



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

BRENDA MATOS DA COSTA

**INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO NO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO
DE ROCHAS CARBONÁTICAS EM ÁCIDO CLORÍDRICO**

BELEM - PA

2024

BRENDA MATOS DA COSTA

**INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO NO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO
DE ROCHAS CARBONÁTICAS EM ÁCIDO CLORÍDRICO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestra em Engenharia de Química.

Área de concentração: desenvolvimento de processos

Linha de pesquisa: engenharia de processos orgânicos

Orientador: Pedro Tupã Pandava Aum

Coorientador: Daniel Nobre Nunes da Silva

Belém - PA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBDSistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- M425i Matos da Costa, Brenda.
INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO NO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS EM ÁCIDO CLORÍDRICO / Brenda Matos da Costa. — 2024.
94 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
Coorientador(a): Prof. Dr. Daniel Nobre Nunes da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Belém, 2024.
1. Acidificação matricial. 2. Carbonatos. 3. Reatividade. 4. Reação heterogênea. 5. Difusão. I. Título.

CDD 660.28

INFLUÊNCIA DO TRANSPORTE ADVECTIVO NO PROCESSO DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS EM ÁCIDO CLORÍDRICO

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, na área de concentração de Desenvolvimento de Processos.

Data da Aprovação: 30/04/2024

BANCA EXAMINADORA:



Documento assinado digitalmente

PEDRO TUPA PANDAVA AUM

Data: 30/04/2024 17:52:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Orientador)



Documento assinado digitalmente

DANIEL NOBRE NUNES DA SILVA

Data: 01/05/2024 10:41:27-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Prof. Dr. Daniel Nobre da Silva Nunes
(UFPA/Campus Salinópolis - Coorientador)



Documento assinado digitalmente

EDVALDO SABADINI

Data: 01/05/2024 10:00:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
(UNICAMP - Membro)



Documento assinado digitalmente

SAMIRA MARIA LEÃO DE CARVALHO

Data: 01/05/2024 15:53:02-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Samira Maria Leão de Carvalho
(PPGEQ/ITEC/UFPA - Membro)

Dedico esta dissertação à minha mãe, Leomira Matos, por ser minha fonte de força e fé.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que na sua infinita bondade tem me permitido realizar sonhos que outrora parecera distante.

À minha filha, Aurora Matos, por me dar a honra de ser sua mãe, por alegrar meus dias, por ter me ensinado tanto sobre resiliência, perseverança e amor. Você me impulsionou a chegar até aqui e meu amor por ti é inenarrável.

Aos meus pais, Mira e Leno, por terem sido meus maiores incentivadores e por acreditar e ensinar que a educação move o mundo. Minha gratidão por serem pais amorosos e moldarem meu caráter.

À minha irmã, Bruna Matos, por sempre ter acreditado nos meus sonhos e por ser a tia mais incrível que a minha filha poderia ter.

À minha família, Elizete, Elizângela, Leonildo, Izanildo e Dilian por serem incansáveis em ajudar em orações, palavras e gestos.

À David Miranda por compartilhar a vida ao meu lado, pelo incentivo, carinho e amor que dedica a mim e a nossa filha.

Aos meus orientadores, Pedro Aum e Daniel Nobre, por todo conhecimento repassado, por serem pacientes e dedicados ao me ensinar.

Aos meus amigos de mestrado, Beatriz Santana, Jair Neyra e Felipe Souza por tornarem esta jornada mais leve e alegre.

À equipe de reatividade, em especial, aos discentes de iniciação científica, Alvaro Antonio e João Victor pela cooperação e dedicação na realização dos experimentos deste trabalho.

Ao Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo pela infraestrutura disponível que possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa.

À Petrobrás e FAPESPA por todo incentivo financeiro no decorrer do mestrado.

RESUMO

A estimulação de rochas carbonáticas é uma técnica usada na indústria do petróleo para aumentar o índice de produtividade dos poços a partir do incremento da permeabilidade de uma região próxima ao poço. Na acidificação, um ácido é injetado na rocha reservatório. Em rochas carbonáticas o ácido interage com a rocha, de forma a promover a dissolução. A reação ácido-rocha se caracteriza por ser essencialmente heterogênea devido às diferentes fases dos reagentes. A quantificação da taxa de reação em sistemas heterogêneos é complexa, uma vez que envolve a combinação de diversas variáveis que contribuem para o fenômeno de transporte. A forma como o ácido interage com o meio poroso pode ser analisada por meio de diversas técnicas e equipamentos que podem auxiliar na compreensão. O equipamento mais comum é o Rotating Disk Apparatus (RDA), que consiste em um reator, que pode operar diversas faixas de pressão e temperatura e perante diversas rotações. Contudo, devido à dificuldade de aquisição deste tipo de equipamento, diversas metodologias experimentais têm sido reportadas como alternativas. Desta forma, este trabalho, tem como objetivo, estudar como que a medição da taxa de reação por meio de diferentes metodologias pode influenciar o resultado. Foi realizado um estudo experimental comparativo utilizando três diferentes metodologias, a saber, dissolução estática, dissolução dinâmica e rotating disk para mensurar o impacto da mineralogia, porosidade, velocidade de rotação e pressão aplicada ao sistema reacional. O foco é avaliar a que nível, os resultados dos experimentos de dissolução estática e dinâmica divergem dos experimentos realizados no rotating disk tido como padrão para este tipo de análise. De modo geral, observou-se que para *Indiana limestone*, o aumento da rotação promove o aumento da taxa de reação de 10,36% e 63,07% do estático para o dinâmico em 100 e 500 RPM, respectivamente. Comportamento semelhante foi constatado para as demais mineralogias. Além disso, obteve-se um coeficiente de difusão no processo de dissolução dinâmica e rotating disk de $3,75 \cdot 10^{-5}$ e $9,13 \cdot 10^{-5}$, respectivamente, para as amostras de coquina, evidenciou que a ausência de pressão no sistema dificulta o processo de transferência de massa devido a presença de CO_2 (g), subestimando assim a difusão no sistema carbonato – HCl.

Palavras-chave: acidificação matricial, interação rocha-fluido, carbonato, transporte advectivo

ABSTRACT

Carbonate rock stimulation is a technique used in the petroleum industry to increase the productivity index of wells by increasing the permeability of a region close to the well. In acidification, an acid is injected into the reservoir rock. In carbonate rocks, the acid interacts with the rock to promote dissolution. The acid-rock occurrence is characterized by being essentially heterogeneous due to the different phases of the reactants. The quantification of occurrence taxa in heterogeneous systems is complex, as it involves a combination of several variables that are relevant to the manifestation of transport. The way in which acid interacts with the porous medium can be analyzed using various techniques and equipment that can help with understanding. The most common equipment is the Rotating Disk Apparatus (RDA), which consists of a reactor, which can operate different pressure and temperature ranges and different rotations. However, due to the difficulty of acquiring this type of equipment, several experiments have been reported using alternative methodologies. Thus, this work aims to study how measuring the reaction rate using different methodologies can influence the result. A comparative experimental study was conducted using three different methodologies, namely, static dissolution, dynamic dissolution, and rotating disk, to measure the impact of mineralogy, porosity, rotation speed, and pressure applied to the reaction system. The focus is to evaluate to what extent the results of the static and dynamic dissolution experiments diverge from the experiments conducted with the rotating disk, which is considered the standard for this type of analysis. In general, it was observed that increasing rotation promotes an increase in the reaction rate of 10.36% from static to dynamic at 100 RPM and 63.07% from static to dynamic at 500 RPM for Indiana limestone, a similar behavior was observed for other mineralogies. Additionally, from obtaining the diffusion coefficient in the process of dynamic dissolution and rotating disk of 3.75×10^{-5} and 9.13×10^{-5} , respectively, for coquina samples, it was evidenced that the absence of pressure in the system hinders the mass transfer process due to the presence of CO_2 (g), thus underestimating the diffusion in the carbonate – HCl system.

Keywords: matrix acidification, rock-fluid interaction, carbonate, advective transport

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: comportamento da permeabilidade horizontal e vertical no meio poroso	17
Figura 2: esquema de alteração da permeabilidade de um poço	19
Figura 3: Comparação de tratamentos de acidificação de matriz e acidificação de fratura em reservatórios carbonáticos	20
Figura 4: estruturas de dissolução formadas durante o fluxo e a reação em meios porosos de carbonato e poros correspondentes volumes de fluido necessários para a ruptura. As quatro primeiras imagens são radiografias de nêutrons de estruturas de dissolução formada.....	22
Figura 5: mecanismo de uma reação heterogênea.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 6: procedimento para determinação da etapa limitante. Erro! Indicador não definido.	
Figura 7: etapas da tomografia computadorizada de raio-X.....	28
Figura 8: componentes do microtomógrafo de raio-x.....	29
Figura 9: mcroCT das amostras antes e pós acidificação com HCl 15 wt%.....	30
Figura 10: fluxograma experimental	35
Figura 11: esquema ilustrativo do porosímetro	36
Figura 12: esquema aparato experimental dissolução estática e dinâmica.....	38
Figura 13: esquema rotating disk apparatus	39
Figura 14: gráfico característico da concentração de HCl versus o tempo de reação.	40
Figura 15: difratograma das amostras Indiana Limestone	43
Figura 16: difratograma das amostras de coquina formação “Morro do chaves”	44
Figura 17: difratograma das amostras de Silurian Dolomite	44
Figura 18: imagens de microCT – avizo do disco de Indiana limestone.....	48
Figura 19: imagens de microCT – avizo do disco de coquina	49
Figura 20: imagens de microCT – avizo do disco de Silurian dolomite	49
Figura 21: concentração de HCl ao longo do tempo para amostras de Indiana limestone Erro! Indicador não definido.	
Figura 22: concentração de HCl ao longo do tempo para amostras de coquina.....	50
Figura 23: : concentração de HCl versus tempo para amostras de Silurian Dolomite Erro! Indicador não definido.	
Figura 24: taxa de reação para indiana limestone, coquina e silurian dolomite	Erro! Indicador não definido.
Figura 25: perda de massa para indiana limestone, coquina e sillurian dolomite	54
Figura 26: fotografias comparativas antes e depois dos discos submetidos a dissolução estática	56

Figura 27: concentrações de HCl versus tempo para os discos de Indiana limestone em diferentes rotações	Erro! Indicador não definido.
Figura 28: concentração de HCl versus tempo para as discos de coquina em diferentes rotações	Erro! Indicador não definido.
Figura 29: concentração de HCl versus tempos para os discos de Silurian dolomite em diferentes rotações	Erro! Indicador não definido.
Figura 30: taxa de reação versus velocidade angular – <i>Indiana limestone</i>	60
Figura 31: taxa de reação <i>versus</i> velocidade angular – coquina.....	61
Figura 32: taxa de reação <i>versus</i> velocidade angular – <i>Silurian dolomite</i>	62
Figura 33: perda de massa em diferentes mineralogias e velocidades de rotações	Erro! Indicador não definido.
Figura 34: fotografias comparativas antes e depois dos discos indiana limestone – dissolução dinâmica.....	64
Figura 35: fotografias comparativas antes e depois dos discos de coquina – dissolução dinâmica	65
Figura 36: fotografias comparativas antes e depois dos discos de Silurian dolomite – dissolução dinâmica.....	66
Figura 37: taxa de reação em diferentes metodologias de dissolução - Indiana limestone.....	67
Figura 38: taxa de reação para Coquina em diferentes metodologias de dissolução	68
Figura 39: taxa de reação para Silurian dolomite em diferentes metodologias de dissolução	69
Figura 40: comparação coeficiente de difusão para diferentes metodologias de dissolução - coquina.....	71
Figura 41: comparação dos coeficientes de difusão do presente trabalho com aqueles reportados na literatura	72
Figura 42: representação dos pontos de coleta de aliquotas no processo de dissolução estática e dinâmica.....	74
Figura 43: perfil de concentração de cálcio – Estático versus dinâmico.....	75

