CQWH25	2269,35	67,0
CQWH26	2269,35	67,0
CQWH31	2269,35	67,5
CQWH32	2269,35	60,3
CQWH33	2269,35	67,0
CQWH34	2269,35	65,0
CQWH35	2269,35	65,0
CQWH36	2269,35	65,0
CQWH41	2269,35	60,2
CQWH42	2269,35	80,0
CQWH43	2269,35	79,0
CQWH51	2269,35	77,0
CQWH61	2269,35	75,5
CQWH62	2269,35	70,0
CQWH63	2269,35	66,0
CQWH64	2269,35	67,5
CQWH65	2269,35	66,5
CQWH66	2269,35	68,3
CQSATFINAL	2269,35	53,0
COQDRYFINAL	2269,35	-962,0

Onde, SatSeq corresponde à primeira saturação com salmoura equilibrada, DryN2 representa a situação da amostra seca, SatNaI representa a situação da amostra saturada com a salmoura de NaI, CQWH11 a CQWH66 correspondem a pontos de tomografia durante as

injeções de salmoura carbonatada, CQSATFINAL corresponde ao fim do experimento ainda saturado e CQDRYFINAL corresponde ao fim do experimento após a secagem com nitrogênio.

A Tabela 4.6 mostra os valores de CT dos fluidos utilizados nos cálculos de porosidade.

Tabela 4.6. Valores de CT dos fluidos utilizados nos experimentos.

Fluido	Nitrogênio (CTair)	Salmoura de NaI (CTNaI)	Salmoura equilibrada (CTseq)	Salmoura carbonatada (CTf)
CT [HU]	-962	390	53	67

A partir da Equação 4.2 e utilizando o valor do coeficiente de atenuação do nitrogênio obtido, com o valor da porosidade inicial previamente medida pelo porosímetro a gás é possível calcular o coeficiente de atenuação (CT) da rocha (CTrock) e comparar com o valor encontrado nas tomografias. Repetiu-se o método de cálculo da porosidade realizado no Experimento 1 com modificação quanto ao fluido utilizado, resultando na Equação 4.6:

$$\phi_n = \frac{(CT_i - CT_n) + \Phi_i(CT_{rock} - CT_{br})}{CT_{rock} - CT_{ecb}} \quad (4.6)$$

Onde, **CTbr** é o valor do CT da salmoura equilibrada e **CTecb** é o valor do CT da salmoura equilibrada carbonatada.

4.26 Preparo dos fluidos

Preparo das salmouras de 35 kppm e 37 kppm são descritos nas subseções seguintes, assim como o processo de carbonatação.

4.27 Salmouras NaCl e NaI a 35 kppm

O preparo das salmouras é feito a partir da adição de 35g de sal por litro de água para a concentração de 35 kppm. As massas foram medidas em balança analítica. Água deionizada foi obtida de um equipamento com funcionamento por osmose inversa (Figura 4.30), que remove os íons presentes na água.



Figura 4.30. Equipamento de osmose inversa (Vexer, Brasil) para obtenção de água deionizada.

A mistura de água com cada sal foi adicionada em um kitasato com agitador magnético durante 30 minutos para homogeneizar. Uma bomba de vácuo foi conectada ao kitasato para desaerar a solução, entre o kitasato e a bomba um sistema com sílica e algodão foi utilizado para evitar que porventura alguma umidade entrasse em contato com a bomba de vácuo. A montagem está ilustrada na Figura 4.31 abaixo.

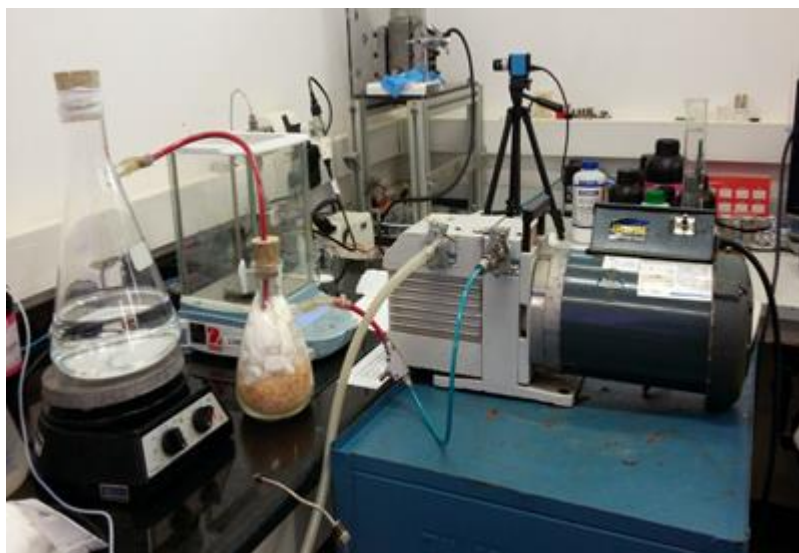


Figura 4.31. Montagem experimental para preparo das salmouras de NaCl e NaI.

4.28 Salmoura equilibrada

A salmoura equilibrada é composta de diversos sais já listados na seção 4.2.2. O preparo consiste na adição destes sais, conforme procedimento adotado pelo LMMR (Nunez *et al*, 2017) após pesagem em balança analítica para cada litro de água deionizada. Diferentemente do preparo da salmoura de NaCl, esta precisa ser filtrada com um microfiltro modelo HAWP 037 00 (Millipore Corporation, USA) de 0,22 μm para remover quaisquer impurezas. O mecanismo para o preparo consiste de uma bomba de vácuo conectada ao sistema para remoção de umidade e ao sistema de filtração (Figura 4.32). Após filtração, a solução é desaerada para posterior utilização.

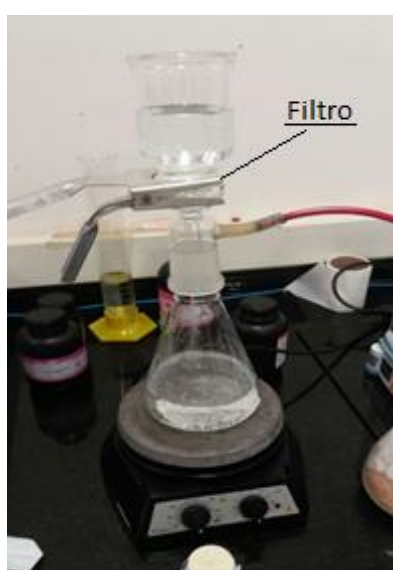


Figura 4.32. Sistema para o preparo de salmoura equilibrada.

4.29 Salmouras carbonatadas

As salmouras carbonatadas são constituídas de salmouras saturadas com o CO_2 . Para o preparo, duas garrafas são utilizadas, ambas com êmbolo, uma com salmoura e outra com CO_2 numa quantidade excedente à de saturação. Injeta-se o CO_2 na garrafa com salmoura no modo pressão constante, até que o equilíbrio seja atingido. Para a completa solubilização do CO_2 na salmoura, um equipamento pneumático desenvolvido no LMMR (Figura 4.33) que proporciona uma agitação mecânica da garrafa contendo o fluido é utilizado por 24 h antes dos testes.



Figura 4.33. Equipamento pneumático para agitação das garrafas.

4.30 Procedimentos experimentais

O experimento 1 foi realizado a altas vazões (0,5; 1 e 2 ml/min) e o experimento 2 a baixas vazões (0,025; 0,075; 0,1 e 2 ml/min). Os procedimentos experimentais adotados para cada uma das condições experimentais estão descritos nas seções 4.7.1 e 4.7.2.

4.31 Experimento 1

O experimento começa pela preparação da amostra, com a limpeza e a caracterização petrofísica da rocha e a caracterização dos fluidos utilizados. Em seguida, a montagem do *setup* experimental é realizada, como esquematizado na seção 4.3. São feitos testes de estanqueidade por partes no sistema antes de se iniciar o experimento, que devido à complexidade e pioneirismo da montagem levaram aproximadamente seis meses.

Verificada a estanqueidade, realiza-se o vácuo no sistema durante 48h até que se garanta uma pressão de no máximo 1 milibar estável. O vácuo é realizado para que não haja ar no sistema no momento da primeira saturação. O sistema de vácuo (Figura 4.34) é realizado em

ambas as extremidades do porta-testemunho, para garantir que o vácuo está satisfatório na totalidade da amostra.

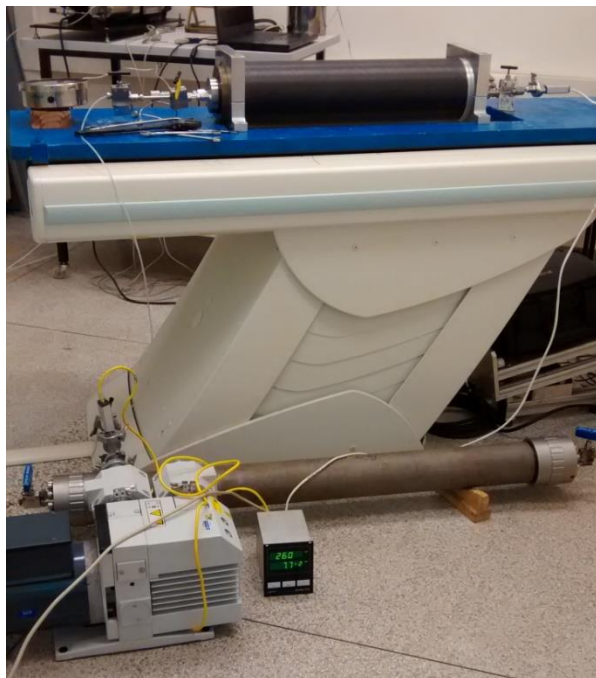


Figura 4.34. Sistema para realização de vácuo na amostra.

Após o vácuo, a primeira tomografia é realizada, cuja análise resulta em dados de números CT da rocha. A amostra é então saturada com a salmoura de NaI, que por ter um valor de CT alto, cria um bom contraste para se analisar qualitativamente a configuração e distribuição inicial dos poros na amostra. A saturação consiste em conectar o cilindro contendo o fluido ao porta-testemunho, com as linhas saturadas e pressurizar gradativamente com a bomba Quizix e ao concomitantemente conectar a bomba de vácuo na linha de saída até o início da produção do fluido, então a bomba de vácuo é desconectada e o fluido é produzido em um recipiente. Para garantir a completa saturação, após a estabilização da pressão interna a 2,000 psi a bomba permanece atuando por 24h com a válvula de saída fechada. A Figura 4.35 ilustra a montagem experimental para a saturação e a Tabela 4.7 descreve resumidamente os passos necessários para esta tarefa.

Tabela 4.7. Procedimento experimental para saturação das amostras.

Etapas	Procedimento
1	Teste de estanqueidade no aparato experimental
2	Vácuo estável por 48h, com pressão menor ou igual a 1 mbar

3	Saturar as linhas e conectar um cilindro contendo salmoura equilibrada ao porta-testemunho.
4	Acionar a bomba Quizix em uma extremidade do porta-testemunho e a bomba de vácuo na outra.
5	Após o início da produção de fluido na direção da bomba de vácuo, fechar a válvula correspondente e continuar pressurizando para acomodação do fluido de saturação por 24h.

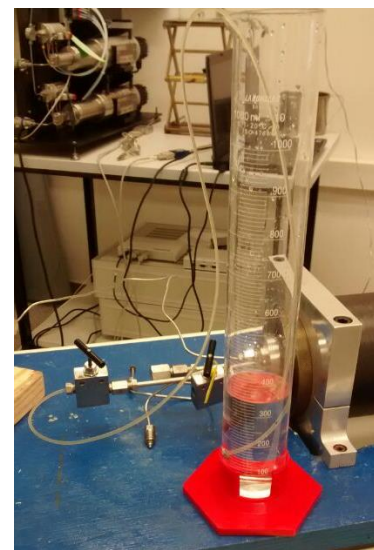
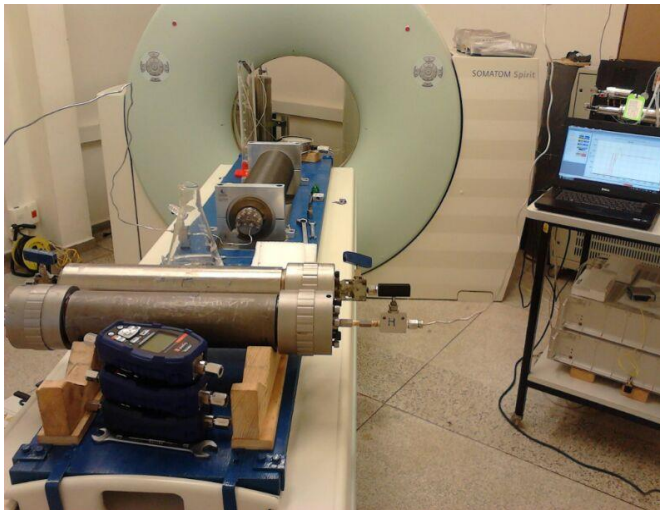


Figura 4.35. Sistema para saturação da amostra.

Esta salmoura é então varrida pela injeção da salmoura de NaCl e uma nova tomografia é realizada para se calcular o número CT do sistema com a saturação desta nova salmoura. Após estas medidas iniciais, a etapa de injeção de salmoura carbonatada inicia utilizando-se as vazões especificadas (0,5;1 e 2 ml/min) e realizando ciclos de tomografia com coletas de efluentes. Os recipientes para a aquisição dos efluentes foram frascos âmbar de 50 ml e 100 ml, as amostras recolhidas foram enviadas para análise de concentração de cálcio na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP. Cada ciclo de tomografia e coleta de efluente foi baseado na quantidade de volumes porosos injetados de salmoura carbonatada (VPI), sendo fixados como a cada 20 VPI de intervalo na primeira vazão, 50 VPI na segunda vazão e na terceira. A Tabela 4.8 abaixo resume o procedimento experimental.

Tabela 4.8. Primeiro procedimento experimental.

Etapa Experimental	Procedimento	Tempo necessário
1	Limpeza e secagem da amostra	72h
2	Realização do vácuo no sistema	48h
3	Tomografia computadorizada (TC) da amostra seca	1 h
4	Saturação da amostra com injeção do dopante (solução de NaI 35kppm) /TC	24h
5	Injeção da salmoura de NaCl (35 kppm) para varrer a solução de NaI/TC	24h
6	Injeção da salmoura carbonatada a diferentes vazões [0,5; 1; 2 ml/min]	236h
7	TC e coleta dos efluentes a cada 20 VP para a vazão de 0,5 ml/min, 50 VP para a vazão de 1 ml/min e de 2 ml/min	1h/TC

4.32 Experimento 2

O segundo experimento levou em consideração os resultados obtidos no primeiro experimento, de modo a aprimorar o procedimento realizado no primeiro experimento e abordar outros regimes de dissolução. As mudanças estão relacionadas ao volume total de fluido reativo injetado, à utilização de uma salmoura equilibrada não reativa com a rocha, o reequilíbrio químico entre a rocha e o fluido de saturação após cada tomografia, a um maior número de amostras obtidas dos efluentes e às vazões utilizadas.

O segundo experimento teve mudanças na etapa experimental 8 que foi adicionada, dado que na condição na qual o fluido reativo permanece dentro das rochas com vazão nula corresponde a um número de Da infinito de acordo com a Equação 3.20. Esta situação indica uma taxa de dissolução máxima devido às reações entre o fluido reativo e a rocha. Como este não é o foco dos experimentos, eliminou-se este efeito através de saturações com a salmoura equilibrada não carbonatada em cada troca de vazão, que também corresponde a um imageamento por tomografia. A montagem experimental do primeiro experimento foi mantida para o segundo experimento e as etapas experimentais estão listadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Procedimento para o segundo experimento.

Etapa Experimental	Procedimento	Tempo necessário
1	Limpeza e secagem da amostra	72h
2	Realização do vácuo no sistema	48h
3	TC da amostra seca	1h
4	Saturação da amostra com injeção do dopante (solução de NaI 35 kppm) /TC	24h
5	Injeção da salmoura equilibrada (35 kppm) para varrer a solução de NaI/TC	24h
6	Injeção da salmoura carbonatada a diferentes vazões [0,025; 0,075; 0,1; 2 ml/min]	137h
7	TC e coleta dos efluentes ao se injetar 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,5 e 2 VP de salmoura carbonatada	1h/TC
8	A cada mudança de vazão, varrer a salmoura carbonatada com salmoura equilibrada injetando 1 VP a 5 ml/min e 1 VP a 0,5 ml/min [Etapa nova]	1,5h/mudança de vazão

A primeira mudança sendo a redução dos volumes porosos injetados está relacionada ao objetivo de atingir outros regimes de dissolução, sendo a mesma motivação das baixas vazões escolhidas. Uma vazão alta de 2 ml/min foi escolhida ao final para tentar replicar o *wormhole* criado no experimento 1.

A utilização da salmoura equilibrada composta por diversos sais, no lugar da salmoura composta apenas pelo cloreto de sódio, entre os experimentos e na saturação pré-experimental foi adotada para reduzir as reações entre a salmoura e a rocha, tornando a reação devido à injeção de CO₂ dominante nos experimentos.

Por fim, foram realizadas mais coletas experimentais dos fluidos de produção nos frascos âmbar de 50 ml e 100 ml durante o experimento, para fornecer maior precisão nos dados obtidos pela análise de concentração de cálcio na Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.

4.33 Comparações entre os procedimentos

Nas imagens de tomografia da rocha é um desafio reconhecer o momento em que um regime de dissolução foi atingido exatamente, pois a formação de finos pode obstruir a imagem, e somente com vazões mais altas estes finos podem ser varridos destes canais preferenciais formados. Para a solução deste problema, foi criado um novo procedimento: após cada mudança de vazão foi realizada uma varredura destes finos com uma vazão alta de uma salmoura equilibrada que não reage quimicamente com a rocha. O objetivo desta medida é desobstruir os canais preenchidos por finos formados por baixas vazões e possibilitar a visualização através da tomografia. Esta melhoria já inclui outra, que é a saturação da amostra com salmoura equilibrada após cada mudança de vazão do experimento, que reduz o tempo de dissolução estática, na qual o número de Damköhler é infinito, ou seja, a reação química é a máxima.

A quarta melhoria refere-se à utilização da salmoura equilibrada para saturar inicialmente a amostra e realizar o procedimento já mencionado de varredura dos finos. A utilização desta salmoura equilibrada, evita a reação com a rocha, que anteriormente ocorria e pode ser corrigido com esta medida.

Trinta volumes porosos foram injetados em contrapartida contra 200 VPI do experimento anterior, esta medida está relacionada a uma redução drástica nas vazões utilizadas, e apesar desta redução, o tempo de experimento total será de 137 horas.

A quantidade de amostras coletadas do fluido de produção total mudou de 8 para 30 amostras, possibilitando mais pontos para se calcular a variação de porosidade através da concentração de cálcio.

Para o primeiro experimento utilizou-se um protocolo de tomografia que permitiu seccionar a amostra em 69 cortes, espaçados de aproximadamente 0,5 cm. Já o segundo experimento utilizou 115 cortes, seccionando a amostra em 0,3 cm possibilitando uma melhor qualidade na visualização da estrutura porosa.

A Tabela 4.10 resume e descreve de forma geral as modificações/melhorias realizadas do primeiro para o segundo experimento.

Tabela 4.10. Modificações/melhorias realizadas no segundo experimento.

Experimento 1	Experimento 2	Modificação/Melhoria
200 VP injetados	30 VP injetados	Menor volume de fluido reativo utilizado

Salmoura não equilibrada	Salmoura equilibrada	Apenas a ação da água carbonatada influi nos resultados
Testes consecutivos	Reestabelecimento do equilíbrio químico através da saturação com salmoura equilibrada após cada vazão	Redução de tempos de dissolução estática e melhor visualização dos regimes de dissolução
8 amostras do fluido de produção	30 amostras do fluido de produção	Mais pontos para se calcular a porosidade através da concentração de cálcio
0,5; 1 e 2 ml/min	0,025; 0,075; 0,1 e 2 ml/min	Maior gama de vazões
69 secções	115 secções	Melhor detalhamento da estrutura porosa

4.34 Desafios operacionais

Diversos desafios foram encontrados na montagem experimental, que demandaram em torno de seis meses para serem solucionados. As soluções encontradas foram aplicadas e permitiram a realização do experimento de forma satisfatória.

4.35 Suporte do porta-testemunho no tomógrafo

O tomógrafo médico utilizado é projetado para que o paciente faça a tomografia sem a necessidade de fixá-lo à mesa. Para a análise da dissolução, é necessário avaliar a rocha na mesma posição em todas as imagens, portanto o porta-testemunho precisa permanecer fixo durante o experimento.

