

Estudo das Alterações da Permeabilidade em Rochas Carbonáticas Sintéticas Submetidas à Injeção de Fluidos Reativos

Aline Dantas de Oliveira
UFPE, Recife, Brasil, oliveiraline.dantas@gmail.com

Lais Lopes de Jesus
UFPE, Recife, Brasil, laislopesdejesus@gmail.com

Analice França Lima Amorim
UFPE, Recife, Brasil, analicelima@hotmail.com

Leonardo José do Nascimento Guimarães
UFPE, Recife, Brasil, leojnguimaraes@gmail.com

Ially Kimberly de Arruda Costa
UFPE, Recife, Brasil, ially.kimberly@hotmail.com

Felipe Ribeiro de Santana
UFPE, Recife, Brasil, lipegt@hotmail.com

RESUMO: A necessidade de preservação das condições ambientais vem transformando o panorama mundial de produção de energia, uma vez que, as tecnologias utilizadas atualmente nesse setor, têm como consequência a emissão de gases de efeito estufa (GEE's), em especial o dióxido de carbono (CO_2). A captura e armazenamento deste gás em formações geológicas é uma das alternativas que vem sendo estudada e proposta para a redução das emissões de GEE's. O armazenamento geológico de carbono é a prática de injetar CO_2 em formações geológicas previamente selecionadas, capazes de retê-lo por milhares ou até mesmo milhões de anos; isolando-o assim da atmosfera onde atua como GEE. Entretanto, a injeção em larga escala de CO_2 em reservatórios geológicos pode induzir a uma complexa interação de fluxo multi-fásico, através de reações químicas. Neste contexto, o método de estimulação chamado de acidificação de matriz, com foco em rochas carbonáticas, é o foco do presente trabalho, o qual aborda a investigação de possíveis alterações físico-químicas provocadas pela injeção de um fluido reativo ácido (similar ao CO_2) em uma amostra de rocha carbonática sintética. Através de ensaios de laboratório que utilizam um permeâmetro com célula modificada e de análises de escaneamentos tomográficos, foi possível analisar as alterações ocorridas na rocha sintética através da variação da permeabilidade após a passagem da solução reativa. Por meio dos resultados dos experimentos foi possível verificar que, para fluidos reativos mais ácidos, pôde-se alcançar um valor de permeabilidade da rocha de até cem vezes a permeabilidade medida no início dos ensaios, além da formação de caminhos preferenciais de fluxo ao longo do tempo e, uma uniformidade na dissolução à medida que a solução vai se tornando menos ácida. Por fim, notou-se que a injeção da solução de HCl nas rochas carbonáticas sintéticas causou modificações significativas tanto na permeabilidade e, consequentemente, na porosidade do meio poroso.

PALAVRAS-CHAVE: Dissolução de carbonatos, Rocha carbonática sintética, Acidificação de matriz.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os recursos naturais subterrâneos encontram-se cada vez mais difíceis de serem extraídos, levando às companhias de petróleo e mineração a desenvolverem projetos em locais cada vez mais inacessíveis e sob condições ambientais cada vez mais adversas. Projetos para extração e injeção de fluidos a altas profundidades aumentam sensivelmente os riscos geomecânicos. Nestes projetos, a integridade dos materiais que compõem o sistema geológico (rochas reservatório e selantes) deve ser estudada sob condições de pressão e temperatura não convencionais para a engenharia tradicional, assim como a exposição das rochas a diferentes fluidos deve ser avaliada sob o ponto de vista de alterações químicas, induzidas principalmente pela injeção de fluidos de composição diferente daquele originalmente nos poros das rochas. (AUM, 2011)

O domínio de tecnologias e métodos que possam maximizar a produção de hidrocarbonetos é um ponto crítico no desenvolvimento brasileiro e mundial. Entre essas tecnologias, chamamos de estimulação da rocha-reservatório qualquer intervenção em uma jazida portadora de hidrocarbonetos a fim de obter um aumento das propriedades petrofísicas do meio poroso, facilitando o fluxo de fluido através da rocha. (ECONOMIDES & NOLTE, 2000)