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: classificação da porosidade segundo Archie	14
Tabela 2: classificação permeabilidade de acordo com North (1985).....	16
Tabela 3: parâmetros de obtenção das imagens dos discos por microCT	37
Tabela 4: comparação entre o FRX e o DRX das amostras de Indiana Limestone.....	45
Tabela 5: resultados de FRX de amostras de coquina.....	45
Tabela 6: comparação entre o FRX e o DRX das amostras de Sillurian dolomite.....	46
Tabela 7: dados gerais e resultados de petrofísica básica.....	47
Tabela 8: valores da inclinação da reta e R^2 referentes aos dados de concentração de HCl versus tempo - estático.....	52
Tabela 9: valores da inclinação da reta e R^2 referentes aos dados de concentração de HCl versus tempo - dinâmico.....	59
Tabela 10: dados comparativos de coeficiente de difusão do trabalho atual e da literatura....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HCl	Ácido Clorídrico
AUP	Água ultrapura
<i>Wormholes</i>	Caminho preferencial formado a partir da injeção de ácido
COQ	Coquina formação “Morro do Chaves”
IL	Indiana limestone
MicroCT	Microtomografia computadorizada
RDA	<i>Rotating disk apparatus</i>
SD	Silurian dolomite

LISTA DE SÍMBOLOS

Φ	Porosidade
V_p	Volume poroso
V_s	Volume de sólido
Q	Taxa de fluxo de fluidos
k	Permeabilidade
ΔP	Diferencial de pressão
A	Área da secção transversal da amostra
μ	Viscosidade cinemática do fluido
L	Comprimento da amostra
Q	Vazão
H	Espessura do reservatório
p_e	Pressão no reservatório
p_w	Pressão no poço
B	fator volume formação do fluido
r_e	Raio efetivo da região drenada
r_w	Raio do poço
S	Fator de película.
k_s	Permeabilidade alterada;
r_s	Raio da região com dano e
r_w	Raio do poço.
$\underline{r}$	Velocidade média da reação química.
r_c	Raio da garganta de poro [cm]
L	Comprimento da garganta de poro [cm]
K	Taxa global da reação [cm/s]

q_c	Vazão da garganta de poros [cm^3/min]
r'_A	Velocidade de reação [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$]
k	Constante da velocidade de reação [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]
C_A	Concentração do reagente A [mol/m^3]
A	Fator pré exponencial
E	Energia de ativação [J/mol]
R	Constante universal dos gases [$8,314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$]
T	Temperatura absoluta [K]
K_{eq}	Constante de equilíbrio
ΔG	Energia livre de Gibbs [KJ/mol]
ΔH°	Variação da entalpia padrão [KJ/mol]
ΔV°	Variação do volume molar da reação em seus estados padrões

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Objetivos gerais	16
1.2 Objetivos específicos	16
2. ASPECTOS TEÓRICOS	13
2.1 Reservatórios carbonáticos	13
2.1.1 Propriedades petrofísica das rochas carbonáticas	13
2.2 Acidificação de Carbonatos	18
2.2.1 Dano à formação	18
2.2.2 Acidificação de matriz	19
2.3 Interações rocha-fluido	24
2.3.1 Cinética das reações química	25
2.4 Imageamento de rochas carbonáticas por microCT	28
2.4.1 Microtomografia de raio – x	28
2.4.2 Microtomografia aplicada à compreensão do fluxo reativo em meios porosos	30
3. ESTADO DA ARTE	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Materiais	34
4.2 Métodos	34
4.2.1 Análise da porosidade	35
4.2.2 Saturação das amostras	36
4.2.3 Imageamento (MicroCT)	36
4.2.4 Metodologias para obtenção da taxa de reação	37
4.2.5 Análise quantitativa de íons de H^+	41
4.2.6 Análise composicional e mineralógica	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43

5.1 Caracterização elementar e mineralógica	43
5.2 Caracterização Petrofísica.....	47
5.3 Dissolução estática.....	50
5.3.1 Análise da concentração de HCl	50
5.3.2 Impacto da dissolução estática na taxa de reação e perda de massa	52
5.3.3 Interação rocha – fluido visualizadas a partir das imagens de fotografias.....	54
5.4 Dissolução dinâmica	56
5.4.1 Análise da concentração de HCl	56
5.4.2 Impacto da dissolução dinâmica na taxa de reação e perda de massa.....	60
5.4.3 Interação rocha – fluido visualizadas a partir das imagens de fotografias.....	63
5.5 Comparação entre as metodologias estática, dinâmica e <i>rotating disk</i>	67
5.5.1 A influência da hidrodinâmica do fluido nas diferentes metodologias e mineralogias	67
5.5.2 Impacto da metodologia de dissolução no coeficiente de difusão	70
5.5.3 Validação das metodologias de dissolução a partir da comparação com os resultados de <i>rotating disk</i> da literatura.....	71
5.5.4 Influencia da coleta de amostras de acordo com a altura relativa entre a rocha e a camada de fluido	74
6. CONCLUSÕES.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

Uma das técnicas mais antigas utilizadas na indústria do petróleo para aumentar o índice de produtividade é a estimulação de poços. Alguns poços podem apresentar uma restrição de produção de óleo por fatores adversos, entre os quais, dano a formação, tornando-se, sob certas condições, um poço candidato a acidificação de matriz. A acidificação de matriz consiste na injeção de um sistema ácido a uma pressão inferior a pressão de fratura da formação, sendo comumente utilizada para estimular poços de formações areníticas e carbonáticas. O ácido clorídrico é comumente utilizado para estimular poços pois apresenta alto poder de dissolução em formações ricas em calcita e dolomita sendo possível criar os caminhos preferenciais, *wormholes*, que conectam o poço a região não danificada, aumentando a permeabilidade e o fluxo de fluidos (Moajil Al et al., 2019). Em arenitos não ocorre a dissolução ampla como nos carbonatos, o ácido atua dissolvendo e dispersando o dano que tampona os poros ou frações de calcita que compõe a matriz, não havendo a formação de *wormholes*.

Um ponto interessante sobre a injeção de ácidos nas rochas, é a dinâmica de como se dará o fluxo, sendo o processo de dissolução da rocha extremamente dependente da combinação rocha-fluido e as condições de fluxo (Punase, 2015). Portanto, a compreensão da geologia do reservatório bem como das propriedades petrofísicas da rocha poderá auxiliar na determinação da direção preferencial do fluxo de fluidos e de todos os parâmetros que são importantes para a estimulação de matriz, principalmente, para rochas carbonáticas que são essencialmente heterogêneas (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016).

No projeto de estimulação de matriz, considerar as condições de reservatório é fundamental para assegurar o sucesso da aplicação da técnica, dentre as quais, podemos exemplificar: pressão, temperatura, profundidade, mineralogia, composição e porosidade da rocha reservatório e a interação rocha-fluido.

Um dos parâmetros chaves para entender o escoamento reativo é a determinação da taxa de reação que se dará entre a rocha e o ácido. Como temos uma reação heterogênea, este processo depende, não apenas do processo químico, mas do transporte de ácido até a superfície da rocha para que a reação se processe. Neste sentido, se entende por transporte a soma das contribuições advectivas e difusivas. Neste sentido, o estudo experimental, através de ensaios de laboratório, é essencial para analisar e avaliar o comportamento cinético, e isto inclui a taxa de reação e coeficiente de difusão da rocha carbonática. Nierode e Williams (1971) citam que os testes mais frequentes para obtenção de dados de taxa de reação são: (1) os testes estáticos

nos quais a rocha é submersa em ácido sem agitação e com proporções de área superficial e volume de ácido conhecidos, (2) testes em fluxo e (3) testes dinâmicos, nos quais as amostras são agitadas em uma solução ácida que simulam e modelam condições como relação área/volume ou velocidade de fluxo de ácido, mas não reportam com precisão algumas características do reservatório tais como a pressão. Um dos equipamentos mais utilizados para o estudar a reação ácido-rocha é o *rotating disk apparatus* (RDA) pois projeta as condições similares aquelas de reservatório e permite analisar o processo reacional ao longo do tempo.

Uma das principais vantagens de realizar experimentos em *rotating disk* é determinar a taxa, ordem e etapa limitante da reação, pois, a concentração da camada limite entre o ácido e a rocha é uniforme em toda superfície do disco (Lund, 1973). No entanto, a disponibilidade de equipamento pode ser um fator limitante, com isto, outras metodologias se destacam para viabilizar o estudo do processo e dos parâmetros que podem influenciar a reação ácido-rocha, tais como: a dissolução estática e dinâmica.

As duas principais questões, as quais pretende-se responder, nesta dissertação são:

- Como a velocidade da amostra com relação ao fluido impacta no processo de transferência global de massa?
- Como os parâmetros da composição da rocha e propriedades petrofísicas podem influenciar neste processo?

1.1 Objetivos gerais

Investigar a taxa de reação rocha-ácido a partir de diferentes processos de dissolução para obtenção da taxa de reação e coeficiente de difusão.

1.2 Objetivos específicos

- Obter as taxas de reação para o HCl com uma rocha análoga à do Pré-Sal brasileiro;
- Estudar a influência da mineralogia na taxa de dissolução de rochas;
- Analisar o impacto da pressão no sistema reacional;
- Avaliar o impacto do transporte advectivo na taxa global de reação.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo iremos abordar os principais tópicos que fundamentam a base para a compreensão do tema proposto nesta dissertação.

2.1 Reservatórios carbonáticos

Os reservatórios carbonáticos representam mais de 50% dos recursos de hidrocarbonetos disponíveis, mas devido a sua heterogeneidade (causada por alterações de origem diagenética) e complexa rede de poros a produção têm sido um desafio para a indústria do petróleo. A maior parte dos reservatórios de carbonatos são resultantes do acúmulo de bioclastos criados por organismos calcários que variam em idade desde o período cambriano ao recente (Mousavi, Prodanovic e Jacobi, 2013).

A compreensão da formação geológica de um reservatório pode ser realizada a partir da interpretação dos processos de deposição, diagenéticos e tectônicos. Ahr (2008) enfatiza que, um dos objetivos das interpretações geológicas, é formular conceitos geológicos para conduzir nos conhecimentos acerca do reservatório, tais como, tamanho, formato e características que implicam na quantificação do desempenho de um reservatório.

A caracterização petrofísica dos reservatórios carbonáticos é determinante na otimização do processo de exploração e produção de hidrocarbonetos, pois, condiciona a escolha dos melhores métodos na produção primária, recuperação secundária e previsão do desempenho da produção dos poços (Mohriak *et al.*, 2015).

2.1.1 Propriedades petrofísica das rochas carbonáticas

A compreensão da petrofísica das rochas é fundamental para entender o comportamento do fluxo de fluidos nos reservatórios. A complexidade da rede de poros e permeabilidade dos carbonatos implica na dificuldade em estimar correlações de porosidade/permeabilidade mais representativas (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016), pois, a porosidade e permeabilidade de rochas carbonáticas são formadas a partir de uma variedade de processos (Ahr, 2008).