Projetou-se o sistema para fixar o porta-testemunho na mesa do tomógrafo (Figura 4.36). Para isso foi necessário desenvolver os mancais de suporte para o porta-testemunho (Figura 4.37) e posicionar uma nova mesa de madeira para prendê-los ao tomógrafo. O desenvolvimento deste aparato foi feito conjuntamente pelo LMMR e uma empresa de usinagem. O resultado do projeto pode ser visto na Figura 4.38.

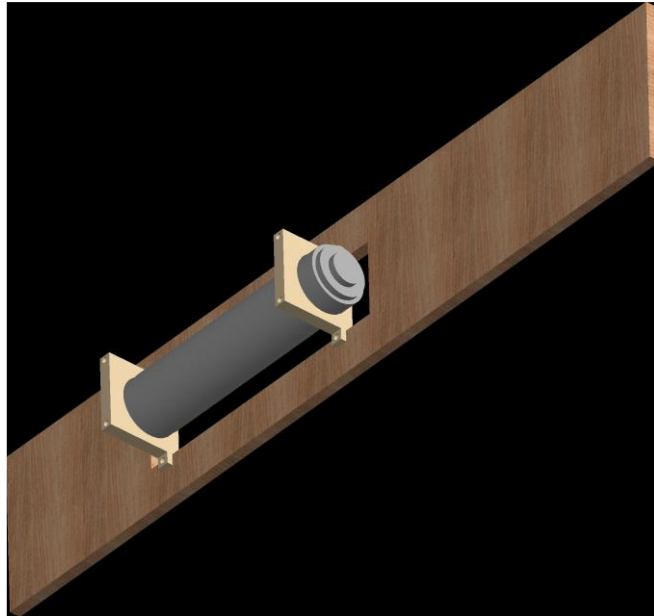


Figura 4.36. Projeto do porta-testemunho preso à mesa do tomógrafo.

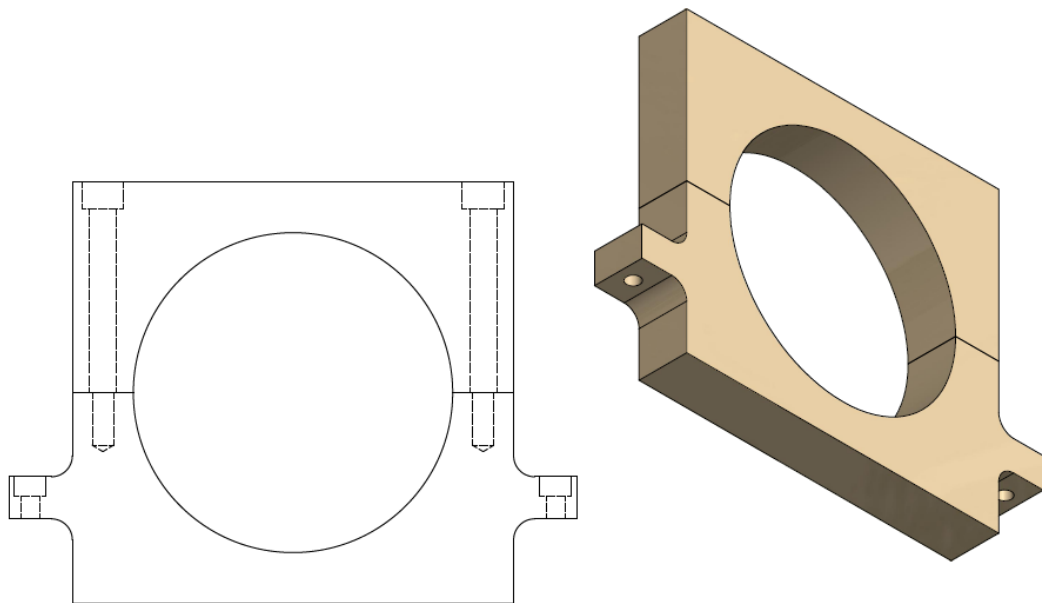


Figura 4.37. Projeto dos mancais bipartidos para suportar o porta-testemunho.

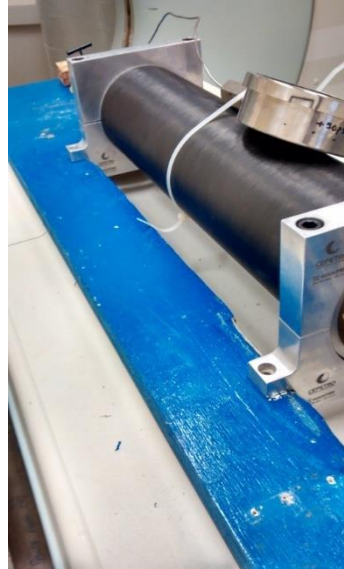


Figura 4.38. Foto do porta-testemunho preso ao sistema de fixação na mesa do tomógrafo.

4.36 Estanqueidade

O sistema com seis tomadas de pressão ao longo da amostra, e a utilização do porta-testemunho especial foi um desafio pioneiro para o laboratório. Como cada tomada de pressão precisa estar conectada a um transdutor através de uma linha, o sistema possui muitos pontos de possíveis vazamentos como mostrado na Figura 4.39. A mesa move durante a tomografia e essas conexões podem ter pequenos deslocamentos que acabam transformando-se em vazamentos ao longo do teste, como foi notado ao se realizar alguns pré-testes.

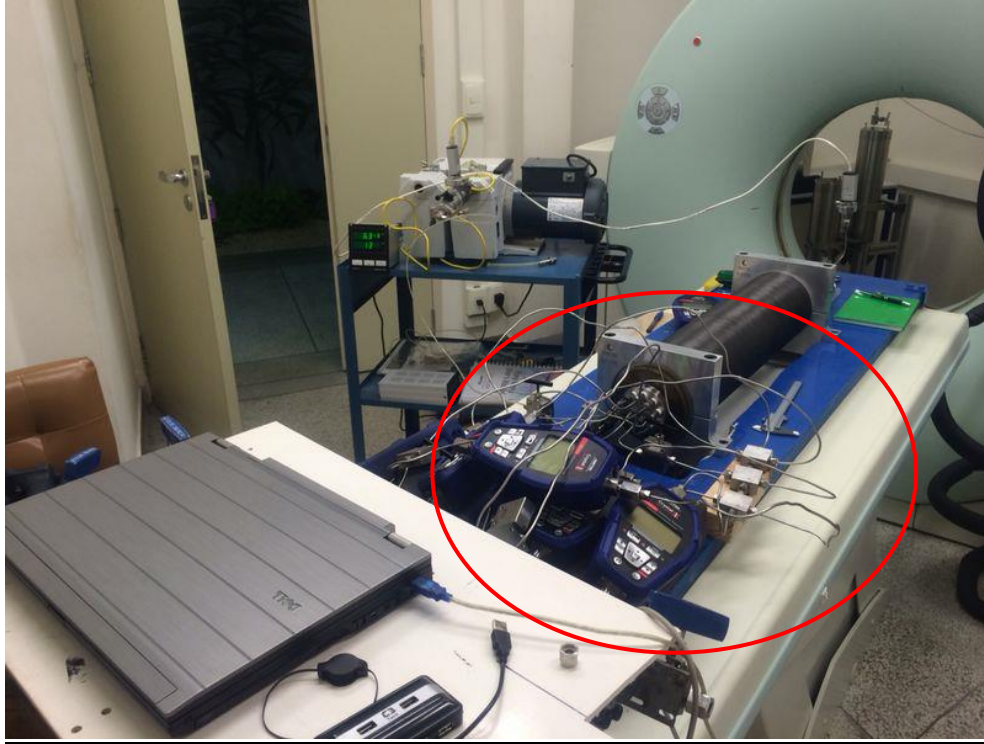


Figura 4.39. Foto da montagem experimental pré-teste.

Visando melhorar a montagem e a confiabilidade do experimento, foi desenvolvido no LMMR um aparato para fixação dos transdutores de pressão, presos a uma placa de acrílico (Figura 4.40). Este aparato garante a estabilização das linhas e dos transdutores ao longo do experimento, evitando possíveis vazamentos devido à sollicitação mecânica das linhas.



Figura 4.40. Aparato para fixação dos transdutores de pressão.

4.37 Comunicação das seis tomadas de pressão do porta-testemunho

Para o comissionamento inicial do aparato experimental, uma amostra de dolomita proveniente do afloramento Silurian, formação Thornton (EUA) foi utilizada. A permeabilidade da dolomita utilizada é 4,73 mD e porosidade de 8,72%.

O porta-testemunho contém seis tomadas de pressão ao longo de seu comprimento. Estas tomadas de pressão são conectadas internamente por linhas de 1/16 polegadas de diâmetro externo e do material polímero termoplástico *Polyetheretherketone* (PEEK), que suporta temperaturas de até 260°C e pressões acima de 5.000 psi (Figura 4.41). A escolha deste material pelo fabricante deve-se as características de causar pouca interferência à tomografia devido a sua baixa densidade se comparado às linhas de aço tradicionais, sua flexibilidade e sua resistência mecânica que facilitam a montagem do aparato.

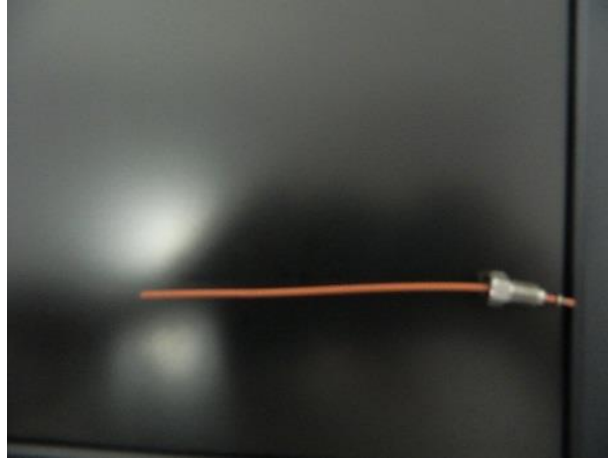


Figura 4.41. Linha da tomada de pressão constituída de PEEK.

Apesar das vantagens apresentadas, estas linhas estão sujeitas a estrangulamento devido aos esforços próximos à conexão. Este efeito causou tanto a obstrução de algumas tomadas de pressão nos testes iniciais quanto seu rompimento (Figura 4.42).



Figura 4.42. Linha de PEEK rompida.

Para solucionar este desafio implementou-se no LMMR um sistema de tubos flexíveis para aliviar a tensão localizada dos tubos (Figura 4.43).

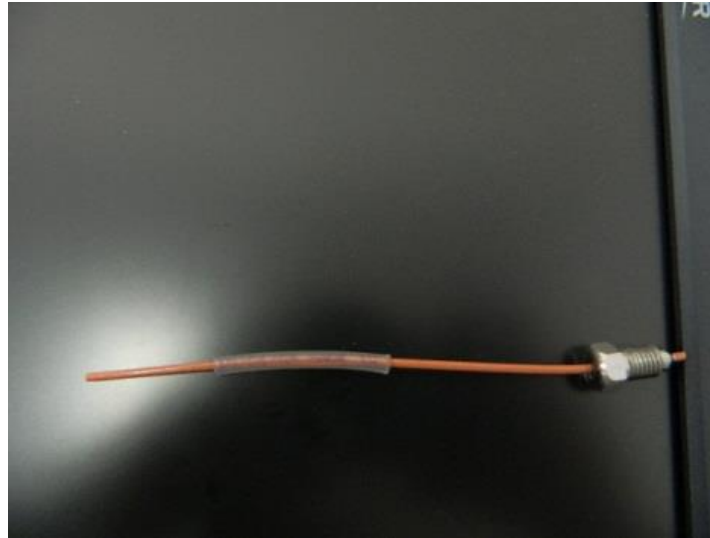


Figura 4.43. Tubos flexíveis implementados nas linhas de PEEK.

O resultado da implementação pode ser visto na Figura 4.44. Apesar desta melhoria, ainda não foi possível verificar a variação de pressão nos transdutores.

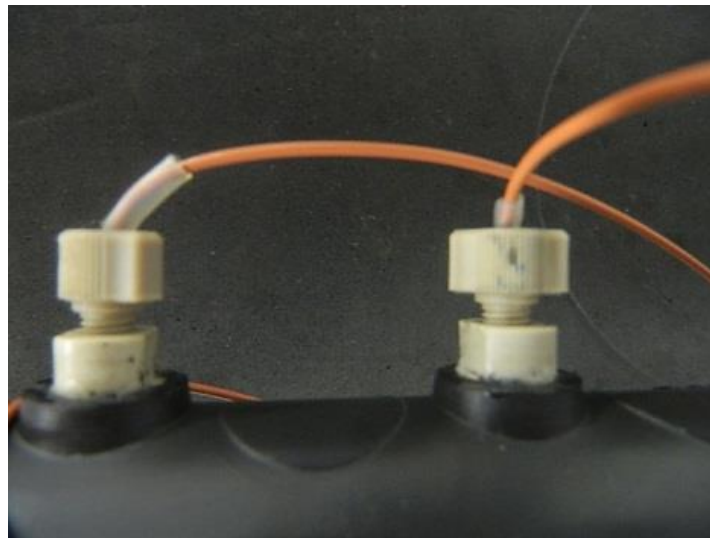


Figura 4.44. Montagem das linhas PEEK com os tubos flexíveis.

Três soluções foram propostas para resolver o desafio que consistiu na obstrução das linhas PEEK:

1. As linhas dos transdutores foram desconectadas e a pressão interna foi elevada até próximo à pressão de confinamento, na tentativa de forçar o fluxo nas linhas.

2. Injetou-se o fluido diretamente pelas linhas de tomada de pressão, forçando o fluxo no sentido contrário na tentativa de preencher as linhas e permitir o fluxo.

3. Desmontou-se o porta-testemunho, e foram feitos testes de injetividade por partes na montagem experimental de modo a identificar o ponto de obstrução. Foi constatado que as linhas dos transdutores e as linhas PEEK internas não estavam obstruídas.

Verificou-se, portanto, que a obstrução possivelmente estava na parte interna do porta-testemunho (Figura 4.45), na borracha que envolve a rocha. O orifício que fazia a conexão da rocha-fluido com a conexão da linha PEEK era muito pequeno. Utilizou-se então uma broca de 2,5 mm de diâmetro para aumentar o diâmetro dos orifícios da parte externa da borracha para a parte interna.

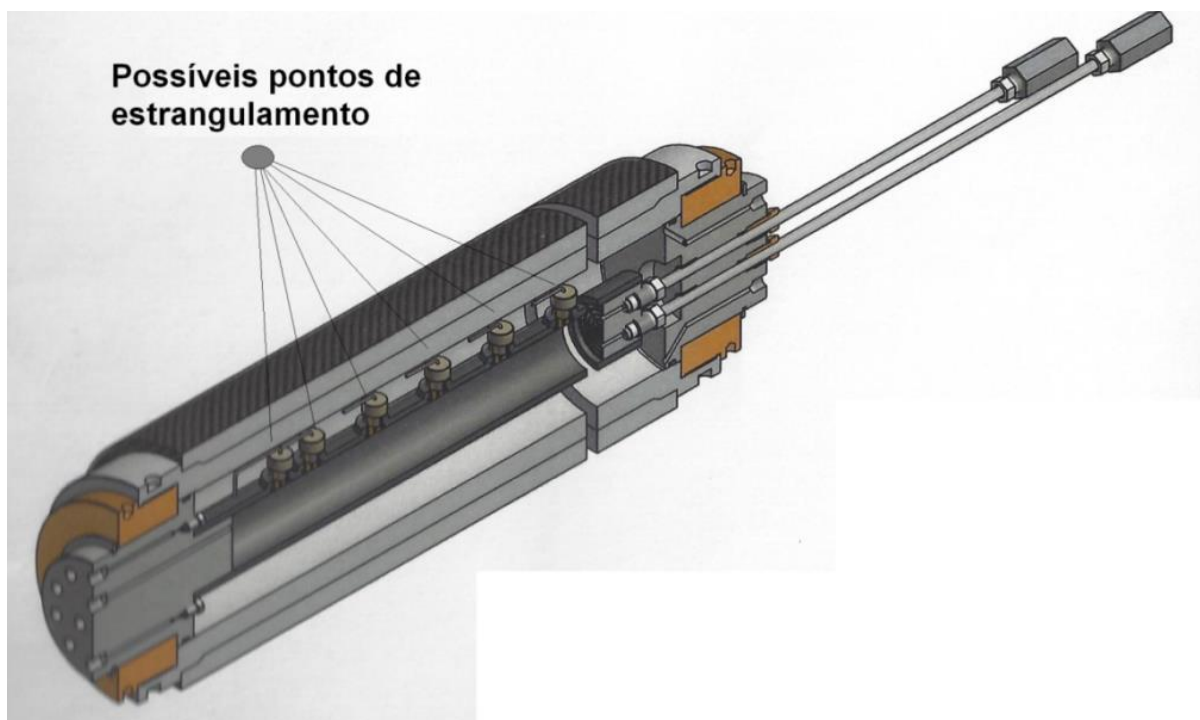


Figura 4.45. Possíveis pontos de estrangulamento.

Após esta nova tentativa, ainda não houve produção nas tomadas de pressão. Tentou-se novamente a técnica de injeção inversa pelas tomadas de pressão. As tomadas de pressão estão indicadas na Figura 4.46. Não houve produção novamente.



Figura 4.46. Tomadas de pressão do porta-testemunho.

Para continuar os testes, foi constatado que a baixa permeabilidade da dolomita utilizada poderia prejudicar o escoamento e comunicação com as linhas de tomada de pressão. Uma amostra de arenito foi então utilizada com permeabilidade de 100 mD. A alta permeabilidade e homogeneidade do arenito foram fatores decisivos na escolha da amostra para os testes.

Foi verificado a produção de fluido em três tomadas de pressão, numeradas 2,5 e 6 representando regiões próximas a injeção em escala crescente. Apesar do avanço, três tomadas de pressão não satisfaziam as necessidades experimentais.

Com o conhecimento adquirido, houve a suspeita de que o vácuo poderia estar comprometido devido às diversas conexões de tomadas de pressão estarem fechadas para as válvulas. A solução encontrada foi utilizar tampões Detroit de 1/8 polegada, mais indicados para a realização do vácuo.

A amostra de teste foi trocada pela amostra de coquina identificada como CoqA, cujas propriedades não foram avaliadas visto que o objetivo era verificar a conectividade das linhas das tomadas de pressão. O vácuo foi feito novamente com as melhorias, e manteve-se em um valor estável mesmo após 12h com a bomba de vácuo desligada. Não houve produção nas tomadas de pressão e a amostra fraturou após a remoção do porta-testemunho (Figura 4.47)



Figura 4.47. Amostra de coquina CoqA fraturada nos testes de comissionamento.

Utilizando-se outra coquina denominada CoqB, os testes continuaram. Aplicando-se todo o conhecimento adquirido, tentou-se novamente realizar a produção pelas tomadas de pressão do fluido injetado. Após a realização da injeção inversa, pelas tomadas de pressão, observou-se produção de pequenas gotas para as tomadas de pressão 1, 2, 4, 5 e 6. A tomada 3 produziu continuamente o fluido, e permitiu a primeira medida de pressão de forma satisfatória. A segunda coquina, CoqB, também fraturou após a remoção do porta-testemunho (Figura 4.48).



Figura 4.48. Amostra de coquina CoqB fraturada nos testes de comissionamento.

Após minuciosa inspeção de todos os pontos investigados, suspeitou-se que o problema poderia estar na borracha utilizada para envolver a rocha. Verificou-se que a borracha possuía uma membrana na parte interna em contato com a rocha que impedia o fluxo. O procedimento de alargar o orifício da conexão da linha PEEK pode ter rompido parcialmente algumas membranas, o que explicaria a produção na amostra CoqB. Foi realizado então o procedimento de remoção desta membrana através de escareamento da parte interna da borracha.

Com todas as melhorias aplicadas e idealizadas junto ao LMMR, reutilizou-se a dolomita do primeiro teste e foi testada a produção de fluidos pelas tomadas de pressão. Todas as tomadas de pressão apresentaram produção de fluidos, portanto todas aptas a medirem a pressão ao longo do experimento.

Verificou-se após o preenchimento do porta-testemunho com água deionizada para realizar a pressão externa na borracha e, portanto, na amostra, ocorreu vazamento deste fluido para o interior da rocha. Houve rompimento da linha PEEK (Figura 4.49), provavelmente devido as diversas montagens para o comissionamento do experimento. A linha foi substituída para a continuidade do experimento.