Outro ponto importante relacionado à injeção de fluidos reativos em rochas carbonáticas, é a relação entre esta técnica e a redução das emissões de CO₂ advindas da indústria de petróleo. De um lado, os consumidores e a indústria enfrentam variações desconcertantes nos preços do petróleo e gás natural, ao mesmo tempo em que as reservas estão se esgotando. Por outro lado, a emissão de gases de efeito estufa, principalmente CO₂, contribui significativamente para mudanças na dinâmica do clima global. (OLIVEIRA, 2016)

Neste contexto, o presente trabalho destaca o método de estimulação chamado de acidificação de matriz, que tem como objetivo o aumento da permeabilidade contribuindo assim para aumentar a produção de hidrocarbonetos, além de trazer resultados relevantes na área de

injeção de CO₂. Neste método, uma solução ácida (altamente reativa) é injetada no interior da formação a pressões abaixo da pressão de fratura da rocha. Geralmente, para acidificação de carbonatos, utiliza-se do ácido clorídrico (HCl), e pode-se observar a formação de canais de alta condutividade (também chamados wormholes) durante o processo de dissolução da matriz porosa. Entretanto, a injeção de reativos em reservatórios geológicos pode levar a uma complexa interação de fluxo multifásico, difusão, convecção, dissolução, precipitação e outras reações químicas. (GUIMARÃES *et al.*, 2007). Considerando também que o mineral sólido ocupa certo volume, quando este mineral sólido é dissolvido, seu volume se tornará um espaço vazio, ocasionando o aumento da porosidade e permeabilidade do meio. A consideração de efeitos químicos no comportamento constitutivo do material requer a incorporação de novas variáveis de estado (concentração das espécies químicas), novas equações de conservação (equações de transporte reativo) e também de modelos químicos levando em conta cinética e equilíbrio químico. (LINS *et al.*, 2012)

Finalmente, o objetivo deste estudo é investigar e avaliar as possíveis alterações físicas e químicas causadas pela injeção de um fluido ácido reativo em amostras de rochas carbonáticas sintetizadas em laboratório e, por fim, caracterizar o meio poroso antes e após injeção deste fluido.

2 METODOLOGIA

O procedimento experimental contou com ensaios de dissolução química através da passagem de uma solução aquosa ácida pela rocha sintética.

A metodologia deste trabalho envolveu a coleta dos sedimentos utilizados, a síntese das rochas, a caracterização do meio poroso e os resultados dos ensaios de dissolução. Paralelamente, os instrumentos para compactação da rocha sintética e dissolução do meio poroso foram projetados e confeccionados no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE (DEMEC/UFPE).

2.1 Células de compactação e Dissolução

A célula de compactação foi projetada devido à necessidade de obtenção de um corpo de prova com propriedades mecânicas estáveis, visando o aumento da compacidade do material de síntese da rocha. O equipamento é composto pela base, corpo e tampa, todas as partes constituídas de aço inox 316. (Figura 1)



Figura 1. Célula de compactação utilizada para síntese da rocha carbonática

A célula de dissolução é dividida em três partes: base principal, cilindro de contenção e topo. Dentro do cilindro, encontram-se mais duas novas peças da célula, que são a base e o topo da amostra, as quais delimitam as extensões inferiores e superiores da rocha carbonática, respectivamente. Tanto o topo quanto a base principal são constituídos de aço inox 316. (Figura 2)

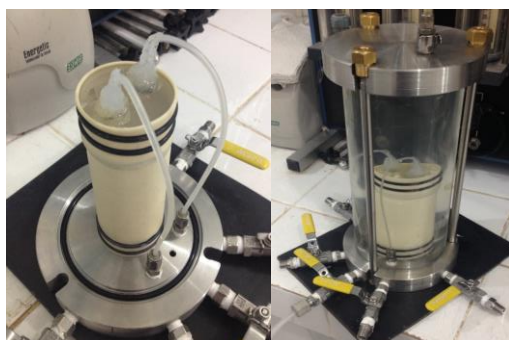


Figura 2. Célula de dissolução química.