2.1.1.1 Porosidade

Conceitualmente, reservatórios são compostos por sedimentos rochosos e uma rede de poros que podem apresentar conectividade entre si ou não. Ao determinar a geometria tridimensional dos poros conectados de um reservatório é possível obter diversas informações, como: (1) determinar os melhores locais para perfurar, (2) estimar o volume contido de fluido em reservatórios ou aquíferos, (3) prever o caminho a ser percorrido pelos injetados durante o

processo de recuperação secundária e avançado e outras. Logo, a determinação quantitativa da porosidade é um parâmetro de grande importância para além da descrição petrofísica dos reservatórios carbonáticos (Ahr, 2008).

A porosidade, usualmente representada pelo símbolo ϕ , pode ser calculada pela Equação (1) :

$$\phi = \frac{V_p}{(V_p + V_s)} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde: V_p é o volume poroso; V_s é o volume aparente da rocha.

Um dos maiores interesses relacionados a reservatórios de hidrocarbonetos são as dimensões dos poros que estão interconectados e que transportam os fluidos, ou seja, a porosidade efetiva. A definição de porosidade efetiva correlaciona a razão entre o volume de poros conectados e o volume total da rocha, enquanto, os poros que não estão conectados contribuem para a chamada de porosidade residual, ϕ_r , e a porosidade total, ϕ_t , seria a soma da porosidade efetiva e residual.

O processo de diagênese pode influenciar significativamente a porosidade de uma rocha obstruindo os poros, fechando-os pela compactação mecânica e química ou criando, a partir de processos de dissolução, recristalização ou substituição. Segundo Archie (1941), a porosidade pode ser descrita e classificada qualitativamente, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: classificação da porosidade segundo Archie

Porosidade %	Classificação Qualitativa
$\leq 5\%$	Ruim
10%	Razoável
15%	Bom
$\geq 20\%$	Excelente

De acordo com Tiab e Donaldson (2015) a porosidade pode ser ainda classificada de acordo com tempo e modo de origem e a distribuição da relação dos espaços porosos, tal como descrito abaixo:

Porosidade primária

Mais uniforme se comparada a porosidade secundária

- Inter cristalina: porosidade criada entre os vazios dos planos de clivagem, vazios entre cristais individuais ou vazios em redes cristalinas. Poros com tamanho $< 0,002$ mm de diâmetro;
- Intergranular: vazios entre os grãos. Poros com tamanho $> 0,5$ mm de diâmetro;
- Estratificada: vazio criados a partir de sedimentos depositados, do tamanho e arranjo de partículas e dos ambientes de deposição. A maior parte da geometria dos reservatórios de petróleo é controlado pela porosidade dos planos estratificados;
- Vazios sedimentares diversos: vazios resultantes do acúmulo de fragmentos detríticos de fósseis e do empacotamento de oólitos, vazios volumosos e cavernosos de forma irregular e tamanhos variáveis criados no momento da deposição e aqueles criados por organismos vivos no momento da deposição.

Porosidade secundária

A porosidade secundária é formada a partir de processos geológicos, como, a diagênese e catagênese após o período de deposição dos sedimentos.

- Porosidade da solução: canais formados por dissolução da rocha ocasionada por soluções quentes ou mornas, aberturas ocasionadas por intempéries e vazios formados por organismos;
- Dolomitização: o rearranjo dos poros gerados a partir do processo de dolomitização ocorre pela substituição do cálcio da rocha pelo magnésio presente na solução, ou seja, o calcário é transformado em dolomita. Quando a substituição é dada de forma completa a porosidade pode aumentar em até 13%;
- Porosidade de fratura: causadas por falha estrutural que podem ocorrer devido a atividades tectônicas. A porosidade ocasionada por falhas, geralmente, não ultrapassa 1%;
- Vazios secundários diversos: aberturas causadas pela separação de leitos sob declive suave, vazios causadas por brechas e conglomerados oriundos de deslizamento submarino e outros.

2.1.1.2 Permeabilidade

A permeabilidade é uma propriedade petrofísica da rocha e está relacionada a capacidade da rocha ser percolada por um fluido. Rochas permeáveis são aquelas em que os poros apresentam conectividade e conseqüentemente, menor resistência ao fluxo de fluidos, enquanto, as rochas pouco permeáveis apresentam maior resistência ao fluxo de fluidos e em função disso, menores valores de permeabilidade. A permeabilidade pode ser estimada a partir da Equação (2) proposta por Henry Darcy em 1922:

$$Q = \frac{k \cdot \Delta P \cdot A}{\mu \cdot L} \quad (2)$$

Onde, Q é a taxa de fluxo de fluidos [cm³/s]; k é a permeabilidade [Darcy]; ΔP é o diferencial de pressão [atm/cm]; A é área da secção transversal da amostra [cm²]; μ é a viscosidade cinemática do fluido [centipoise] e L é comprimento da amostra [cm].

De acordo com Tiab e Donaldson (2015) os reservatórios de petróleo podem apresentar de permeabilidade primária e secundária. A permeabilidade primária se refere aquela formada no momento da deposição e litificação das rochas sedimentares e a secundária é formada a partir da alteração da matriz da rocha que pode ocorrer por compactação das camadas, cimentação, fraturamento e dissolução ácida. Sendo válido ressaltar que os processos de compactação e cimentação, geralmente, reduzem a permeabilidade, enquanto fraturamento e a dissolução ácida aumentam. Outra possibilidade de classificação para permeabilidade foi mensurada por North (1985), Tabela 2.

Tabela 2: classificação permeabilidade de acordo com North (1985)

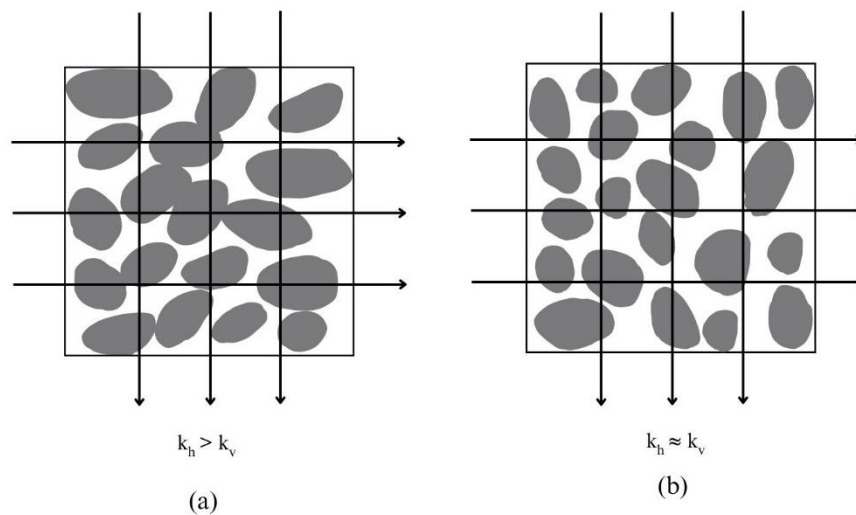
Permeabilidade (mD)	Classificação Qualitativa
< 1 - 15	Pobre
15 - 50	Moderada
50 - 250	Bom
250 - 1000	Muito bom
> 1000	Excelente

Widarsono et al., (2006) enfatiza, no que tange aos reservatórios carbonáticos, que a permeabilidade difere em várias direções devido a sua heterogeneidade. Somando a isto, a permeabilidade pode apresentar variações na vertical e horizontal, e um dos impactos dessas

mudanças está relacionado ao fluxo de fluidos do reservatório acarretando, maior dificuldade na implementação das operações de recuperação primária/secundária, testes de poços e outros.

Em consonância ao que fora exposto, Todd e Somerville (2001), citam que alguns fatores podem influenciar a permeabilidade de um reservatório, a exemplo, está pode ser maior ao longo de uma superfície plana se comparada a permeabilidade na direção perpendicular à superfície. A deposição das camadas e dos grãos depende do processo de sedimentação que, por sua vez, determina se os grãos serão depositados com seus lados mais planos na posição horizontal implicando em melhores valores de permeabilidade e porosidade.

Figura 1: comportamento da permeabilidade horizontal e vertical no meio poroso



Fonte: autora.

Se o meio poroso apresentar grãos mais alongados, grande e se estiverem dispostos uniformemente com maiores dimensões na direção horizontal a permeabilidade horizontal será grande. A permeabilidade vertical poderá variar de média a grande, Figura 1a, enquanto, se os grãos forem mais arredondados e uniformes, a permeabilidade em qualquer direção será grande e proporcional, Figura 1b, (Todd e Somerville, 2001).

2. 2 Acidificação de Carbonatos

O processo de acidificação é uma das técnicas mais antiga da indústria do petróleo, ainda utilizada atualmente para estimular poços de petróleo. O primeiro registro desta técnica remete ao século passado, mais especificamente, 1895. Em 1896 foi concedido a patente a Herman Frasch, químico chefe da Refinaria Solar Standard Oil Co.'s considerado pioneiro na área (Williams, Gidley e Schechter, 1979).

O tratamento de estimulação em formações carbonáticas é projetado determinando taxas de injeção e volume de ácido necessários para criar os *wormholes* que possam ultrapassar todas as zonas danificadas restaurando e/ou aumentando a permeabilidade (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016). Ivanishin e Nasr-El-Din, (2021) destacam que ao projetar um tratamento de estimulação eficiente a taxa de dissolução deve ser necessariamente estimada em laboratório pois as rochas possuem propriedades que podem influenciar a estabilidade e cinética da reação ácido – rocha (Economides e Nolte, 2000).

2.2.1 Dano à formação

Define-se como dano à formação uma restrição ou redução do fluxo no meio poroso, comparada a permeabilidade natural do reservatório. O dano ocorre, geralmente nas regiões do reservatório próximas ao poço (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016). De acordo com Aum (2016) a redução na vazão de fluxo de fluidos de um poço de petróleo, em decorrência do dano à formação, é um problema operacional e impacta diretamente na viabilidade econômica do poço.

Um das formas de analisar e quantificar a presença de dano em um poço produtor de petróleo é através da redução na vazão de óleo que pode ser estimada pela lei de Darcy modificada para o estado estacionário, Equação (3):

$$q = \frac{2\pi kh(p_e - p_w)}{B\mu \left(\ln\left(\frac{r_e}{r_w}\right) + S \right)} \quad (3)$$

Onde q: vazão; k: permeabilidade; h: espessura do reservatório; p_e : pressão no reservatório; p_w : pressão no poço; B fator volume formação do fluido; μ : viscosidade do fluido; r_e : raio efetivo da região drenada; r_w : raio do poço e S: fator de película.

Na equação 4, podemos identificar dois parâmetros que influenciam fortemente a vazão de fluidos, tais quais: a permeabilidade e o fator película. A redução da permeabilidade da região próxima ao poço pode ser indicativo da presença de dano enquanto que o efeito de

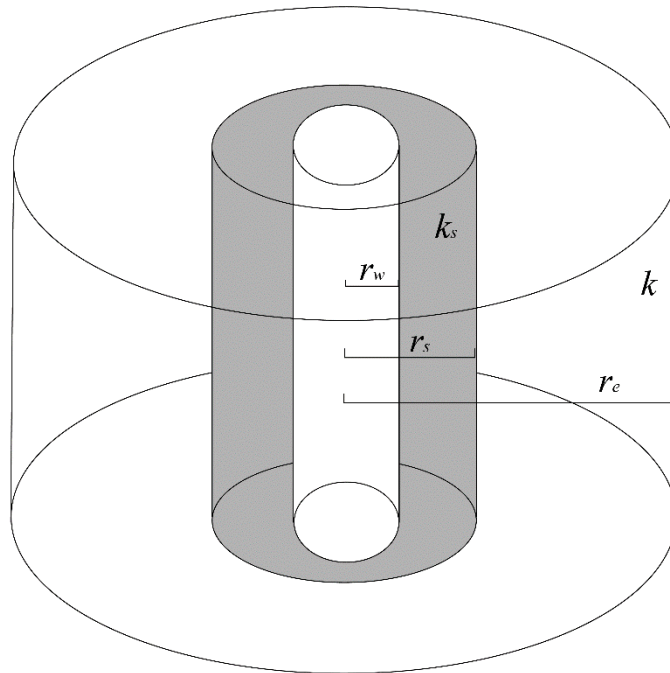
película ou *factor skin*, conceito introduzido por Van Everdingen e Willian Hurst (1953), permite a quantificação do dano à formação aplicando a Equação (4).

$$S = \left(\frac{k}{k_s} - 1 \right) \cdot \ln \frac{r_s}{r_w} \quad (4)$$

Onde, S: fator de película; k: permeabilidade; k_s : permeabilidade alterada; r_s : raio da região com dano e r_w : raio do poço.