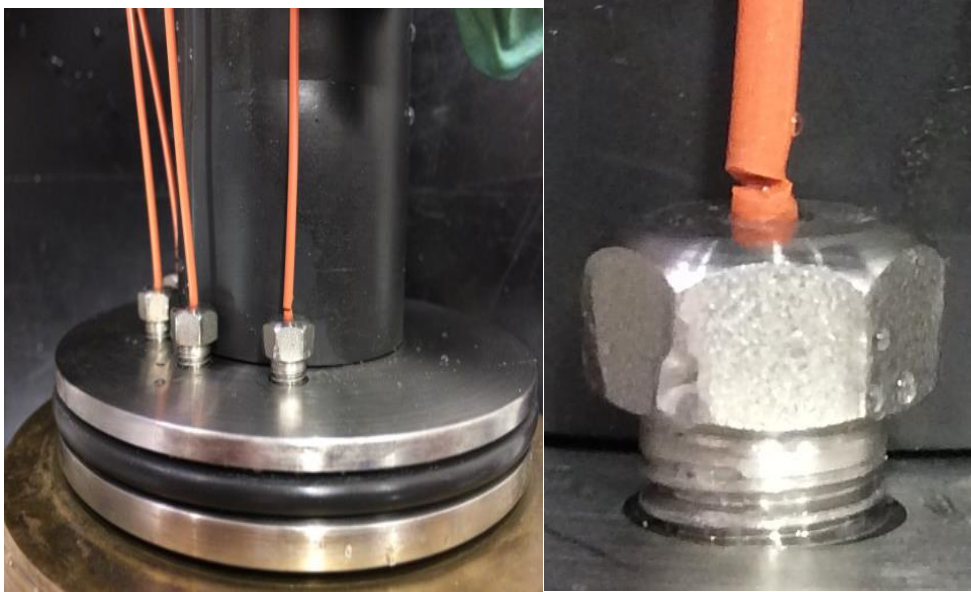


Figura 4.49. Foto do rompimento da linha PEEK.

Apesar da substituição da linha, o vazamento permaneceu após o preenchimento com água deionizada. Verificou-se que o vazamento estava localizado na interface entre a borracha e o difusor. Este fenômeno é indesejado, visto que a água que preenche a região externa da borracha é utilizada para pressurizar a amostra na direção radial e sua infiltração na amostra geraria alterações na composição da água carbonatada. A solução para este desafio foi a aplicação de silicone na interface difusor-borracha (indicado pela seta na Figura 4.50). Após esta última melhoria, houve completa estanqueidade e foi possível iniciar os experimentos.

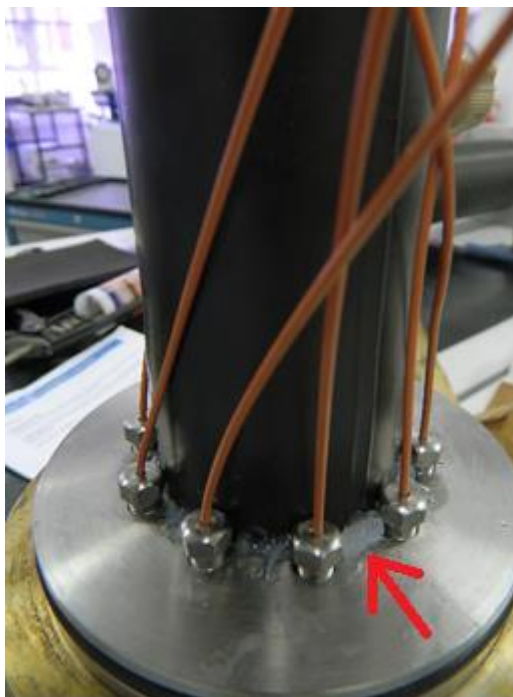


Figura 4.50. Foto do silicone aplicado na interface difusor-borracha.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados experimentais e as discussões referentes aos experimentos 1 e 2 aplicando os métodos de cálculo descritos previamente.

5.1 Porosidade

Esta seção trata dos procedimentos para determinação da porosidade e de sua variação, avaliada com dois métodos diferentes: Tomografia Computadorizada de Raios-X e Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES).

5.2 Resultados de porosidade pelo método de tomografia computadorizada de raios-X

Utilizando o método já descrito na Seção 3.7, a porosidade foi avaliada através das seções obtidas da tomografia e analisadas pelos softwares Osiris™ e o pacote Matlab™.

5.3 Experimento 1

O resultado obtido é descrito na Figura 5.1 em termos de valor médio para a amostra integralmente. Observa-se um aumento progressivo e suave ao longo do experimento, variando-se os valores de porosidade de 12,6% para 15%. É possível observar que houve uma queda da porosidade logo no início do experimento, seguido por um aumento da porosidade, o primeiro efeito pode estar relacionado à precipitação de finos.

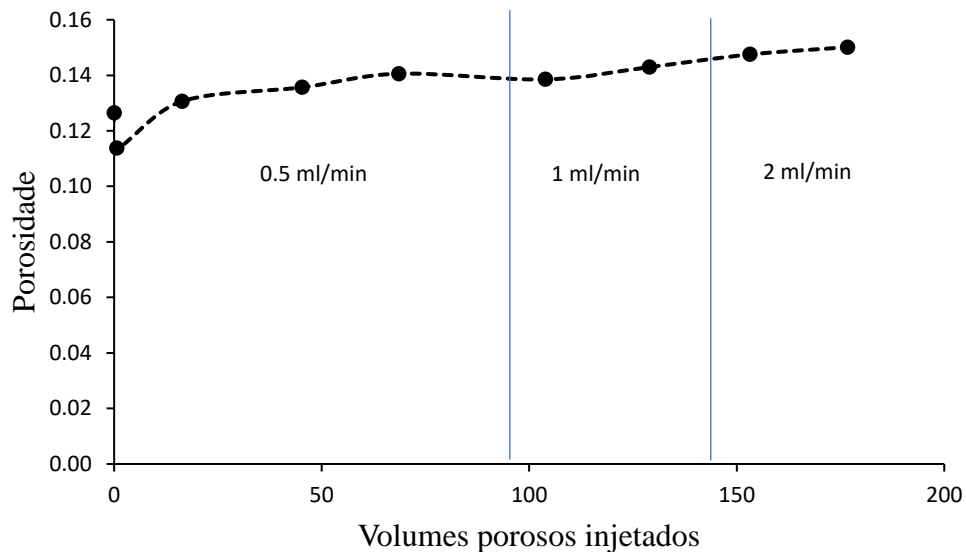


Figura 5.1. Porosidade média da amostra por VPI.

Vale ressaltar que para efeitos de comparação com o experimento 2, os 100 primeiros volumes porosos injetados (VPI) equivalem a 8.000 minutos de tempo de injeção e os outros 100 VPI equivalem a 3.670 minutos.

Ao analisar a mudança de porosidade ao longo do comprimento da amostra (Figura 5.2), é possível observar uma maior dissolução nas regiões com maior porosidade inicial. Há também um aumento ligeiramente maior na região próxima a injeção do que na região de produção. Outro ponto é a presença da heterogeneidade de porosidade ao longo do comprimento da amostra. A Figura 5.2 apresenta o perfil de porosidade para cinco das oito tomografias realizadas ao longo do experimento para uma melhor visualização, sendo omitidas as tomografias realizadas nos momentos 2,4 e 5. As tomografias seguem a ordem: Initial, 1, 3, 6 e Final indicadas na legenda da Figura 5.2.

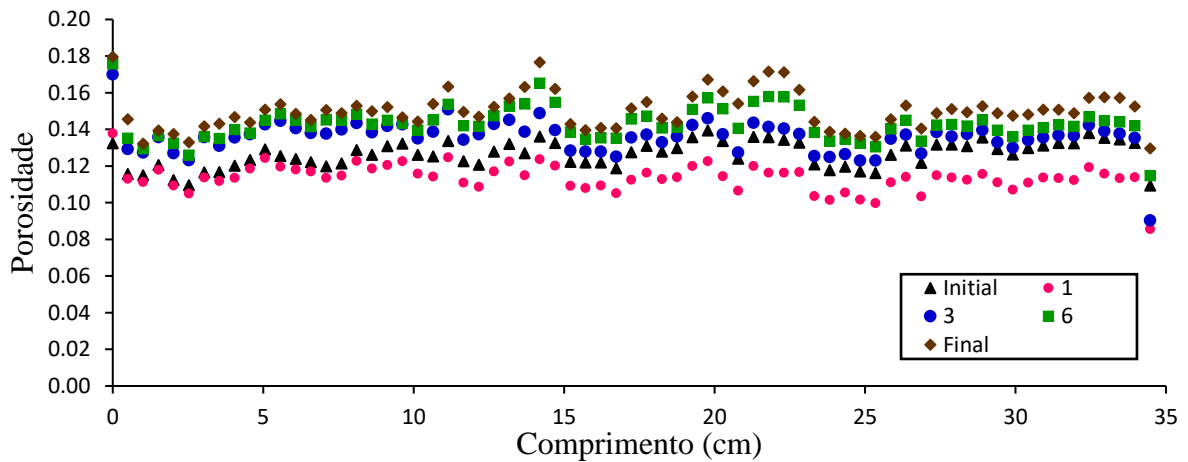


Figura 5.2. Porosidade ao longo do comprimento para o Experimento 1.

5.4 Experimento 2

A porosidade obtida através dos dados de CTs da tomografia computadorizada para a amostra 2 está descrita na Figura 5.3 abaixo, onde as linhas tracejadas indicam troca de vazão experimental e os pontos vermelhos são as medidas de porosidade feitas nestas trocas. A variação total é de 12,3% para 12,8%. A maior variação ocorre no início do experimento. É possível notar uma queda de porosidade após cada mudança de vazão, o que pode ser explicado pela precipitação de sais minerais.

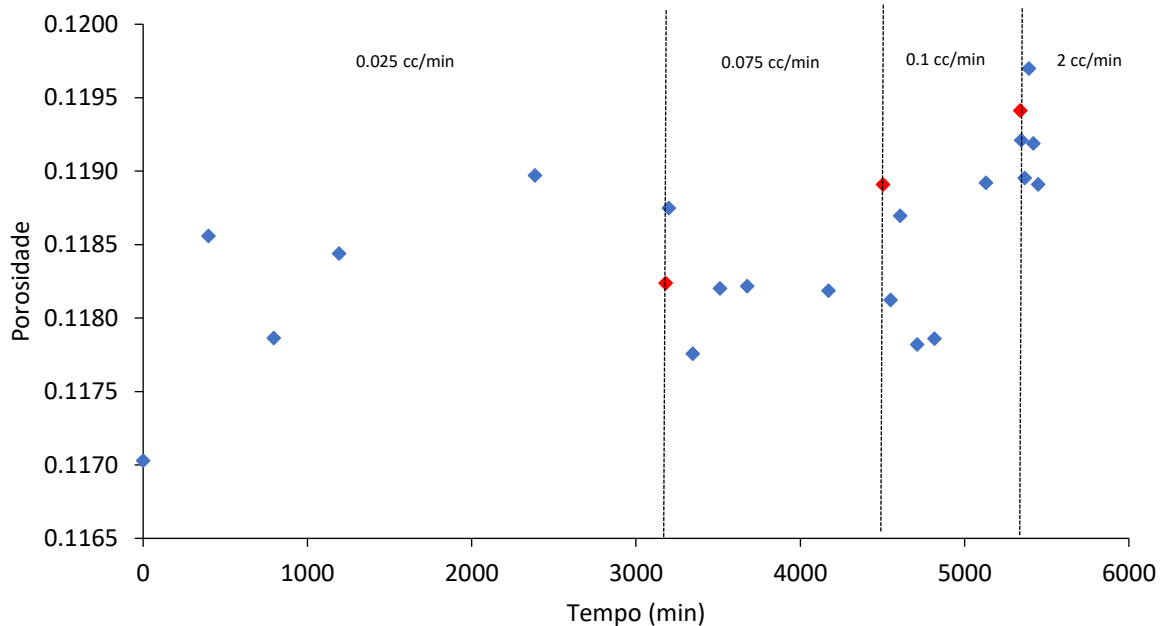


Figura 5.3. Porosidade ao longo do tempo para o experimento 2.

Foi possível observar no segundo experimento o mesmo comportamento do primeiro ao se analisar a mudança de porosidade ao longo do comprimento da amostra (Figura 5.4). A mudança de porosidade foi muito mais acentuada na região de entrada do que na região de saída, o que pode indicar que o ácido foi consumido antes de atingir o fim da amostra. É possível notar novamente a alta porosidade e heterogeneidade de porosidade da amostra utilizada, com valores variando de 9,5% até 15%.

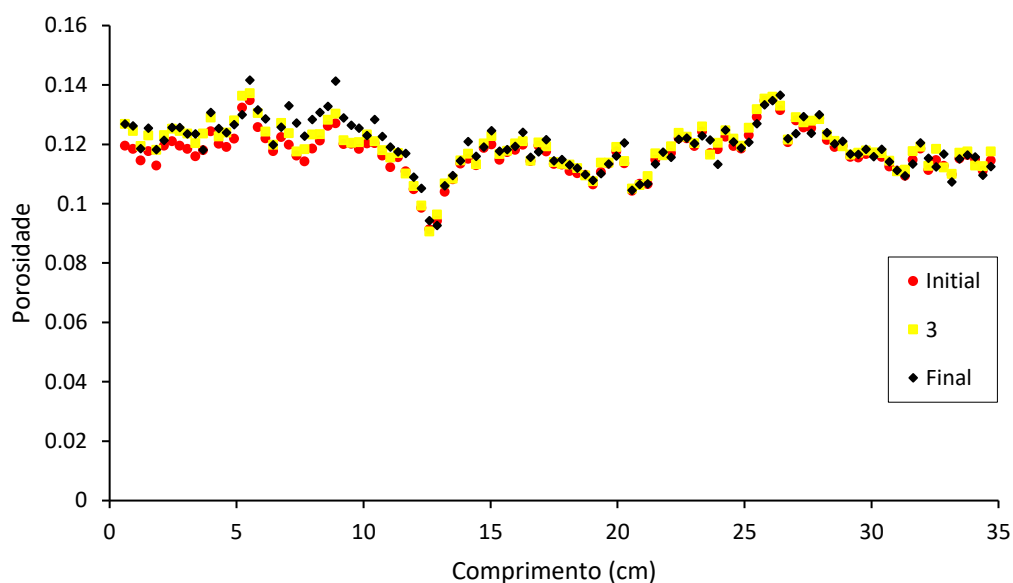


Figura 5.4. Porosidade ao longo do comprimento para o experimento 2.

5.5 Resultados da porosidade por análise da concentração de cálcio

De acordo com os dados de concentração de cálcio dos efluentes obtidos pela técnica de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) realizada e fornecida pela Central Analítica do Instituto de Química da UNICAMP, foi possível obter a evolução da porosidade ao longo do experimento. A metodologia de cálculo está descrita na seção 3.6.

5.6 Experimento 1

Para o primeiro experimento, apenas cinco amostras de efluentes foram coletadas na saída do porta-testemunho ao longo do experimento e os pontos obtidos da análise de cálcio (Anexo B) estão explícitos na Figura 5.5 abaixo.

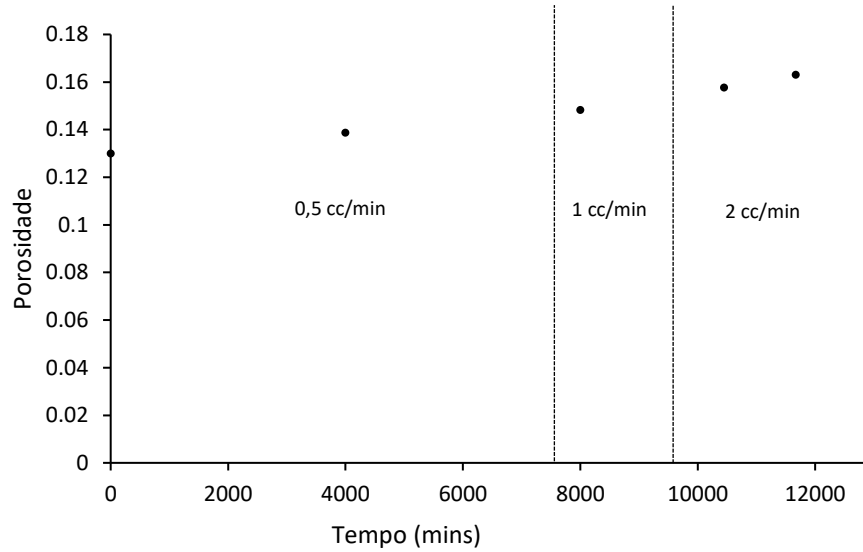


Figura 5.5. Variação da porosidade ao longo do tempo para o experimento 1 através do método de concentração de cálcio.

Os fluidos de produção do primeiro experimento demonstraram grande presença de sólidos (Figura 5.6). As análises realizadas levaram em conta os sólidos produzidos na concentração total do cálcio.



Figura 5.6. Sólidos do fluido de produção do experimento 1.

5.7 Experimento 2

O segundo experimento demonstrou um comportamento diferente do primeiro, com um aumento sutil durante as três primeiras vazões, e um aumento brusco na última vazão. O aumento encontrado após 5.300 minutos de experimento pode ser explicado pelo surgimento de um *wormhole* na entrada da amostra devido ao aumento da vazão.

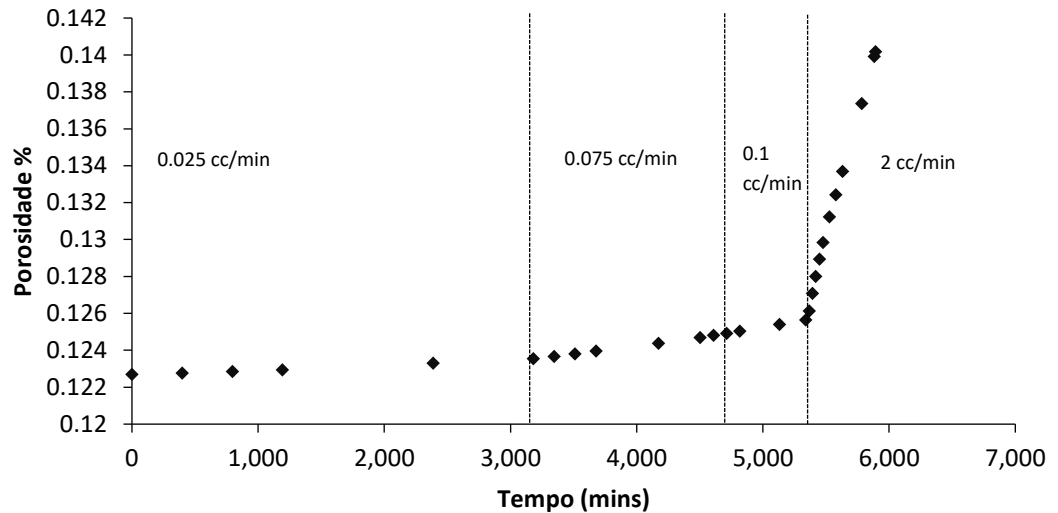


Figura 5.7. Variação da porosidade ao longo do tempo para o experimento 2 através do método de concentração de cálcio.

A porosidade variou de 12,3% para 14,0%, com variação líquida de 1,7%. Comparando-se com os resultados obtidos por tomografia computadorizada de raios-X, obtém-se um valor similar. A diferença entre os métodos foi de 1,21%.

5.8 Permeabilidade

A permeabilidade é avaliada através da Equação 1.4, utilizando os parâmetros conhecidos de vazão experimental (q), área normal ao fluxo (A), a viscosidade dinâmica (μ) medida para cada fluido utilizado, a diferença de pressão entre os transdutores (dp) e o comprimento (dL). Graças às múltiplas tomadas de pressão, foi possível analisar a amostra em diversas regiões ao longo de seu comprimento. A Figura 5.8 demonstra como foram divididas as medidas de permeabilidade ao longo da amostra para o experimento 2. Para o experimento 1, foi utilizado o mesmo esquema, seguindo da região K0 de entrada para a região K6 de saída.

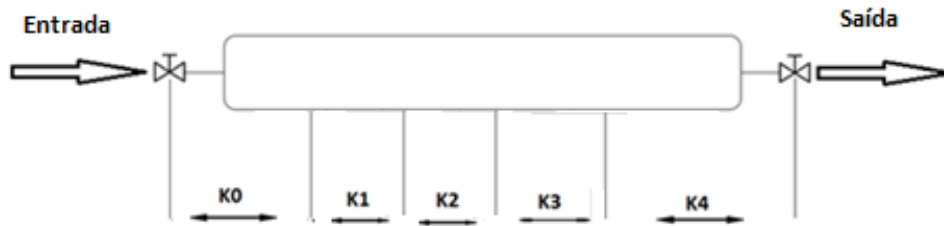


Figura 5.8. Esquema das seções de permeabilidade para o Experimento 2.

5.9 Experimento 1

O comportamento da permeabilidade total obtida do experimento 1 ao longo do tempo é exibido na Figura 5.9, a escala vertical está em função logarítmica. Um aumento substancial de 0,2 D a 12 D foi observado ao fim do experimento. A magnitude deste aumento pode ser explicada pela formação de um canal preferencial ao fluxo, que foi posteriormente confirmado pelas imagens de tomografia.