2.2 Síntese do Meio Poroso

As rochas sintéticas utilizadas nos ensaios de dissolução foram preparadas em laboratório baseando-se nos procedimentos empregados por Melo (2012) para preparação de rochas carbonáticas.

Segundo a pesquisa de 2012, foram

realizadas várias tentativas de procedimentos para preparo da amostra, todavia, a maioria sem êxito quando se tratava da resistência do corpo de prova, apresentando fragilidade e formação de fraturas na sua estrutura logo após a síntese.

Por esse motivo, decidiu-se por usar neste trabalho, a densidade de $1,5\text{g/cm}^3$, valor no qual a amostra apresentou sucesso nesses parâmetros de resistência.

A composição dos corpos de prova preparados para os ensaios de dissolução foi de areia quartzosa artificialmente cimentada com hidróxido de cálcio e halimeda, na proporção de 50%, 25%, 25%, respectivamente. A proporção de água destilada da amostra foi determinada a partir das proporções já preestabelecidas dos materiais secos, volume e densidade desejada da rocha sintética.

Os materiais secos foram pesados em uma balança semi-analítica, misturados e homogeneizados manualmente com a água destilada por volta de cinco minutos, até que fosse atingida uma massa homogênea, a qual foi deixada em repouso por aproximadamente 48h.

Posteriormente, o material foi depositado na célula de inox para a compactação estática e, para maximizar a cimentação da rocha sintética, a amostra foi submetida à carbonatação direta, onde aplicou-se na abertura superior da célula de compactação uma pressão de 100KPa de dióxido de carbono por 4 minutos.

Por fim, a célula foi levada à estufa, com temperatura de 100°C , por 24h e, finalmente, extraída da célula de compactação.

2.3 Ensaios de Caracterização

A caracterização da rocha carbonática foi realizada a partir do estudo petrográfico dos sedimentos utilizados nas sínteses e nas rochas já sintetizadas. Nesse estudo, foram realizados ensaios para caracterização dos corpos de prova antes e após a injeção do fluido reativo.

Inicialmente, foi realizada a caracterização dos sedimentos de halimeda e de areia quartzosa através de um microscópio digital (Dino-Lite) e, a partir da ampliação de visualização dos materiais, foi possível obter a composição e confirmação dos sedimentos para a síntese da rocha carbonática.

Partindo para as análises da rocha já sintetizada, o primeiro ensaio a ser realizado foi o de compressão simples, no qual a rocha sofreu uma compressão axial, a fim de encontrar a resistência média à compressão da rocha sintética.

Para obtenção dessa resistência média, antes do processo de dissolução, foram sintetizadas três amostras carbonáticas e realizados os ensaios individuais, tirando-se a média dessas três resistências. Os dados para os valores de tensão foram calculados até o momento em que as rochas apresentaram ruptura.

Além da caracterização obtida a partir do ensaio de compressão simples, a rocha carbonática sintética passou por escaneamentos de tomografia computadorizada, realizados no Departamento de Energia Nuclear da UFPE (DEN) onde foi possível observar as modificações físicas ocorridas internamente na rocha.

2.4 Ensaios de Dissolução

O foco principal dos ensaios de dissolução consistiu no estudo da variação da permeabilidade (com medidas contínuas desta última) em um meio poroso sintético, quando submetido à injeção de um fluido reativo.

A célula de dissolução foi acoplada a um sistema de controle de medição da pressão. O fluido reativo utilizado foi uma solução de ácido clorídrico (HCl) em diferentes faixas de pH (2, 3 e 4). A entrada desse fluido se deu pela parte superior da amostra, originando um fluxo ascendente pela rocha, e na parte inferior, a saída desse fluido (solução percolada).

Os ensaios foram finalizados baseando-se em dois critérios: pH e permeabilidade. Quando a solução efluente apresentava mesmo pH da solução injetada, o que geralmente vinha seguido de um aumento considerável da permeabilidade e um arraste de areia na solução efluente coletada, ou permeabilidade constante por um tempo consideravelmente longo quando comparado ao tempo total dos ensaios.