A Figura 2 ilustra as zonas de um reservatório no qual a permeabilidade próxima ao poço apresenta alterações, onde r_w é raio do poço, r_s é o raio da zona danificada, r_e é o raio equivalente do reservatório, k é a permeabilidade e k_s é a permeabilidade alterada. Se $k_s < k$ configura-se dano e, portanto, o poço torna-se candidato a estimulação.

Figura 2: esquema de alteração da permeabilidade de um poço



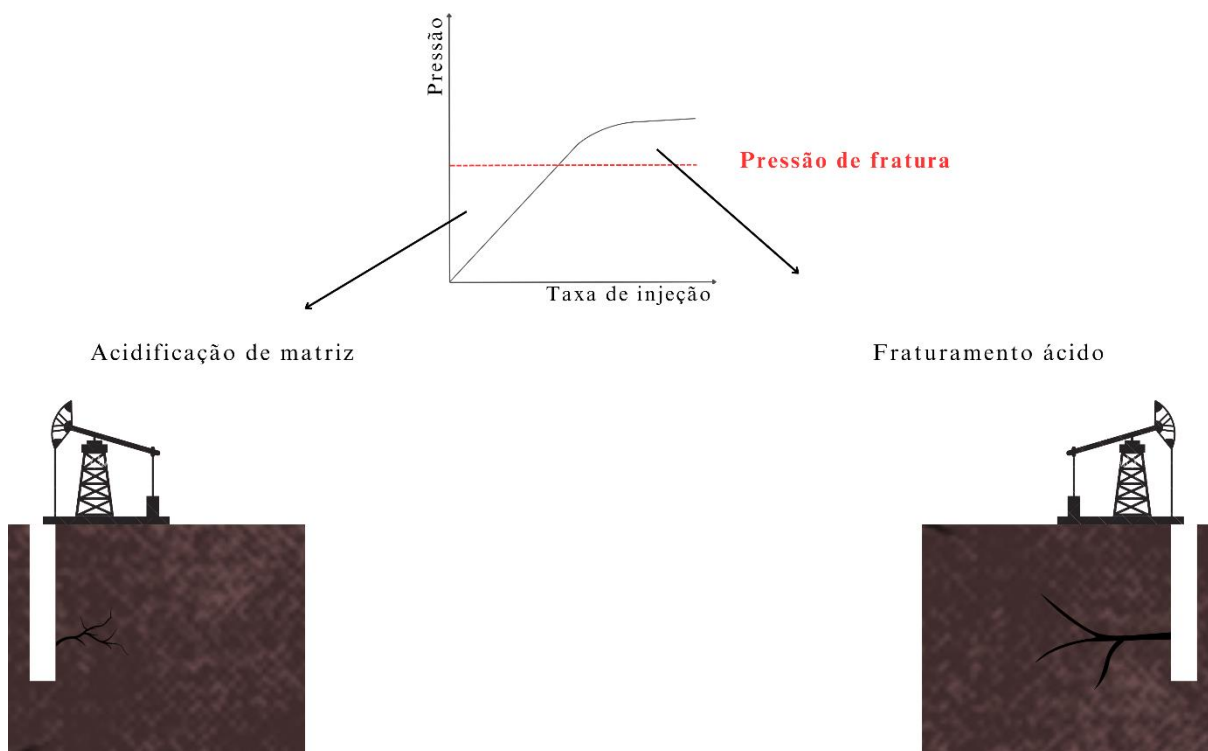
Fonte: Neyra (2023).

2.2.2 Acidificação de matriz

Como discutido, a estimulação em formações carbonáticas pode ser implementada por meio de técnicas de injeção ácida, que dissolvem parte da matriz rochosa, pelo contato do ácido nas paredes dos poros. O meio poroso pode indicar os vazios. As técnicas podem ser divididas em duas categorias, a saber: fraturamento ácido, no qual o ácido é injetado a uma pressão superior a pressão de fraturamento da rocha e acidificação de matriz que consiste na injeção de

ácido a uma pressão inferior à pressão de fratura da rocha resumidos na Figura 3 (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016).

Figura 3: Comparação de tratamentos de acidificação de matriz e acidificação de fratura em reservatórios carbonáticos



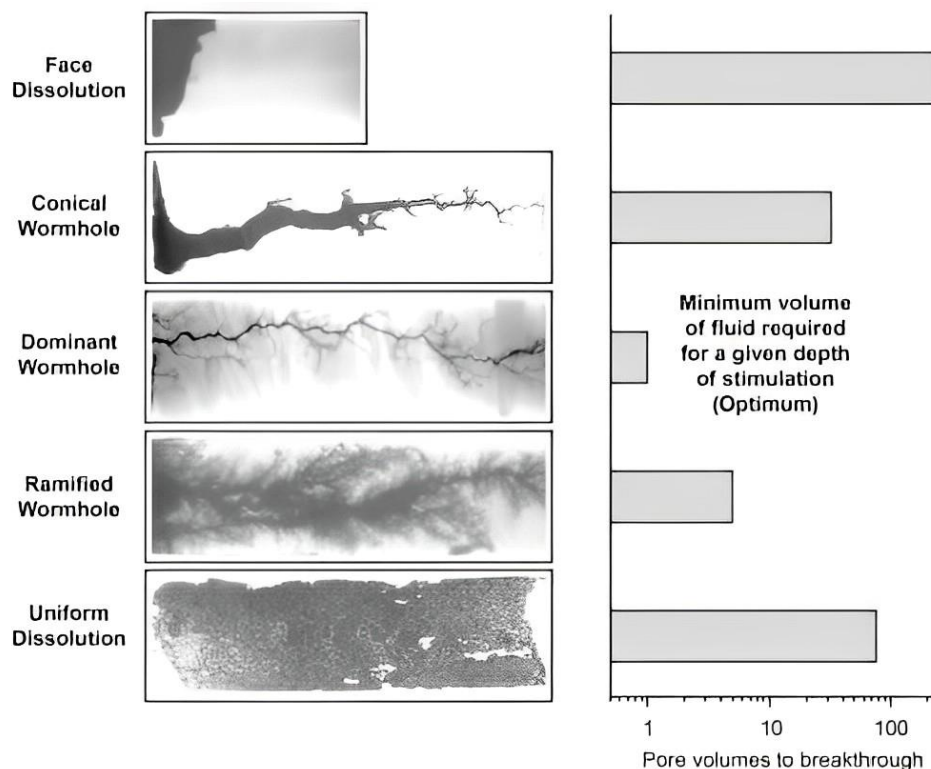
Fonte: autora

No fraturamento ácido, os *wormholes* são indesejados, pois o ácido neste tipo de operação, tem como finalidade aumentar a rugosidade da face de toda a extensão da fratura, de forma que a formação de *wormholes* neste cenário é tida como gasto ineficiente de ácido.

Por outro lado, na acidificação os *wormholes* ajudam a ultrapassar o dano ou melhorar a conectividade do poço com a região *near wellbore*, região do reservatório próxima ao poço. A formação dos *wormholes* dependem não apenas da dissolução da rocha com um ácido, mas da taxa de injeção. *Wormholes* se formam a partir do processo de dissolução da rocha durante a injeção do ácido na formação (Punase, 2015). Diversos padrões de *wormholes* são observados, conforme mostrado na Figura 4. Cinco principais padrões de dissolução são observados: (1) dissolução na face; (2) *wormhole* cônico; (3) *wormhole* dominante; (4) *wormhole* ramificado; e (5) dissolução uniforme (Akanni, Nasr-El-Din e Gusain, 2017). O primeiro padrão de dissolução ocorre em uma taxa de injeção muito baixa chamada dissolução compacta ou na face. A principal característica é a dissolução concentrada na face de injeção. O *wormhole* não

pode ser formado uma vez que o transporte advectivo é mínimo e a reação é intensa. Na sequência, aumentando ligeiramente a vazão acima do regime de dissolução na face, temos o segundo padrão, que é chamado de *wormhole* cônico. Observamos também uma dissolução na face de injeção, mas menos intensa do que no padrão de dissolução na face, e observamos a formação de um canal principal. Devido à baixa velocidade, o ácido é principalmente consumido na parte da rocha próxima da injeção. Portanto, uma estrutura em forma de cone é formada. O *wormhole* dominante é o padrão de dissolução ótimo, uma vez que requer o menor volume de ácido para que o canal atravessasse a amostra. Esse padrão é caracterizado pela formação de um canal principal estreito com um diâmetro regular em toda a amostra. Neste padrão, a maior parte do ácido é convertida para avançar o *wormhole*; portanto, poucos ramos são observados, e o volume de rocha dissolvido é mínimo. Acima da taxa de fluxo ótima, temos o padrão de dissolução chamado *wormhole* ramificado, que apresenta várias ramificações formadas devido a perda de ácido do canal principal, devido ao avanço limitado do ácido por advecção. Neste padrão, o consumo de ácido é maior que o ótimo; consequentemente, uma maior quantidade de rocha é consumida. Ao aumentarmos a vazão, a quantidade de ramificações aumenta. Quando a densidade de ramos é muito alta, o canal principal não é mais rastreável. Neste ponto, temos o padrão chamado dissolução uniforme (Akanni et al., 2017).

Figura 4: estruturas de dissolução formadas durante o fluxo e a reação em meios porosos de carbonato e poros correspondentes volumes de fluido necessários para a ruptura. As quatro primeiras imagens são radiografias de nêutrons de estruturas de dissolução formada.



Fonte: (Fredd, Hoefner e Fogler,

2017)

É importante destacarmos que para o escoamento reativo tanto a reatividade quanto o transporte desempenham um papel fundamental. Neste contexto, alguns números adimensionais podem auxiliar a quantificar as contribuições e regimes de cada processo (Ali, Kalfayan e Montgomery, 2016).

O número de Damköhler, apresentado nas Equações (5) e (6), é definido como a razão entre a taxa líquida de dissolução do ácido e a taxa de transporte convectivo de ácido e agrega ao número de Peclet a parte da taxa de reação “K” (Aum, 2016). A taxa líquida de dissolução é lida como a taxa de transferência de massa para sistemas controlados por esta ou reação de superfície se esta for a etapa limitante da reação (Akanni, Nasr-El-Din e Gusain, 2017). O número de Damköhler, é utilizado como parâmetro para análise de propagação dos *wormholes*, neste sentido, *wormholes* ótimos são aqueles que apresentam valores de D_a até 0,29 (Fredd e Fogler, 1999).

Genericamente, (Lasaga, 2014) definiu o número de Damköhler como descrito na equação (5):

$$D_a = \frac{r \cdot L}{q} \quad (5)$$

Onde $\underline{r}$: velocidade média da reação química.