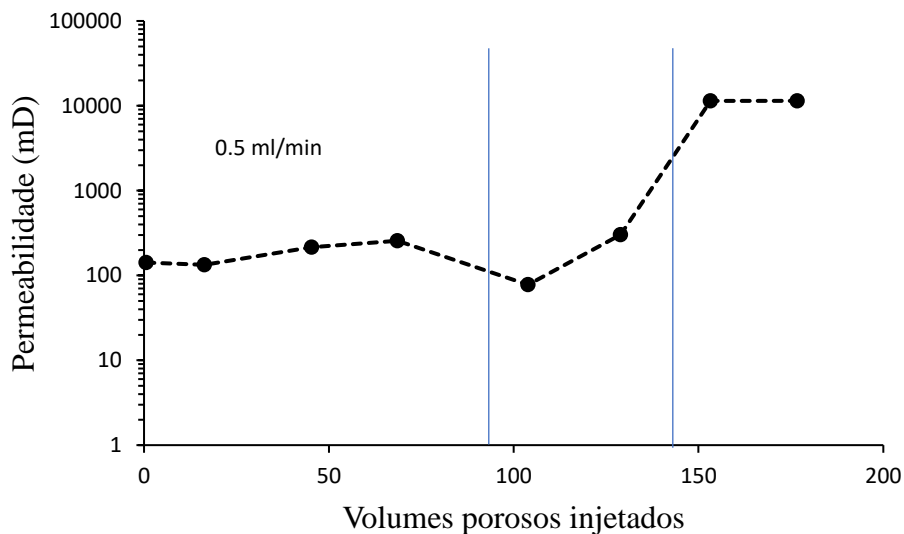


Figura 5.9. Permeabilidade total por volumes porosos injetados para o Experimento 1.

Os testes realizados à 0,5 ml/min, que consistiram de aproximadamente 100 VPI não causaram mudanças significativas na permeabilidade, por outro lado, ao se aumentar o fluxo para 1 ml/min houve uma mudança grande na permeabilidade, e este comportamento se manteve quando a taxa de injeção foi elevada a 2 ml/min. Este aumento abrupto é um indicativo

do *wormhole* atravessando a seção de saída da amostra, este efeito é conhecido como *breakthrough*.

A permeabilidade para cada seção está descrita nas Figuras 5.10 a 5.16 a seguir.

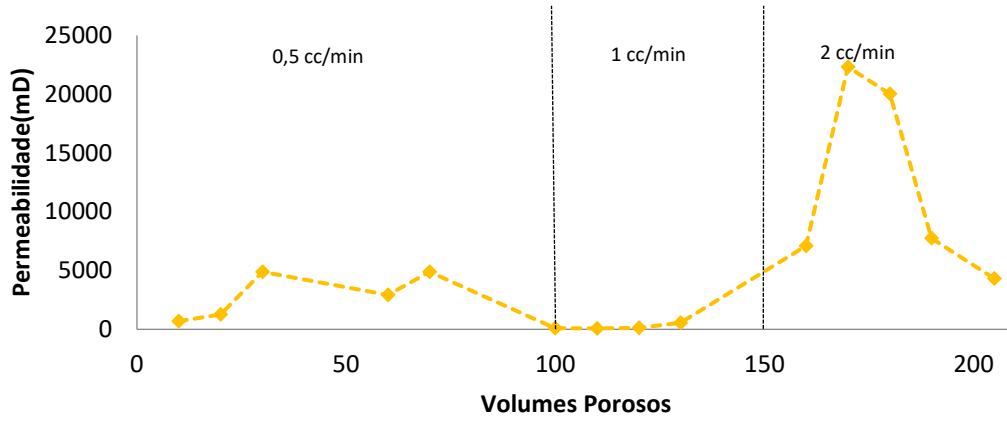


Figura 5.10. Permeabilidade da seção K0 para o experimento 1.

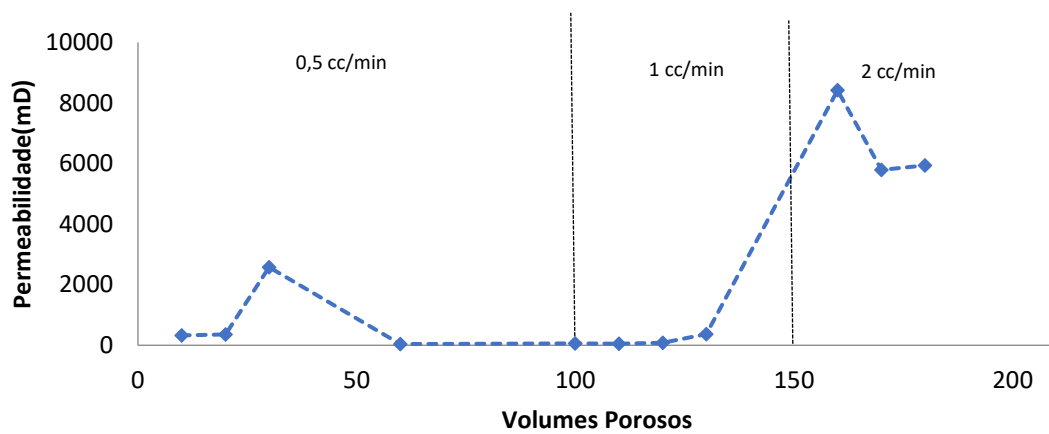


Figura 5.11. Permeabilidade na seção K1 para o experimento 1.

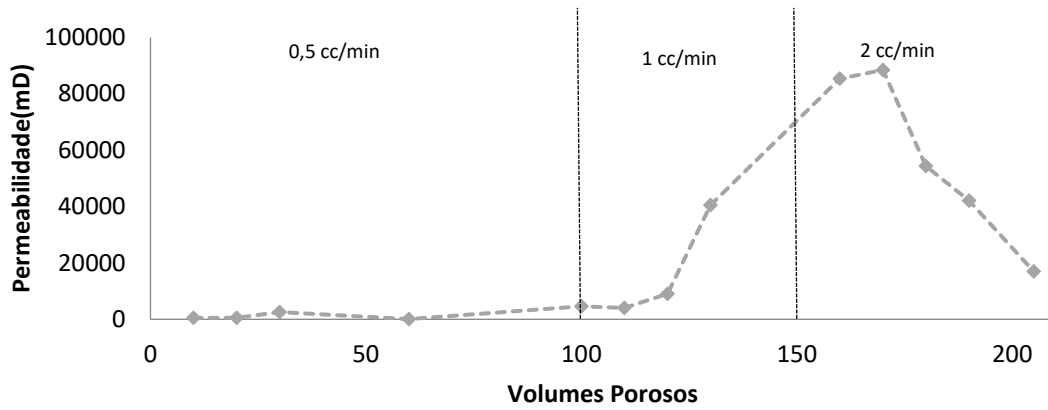


Figura 5.12. Permeabilidade na seção K2 para o experimento 1.

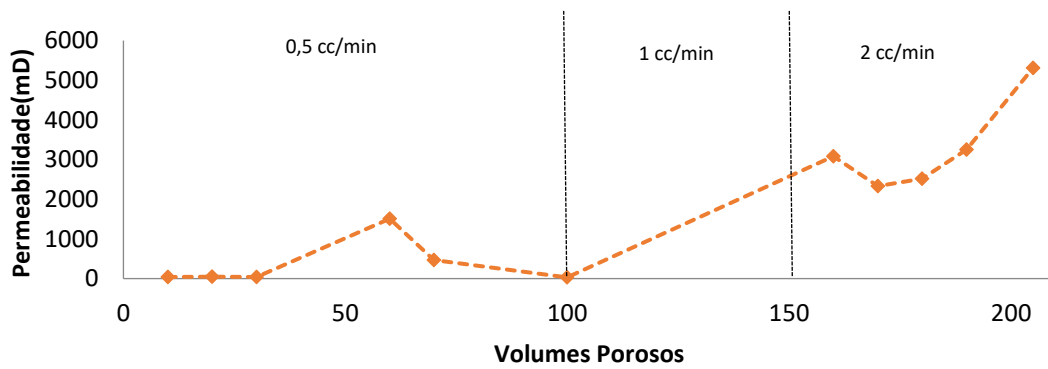


Figura 5.13. Permeabilidade na seção K3 para o experimento 1.

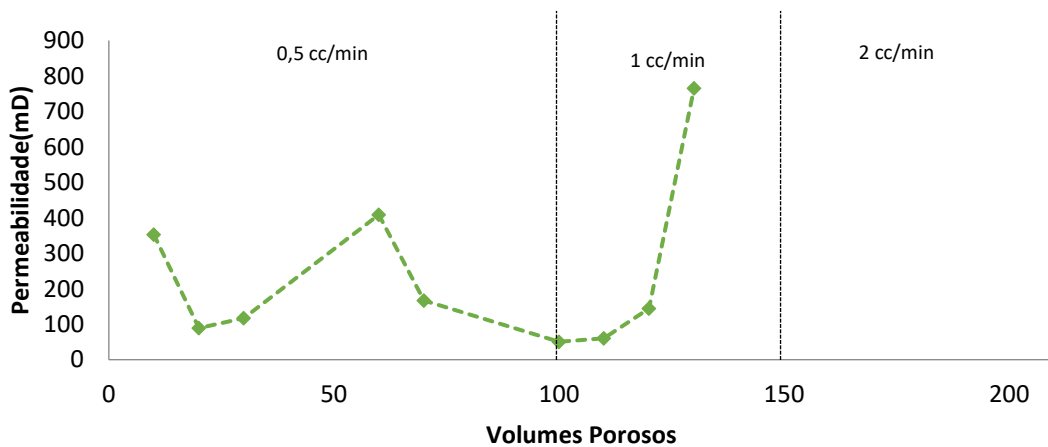


Figura 5.14. Permeabilidade na seção K4 para o experimento 1.

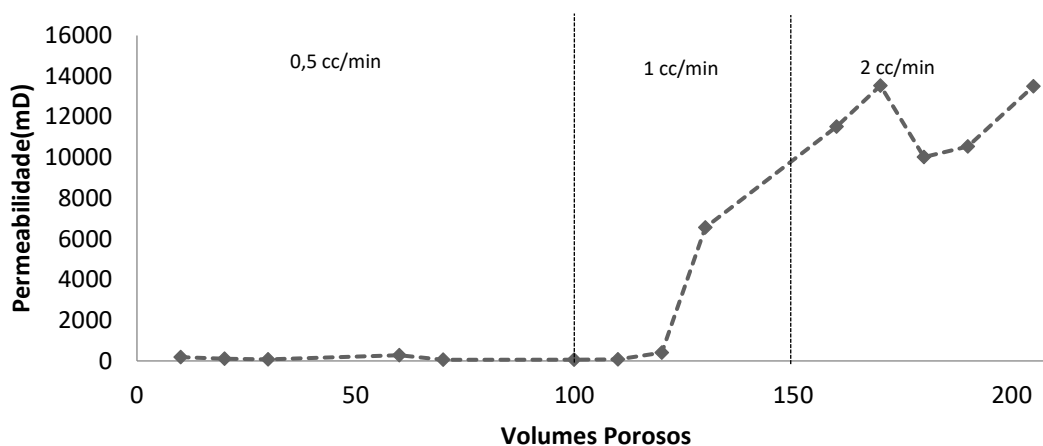


Figura 5.15. Permeabilidade na seção K5 para o experimento 1.

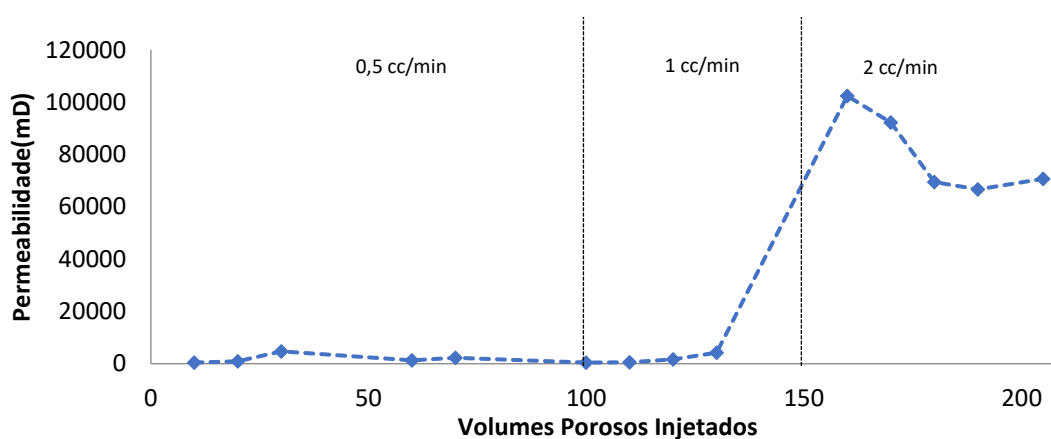


Figura 5.16. Permeabilidade na seção K6 para o experimento 1.

O transdutor da seção K4 apresentou um mau funcionamento e não registrou os dados de pressão para a parte final do experimento, por esta razão faltam valores de permeabilidade para esta região, como pode ser observado na Figura 5.14.

A injeção realizada à 0,5 ml/min, que ocorreu por aproximadamente 95 VPI, não promoveu mudanças significativas na permeabilidade da amostra. Após a elevação da vazão para 1 ml/min houve um aumento considerável nesta propriedade. Porém na vazão de 2 ml/min a permeabilidade parece ter atingido um patamar, com valores constantes. A resistência ao fluxo diminui junto com o desenvolvimento do caminho preferencial ao fluxo, e quando este conecta as faces de entrada e saída da amostra em aproximadamente 143 VPI, a permeabilidade aumenta bruscamente de 0,1 D para 100 D. O comportamento descrito pode ser visualizado na Figura 5.17 abaixo.

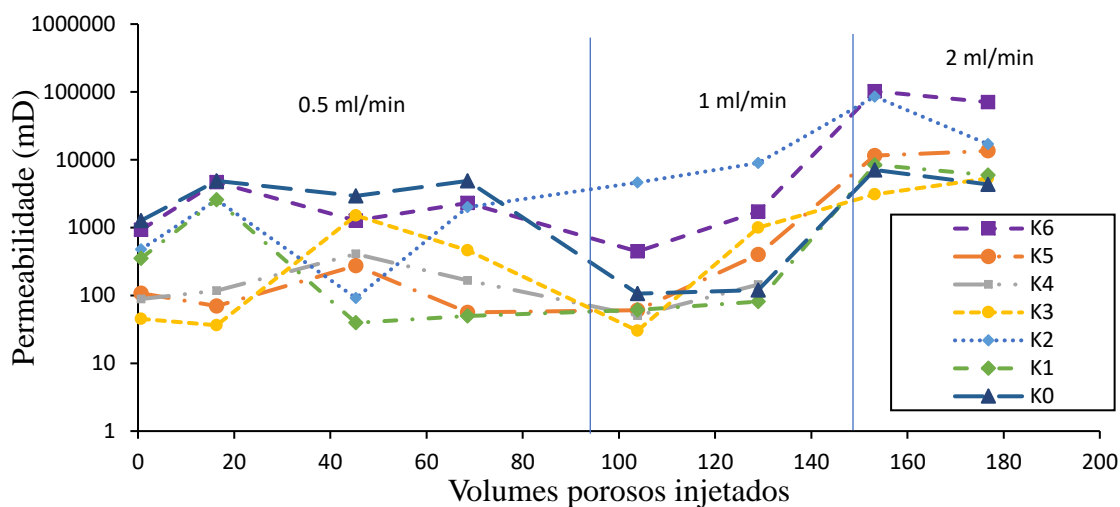


Figura 5.17. Permeabilidade para cada seção da amostra por volumes porosos injetados.

A mudança de permeabilidade não foi distribuída igualmente ao longo da amostra. A permeabilidade local, no entanto, teve aumentos significativos na amostra como um todo, com valores finais de 5 D a 20 D. É importante notar que as regiões K2 e K0 mostraram as maiores mudanças na permeabilidade, que é consistente com o fato de estarem localizadas próximas à face de injeção. Em regiões próximas a injeção, é esperado que a dissolução se mostre mais incisiva devido ao desequilíbrio geoquímico do fluido com a rocha. Porém, mudanças similares foram observadas nas regiões K5 e K6, localizadas na região de saída. Tal observação, assim como o fato da região K1 não ter sofrido mudanças profundas, apesar de estar localizada entre duas regiões que sofreram (K0 e K2), atribui-se ao alto nível de heterogeneidade petrofísica das rochas carbonáticas. Observou-se em aproximadamente 90 VPI uma redução drástica na permeabilidade, que pode ser resultante da precipitação de finos obstruindo gargantas de poro e, portanto, obstruindo o fluxo.

5.10 Experimento 2

O experimento 2 foi dividido em um número menor de seções longitudinais para avaliação da permeabilidade, devido às incertezas obtidas em duas tomadas de pressão mesmo após a realização de todos os procedimentos descritos na seção 4.8. As regiões A, B, C e D dos gráficos representam as vazões de injeção de 0,025; 0,075; 0,1 e 2 ml/min respectivamente. A permeabilidade total (Figura 5.18) foi avaliada e o seu comportamento foi de uma redução de

300 mD inicial, seguida por um patamar de aproximadamente 50 mD até a troca de vazão, onde houve um novo decréscimo de mais 20 mD de permeabilidade da região A para a B. Na região B a permeabilidade permaneceu constante em 30 mD até 4.500 minutos e então sofreu um leve aumento para 50 mD. Na região C, houve um aumento significativo de permeabilidade, atingindo 1 D. Na região D onde a vazão de injeção foi alta, a permeabilidade continuou aumentando até chegar em torno de 5 D onde então houve uma estabilização até o fim do experimento. Este comportamento com muitas oscilações de aumento e reduções de permeabilidade pode estar relacionado à mistura entre os efeitos de dissolução/formação de *wormholes* e precipitação de finos no meio poroso.

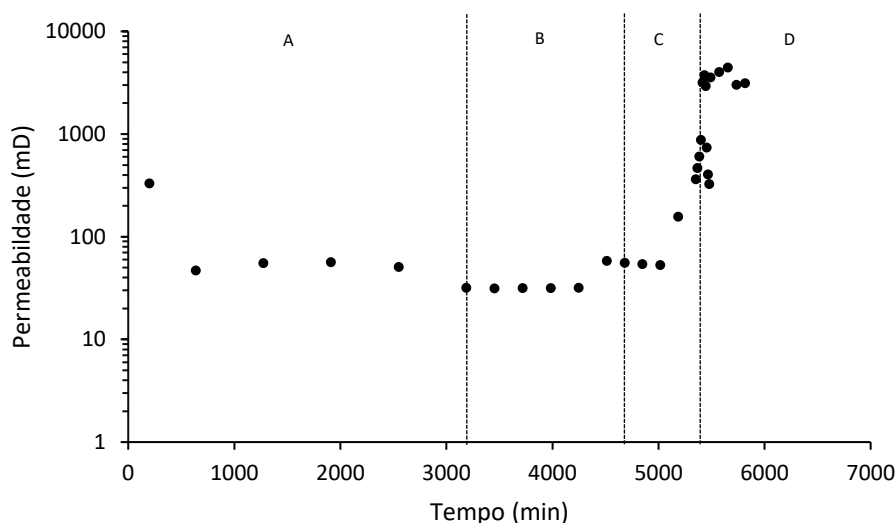


Figura 5.18. Permeabilidade total da amostra.

A permeabilidade local representada pelas Figuras 5.19 a 5.23, utilizou-se da escala de VPI no eixo horizontal no lugar do tempo utilizado na Figura 5.24 que representa a variação em todas as regiões da amostra. A escolha destes eixos foi feita para destacar o curto período de tempo em que a água carbonatada permaneceu na rocha na vazão mais alta (região D). Observa-se pelas Figuras 5.19 a 5.23 que a permeabilidade sofreu maiores alterações nos primeiros 10 VPI, o que é um indicativo de que injeções superiores a este valor tendem a surtir menos efeito na estrutura porosa da rocha em termos de resistência ao fluxo. O mesmo comportamento observado na permeabilidade total foi observado nas permeabilidades locais ao longo da amostra.

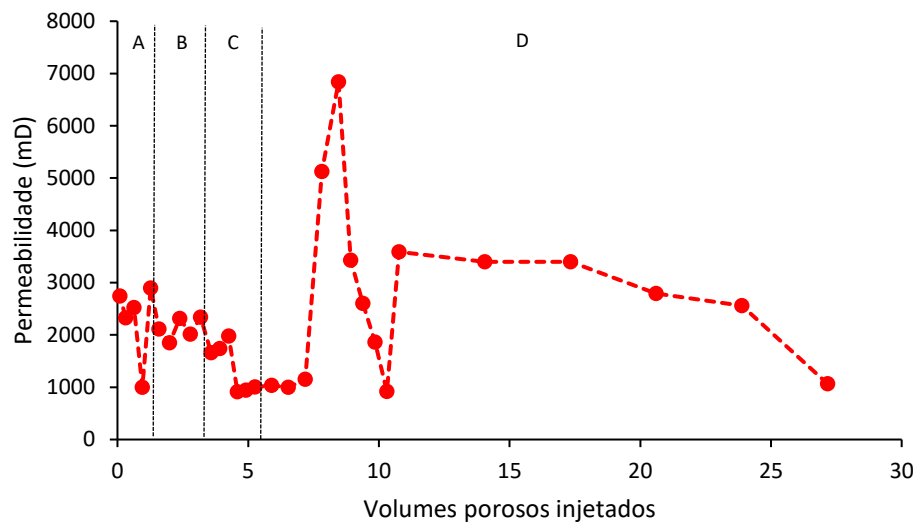


Figura 5.19. Permeabilidade da amostra na região K0.