Ao final do ensaio, a célula de dissolução foi desmontada e retirada uma pequena amostra do corpo de prova para as análises de caracterização.

3 RESULTADOS

3.1 Resultados da Caracterização

Como mencionado anteriormente, as análises para caracterização da rocha carbonática foram realizadas antes e após a injeção do fluido reativo, para um melhor conhecimento dos acontecimentos decorrentes nesse processo de dissolução.



Figura 3. Petrografia dos sedimentos da halimeda utilizada na síntese das rochas carbonáticas.

A partir do estudo petrográfico dos sedimentos utilizados nas sínteses das rochas, viu-se que a halimeda coletada (Figura 3) era formada basicamente de carbonatos, com presença também de alguns sedimentos de quartzo esfumado e citrino (coloração escura e amarelada, respectivamente), alguns óxidos e restos de carapaças e conchas de animais, os polimorfos da calcita.



Figura 4. Imagens petrográficas da areia quatzosa utilizada na síntese das rochas carbonáticas.

A areia coletada apresentou uma predominância quase que total de cristais de quartzo e alguns materiais mais escuros, caracterizados como matéria orgânica e minerais pesados. (Figura 4)

A relação de tensão versus deformação, que geralmente é utilizada para mostrar o comportamento típico das rochas até a carga de ruptura do material, foi analisada. A mineralogia, porosidade, densidade do material, geometria do corpo e a prensa utilizada nos ensaios são fatores que podem influenciar na resistência das rochas.

O gráfico da Figura 5 mostra o comportamento das rochas sintéticas quando submetidas ao ensaio de compressão simples.

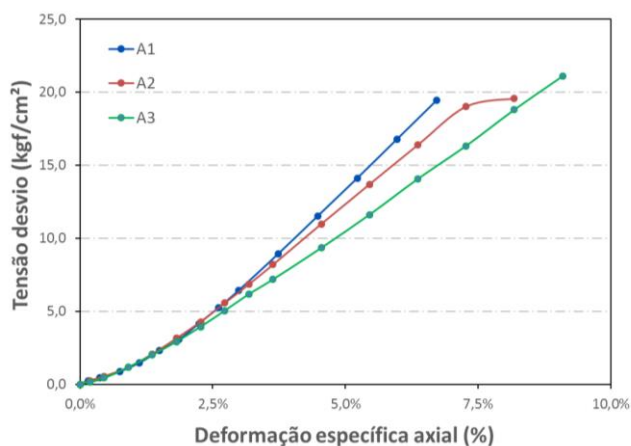


Figura 5. Gráfico do comportamento da tensão versus deformação das rochas carbonáticas sintetizadas.

Os dados para os valores de tensão foram calculados até o momento em que as rochas apresentaram ruptura, assemelhando-se ao comportamento visto em alguns ensaios com concreto, por exemplo, resultando numa queda brusca nos valores lidos pelo equipamento utilizado no ensaio (extensômetro). A resistência média à compressão axial foi de 20,01kgf/cm², ou aproximadamente, 2Mpa.

Esse valor pode ser considerado baixo quando comparado à resistência encontrada em rochas naturais, devido principalmente às limitações do equipamento de compactação que foi utilizado na confecção da rocha sintética, impedindo que a mesma pudesse alcançar um valor de densidade maior. Contudo, o valor de resistência da rocha sintética a classifica, de

fato, em uma rocha carbonática branda.

Para poder conhecer mais a fundo e ter uma melhor exatidão na caracterização petrofísica deste material, foram realizadas tomografias das rochas.

Após os escaneamentos (Figura 6), as imagens foram reconstruídas, o que possibilitou uma melhor visualização do material interno da rocha, auxiliando na análise qualitativa da porosidade antes e após a dissolução química.