Para meios porosos o número de Damköhler é definido como descrito na equação (6):

$$D_a = \frac{2\pi r_c L K}{q_c} \quad (6)$$

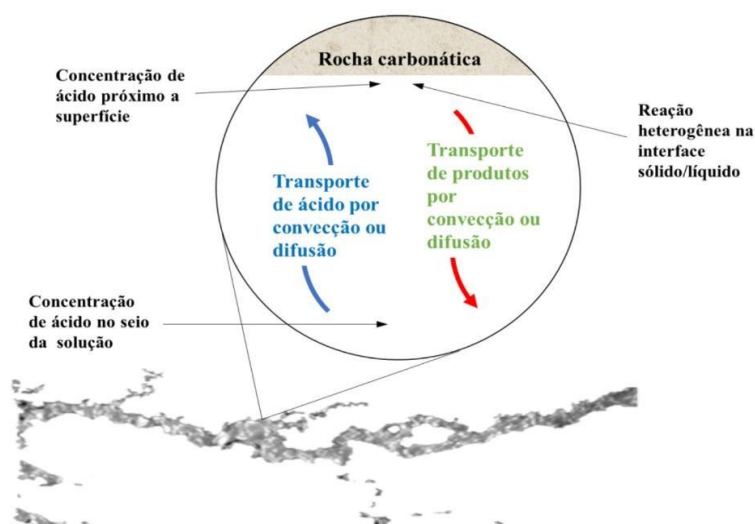
Onde: r_c = raio da garganta de poro [cm]; L = comprimento da garganta de poro [cm]; K = taxa global da reação [cm/s] e q_c = vazão da garganta de poros [cm³/min].

2.3 Interações rocha-fluido

A reação entre a rocha e o fluido reativo é caracterizada como uma reação heterogênea, sendo fortemente influenciada pela transferência de massa dos reagentes para a superfície da rocha e dos produtos para longe da superfície (Nierode e Williams, 1971;) Abdelgawad et al., 2017). O mecanismo de uma reação heterogênea, envolvem diversas etapas, conforme ilustrado na Figura 1. Podemos destacar três etapas principais (Rozieres, Chang e Sullivan, 1994):

- i. O transporte de íons de hidrogênio da solução para superfície da rocha;
- ii. A reação química na superfície;
- iii. A transferência dos produtos para longe da superfície.

Figura 5: mecanismo de uma reação heterogênea

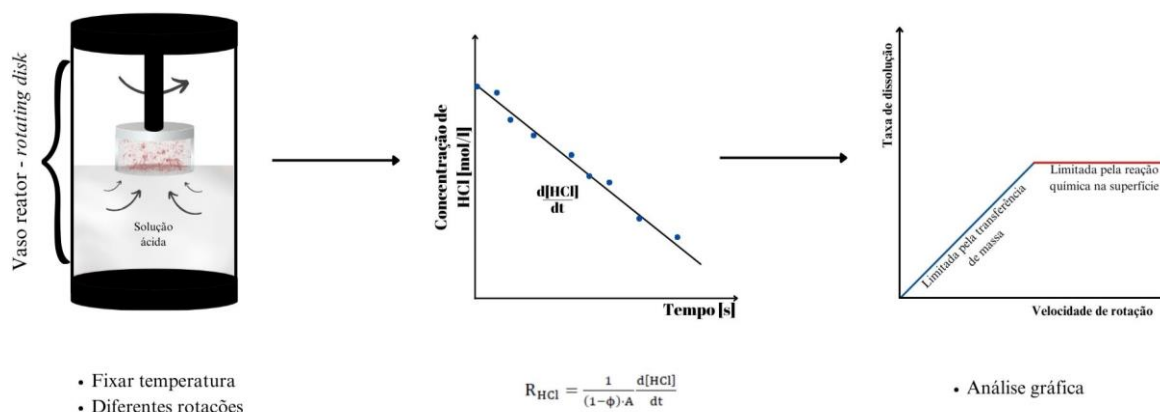


Fonte: (Lucas, 2020).

A cinética de reação é controlada pela etapa mais lenta desse processo, ou seja, a etapa limitante (Amro e Al-Mubaddel, 2005; Mumallah, 1991; Reyath, Nasr-EI-Din e Rimassa, 2015). O procedimento para determinar a etapa que controla a reação está ilustrado na Figura 5, envolve a reação de uma amostra de carbonato, imersa em ácido em diferentes rotações. O experimento é realizado sob diferentes velocidades e para cada velocidade se obtém uma respectiva taxa de reação. A medida em que ocorre a reação química são realizadas coleta de alíquotas que serão posteriormente lidas para determinar a concentração dos minerais presentes na amostra, o coeficiente angular do gráfico da concentração de ácido clorídrico, HCl, versus o tempo no qual a superfície do disco é exposta ao ácido é utilizado para o cálculo da taxa de reação. Desta forma, a taxa de reação é plotada em função da velocidade de rotação e o

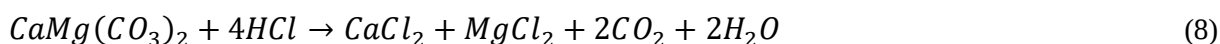
comportamento gráfico indica a etapa limitante. Na Figura mais à direita, vemos que na parte em azul, a taxa aumenta com o aumento da velocidade de rotação. Enquanto que, na parte em vermelho a taxa se mantém constante mesmo com o aumento da velocidade de rotação. Isto indica que neste ponto o transporte advectivo não será mais limitante.

Figura 6: procedimento para determinação da etapa limitante



Fonte: autora

A reação do HCl com a calcita é uma reação forte. Desta forma, o HCl apresenta facilidade em dissolver minerais carbonáticos, principalmente, os que apresentam alto teor de calcita e dolomita. A reação HCl - calcita e HCl - dolomita formam produtos solúveis em água, como podemos observar nas equações (7) e (8), respectivamente:



Uma das problemáticas acerca da reação ácido clorídrico – carbonato está relacionada a formação do dióxido de carbono como um produto da reação química. Sob altas pressões o CO_2 é mantido em solução (estado líquido) enquanto em baixas pressões bolhas de CO_2 são formadas sendo possível, inclusive, mudar a hidrodinâmica do fluxo do fluido e consequentemente, alterar o mecanismo de reação, os padrões de dissolução, a eficácia da reação química entre outros.

2.3.1 Cinética das reações química

A velocidade das reações químicas e dos mecanismos de reações são objeto de estudo da cinética química. Os parâmetros que podem influenciar a taxa de reação, velocidade,

concentração, ordem da reação podem ser determinadas a partir de experimentos em laboratório realizados com a finalidade de prever/controlar o comportamento das reações químicas.

Fogler (1978) define a velocidade de uma reação como a rapidez na qual uma espécie química é consumida para formar outra espécie química em uma solução. Ressaltando ainda que, o termo *espécie química* refere-se a uma substância química com identidade única. De forma geral, a velocidade de reação é definida como a variação da concentração de um dos reagentes em relação ao tempo necessário para que ocorra a reação formando o produto, Equação (9).



A velocidade de reação é uma equação algébrica dada em função das propriedades dos reagentes ou produtos e das condições da reação em si, como concentração, espécie, pressão, temperatura e outros e independe do tipo de reator, de forma direta. Em uma reação heterogênea as dimensões da velocidade de reação, r'_A , são lidas em função do número de mols de A que reage por unidade de tempo e massa com o catalisador. Portanto, a velocidade de reação pode ser estimada a partir da Equação (10).

$$-r_A = kC_A \quad (10)$$

Onde, r'_A : velocidade de reação [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$]; k: constante da velocidade de reação [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$] e C_A : concentração do reagente A [mol/m^3].

A constante de velocidade de reação ou velocidade específica de reação é um parâmetro que independe da concentração dos elementos da reação, no entanto, pode apresentar forte dependência com a temperatura do sistema de reações. O químico Arrhenius desenvolveu a Equação (11) que correlaciona a dependência da constante com a temperatura.

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT} \quad (11)$$

Onde, A: fator pré exponencial, E: energia de ativação, [J/mol]; R: constante universal dos gases [$8,314 \text{ J}/\text{mol} \cdot \text{K}$] e T: temperatura absoluta [K]

Em uma reação química genérica, tal como a equação 9, na qual os reagentes A e B são postos em contato em $t=0$ as respectivas concentrações são máximas, e à medida que os produtos C e D são formados a concentração dos reagentes diminuem na mesma proporção até o momento que as velocidades de ambos estejam iguais, ou seja, a reação atingiu o ponto de equilíbrio químico (Broietti *et al.*, 2013). Diante disso, Henry Louis Le Chatelier (1850 – 1936) observou que um sistema em equilíbrio ao se perturbado seja por uma variação de pressão,

temperatura ou uma de substância o sistema químico tende a retornar ao equilíbrio fazendo com que a velocidade da reação direta e inversa se igualem, como na Equação (12):

$$v_d = v_i \quad (12)$$

A partir das leis das massas as velocidades direta e inversa podem ser substituídas, resultando na Equação (13):

$$k_d[A]^a[B]^b = k_i[C]^c[D]^d \quad (13)$$

Reorganizando a equação acima, é possível obtermos uma expressão matemática para calcular a constante de equilíbrio, K_{eq} , Equação (14):

$$K_{eq} = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (14)$$

A constante de equilíbrio pode ser reescrita em função da energia livre de Gibbs da reação, Equação (15):

$$K_{eq} = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (15)$$

Onde, ΔG° : energia livre de Gibbs [KJ/mol]; R: constante universal dos gases [KJ/mol K] e T: temperatura [K]

Alterações nas concentrações dos reagentes ou produtos não alteram a constante de equilíbrio se a pressão e temperatura do sistema forem mantidas constantes e isto se deve a forte dependência da constante com estes parâmetros. Se ocorrerem mudanças na temperatura ou pressão é possível a partir da Equação (16), proposta por Van't Hoff, obter uma nova constante de equilíbrio.

$$\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (16)$$

Onde, ΔH° : variação da entalpia padrão [KJ/mol].

Por fim, normalmente, a variação da temperatura afeta significativamente a constante de equilíbrio, mas, em poços de petróleo em altas profundidade, a exemplo, a pressão deve ser considerada, Equação (17):

$$\left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V^\circ}{RT} \quad (17)$$

Onde, ΔV° : variação do volume molar da reação em seus estados padrões.