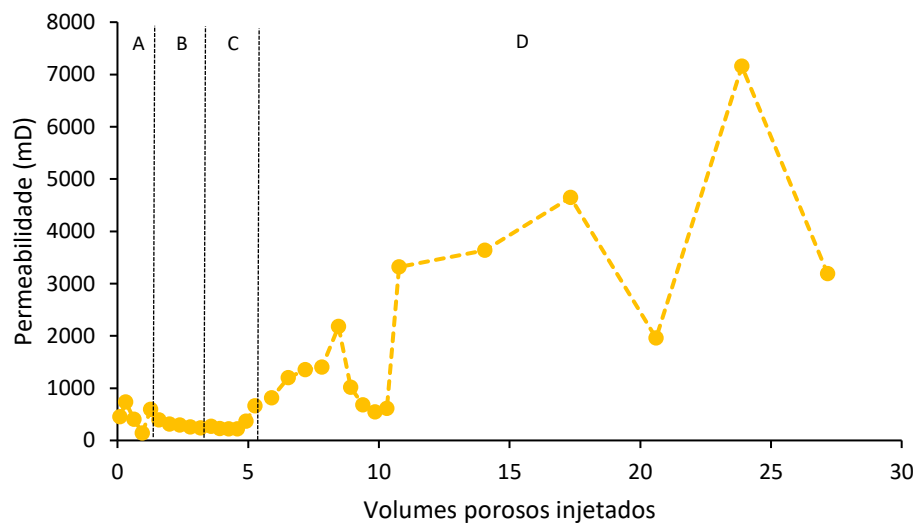


Figura 5.20. Permeabilidade da amostra na região K1.

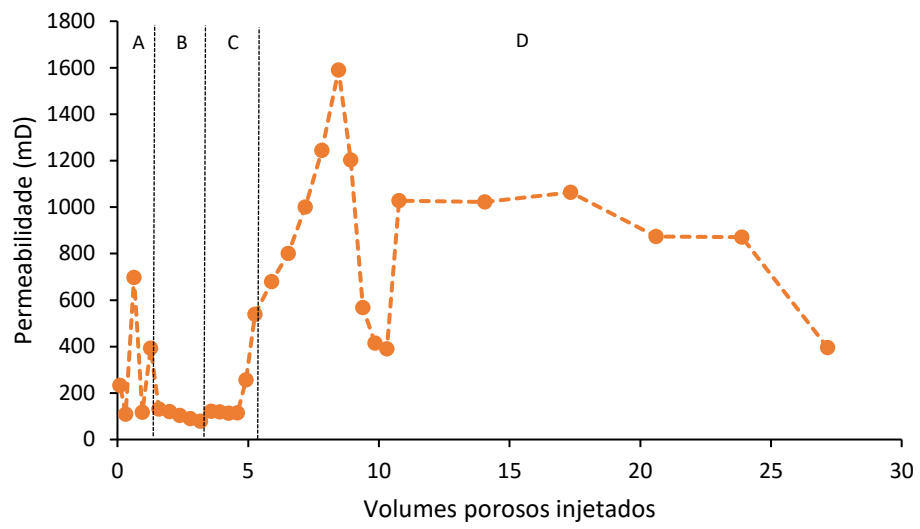


Figura 5.21. Permeabilidade da amostra na região K2.

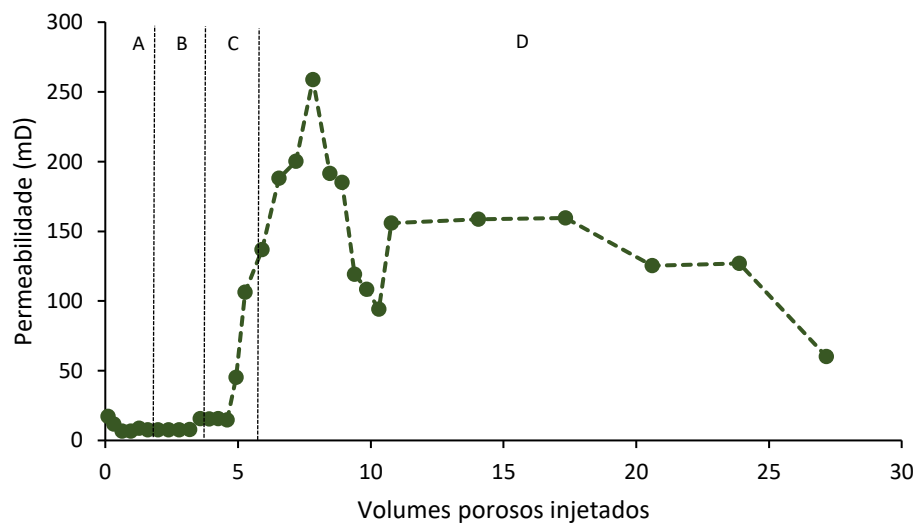


Figura 5.22. Permeabilidade da amostra na região K3.

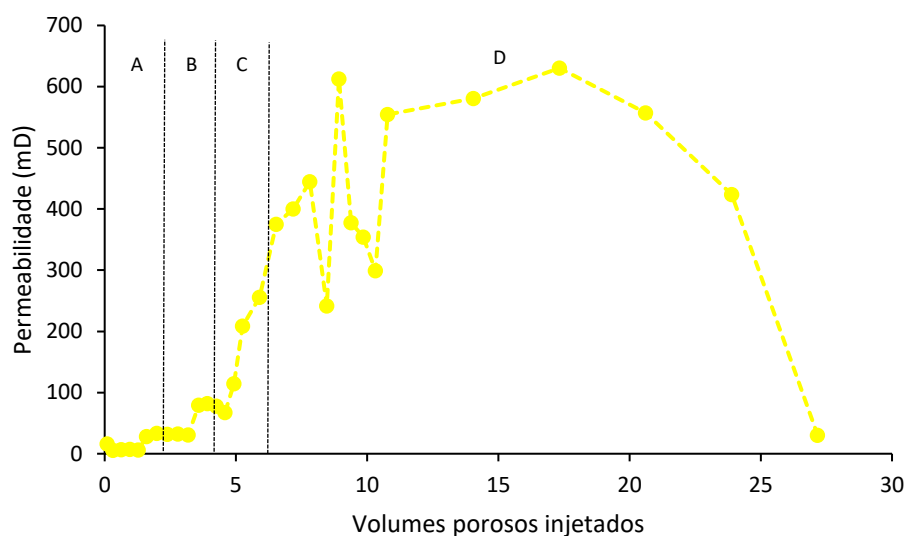


Figura 5.23. Permeabilidade da amostra na região K4.

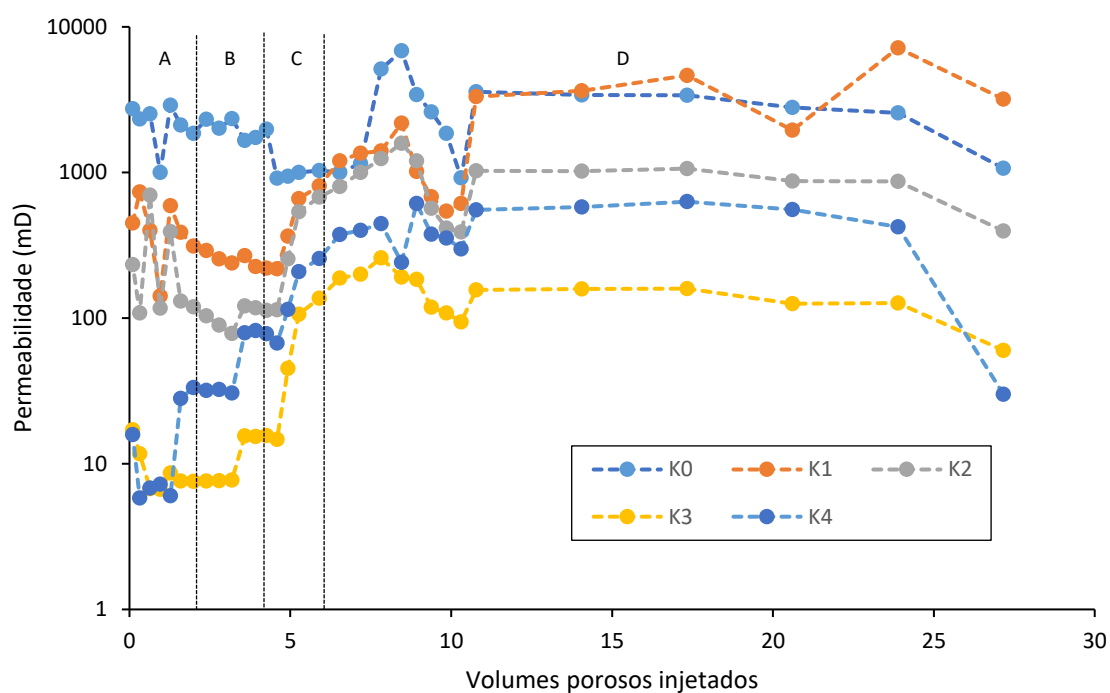


Figura 5.24. Permeabilidades locais ao longo do comprimento da amostra por volumes porosos injetados de ácido.

Apesar de começarem de valores iniciais de permeabilidades diferentes, o mesmo comportamento geral foi observado em cada seção da amostra. A gama de valores apresentados reitera a alta heterogeneidade da permeabilidade da amostra. A região de injeção, com permeabilidade inicial de 2,7 D aumentou para 5,1 D. A região de saída, aumentou de 0,015 D

para 0,444 D. Ambos os aumentos foram significativos, especialmente o segundo caso onde a permeabilidade era praticamente nula e tornou-se um valor considerável.

5.11 Números de Pe e Da e padrões de dissolução

Os números de Pe e Da foram estimados baseando-se na teoria apresentada no Capítulo 3. Baseando-se nas hipóteses realizadas e sabendo-se que o experimento foi realizado à 18°C e pH aproximado de 4,6 calculado pelo software Oli™ e utilizando a Figura 8 de Plummer *et al.* (1978) a taxa de reação é $1,10^{-5}$ moles m^2s^{-1} . A área da interface poro-grão foi avaliada através do método de Brunauer–Emmett–Teller (BET), com um valor de 0,6137 m^2/g . A densidade da calcita é conhecida de 2,71 kg/m^3 , com uma massa molar de 0,1 kg/mol . O coeficiente de difusão para o íon Ca^{2+} é $7,5.10^{-10}$ m^2/s (Luquot e Gouze, 2009). Usando os dados adquiridos no experimento é possível estimar os números de Pe e Da e os resultados para os dois experimentos estão nas Tabelas 5.1 e 5.2 abaixo:

Tabela 5.1. Números de Pe e Da para o Experimento 1.

Vazão (ml/min)	Pe	Da
0.5	5.57E+00	6.19E-03
1	9.20E+00	3.74E-03
2	1.69E+01	2.04E-03

Tabela 5.2. Números de Pe e Da para o Experimento 2.

Vazão (ml/min)	Pe	Da
0.025	2.94E-01	3.44E-02
0.075	8.77E-01	3.44E-02

0.1	1.16E+00	2.97E-02
2	2.29E+01	1.50E-03

Os números adimensionais calculados permitem classificar o regime de dissolução para cada experimento. O primeiro experimento está no regime de dissolução de *wormhole* ramificado de acordo com o diagrama proposto por Golfier *et al.* (2008), já o segundo experimento flutua entre o regime de *wormhole* dominante e *wormhole* ramificado.

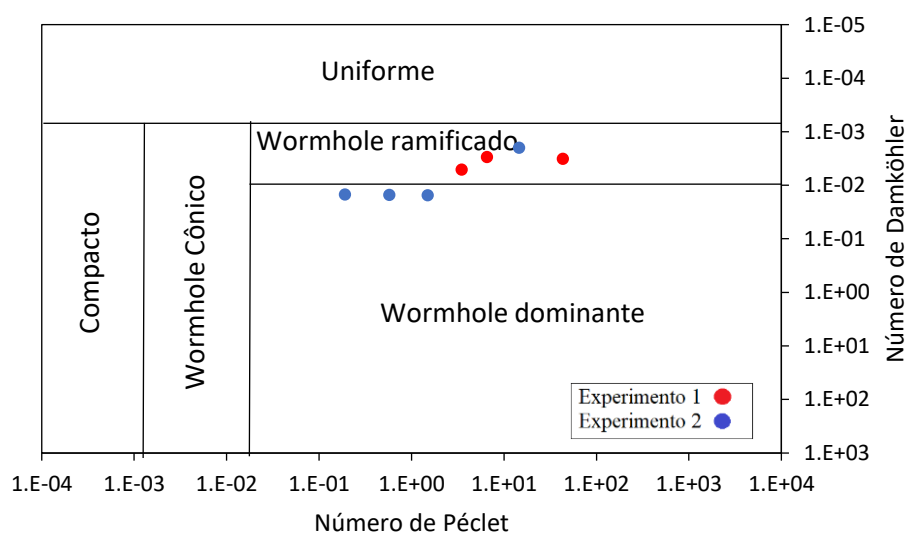


Figura 5.25. Localização dos regimes de dissolução dos experimentos.

Modificado de Golfier *et al.* (2008).

5.12 Experimento 1

A Figura 5.26 mostra as 69 seções da amostra, com imagens obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o instante inicial do teste saturado com a salmoura de NaCl. As primeiras imagens ao topo nas Figuras 5.26 a 5.28, da esquerda para a direita representam as regiões mais próximas da produção, indo até as últimas imagens que representam a região de injeção. A região em cinza claro representa a matriz rochosa, a região em cinza escuro representa a borracha que fixa a rocha e as regiões escuras representam os poros ou canais. Observa-se que a rocha apresenta heterogeneidades da estrutura porosa em seu comprimento, com algumas regiões com poros grandes e conectados, e outras sem poros grandes visíveis.

Esta propriedade torna a rocha suscetível à formação de um caminho preferencial conectando e alargando estes grandes poros.

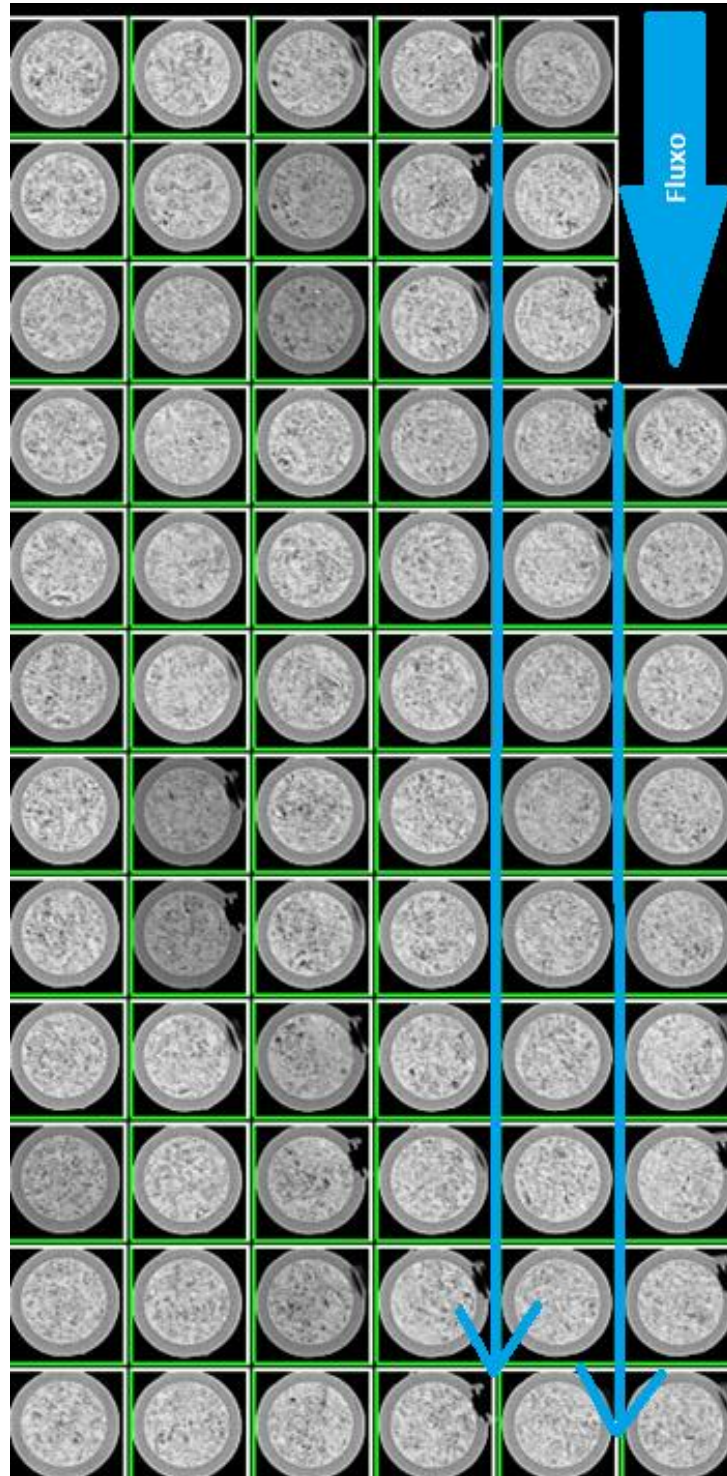


Figura 5.26. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o início do experimento 1.

No meio do período experimental, com 100 VPI (Figura 5.27) é possível perceber o efeito da dissolução com diversas seções apresentando poros visíveis, que no início do teste não existiam. A região de injeção sofreu a criação de poros interconectados, que se estendem até próximo do meio da amostra pelo que é possível observar visualmente. O caminho preferencial criado está destacado pelo contorno vermelho, e é exemplificado pelo círculo de mesma cor na Figura 5.27 a seguir:

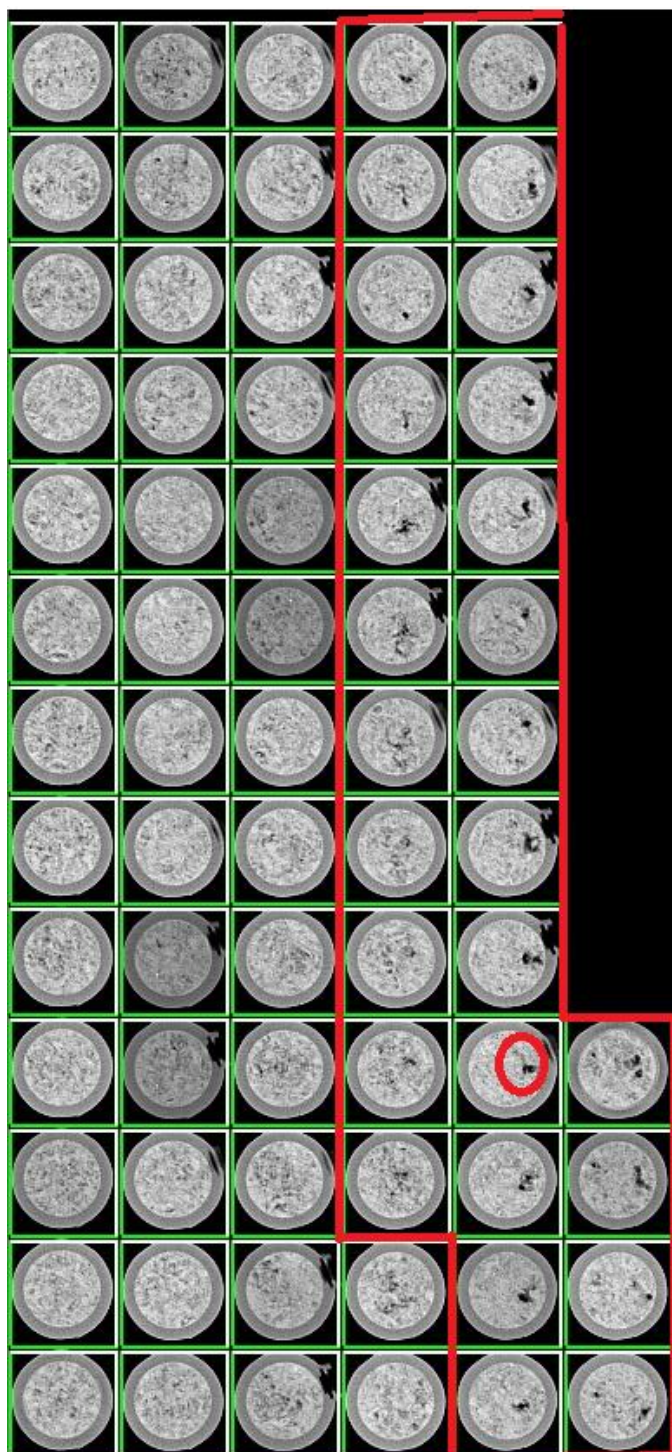


Figura 5.27. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o meio do experimento 1 após a injeção de 100 volumes porosos de ácido.