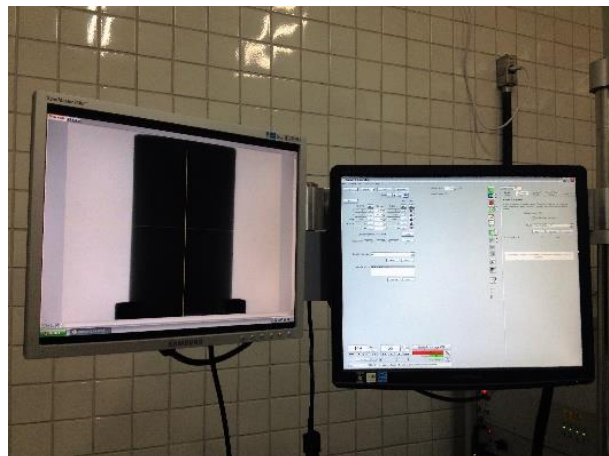


Figura 6. Escaneamento das amostras através da tomografia computadorizada feitas no tomógrafo industrial XT H 225.

A seguir, nas Figura 7a e 7b, é possível observar as imagens resultantes da tomografia da rocha.

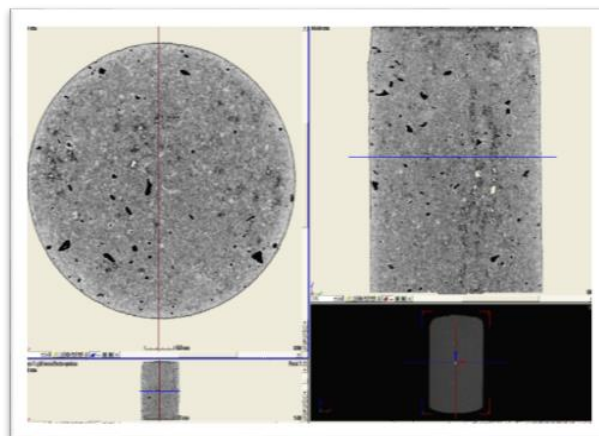


Figura 7. (a) Tomografia após ensaios de dissolução química.

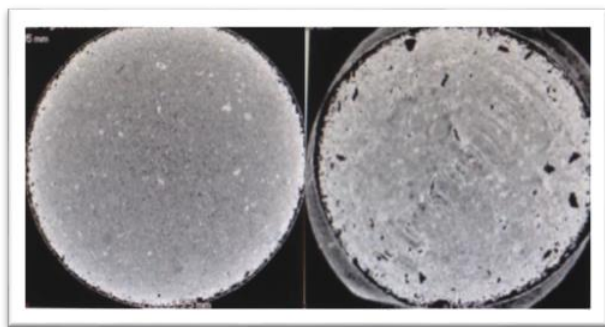


Figura 7. (b) Sessão horizontal das tomografias pré e pós dissolução química.

Através das análises da tomografia da rocha, foi notado um aumento do volume poroso quando comparadas as amostras pré e pós dissolução. Nos locais onde havia maior concentração do mineral calcita, é possível observar o vazio resultante da dissolução do mesmo.

3.2 Ensaios de Dissolução

A injeção da solução ácida nas rochas carbonáticas sintéticas causou alterações significativas nas propriedades petrofísicas do meio poroso.

Para o cálculo desse parâmetro, utilizou-se da equação de Darcy para fluxo uniaxial, como descrita na equação 1 a seguir:

$$k = - \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

Onde k representa a permeabilidade do meio; Q é a vazão volumétrica de fluido injetado; μ , a viscosidade dinâmica do fluido percolante; L , a altura da amostra; A , a área da seção transversal de fluxo; e Δp , gradiente de pressão exercido na amostra.

O sinal negativo na equação indica que o escoamento se estabelece do maior para o menor potencial.