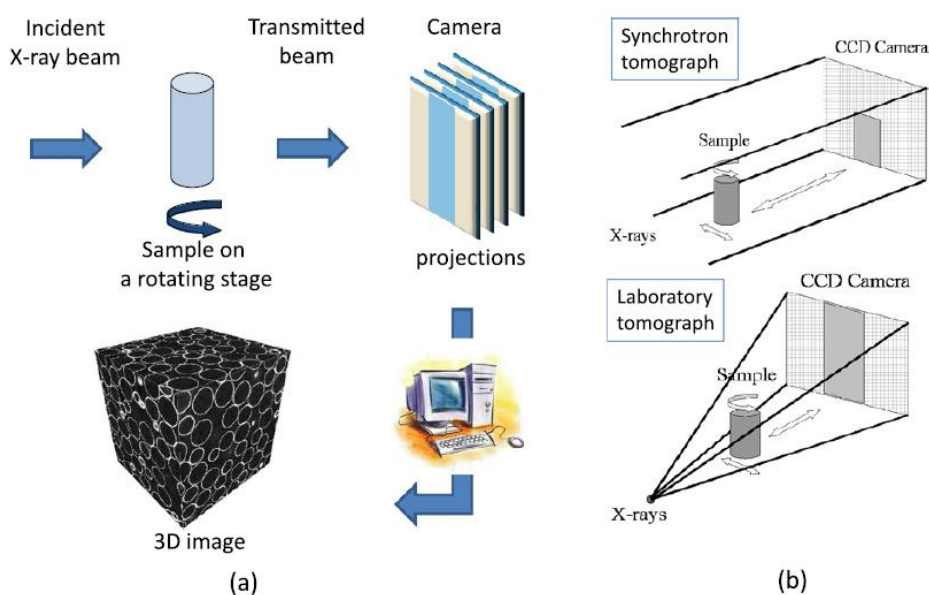
2.4 Imageamento de rochas carbonáticas por microCT

2.4.1 Microtomografia de raio – x

Em 1895 o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen descobriu os raio-x e estes foram nomeados dessa forma devido a sua natureza desconhecida naquele momento. Os raio-X se distinguem da luz comum, pois, eram invisíveis e penetravam mais facilmente objetos robustos, de metal ou opacos, entre outras características (Cully e Stock, 2014). Neste contexto, surge a tomografia computadorizada de raio – x como uma técnica de imageamento 3D não destrutiva sendo classificada como um método de alto poder de penetração que permite a visualização da microestrutura interna de objetos ao radiografar várias vezes uma amostra em diferentes ângulos que serão usadas para reconstruir a estrutura interna através de um algoritmo (Barigou e Douaire, 2013).

Salvo et al., (2010) discorre sobre o princípio da tomografia de raio – x, inicialmente, a amostra a ser fotografada deve ser posta na trajetória dos feixes de raio – x, a partir disso, parte dos raios – x são absorvidos, enquanto, a parte transmitida é convertida em luz visível utilizando um cintilador. A luz visível que representa uma projeção exata da amostra analisada é registrada por uma câmera CCD ou CMOS. Durante o processo varredura a amostra é rotacionada em 180° ou 360° para obtenção de diversas projeções e este conjunto de projeções são usados para reconstrução da imagem em 3D. Este processo está ilustrado na Figura 7.

Figura 7: etapas da tomografia computadorizada de raio-X



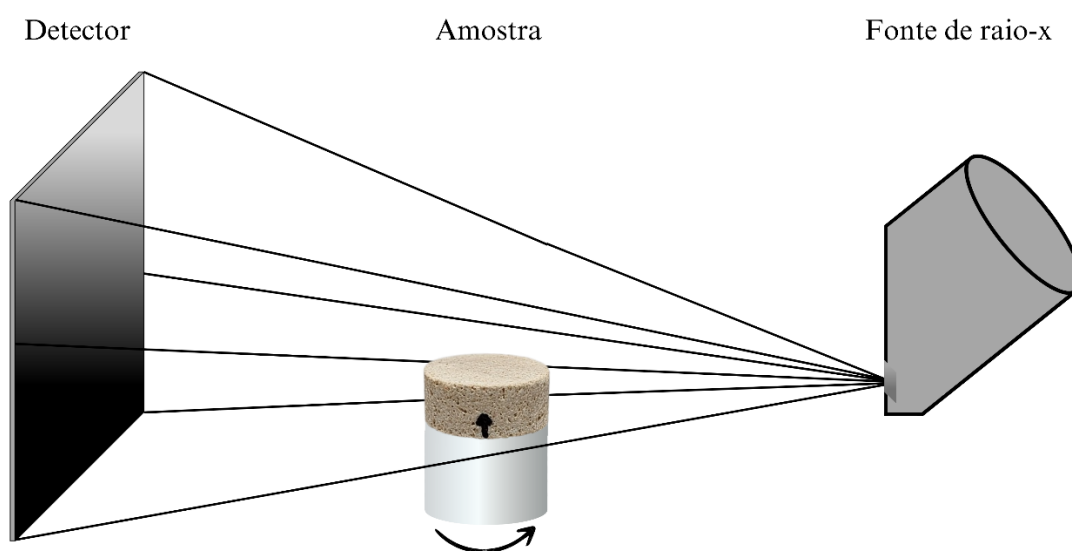
Fonte: Salvo et al., (2010)

Os feixes de raio – x apresentam um comprimento de onda mais curto e de maior energia em comparação a luz visível e ao interagir com uma amostra pode resultar em sua transmissão, absorção ou dispersão, como descrito abaixo:

- I. Transmissão: é a relação entre a intensidade transmitida e a intensidade inicial os feixes de raio – x passam pela amostra sem sofrer alterações
- II. Absorção: a energia comprimentos de onda transportada pelos feixes de raio – x é absorvida pela amostra e por sua vez, depende de três parâmetros, tais como a natureza e a densidade eletrônica dos elementos que compõe a amostra e da sua espessura.
- III. Dispersão: os raios – x são desviados em uma direção qualquer. Podendo ser consequência de uma perda de energia.

Os componentes do microtomógrafo de raio – x, Figura 8, são uma fonte responsável por emitir os raios – x, o suporte para a amostra a ser radiografada que nas regiões menos densas permite ultrapassar uma maior proporção de raios – x se comparado as regiões mais densas e um detector capaz de receber os sinais.

Figura 8: componentes do microtomógrafo de raio-x



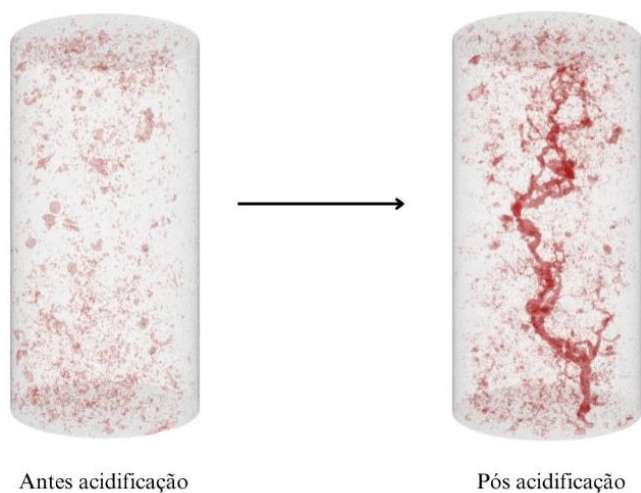
Fonte: autora

2.4.2 Microtomografia aplicada à compreensão do fluxo reativo em meios porosos

Na indústria do Petróleo a microtomografia tem sido aplicada em diversas áreas, entre as quais, petrofísica, reservatório, geologia com a finalidade de visualizar e caracterizar o interior das rochas. Elkhoury, Shankar e Ramakrishnan (2019) reforçam que no estudo da física das rochas e minerais é possível imagear amostras de rochas para obtenção da estrutura de poros, tamanho de grãos e fases minerais e para distinguir as fases sólidas, ou seja, diferentes minerais, é necessário variação de elétrons ou densidade que, por sua vez, causa mudanças na atenuações de raios x tornando possível identificar e quantificar propriedades petrofísicas importantes para diversos estudos, processos e técnicas a serem utilizadas.

Nas predições determinadas a partir de experimentos em laboratório acerca da aplicação da técnica de estimulação matricial de reservatórios carbonáticos, a microtomografia, é uma técnica auxiliar fundamental para compreender o comportamento ácido em meios porosos. Na Figura 9, temos a imagem 3D reconstruída do antes e depois do processo de injeção ácida em uma amostra de reservatório carbonático e uma das formas de explicar o caminho percorrido pelo ácido.

Figura 9: mcroCT das amostras antes e pós acidificação com HCl 15 wt%



Fonte: adaptado de Neyra (2023).

3. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão citados alguns artigos e seus respectivos resultados com o objetivo de construir uma base para as discussões realizadas. Os artigos selecionados estão correlacionados com os parâmetros que serão analisados. Kadafur et al. (2020) e Kotb e Nasr-El-Din (2021) comprovaram por meio de estudos experimentais que o coeficiente de difusão ácido e consequentemente, taxa de reação, pode apresentar mudanças significativas tanto de fatores controláveis como concentração ácida, pressão, temperatura, velocidade de rotação quanto de fatores totalmente ou parcialmente incontroláveis como as propriedades que sofrem alterações à medida que ocorre a reação rocha – ácido como a porosidade.

Na estimulação de carbonatos um dos principais fatores que influenciam o processo de reação ácido – rocha é a mineralogia da rocha carbonática. Carbonatos são rochas altamente heterogêneas e de composição mineralógica variada. No trabalho de Rabie et al. (2010) os autores realizaram experimentos em rochas de alto percentual de calcita, a saber, Edward Limestone, Austin Chalk e Pink Desert com ácido gelificado in situ resultando em taxas de dissolução de $4,39 \cdot 10^{-6}$, $5,34 \cdot 10^{-6}$ e $1,06 \cdot 10^{-5}$ mol/cm².s, respectivamente, e isto implica dizer que as diferenças litológicas e mineralógicas influenciam, inclusive, em rochas de composição similares. Em composições mineralógicas total ou parcialmente diferentes o impacto da mineralogia se torna mais evidente na taxa de reação, a exemplo temos os resultados de Taylor et al. (2004b) que foram obtidos a partir de amostras de poços perfurados e as amostras C2/T20 e C3/T7 ricas em calcita e dolomita apresentaram valores de taxa de dissolução de $1,31 \cdot 10^{-6}$ e $8,05 \cdot 10^{-7}$ mol/cm².s, respectivamente. A partir desses resultados podemos inferir que mineralogia das rochas carbonáticas é um dos mais parâmetros base que mais pode influenciar no comportamento da taxa de reação, pois, a composição desta podem variar significativamente a depender de processos de formação como sedimentação, compactação, mineral predominante e outros garantindo a cada reservatório carbonático elevado grau de heterogeneidade.

Os reservatórios de hidrocarbonetos estão submetidos a altas pressões, baseado nessa premissa, os experimentos em laboratório devem simular condições mais próximas possíveis aquelas encontradas em campo para que os resultados sejam representativos. Alguns autores analisaram a influência da pressão na cinética de reação a partir do *rotating disk*. Nos estudos pioneiros como de Lund et al., (1973) e Lund et al. (1975) os valores de taxa de reação foram adquiridos em pressões de 600 psig e 800 psig. Em estudos mais recentes, Qiu *et al.*, (2014) apresentou resultados de coeficiente de difusão para calcita de $6,48 \cdot 10^{-5}$ e $3,34 \cdot 10^{-5}$ cm²/s em pressões de 1000 e 3000 psi, respectivamente. Enquanto no trabalho Khalid et al., (2015), os

autores se propuseram a revisar e estudar, entre os quais, o efeito da pressão, os experimentos foram realizados utilizando discos de dolomita em pressões de 1000 psi e 3000 psi obtendo coeficientes de difusão de $7,15 \cdot 10^{-5}$ e $5,52 \cdot 10^{-5}$ cm²/s. Estes resultados confirmam que para evitar predições superestimadas de coeficiente de difusão é necessário realizar testes em altas pressões (>1000 psi) para manter o CO₂, produto da reação HCl – carbonato, em solução. No cenário em que, o dióxido de carbono se encontra na fase gasosa pode ocorrer o aumento da taxa de transferência de íons de H⁺ da solução ácida para a superfície da rocha aumentando o processo de dissolução da rocha. Além disso, a formação de dióxido de carbono (g) também poderá afetar a hidrodinâmica do fluxo de fluido podendo sair de um regime comportamento laminar turbulento.