O fim do experimento (200 VPI, Figura 5.28) mostra a consolidação do caminho preferencial em todas as seções da amostra. É visível que o fluxo será totalmente direcionado

ao caminho preferencial, tornando a resistência ao fluxo nula. Este fenômeno é chamado de *breakthrough*.

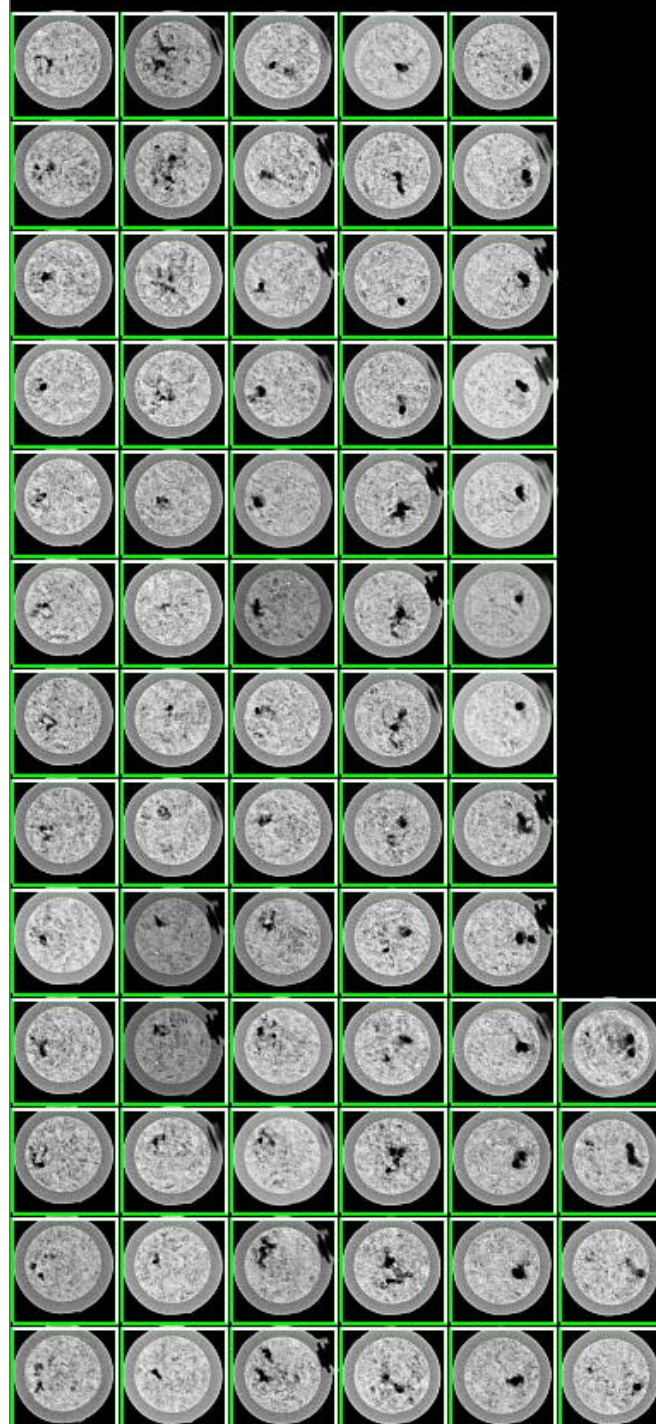


Figura 5.28. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o fim do experimento 1 sujeito após a injeção de 200 volumes porosos de ácido.

As seções 49,50 e 51 (Figuras 5.29, 5.30 e 5.31 respectivamente) localizadas ao fim do teste mostram de forma mais clara a criação do *wormhole*.

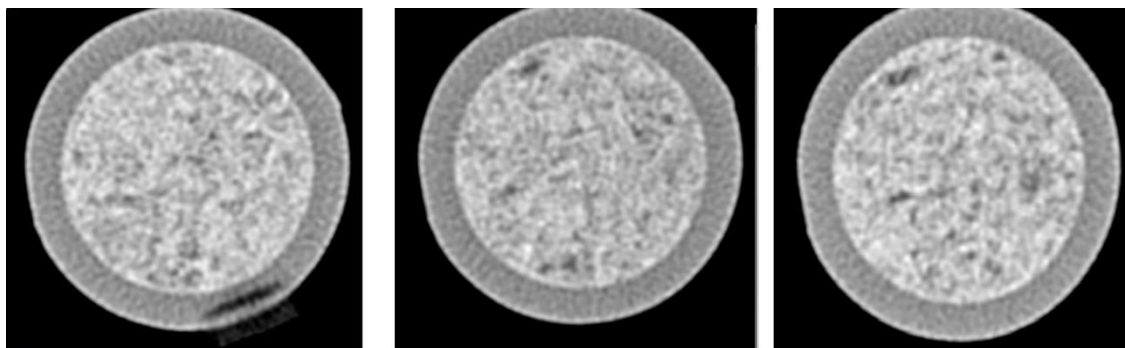


Figura 5.29. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no início do teste.

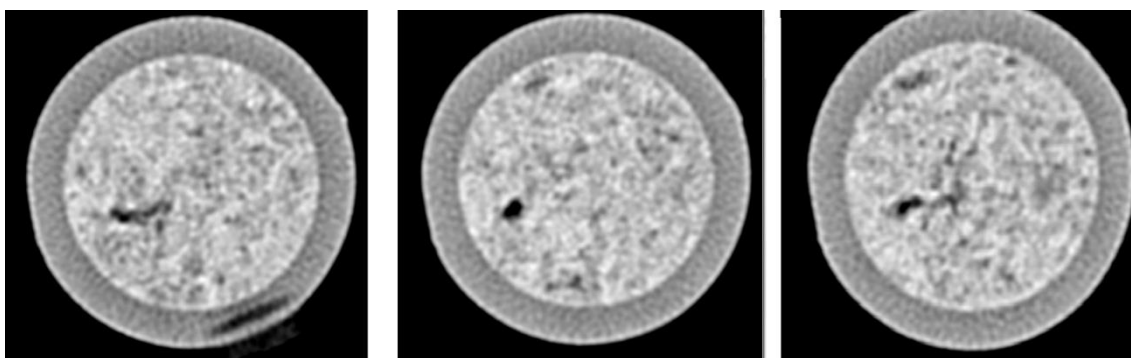


Figura 5.30. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no meio do teste após a injeção de 100 volumes porosos.

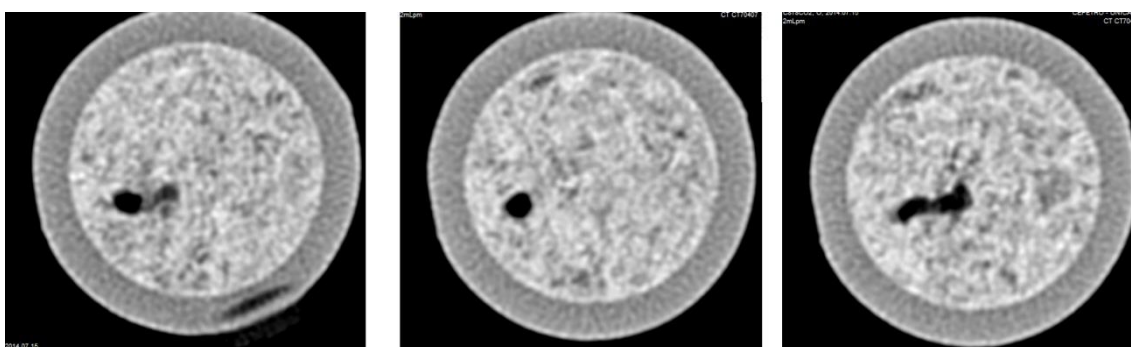


Figura 5.31. Tomografia das seções transversais 49, 50 e 51 no fim do teste após a injeção de 200 volumes porosos.

As imagens de topograma do primeiro experimento (Figuras 5.32 e 5.33) mostram a formação do *wormhole* de outra perspectiva. Este regime está muito próximo do estimado

pelos cálculos. Os topogramas T1 à T6 indicam os tempos experimentais em ordem crescente, onde os dois primeiros indicam a vazão de 0,5 ml/min, o terceiro e quarto indicam a vazão de 1 ml/min e os dois últimos a vazão de 2 ml/min como indicado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Vazões utilizadas em cada tomografia e volumes porosos injetados cumulativos.

Tomografia	Vazão utilizada [ml/min]	VPI
T1	0,5	19,6
T2	0,5	58,7
T3	1	97,8
T4	1	122,3
T5	2	146,7
T6	2	195,8

É possível observar a criação do *wormhole* a partir da terceira imagem. Pode-se observar claramente na última imagem que houve a completa conexão da face de entrada com a face de saída através do *wormhole*.

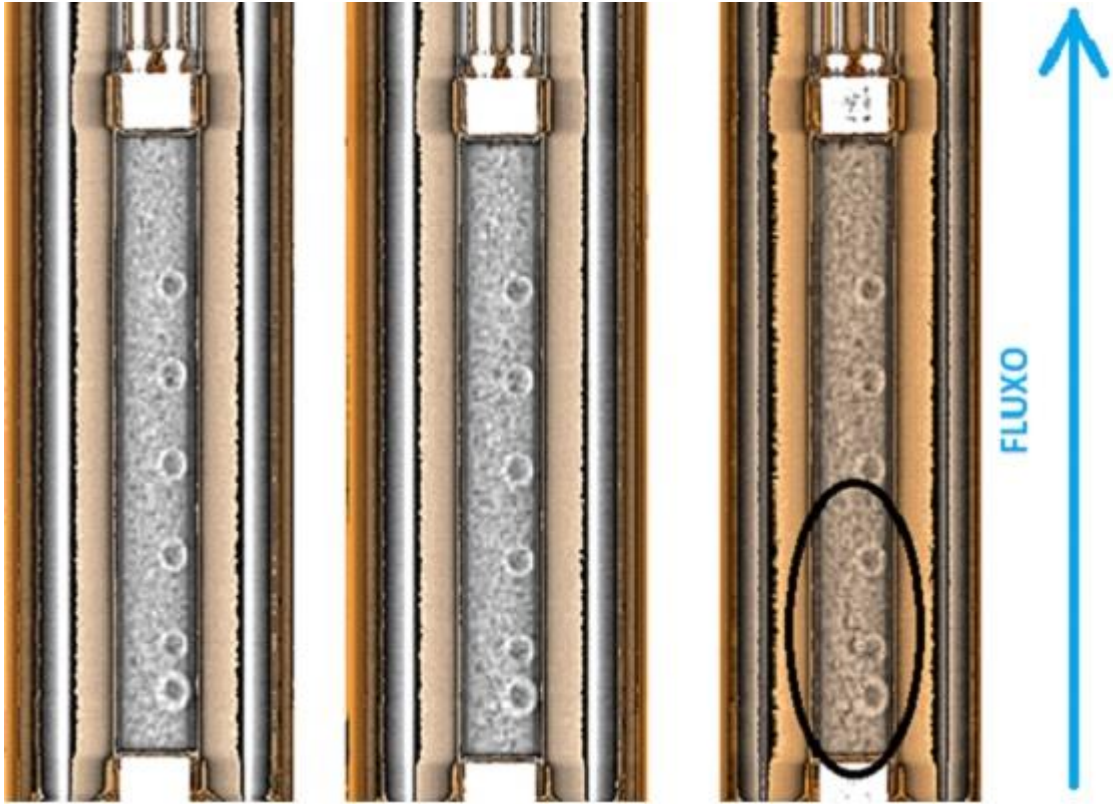


Figura 5.32. Topogramas T1, T2 e T3 respectivamente.



Figura 5.33. Topogramas T6, T7 e T8 respectivamente.

As seções 49, 50 e 51, que correspondem a uma região próxima à saída da amostra foram escolhidas arbitrariamente para representar a evolução do *wormhole* ao longo do teste. A criação do *wormhole* e seu alargamento ficam bem claros no fim do teste. Uma foto (Figura 5.34) da face de saída ao fim do experimento ilustra o tamanho do *wormhole* criado.

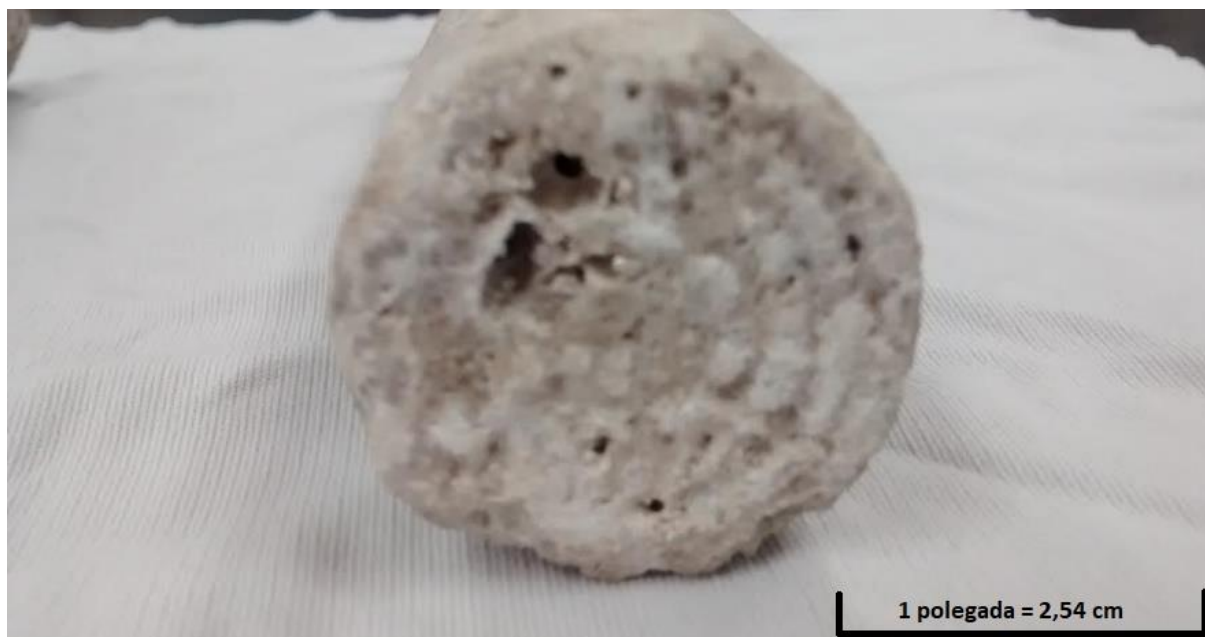


Figura 5.34. Face de saída da amostra para o experimento 1 após o fim dos testes.

5.13 Experimento 2

A segunda amostra mostrou heterogeneidades de estrutura porosa ao longo de seu comprimento visíveis pelas imagens transversais assim como a primeira. Seguindo o padrão observado no primeiro experimento, espera-se a formação de um *wormhole*. O primeiro conjunto de imagens ilustra as seções transversais da amostra saturadas com a salmoura equilibrada (Figura 5.35). A região mais próxima à injeção está indicada pela seta azul, que também indica o sentido do fluxo como sendo a partir da imagem superior à direita, seguindo para baixo na primeira coluna, depois alternando para cima na segunda coluna e seguindo desta mesma maneira até a última imagem.

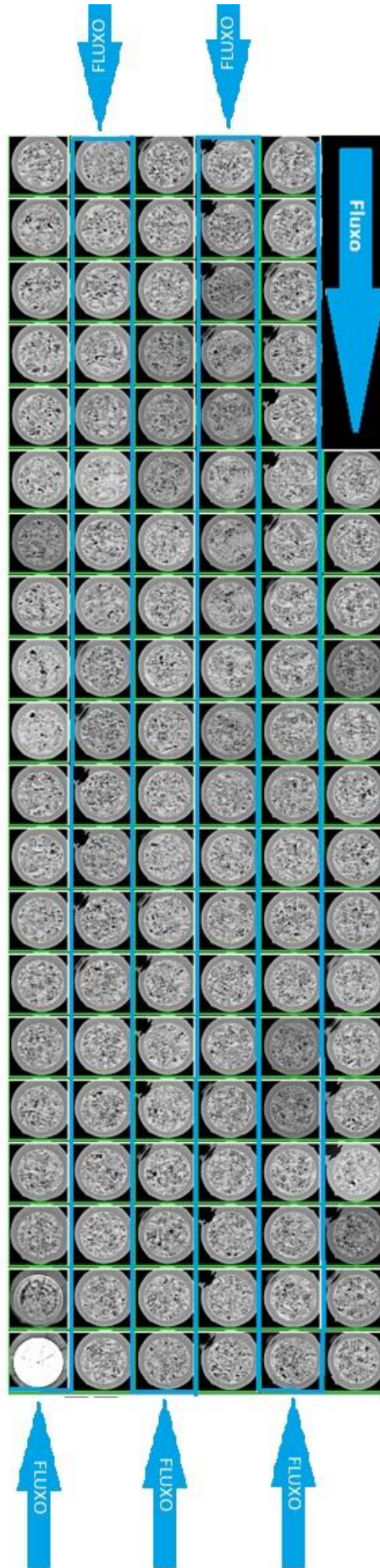


Figura 5.35. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o início do experimento 2.

Ao fim do ciclo de injeções de baixas vazões (0,025; 0,075; 0,1 ml/min), foi possível perceber de forma sutil o alargamento de poros (Figura 5.36). Por ter uma vazão menor e quantidade de fluido reativo injetado muito inferior ao experimento 1, não foi possível observar a criação explícita do *wormhole* nestas imagens. Apesar da diferença de 5 VPI até a metade deste experimento, para 100 VPI até a metade do segundo, o tempo de contato fluido reativo foi de 3.000 minutos para o experimento 2 e 6.000 minutos para o experimento 1. Esta diferença de tempo é considerável, mas não se compara à diferença entre os números de VPI.

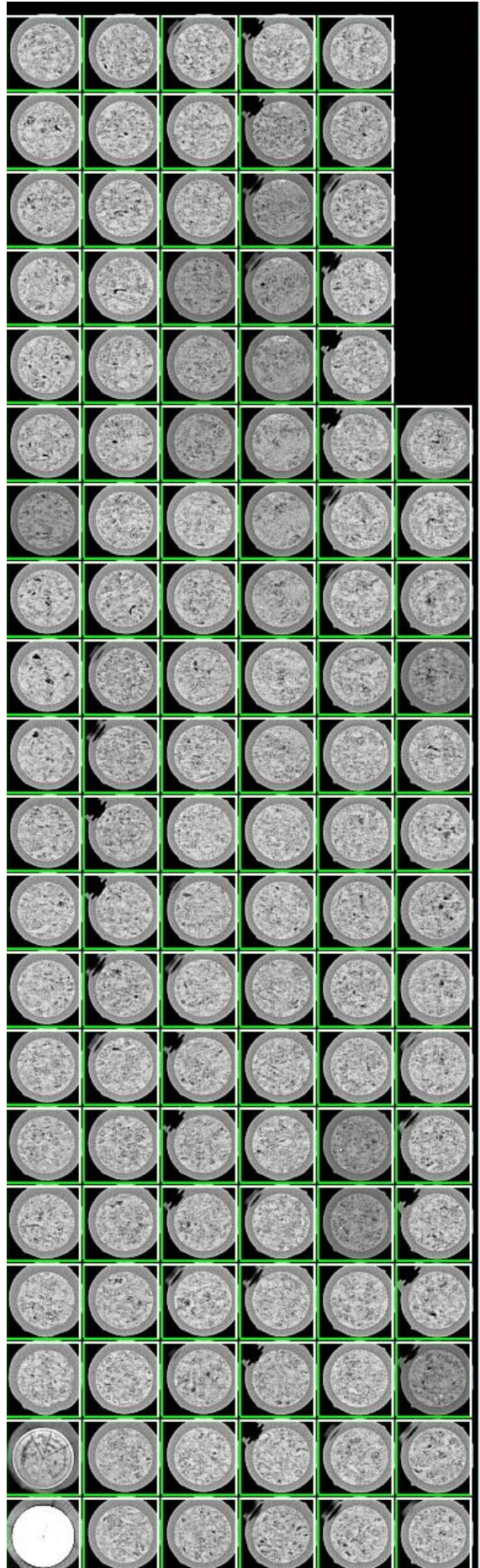


Figura 5.36. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o meio do experimento 2, após a injeção de 5 volumes porosos a vazões baixas.