Nos ensaios realizados de dissolução, foi observada uma variação da permeabilidade chegando a ser cem vezes maior do que a permeabilidade inicial, quando submetidos à injeção do fluido ácido em pH 2 e 3. (Figura 8 Figura 9)

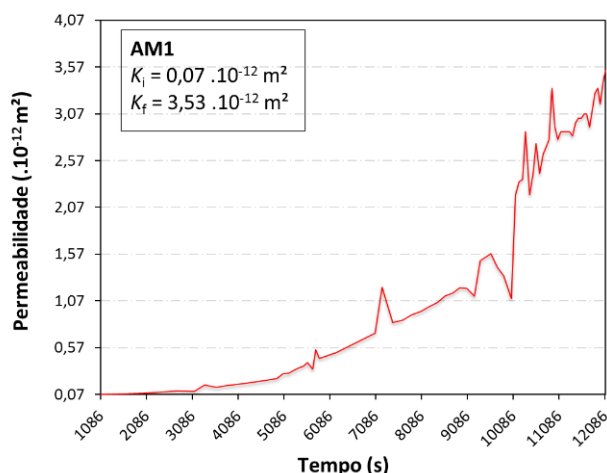


Figura 8. Comportamento da permeabilidade da rocha quando submetida ao fluido de pH 2.

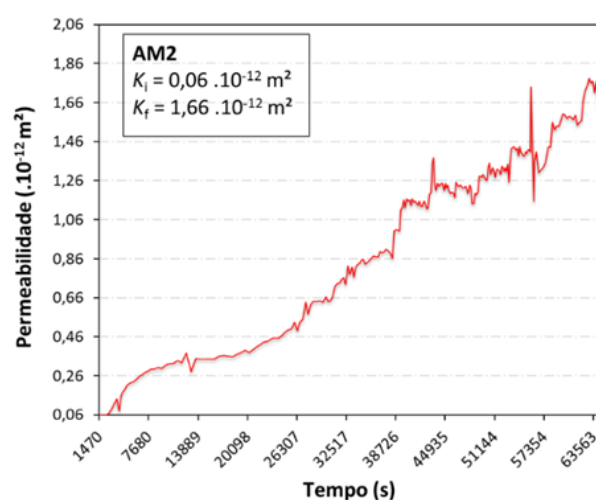


Figura 9. Comportamento da permeabilidade da rocha quando submetida ao fluido de pH 3.

No caso da dissolução da amostra 1 (AM1), esse aumento de permeabilidade foi incitado pela formação de canais preferenciais de fluxos, devido à dissolução não uniforme de minerais presentes no meio poroso.

Devido à força ácida da solução (baixo pH), os caminhos de fluxo iniciais são ampliados pela rápida dissolução do material da matriz, fazendo com que essas regiões passem a conduzir ainda mais fluxo. Uma vez formado, o wormhole apresenta resistência insignificante para fluir e leva praticamente todo o fluido injetado.

Para a rocha submetida à solução de pH 3 (AM2), observou-se mais uniformidade na dissolução química. Nesse caso, as áreas de contato rocha-fluido, pontualmente, conseguem uma dissolução mais uniforme do que a vista no

ensaio anterior, alcançando tanto partes centrais quanto partes mais afastadas do centro da amostra.

Em Mumallah (1998) e Alkattan (1998), é possível observar a relação da taxa de dissolução do carbonato com o pH da solução efluente. Em Alkattan (1998), foram realizados ensaios variando o pH (1- 3) e notou-se que a velocidade de reação, para rochas submetidas ao fluido nesse pH, era superior à velocidade encontrada nos ensaios com os demais valores de pH.

A partir disso e dos resultados obtidos com os ensaios das rochas submetidas aos fluidos de pH 2 e 3, decidiu-se por diminuir a acidez solução reativa no ensaio com a AM3 e, assim, observar os resultados e a influência decorrentes de uma velocidade de reação mais lenta sobre o carbonato.

Para a rocha submetida ao fluido de pH 4, visto que, a reação ocorre mais lentamente em relação as outras rochas, foi possível observar mais uniformidade na dissolução química do que nos ensaios anteriores, alcançando o mesmo comportamento relativo à permeabilidade, seguido de maior uniformidade, como visto na Figura 10.