Nos estudos realizados em *rotating disk* para analisar a taxa de dissolução a velocidade de rotação é um dos parâmetros analisados para determinar a etapa limitante da reação. Para estabelecer se a reação ácida – rocha é controlada por transferência de massa ou reação de superfície plota-se a taxa de dissolução em função da raiz quadrada da velocidade de rotação. Se a taxa de dissolução for proporcional ao aumento da velocidade de rotação esta é controlada pela transferência de íons de H⁺ para o sistema, enquanto, se ao aumentar a velocidade de rotação a taxa de dissolução se mantiver constante a reação de superfície controla o sistema reativo (Al-Douri et al., 2013; Fredd e Fogler, 1998; Taylor et al., 2004). No que tange as discussões acerca da velocidade de rotação, Lund et al., (1975) determinou que no sistema calcita – HCl a reação é controlada pela transferência de massa em temperatura acima de 25 °C e 600 rpm, mas na pesquisa de Rabie e Nasr-El-Din, (2011) os testes em *rotating disk* utilizando calcita com ácido Lático em uma ampla faixa de velocidades de rotação (500 – 1800 rpm) em diferentes temperaturas (80, 200 e 250 °F) foi observado que a reação é controlada pela reação de superfície para altas velocidades de rotação (>500). Em contrapartida, no trabalho (Sayed, Nasr-El-Din e Nasrabadi, 2013) realizado com discos de dolomita e ácido emulsionado em temperatura de 230 °F a taxa de reação foi controlada pela transferência de massa mesmo em altas velocidade de rotação (1500 rpm). Como Williams et al., (1979) enfatizou que em reatores que apresentam na sua configuração a velocidade de agitação, tal como no *rotating disk*, a transferência de massa tende a ser maior que a taxa de reação de superfície, no entanto, de acordo com os trabalhos citados e diversos outros na literatura, este comportamento está condicionado ao tipo de ácido e temperatura do sistema.

Outro parâmetro a ser considerado que caracteriza e classifica as rochas carbonáticas como essencialmente heterogênea é a porosidade da matriz rochosa. A porcentagem de volume

poroso da rocha pode agir como facilitador ou não do processo de dissolução, ou seja, rochas que apresentam altos valores de porosidade efetiva tendem a aumentar a taxa de reação, pois, aumentam a área disponível ao ataque ácido. Na literatura diversos autores pesquisaram e publicaram trabalhos que analisam, direta ou indiretamente, a influência da porosidade na cinética de reação, neste sentido, Khalid et al., (2015), realizou experimentos em três discos de dolomita com porosidade de 10%, 13% e 17% sendo observado que a taxa de dissolução aumentou a medida que a porosidade dos discos aumentaram. Em relação as análises de porosidade, ainda é possível realizar experimentos para determiná-la em macro e microescala, a exemplo, o artigo Yoo et al., (2019) que utiliza a porosimetria por intrusão de mercúrio (MICP) para verificar a distribuição de poros. Os experimentos foram realizados em discos de *Edward White* (10,79% macro porosidade) e *Indiana Limestone* (56,36% de macro porosidade) ambos com alto índices de calcita apresentando valores de taxa de reação de $7,62 \cdot 10^{-5}$ (gmoles/cm².s) e $1,13 \cdot 10^{-4}$ (gmoles/cm².s), respectivamente. Portanto, a partir do que foi exposto podemos concluir que a porosidade influencia no processo de reatividade tanto em macro quanto em microescala desde que mineralogia das rochas sejam semelhantes.

Pode-se observar que diversas técnicas são empregadas com o objetivo de avaliar a reatividade entre rocha e ácido, sendo a mais consolidada a avaliação por meio do RDA. Contudo, nesta revisão bibliográfica, não foi identificado nenhum trabalho que comparasse as diferentes metodologias para o cálculo da taxa de reação. Assim, este trabalho busca preencher essa lacuna.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

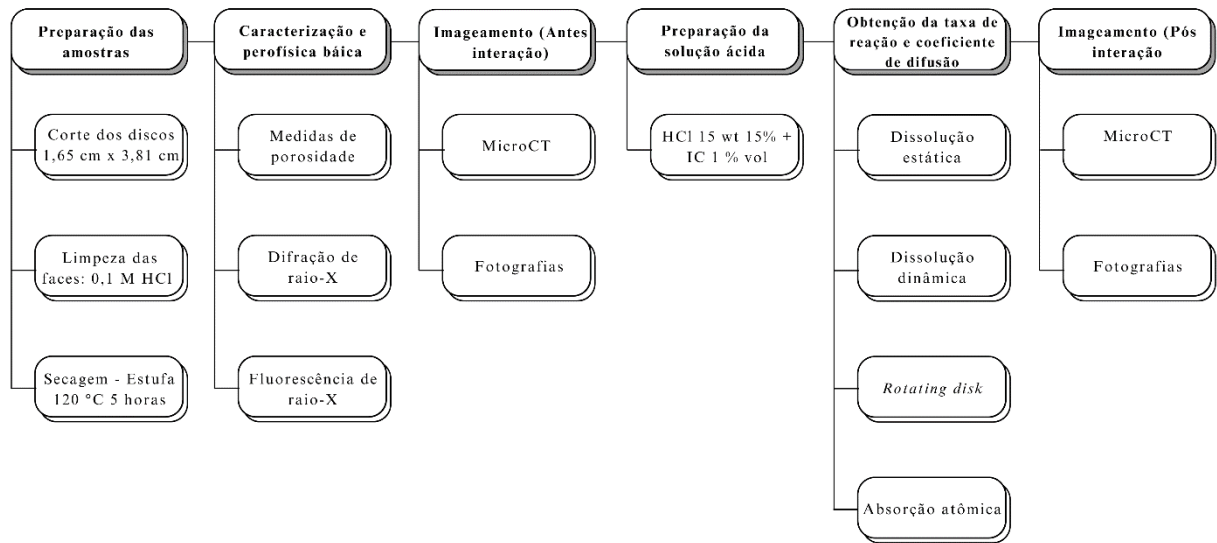
Neste capítulo serão descritos os materiais e a metodologia utilizada para desenvolver os estudos e análises a qual se propõe esta dissertação.

4.1 Materiais

Neste estudo foram utilizadas rochas carbonáticas *Indiana Limestone* (calcita), *Silurian dolomite* (dolomita) e coquina (calcita), rocha carbonática análoga a rocha do Pré-Sal, composta predominantemente por calcita. Os cortes das amostras de rochas de dimensões especificada foram feitos por uma serra policorte. Após o corte das amostras uma limpeza foi realizada utilizando HCl a 0,1 M e cada face da rocha foi exposta durante 30 minutos para retirada de finos. As amostras foram lavadas com água ultrapura e secas na estufa durante 5 horas em 120 °C, em seguida foram saturadas com água ultrapura (AUP) durante 12 horas. A face escolhida para ser exposta ao ácido durante o procedimento experimental foram aquelas que apresentaram maior uniformidade nas laterais e homogeneidade nas faces. A interação dos discos se deu em HCl 15 wt% com adição de inibidor 1% vol.

4.2 Métodos

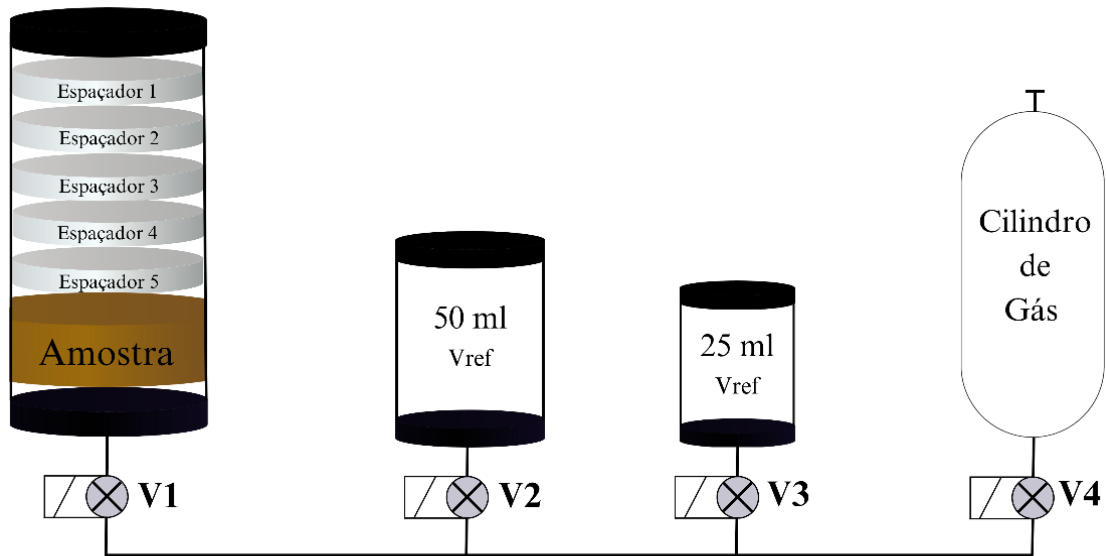
As etapas do planejamento experimental estão definidas na Figura 10. Na etapa 1, de preparação da amostra estão inclusos os cortes dos discos, limpeza e secagem na estufa. Na etapa 2, da petrofísica básica estão inclusas determinação de porosidade, pesagem e saturação das amostras. Nas etapas 3 e 6, o imageamento antes e pós interação foram obtidas imagens dos discos por meio do microCT e fotografias. Na etapa 4, da preparação da solução ácida foi realizada a diluição do ácido clorídrico para 15 wt% e adição do inibidor de corrosão. Na etapa 5, a obtenção da taxa de reação e coeficiente foram realizados nas diferentes metodologias e a concentração de cálcio foi medida utilizando a técnica de absorção atômica.

Figura 10: fluxograma experimental

Fonte: autora

4.2.1 Análise da porosidade

A porosidade foi determinada utilizando um porosímetro de hélio fabricado pela DCI Test System, cuja o desenho esquemático é apresentado na Figura 11. Este equipamento é composto por uma câmara de amostra, copo matriz, válvulas de isolamento, transdutor de pressão para máxima precisão e termopar que são controlados através do display digital. As medições de porosidade podem ser realizadas em rochas de diversos tamanhos a partir da combinação dos espaçadores. O software integrado a este equipamento processa e gera as informações necessárias para obtenção dos valores quantitativos de porosidade. O processo no software começa a partir da inserção das condições iniciais, como identificação da amostra, comprimento, diâmetro e peso e então as informações são processadas em três etapas, de forma que, cada etapa é concluída para que a próxima possa ser iniciada e somente após isto são obtidos os relatórios das medições e valores de porosidade.

Figura 11: esquema ilustrativo do porosímetro

Fonte: autora

4.2.2 Saturação das amostras

A saturação das amostras de rochas foi feita utilizando o saturador automático da DCI que satura através de ciclos de vácuo e pressurização garantindo, desta forma, que a câmara de saturação se comporte como uma câmara de vácuo e vaso de pressurização durante todo o processo. A câmara de saturação pode ser ajustada para comportar amostras com tamanho máximo de 12 polegadas. A limpeza e drenagem do fluido de saturação pode ser realizado a partir das portas de drenagem. Para saturar os discos deste trabalho foi utilizada uma pressão de 2000 psi. As amostras foram colocadas na câmara de saturação aplicando vácuo para retirada do ar durante 4 horas, então, a câmara é preenchida com o fluido saturante e em seguida a amostra é pressurizada durante 12 horas.

4.2.3 Imageamento (MicroCT)

A microtomografia de Raio-X é uma técnica não destrutiva que fornece imagens de alta resolução na faixa de micrômetro e com isto permite visualizar o interior e a rede poros das amostras de rocha analisadas. As imagens de microCT foram obtidas antes do processo de interação com a solução ácida, os principais parâmetros de aquisição estão especificados na Tabela 3.