Ao fim do experimento o efeito da dissolução ficou mais perceptível (Figura 5.37), com o maior alargamento dos poros. Foi possível notar a presença de um *wormhole* não passante, que atingiu próximo da metade do comprimento da amostra. Este *wormhole* concorda com o aumento de permeabilidade observado pelos transdutores. A queda de permeabilidade observada ao fim do experimento pode ser explicada pela precipitação de finos, que podem bloquear gargantas de poro e obstruir o fluxo.

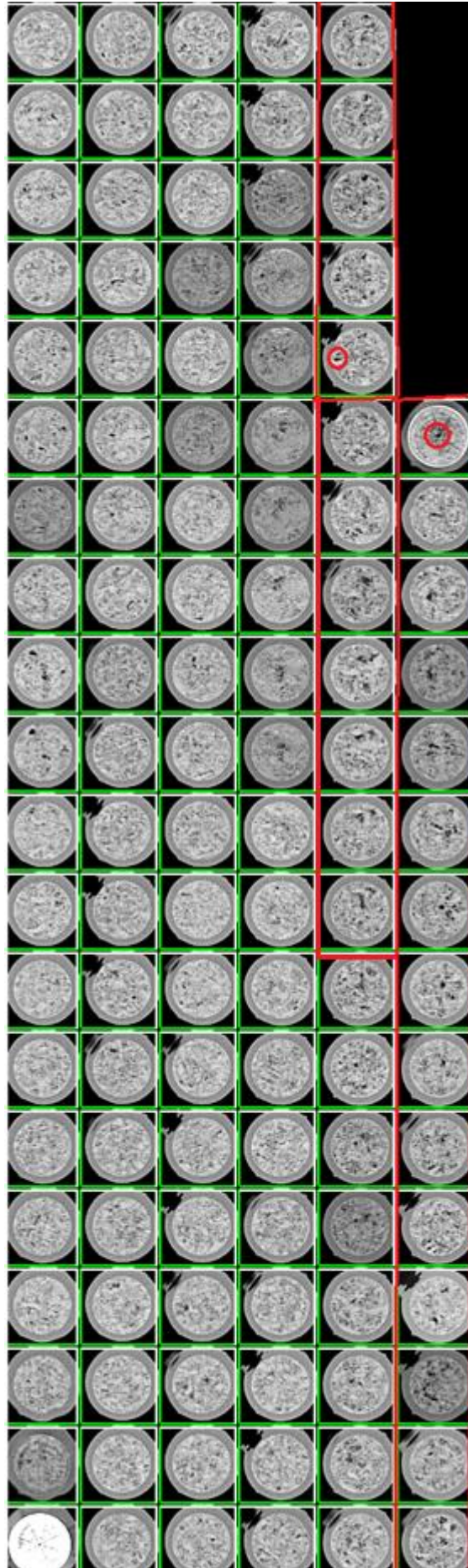


Figura 5.37. Imagens transversais ao longo da amostra obtidas pela tomografia computadorizada de raios-X para o fim do experimento 2, após a injeção de 27 volumes porosos. Seções afetadas pelo *wormhole* destacadas em vermelho.

As imagens de topograma do experimento 2 (Figuras 5.38, 5.39 e 5.40) não possuem resolução para demonstrar o observado através das imagens dos cortes transversais. Na imagem correspondente ao fim do experimento (Figura 5.40) é possível observar o aumento de porosidade em algumas regiões da amostra, mas não a formação de um caminho preferencial.

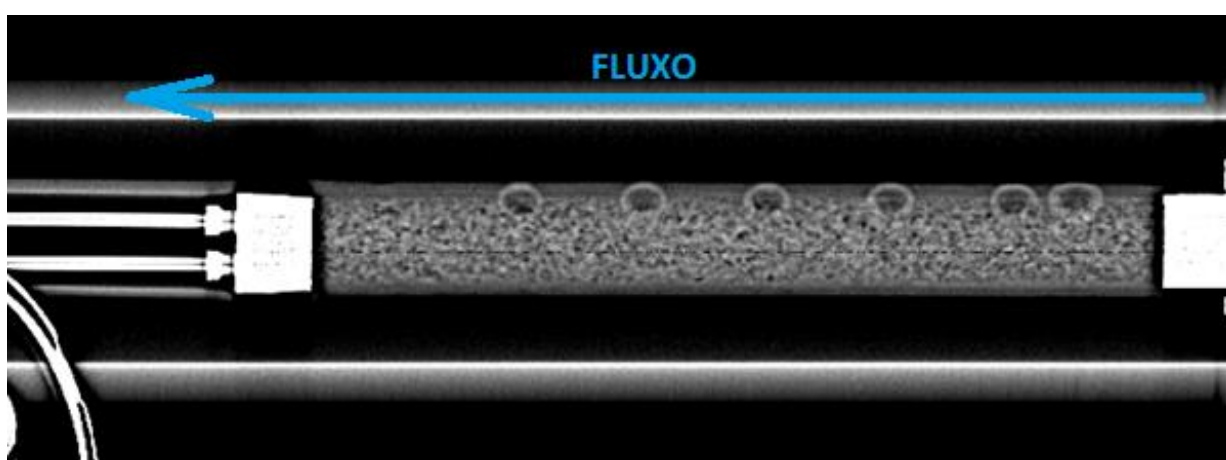


Figura 5.38. Topograma do início do experimento 2.

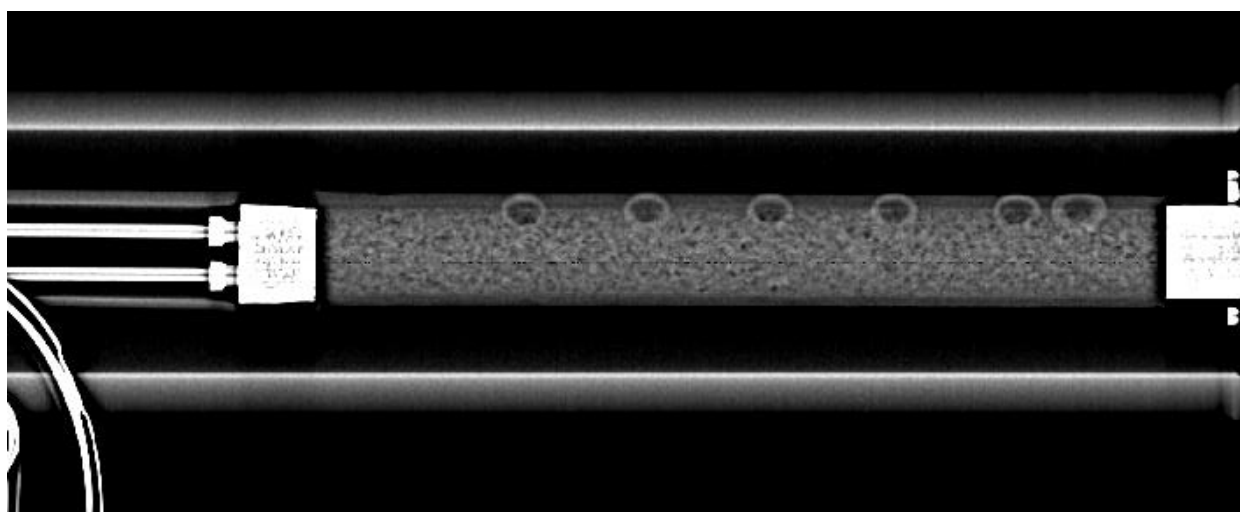


Figura 5.39. Topograma no meio do experimento 2.

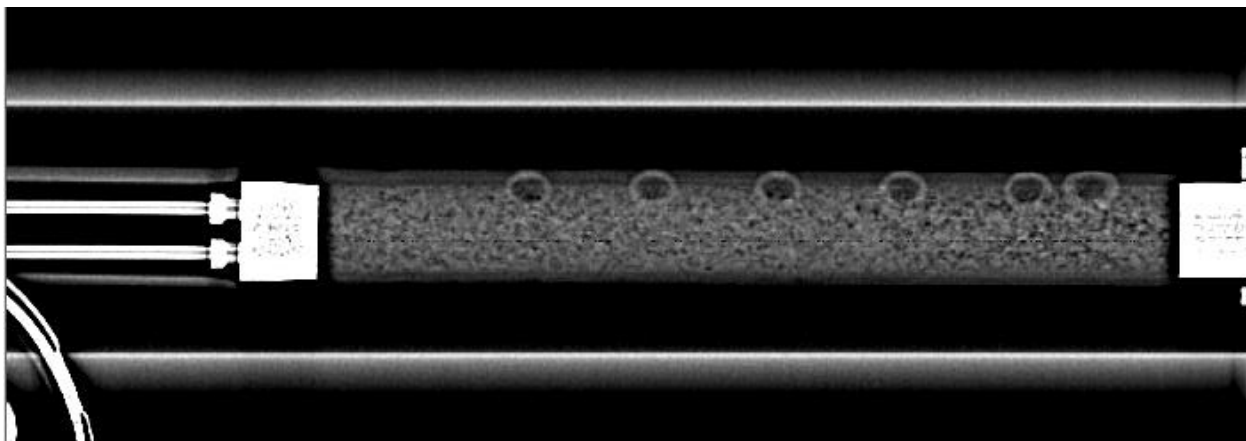


Figura 5.40. Topograma ao fim do experimento 2.

5.14 Visão geral dos resultados

O segundo experimento utilizou um tempo de permanência do fluido reativo de mesma grandeza do primeiro, porém, o volume água carbonatada injetado foi consideravelmente menor. As vazões utilizadas diferem completamente, sendo que o primeiro experimento priorizou vazões altas e o segundo vazões baixas. A Tabela 5.4 resume os resultados obtidos em ambos os experimentos.

Tabela 5.4. Parâmetros experimentais e resultados dos dois experimentos.

Parâmetro	Experimento 1	Experimento 2
Volumes porosos de ácido injetado	200 VP	30 VP
Tempo de permanência do ácido	12.000 mins	6.000 mins
Vazões	0,1; 0,5; 2 ml/min	0,025; 0,075; 0,1; 2 ml/min
Variação de porosidade pelo método de tomografia computadorizada de raios-X	+2,4%	+0,49%
Variação da porosidade pelo método de concentração de cálcio dos efluentes	+3,3%	+1,7%

Diferença entre os métodos de porosidade	+0,9%	+1,21%
Variação permeabilidade	+10.870 mD	+2.790 mD
Regime de dissolução	<i>Wormhole</i> dominante/ramificado	<i>Wormhole</i> dominante
<i>Breakthrough</i>	Sim	Não
Número de imagens	69	113

É possível observar que com um maior tempo experimental, houve um maior aumento na porosidade e permeabilidade. Ao analisar a porosidade através do método utilizando tomografia computadorizada de raios-X, o Experimento 1 mostrou um aumento progressivo, enquanto o Experimento 2 mostrou grande variação nos valores de porosidade ao longo dos ciclos de injeção: com aumento linear durante os primeiros volumes porosos injetados (5.300 min) a vazões baixas de 0,025 ml/min; 0,075 ml/min e 0,1 ml/min, seguidos por um aumento mais acentuado à vazão de 2 ml/min ao final do experimento. Já ao se utilizar a técnica de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) para determinação da concentração de cálcio para se avaliar a porosidade, o comportamento de ambos foi de aumento progressivo.

O aumento da permeabilidade observado em ambos os experimentos pode ser explicado pela criação de *wormholes* que facilitam o fluxo do fluido injetado. No Experimento 2 foi possível observar um volume de ácido carbônico ideal a ser injetado na amostra em questão, de 10 VPI, pois após este volume a permeabilidade sofreu poucas alterações. Este efeito indica que o fluido de injeção entrou em equilíbrio com a rocha e a reação tornou-se mais lenta.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As conclusões mais relevantes deste trabalho foram:

- ✓ Devido ao pioneirismo e aos desafios associados, foram desenvolvidos e comissionados aparatos e metodologias experimentais em parceria com o LMMR-CEPETRO. O foco do desenvolvimento foi para a realização de experimentos de injeção de água carbonatada em rochas

carbonáticas com auxílio de tomografia computadorizada e utilizando um porta-testemunho especial de múltiplas tomadas de pressão.

✓ Verificação dos perfis de porosidade das amostras ao longo do tempo experimental, evidenciando elevada heterogeneidade petrofísica nas amostras analisadas.

✓ Houve um maior aumento de porosidade nas regiões com maior porosidade inicial. Em contrapartida, as regiões com menor porosidade inicial apresentaram um aumento, porém de menor intensidade.

✓ Observou-se através do método de avaliação da porosidade por tomografia computadorizada de raios-X, um aumento de 2,4% na porosidade média da amostra no Experimento 1 e 0,5% para o Experimento 2. O tempo total de reação do ácido no Experimento 1 foi de 6.000 minutos enquanto no Experimento 2 foi de 3.000 min, portanto ambos experimentos ocorreram na mesma ordem de grandeza, porém houveram diferenças nas modificações da porosidade.

✓ Utilizando a técnica de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) para determinação da concentração de cálcio dos efluentes, observou-se aumentos de 3,3% na porosidade média para o Experimento 1 e 1,7% para o Experimento 2. Isto sugere que o método de análise de cálcio dos efluentes está superestimando a variação de porosidade se comparado ao método assistido pela tomografia computadorizada de raios-X.

✓ No primeiro experimento, houve um aumento linear da porosidade independente da vazão utilizada. Já no segundo o comportamento não se repetiu: houve um aumento linear da porosidade durante a injeção dos seis primeiros volumes porosos injetados de água carbonatada (5.300 min) à vazões baixas de 0,025 ml/min; 0,075 ml/min e 0,1 ml/min, e então houve um aumento mais acentuado ao se injetar à vazão alta de 2 ml/min.

✓ A permeabilidade média aumentou de 0,2 D para 12 D no Experimento 1 e de 0,33 D para 3,12 D no Experimento 2. A permeabilidade local acompanhou a tendência da permeabilidade total, porém em outras escalas, este efeito foi observado em ambos os experimentos.

✓ No Experimento 1 houve maior dissolução na região de injeção das amostras, com aumentos mais substanciais de permeabilidade, o que é esperado devido ao desequilíbrio geoquímico entre o fluido reativo e a rocha na

região de entrada. Porém, mudanças similares foram observadas na face de saída, o que pode ser atribuído a grande heterogeneidade petrofísica da amostra.

✓ A permeabilidade do Experimento 2 sofreu um grande aumento após 5 VPI seguida de um patamar após 10 VPI. Ao fim do experimento houve uma redução em aproximadamente 27 VPI, o que pode estar associado a precipitação e bloqueio de gargantas de poros. Foi possível observar um valor de injeção ótimo de 10 VPI de água carbonatada para a amostra do segundo Experimento, onde injeções acima deste volume pouco modificam as propriedades petrofísicas.

✓ As aproximações feitas para os números de Pe e Da plotadas no diagrama de regimes de dissolução foram corroboradas pelas imagens obtidas da tomografia computadorizada de raios-X em ambos Experimentos. Foram criados *wormholes* ramificados e/ou dominantes nos experimentos. O número de Da é inversamente proporcional à taxa de injeção de acordo com a literatura (Gharbi, 2014) e os dados corroboraram esta afirmação.

✓ No Experimento 1 foi possível observar o *breakthrough*, ou seja, o *wormhole* criado percorreu a rocha desde a face de injeção até a face de produção, o que concorda com o aumento de porosidade observado. No Experimento 2 não ocorreu o *breakthrough*, ou seja, o ácido foi consumido antes de chegar à face de produção.

As recomendações para trabalhos futuros relevantes ao tema do trabalho realizado são:

- Realizar testes com pressões e/ou temperaturas elevadas, em torno de 9.000 psi e 80°C, utilizando a metodologia apresentado e o porta-testemunho com múltiplas tomadas de pressão, de modo a melhor representar os reservatórios carbonáticos localizados em regiões como o pré-sal brasileiro.
- Utilizar outras rochas carbonáticas no aparato e procedimento desenvolvido e comparar os resultados obtidos.
- Variar a concentração de CO_2 dissolvido na água e avaliar seus efeitos.

- Analisar com microtomografia de raios-X a estrutura porosa para um entendimento mais minucioso do fenômeno. É possível com esta técnica avaliar a distribuição dos tamanhos de poro, calcular a área superficial reativa, visualizar gargantas de poro obstruídas por finos e a progressão dos *wormholes* de forma mais precisa.
- Realizar experimentos com as condições citadas acima e utilizando óleo para representar uma situação real de reservatório.
- Utilizar os dados obtidos para o desenvolvimento de modelos de simulação para transporte reativo.

7. REFERÊNCIAS

AHMADI, M. A.; SHADIZADEH, S. R. Implementation of a high-performance surfactant for enhanced oil recovery from carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 110, p. 66-73, 2013.

AHMED, T. H. Prediction of CO₂ minimum miscibility pressures. Apresentado em: **SPE Latin America/Caribbean Petroleum Engineering Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1994.

AHMED, T. H. **Reservoir engineering handbook**. Gulf Professional Publishing, 2006.

AKIN, S.; KOVSCEK, A. R. Computed tomography in petroleum engineering research. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 215, n. 1, p. 23-38, 2003.

ALVARADO, V.; MANRIQUE, E. Enhanced oil recovery: an update review. **Energies**, v. 3, n. 9, p. 1529-1575, 2010.

ARNS, C. H.; BAUGET, F.; LIMAYE, A.; SAKALLARIOU, A.; SENDEN, T.; SHEPPARD, A.; SOK, R. M.; PINCZEWSKI, V.; BAKKE, S.; BERGE, L. I.; OREN, P. E.; KNACKSTEDT, M. A. Pore scale characterization of carbonates using X-ray microtomography. **Spe Journal**, v. 10, n. 04, p. 475-484, 2005.

BACHU, S.; SHAW, J. C.; PEARSON, R. M.; Estimation of oil recovery and CO₂ storage capacity in CO₂ EOR incorporating the effect of underlying aquifers. Apresentado em: **SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery**. Society of Petroleum Engineers, 2004.

BACHU, S. Review of CO₂ storage efficiency in deep saline aquifers. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 40, pp. 188-202, 2015.

BAZIN, B. From matrix acidizing to acid fracturing: a laboratory evaluation of acid/rock interactions. **SPE Production & Facilities**, v. 16, n. 01, p. 22-29, 2001.

BROCK, W. R.; BRYAN, L. A. Summary results of CO₂ EOR field tests, 1972-1987. Apresentado em: **Low Permeability Reservoirs Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 1989.

BROWNING, D. R. CO₂ corrosion in the Anadarko Basin. Apresentado em: **SPE Deep Drilling and Production Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 1984.

BUDINIS, S.; MAC DOWELL, N.; KREVER, S.; DIXON, T.; KEMPER, J.; HAWKES, A. Can carbon capture and storage unlock ‘unburnable carbon’?. **Energy Procedia**, v. 114, p. 7504-7515, 2017.

BUI, L. H. **Near miscible CO₂ application to improve oil recovery**. 2010. Tese. University of Kansas.

BUISE, M. A. Understanding wormholing mechanisms can improve acid treatments in carbonate formations. Apresentado em: **SPE European Formation Damage Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1997.

BURTON, M.; BRYANT, S. L. Eliminating buoyant migration of sequestered CO₂ through surface dissolution: implementation costs and technical challenges. Apresentado em: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2007.

CASTRO, L. S. **Estudo petrográfico comparativo entre a Formação morro do chaves da bacia (Se/Al) e o grupo lagoa feia da bacia de campos e o seu potencial como reservatório de hidrocarbonetos**. 2011. Monografia, Universidade Federal da Bahia, Instituto de Geociências, Salvador.

CHILINGARIAN, G.V.; MAZZULLO, S.J.; RIEKE, H.H. **Carbonate Reservoir Characterization: A Geologic-Engineering Analysis, part I**’, Elsevier, 1992.

CHRISTENSEN, J. R.; STENBY, E. H.; SKAUGE, A. Review of WAG field experience. Apresentado em: **International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico**. Society of Petroleum Engineers, 1998.

COLLETTA, B.; LETOUZEY, J.; PINEDO, R.; BALLARD, J. F.; BALÉ, P. Computerized X-ray tomography analysis of sandbox models: Examples of thin-skinned thrust systems. **Geology**, v. 19, n. 11, p. 1063-1067, 1991.

DACCORD, G.; LENORMAND, R.; LIETARD, O. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—I. Model for the “wormholing” phenomenon. **Chemical Engineering Science**, v. 48, n. 1, p. 169-178, 1993.

DACCORD, G.; LIETARD, O.; LENORMAND, R. Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—II. Convection vs reaction, behavior diagram. **Chemical engineering science**, v. 48, n. 1, p. 179-186, 1993.

DOS REIS NETO, J. M.; FIORI, A. P.; LOPES, A. P. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 498-508, 2011.