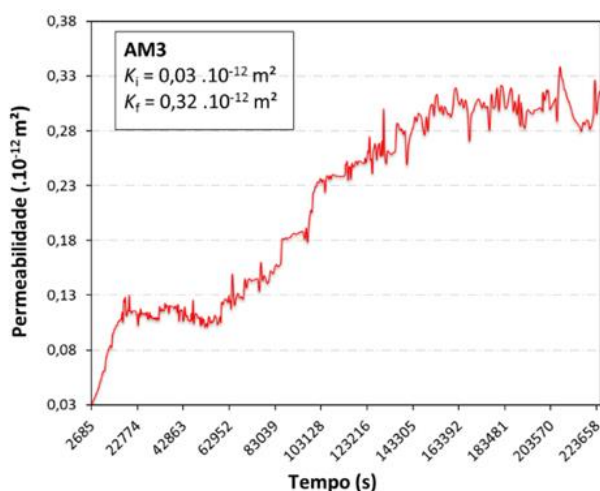


Figura 10. Comportamento da permeabilidade da rocha quando submetida ao fluido de pH 4.

As permeabilidades iniciais das amostras foram de $0,07 \cdot 10^{-12}$, $0,06 \cdot 10^{-12}$ e $0,03 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. Após passagem do fluido reativo (pH 2, 3 e 4, respectivamente), esses valores aumentaram para $3,53 \cdot 10^{-12}$, $1,66 \cdot 10^{-12}$ e $0,32 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

A Tabela 1 resume esses valores atribuindo o volume de fluido reativo utilizado em cada ensaio.

Tabela 1. Resumo dos principais parâmetros os ensaios de dissolução química.

Amostra	pH	K_i ($\cdot 10^{-12} \text{ m}^2$)	K_f ($\cdot 10^{-12} \text{ m}^2$)	Vol. de fluido (m^3)
AM1	2	0,07	3,53	34
AM2	3	0,06	1,66	132
AM3	4	0,03	0,32	261

4 CONCLUSÕES

O avanço apresentado pela permeabilidade ao longo do tempo foi consistente com os resultados vistos na literatura, principalmente aqueles referentes a rochas sintéticas.

A dissolução não uniforme, observada nos ensaios, foi induzida pela heterogeneidade do meio e também por pontos de maior fragilidade das rochas devido à dificuldade em ter boa reprodutibilidade no processo de construção dos corpos de prova, contudo, a resistência da rocha encontra-se de acordo os valores de rochas carbonáticas brandas, o que foi satisfatório.

A acidez da solução reativa e a heterogeneidade do meio apresentaram grande influência nos diferentes regimes de formação dos canais preferenciais de fluxo, podendo vir a ser o foco em trabalhos experimentais futuros que venham a abordar a uniformidade da dissolução química em rochas carbonáticas sintéticas.

REFERÊNCIAS

- Aum, P. T. P. (2011). *Aplicação de Sistemas Microemulsionados Ácidos em Acidificação de Poços*, Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Economides, M. J. e Nolte, K.G. (2000). *Reservoir Stimulation*, Jhn Wiley & Sons Ltd, Chinchester, NY, Vol. 3, p. 4-1 – 4-14.
- Oliveira, A. D. (2016). *Análise das Alterações Físico-Químicas decorrentes de Ensaio de Dissolução em Rochas Carbonáticas*, Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco.
- L. Do N. Guimarães, A. Gens and S. Olivella (2007). *Coupled Thermo-Hydro-Mechanical and Chemical Analysis of Expansive Clay Subjected to Heating and*

Hydration, Transport in Porous Media, UPC, Geotechnical Engineering and GeoSciences. DOI 10.1007/s11242-006-0014-z

Lins, C.M.M.S., Melo, L.M.P., Oliveira, A.D., Firmo, A.L.B., Galindo, K.B.T. (2012). *Analysis of the carbon dioxide (CO₂) injection on carbonate rocks*. Cientec. V4 (2): 84-91.

Melo, L. M. P. (2012) *Análise Numérico-Experimental de Rochas Carbonáticas Sintéticas Submetidas à Injeção de um Fluido Reativo*. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco. 7 – 27.

Mumallah, N. A. (1998). *Reaction rates of hydrochloric acid with chalks*. Journal of Petroleum Science and Engineering. Elsevier, 165-177.

Alkattan, M.; Oelkers, E. H.; Dandurand, J.-L. & Schott, J. (1998). *An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80 C*. Chemical geology, Elsevier, 199-214.