DOS SANTOS NOGUEIRA, M.; LEMOS, V. B.; TERRA, G. J. S. As “coquinas” do membro morro do chaves, cretáceo inferior da bacia de alagoas, e seu potencial para reservatório de petróleo. Apresentado em: **2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás**. 2003.

DUAN, Z.; SUN, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. **Chemical geology**, v. 193, n. 3, p. 257-271, 2003.

EGERMANN, P.; BAZIN, P.; VIZIKA, O. An experimental investigation of reaction-transport phenomena during CO₂ injection. Apresentado em: **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2005.

FIROOZABADI, A.; KATZ, D. L. Surface tension of reservoir crude oil/gas systems recognizing the asphalt in the heavy fraction. **SPE Reservoir Engineering**, v. 3, n. 01, p. 265-272, 1988.

FREDD, C. N.; MILLER, M. J. Validation of carbonate matrix stimulation models. Apresentado em: **SPE International Symposium on Formation Damage Control**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 22, p. 3863-3874, 1998.

FRICK, T. P.; MOSTOFIZADEH, B.; ECONOMIDES, M. J. Analysis of radial core experiments for hydrochloric acid interaction with limestones. Apresentado em: **SPE Formation Damage Control Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 1994.

GHARBI, O. **Fluid-Rock Interactions in Carbonates: Applications to CO₂ Storage**. Tese, Department of Earth and Science Engineering, Imperial College London, 2014.

Global CCS Institute. Disponível em: <https://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/books/159693/images/fig04.jpg>. Acesso em agosto de 2017.

GOLFIER, F.; ZARCONE, C.; BAZIN, B.; LENORMAND, R. On the ability of a Darcy-scale model to capture *wormhole* formation during the dissolution of a porous medium. **Journal of fluid Mechanics**, v. 457, p. 213-254, 2002.

GREEN, D. W.; WILLHITE, G. P. Enhanced oil recovery. Henry L. Doherty memorial fund of AIME. **Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX**, 1998.

GRIGG, R. B.; SVEC, R. K.; LICHTNER, P. C.; CAREY, W.; LESHER, C. E. CO₂/brine/carbonate rock interactions: dissolution and precipitation. Apresentado em: **4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration, Alexandria, VA**. 2005. p. 1-14.

GRIGG, R. B.; SVEC, R. K. Co-injected CO₂-brine interactions with Indiana Limestone. Apresentado em: **SCA2003-19, presented at the Society of Core Analysts Convention SCA**. 2003.

GURHOLT, T. P. G.; VIK, B. F. V.; AAVATSMARK, I. A.; AANONSEN, S. I. A. Determination of connectivity in vuggy carbonate rock using image segmentation techniques. Apresentado em: **ECMOR XII-12th European Conference on the Mathematics of Oil Recovery**. 2010.

HADLOW, R. E. Update of industry experience with CO₂ injection. Apresentado em: **SPE annual technical conference and exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1992.

HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N. Density of water+ carbon dioxide at elevated pressures: measurements and correlation. **Journal of chemical & engineering data**, v. 49, n. 4, p. 950-953, 2004.

HERMAN, G. T. Image reconstruction from projections, Academic Press, pp.77-83, Nova York, 1980.

HOEFNER, M. L.; FOGLER, H. Scott. Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. **AIChE Journal**, v. 34, n. 1, p. 45-54, 1988.

HOLM, L. W. Carbon dioxide solvent flooding for increased oil recovery. **Advances in Mechanical Engineering Journal**, v. 216, p. 225-231, 1959.

HOLM, L. W.; JOSENDAL, V. A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide. **Journal of petroleum Technology**, v. 26, n. 12, p. 1427-1438, 1974.

HOLM, L. W. Status of CO₂ and hydrocarbon miscible oil recovery methods. **Journal of Petroleum Technology**, v. 28, n. 01, p. 76-84, 1976.

HOLM, W. L. Evolution of the carbon dioxide flooding processes. **Journal of petroleum technology**, v. 39, n. 11, p. 1337-1342, 1987.

IPCC. Climate Change. Apresentado em UN Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report, 2007.

IPCC. Special report on carbon dioxide capture and storage, Carbon dioxide capture and storage. Cambridge, UK e New York, NY, USA: Cambridge University Press; p. 195–276, 2005.

IZGEC, O.; DEMIRAL, B.; BERTIN, H. J.; AKIN, S. **CO₂ injection in carbonates**. Apresentado em: *SPE Western Regional Meeting*. Society of Petroleum Engineers, 2005.

JARRELL, P. M. **Practical aspects of CO₂ flooding**. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2002.

JUN, Y. S.; GIAMMAR, D. E.; WERTH, C. J.; DZOMBAK, D. A. Environmental and geochemical aspects of geologic carbon sequestration: a special issue. 2013.

KALIA, N.; BALAKOTAIAH, V. Effect of medium heterogeneities on reactive dissolution of carbonates. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 376-390, 2009.

KARACAN, C. Ö. An effective method for resolving spatial distribution of adsorption kinetics in heterogeneous porous media: application for carbon dioxide sequestration in coal. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 20, p. 4681-4693, 2003.

KARL, T. R.; TRENBERTH, K. E. Modern global climate change. **Science**, v. 302, n. 5651, p. 1719-1723, 2003.

KECHUT, N. I. **Evaluation of various CO₂ injection strategies including carbonated water injection for coupled enhanced oil recovery and storage**. 2012. Tese. Heriot-Watt University.

KETCHAM, R. A.; CARLSON, W. D. Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. **Computers & Geosciences**, v. 27, n. 4, p. 381-400, 2001.

KOVSCHEK, A. R. Stanford University Petroleum Research Institute Preliminary Twenty-Fourth Annual Report. 2001.

KOVSCHEK, A. R.; ÇAKICI, M. D. Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery. II. Cooptimization of storage and recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 11, p. 1941-1956, 2005.

KRUMHANSL, J.; PAWAR, R.; GRIGG, R.; WESTRICH, H.; WARPINSKI, N.; ZHAND, D.; JOVE-COLON, C.; LICHTNER, P.; LORENZ, L.; SVEC, R.; STUBBS, B.; COOPER, S.; BRADLEY, C.; RUTLEDGE, J.; BYRER, C. Geological sequestration of carbon dioxide in a depleted oil reservoir. Apresentado em: **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 2002.

KULKARNI, M. M.; RAO, D. N. Experimental investigation of miscible and immiscible Water-Alternating-Gas (WAG) process performance. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 48, n. 1, p. 1-20, 2005.

KUMAR, M.; LEBEDEYA, E.; MELEAN, Y.; MADADI, M.; SHEPPARD, A. P.; VARSLLOT, T. K.; KINGSTON, A. M.; LATHAM, S. J.; SOK, R. M.; SAKELLARIOU, A.; ARNS, C. H.; SENDEN, T. J.; KNACKSTEDT, M. A. Micro-Petrophysical Experiments Via Tomography and Simulation. **Advances in computed tomography for geomaterials: GeoX 2010**, p. 238-253, 2010.

KUUSKRAA, V.; FERGUSON, R. **Storing CO₂ with enhanced oil recovery: DOE**. NETL-402/1312/02-07-08, 2008.

KUUSKRAA, V.; WALLACE, M. CO₂-EOR set for growth as new CO₂ supplies emerge. **Oil & Gas Journal**, v. 112, n. 5, p. 92-92, 2014.

LAMBERT, M. R.; MARINO, S. D.; ANTHONY, T. L.; CALVIN, M. W.; GUTIERREZ, S.; SMITH, D. P. Implementing CO₂ floods: no more delays!. Apresentado em: **Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference**. Society of Petroleum Engineers, 1996.

LUCIA, F. J. **Carbonate reservoir characterization: an integrated approach**. Springer Science & Business Media, 2007. **226 pp.**

LUQUOT, L.; GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1, p. 148-159, 2009.

MANGANE, P. O. **Caractérisation des changements dans les propriétés de réservoir carbonate induits par une modification dans la structure des pores lors d'une injection de CO₂: application au stockage géologique du CO₂**. Tese. Université Montpellier 2, 2013.

MANRIQUE, E. J.; MUCI, V. E.; GURFINKEL, M. E. EOR field experiences in carbonate reservoirs in the United States. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 10, n. 06, p. 667-686, 2007.

MCGLADE, C.; EKINS, P. The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 C. **Nature**, v. 517, n. 7533, p. 187, 2015.

MARTIN, F. D. Enhanced oil recovery for independent producers. Apresentado em: **SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium**. Society of Petroleum Engineers, 1992.

MORSE, J. W.; MACKENZIE, F. T. **Geochemistry of sedimentary carbonates**. Elsevier, 1990.

NUNEZ, R.; VAZ, R.G.; KOROISHI, E. T.; VARGAS, J. A. Investigation of Dissolution Effects on Dolomite Porous Media under Carbonated Water Injection CWI. Apresentado em: **SPE Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2017.

NUNEZ, R. **Investigation of dissolution effects on dolomite porous media under carbonated water injection = Investigação dos efeitos da dissolução no meio poroso da dolomita durante a injeção de água carbonatada**. Dissertação. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas, 2017.

OKABE, H.; BLUNT, M. J. Pore space reconstruction of vuggy carbonates using microtomography and multiple-point statistics. **Water Resources Research**, v. 43, n. 12, 2007.

PICHA, M. S. Enhanced oil recovery by hot CO₂ flooding. Apresentado em: **SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2007.

PILOTTO, D. D; HERNANDEZ-PICO, R.; DA FONTURA, S. A.; PACIORNIK, S. Caracterização da Estrutura Porosa das Coquinas da Formação Morro do Chaves, Bacia de Sergipe-Alagoas. Apresentado em: **Mecânica das Rochas para Recursos Naturais e Infraestrutura**. SBMR, 2014.

Plast-o-matic Valves. Disponível em: <https://plastomatic.com/rvd1.gif>. Acesso em agosto de 2017.

PLUMMER, L. N.; WIGLEY, T. M. L.; PARKHURST, D. L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂. **American journal of science**, v. 278, n. 2, p. 179-216, 1978.

RAISTRICK, M.; HUTCHEON, I.; SHEVALIER, M.; NIGHTINGALE, M.; JOHNSON, G.; TAYLOR, S.; MAYER, B.; DUROCHER, K.; PERKINS, E.; GUNTER, B. Carbon dioxide-water-silicate mineral reactions enhance CO₂ storage; evidence from produced fluid measurements and geochemical modeling at the IEA Weyburn-Midale Project. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 3149-3155, 2009.

RIVAS, O.; EMBID, S.; BOLIVAR, F. Ranking reservoirs for carbon dioxide flooding processes. **SPE Advanced Technology Series**, v. 2, n. 01, p. 95-103, 1994.

ROGERS, J. D.; GRIGG, R. B. A literature analysis of the WAG injectivity abnormalities in the CO₂ process. **SPE Reservoir Evaluation & Engineering**, v. 4, n. 05, p. 375-386, 2001.

RUIDIAZ, E. M. **Estudo da Alteração da Molhabilidade de Carbonatos com Injeção de Água e CO₂**. Tese. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade de Campinas, 2015.

ROSA, A. J.; DE SOUZA CARVALHO, R.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Interciência, 2006.

SAYEGH, S.; KRAUSE, F.; GLARARD, M.; DEBREE, C. Rock/fluid interaction of carbonated brines in a sandstone reservoir: Pembina Cardium, Alberta, Canada. **SPE Production Evaluation**, v.5, n. 04, p. 399-402, 1990.

SENGUL, M. CO₂ sequestration-a safe transition technology. Apresentado em: **SPE International Health, Safety & Environment Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2006.

SKJÆVELAND, S. M.; KLEPPE, J. Recent advances in improved oil recovery methods for North Sea sandstone reservoirs. Monografia. **Norwegian Petroleum Directorate, Norway**, 1992.

SOHRABI, M.; DANESH, A.; JAMIOLAHMADY, M. Visualisation of residual oil recovery by near-miscible gas and SWAG injection using high-pressure micromodels. **Transport in Porous Media**, v. 74, n. 2, p. 239-257, 2008.

TABER, J. J.; MARTIN, F. D.; SERIGHT, R. S. EOR screening criteria revisited—part 2: applications and impact of oil prices. **SPE Reservoir Engineering**, v. 12, n. 03, p. 199-206, 1997.

TABER, J. J. Technical screening guides for the enhanced recovery of oil. Apresentado em: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1983.

THARANIVASAN, A. K.; YANG, C.; GU, Y. Measurements of molecular diffusion coefficients of carbon dioxide, methane, and propane in heavy oil under reservoir conditions. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 6, p. 2509-2517, 2006.

TORP, T. A.; GALE, J., “**Demonstrating Storage of CO₂ in Geological Reservoirs: the Sleipner and SACS projects**”. *Greenhouse Gas Control Technologies*, v. 1, p.311-316, 2003.

VAZ, R. G. **Efeitos da dissolução na porosidade e na permeabilidade de dolomitos durante a injeção de água carbonatada**. Dissertação. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, 2017.

VIDAL VARGAS, J. A. V. **Determinação dos Parâmetros de Convecção-Dispersão-Transferência de Massa em Meio Poroso usando Tomografia Computadorizada**. Tese. Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

VIGLIANO, R. Reinjeção do Dióxido de Carbono pode Aumentar o Fator de Recuperação dos Reservatórios do Pré-Sal. **Revista Brasil e Energia**, n. 370, p. 58-59, 2011.

VIK, B.; DJURHUUS, K.; SPILDO, K.; SKAUGE, A. Characterisation of vuggy carbonates. Apresentado em: **SPE/EAGE Reservoir Characterization and Simulation Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2007.

WANG, Y.; HILL, A. D.; SCHECHTER, R. S. The optimum injection rate for matrix acidizing of carbonate formations. Apresentado em: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1993.

WATANABE, N.; ISHIBASHI, T.; HIRANO, N.; OHSAKI, Y.; TSUCHIYA, Y.; TAMAGAWA, T.; OKABE, H.; TSUCHIYA, N. Precise 3D numerical modeling of fracture flow coupled with X-ray computed tomography for reservoir core samples. **SPE Journal**, v. 16, n. 03, p. 683-691, 2011.

WELLMAN, T. P.; GRIGG, R. B.; MCPHERSON, B. J.; SVEC, R. K.; LICHTNER, P. C. Evaluation of CO₂-brine-reservoir rock interaction with laboratory flow tests and reactive transport modeling. Apresentado em: **International symposium on oilfield chemistry**. Society of Petroleum Engineers, 2003.

WITHJACK, E. M. Computed tomography for rock-property determination and fluid-flow visualization. **SPE formation evaluation**, v. 3, n. 04, p. 696-704, 1988.

YAMAMOTO, H.; FANCHI, J. R.; DAVIS, T. L. Integration of time-lapse seismic data into a flow model study of CO₂ injection into the Weyburn field. Apresentado em: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2004.

YANG, D.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; GU, Y. Interfacial tensions of the crude oil+ reservoir brine+ CO₂ systems at pressures up to 31 MPa and temperatures of 27 C and 58 C. **Journal of chemical & engineering data**, v. 50, n. 4, p. 1242-1249, 2005.

YASUDA, E. Y.; KOROISHI, E. T.; TREVISAN, O. V.; BONET, E. J. Study Of Petrophysical Properties Alterations Of Carbonate Rocks Under Carbonate Water Injection. Apresentado em: **International Symposium of the Society of Core Analysts**. 2015.

YASUDA, E. Y.; KOROISHI, E. T.; TREVISAN, O. V.; BONET, E. J. Evaluation of Permeability Changes in a Carbonate Rock under Carbonate Water Flow. **Applied Mechanics and Materials**. Trans Tech Publications, v. 830, p. 65-70, 2016.

YASUDA, E. Y.; KOROISHI, E. T.; TREVISAN, O. V.; BONET, E. J. Dissolution Evaluation of Coquina, Part 1: Carbonated-Brine Continuous Injection Using Computed Tomography and PHREEQC. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 4, p. 5289-5301, 2018.

ZEKRI, A. Y.; SHEDID, S. A.; ALMEHAIDEB, R. A. Investigation of supercritical carbon dioxide, asphaltenic crude oil, and formation brine interactions in carbonate formations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 69, n. 1, p. 63-70, 2009.

Anexo A –Área superficial pelo método BET

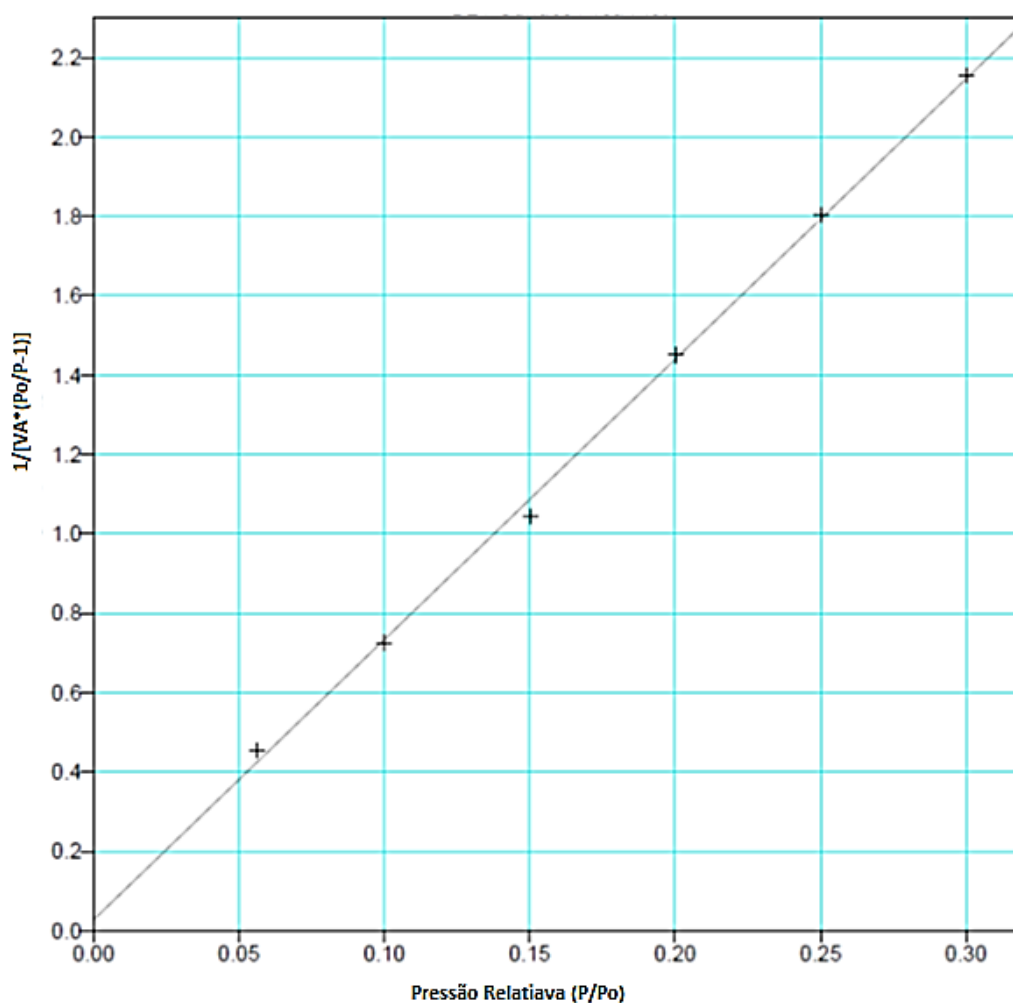


Figura A.1. Curva BET para as amostras de coquina.

Anexo B – Análises dos efluentes para concentração de cálcio

Amostra	Vazão [ml/min]	Cálcio [mg/kg]
1	0,5	950 (±6)
2	0,5	1632 (±8)
3	0,5	1680 (±20)
4	0,5	1530 (±20)
5	0,5	1590 (±10)

6	1	1530 (± 10)
7	1	1530 (± 10)
8	2	1290 (± 20)
9	2	477 (± 6)

Tabela B.1. Análise de cálcio dos efluentes para o Experimento 1.

Amostra	Vazão[ml/min]	Massa Cálcio (%massa/volume) [g/L]
1A	0,025	0,103
1B	0,025	0,136
1C	0,025	0,152
1D	0,025	0,195
1E	0,025	0,195
2A	0,075	0,158
2B	0,075	0,202
2C	0,075	0,191
2D	0,075	0,186
2E	0,075	0,196
3A	0,1	0,203
3B	0,1	0,156
3C	0,1	0,195
3D	0,1	0,187
3E	0,1	0,187
4A	2	0,151
4B	2	0,288
4C	2	0,282
5A	2	0,265
5B	2	0,255
6A	2	0,220
6B	2	0,190
6C	2	0,202
6D	2	0,194
6E	2	0,208

6F	2	0,204
----	---	-------

Tabela B.2. Análise de cálcio dos efluentes para o Experimento 2.