Tabela 3: parâmetros de obtenção das imagens dos discos por microCT

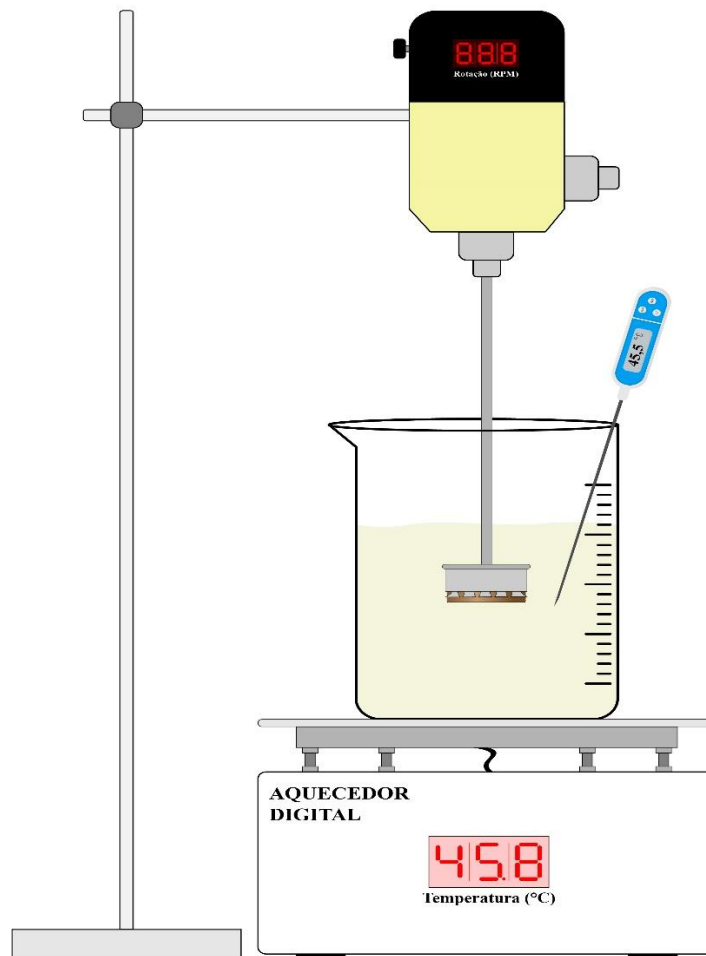
	Corrente (kV)	Voltagem (μA)	Tempo de exposição (ms)	Resolução (μm)
<i>Indiana Limestone</i>	140	160	333	21
<i>Coquina</i>	140	160	250	21
<i>Silurian</i>	140	160	200	21

4.2.4 Metodologias para obtenção da taxa de reação

4.2.4.1 Dissolução estática e dinâmica

Os experimentos de dissolução estática têm como uma das principais características a simplicidade e facilidade em montar o seu aparato experimental, portanto, neste sentido, ainda é possível encontrarmos pesquisas que utilizam este processo para analisar o comportamento da interação rocha – fluido. A partir desse método pode-se determinar a taxa de reação do sistema, no entanto, as limitações estão associadas a ausência de hidrodinâmica do fluido e de pressão no sistema. Neste sentido, na dissolução dinâmica têm-se que uma das principais diferenças em comparação ao estático é adição de rotação ao sistema

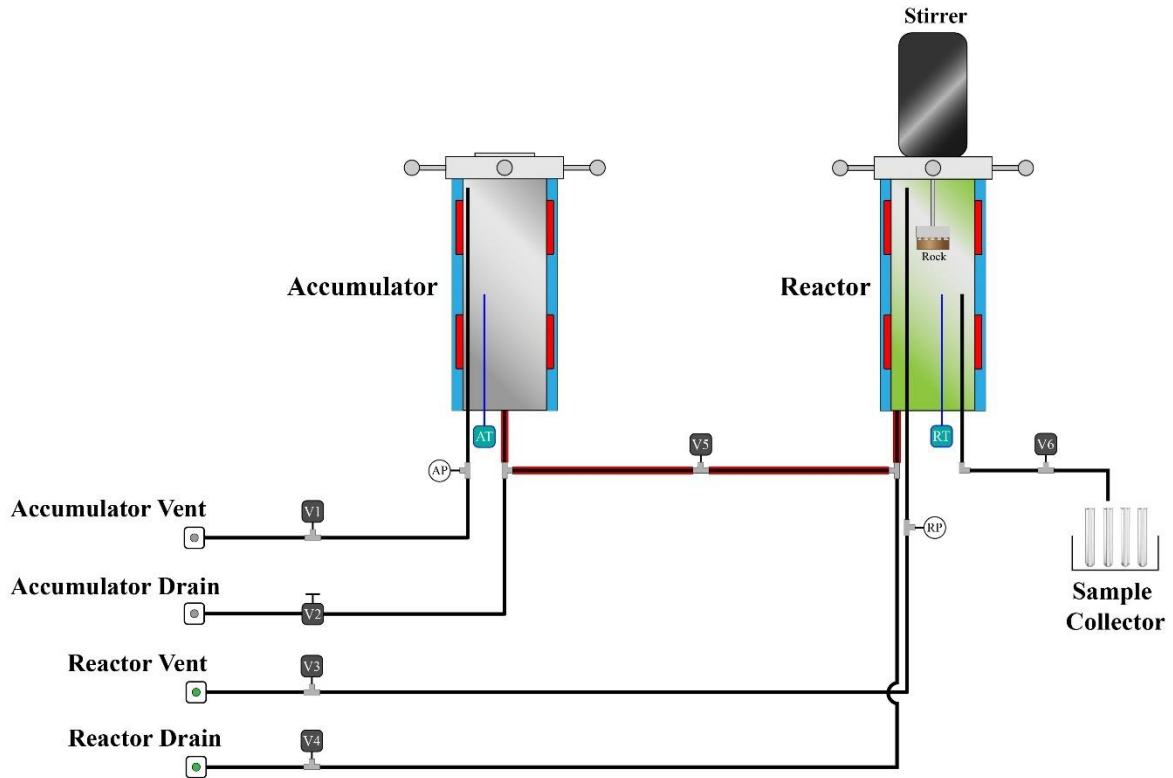
Na Figura 12 visualiza-se o aparato experimental utilizado para os experimentos de dissolução estática e dinâmica que consiste de um Becker de 1000 ml que funciona como vaso acumulador/reator, a placa magnética responsável por aquecer o fluido a uma temperatura de 45 °C, a haste que suporta e aciona a velocidade de rotação do disco de rocha, caso necessário, e o termômetro que afere a temperatura ao longo do processo de reação. O disco de rocha é isolado com fita veda rosca e crepe nas laterais e em uma das faces. A reação iniciou a partir do primeiro contato ácido – rocha com duração de 30 minutos sendo realizado coleta de alíquotas de 3 ml de solução em um ponto predefinido (2 cm de distância abaixo da face exposta ao ácido) a cada 2 minutos nos primeiros 10 minutos e a cada cinco minutos até 30 minutos. Nos experimentos de dissolução dinâmica os discos foram rotacionados a 100, 200 e 500 rpm.

Figura 12: esquema aparato experimental dissolução estática e dinâmica

Fonte: autora

4.2.4.2 Rotating disk apparatus

O *rotating disk apparatus* (RDA), cuja o desenho esquemático é ilustrado na Figura 13, é um dos equipamentos mais utilizados na indústria do petróleo para análise da dissolução de rochas carbonáticas em meio ácido. Inicialmente, o disco de rocha foi acoplado ao eixo giratório de forma que apenas a face inferior fosse exposta ao ácido, o vaso acumulador foi preenchido pela solução ácida e posteriormente transferida para o vaso reator a fim de que pudesse ser iniciada a reação em temperatura, pressão e velocidade de rotação preestabelecidas durante um período de 30 minutos sendo coletada alíquotas em um intervalo de tempo de 2 minutos até os 10 primeiros minutos iniciais e a cada 5 minutos no tempo restante.

Figura 13: esquema *rotating disk apparatus*

Fonte: COSTA *et al*, 2023

A taxa de reação mensura a dissolução da rocha ao entrar em contato com uma solução aquosa ácida. A partir da Equação (18) é possível determinar e analisar quantitativamente o comportamento da interação ácido – rocha.

$$R_{HCl} = \frac{1}{A_0} \frac{d[HCl]}{dt} \quad (18)$$

Onde, R_H é a taxa de reação [$\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$]; ϕ é porosidade; A_0 é área inicial do disco [cm^2]; $[H^+]$ é a concentração do íon analisado na solução aquosa [mol/L] e t é o tempo de reação [s].

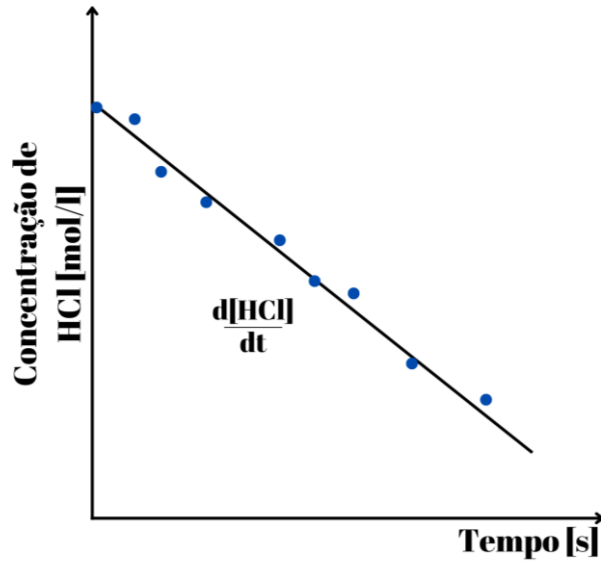
Por sua vez a área inicial do disco pode ser determinada a partir da equação 19

$$A_0 = \frac{A_c}{(1-\phi)} \quad (19)$$

Onde, A_c é área da secção transversal do disco [cm^2] e ϕ é porosidade.

A partir da determinação da concentração dos íons de cálcio nas alíquotas coletadas ao longo do tempo de reação e correlacionando a concentração de HCl obtém-se um gráfico com comportamento similar ao ilustrado na Figura 14:

Figura 14: gráfico característico da concentração de HCl versus o tempo de reação.



Fonte: autora

Igualando o valor da inclinação da reta como a diferencial da concentração do íon ao longo tempo e substituindo na Equação (18) resulta-se na Equação (19):

$$R_{H^+} = \frac{slope}{(1-\phi) \cdot A} \quad (19)$$

Para estimar a taxa do fluxo de transferência de massa utilizamos a Equação (20) proposta por Levich (1962) que apresenta validação para fluidos newtonianos, escoamento em regime laminar e elevados números de Schmidt.

$$j_{mt} = 0,6205 \cdot C_o \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{-\frac{1}{3}} \cdot \omega^{\frac{1}{3}} \quad (20)$$

Onde, j_{mt} é taxa do fluxo de transferência de massa [mol/cm²·s]; C_o é a concentração inicial do sistema ácido [mol/cm³]; D é o coeficiente de difusão [cm²/s]; μ é a viscosidade do sistema ácido [gm/s·cm]; ρ é a densidade do sistema ácido [gm/cm³]; ω é a velocidade angular do disco [rad/s].

Lembrando que, o número de Schmidt, Equação (21), correlaciona a viscosidade cinemática e a difusividade de massa enquanto a viscosidade cinemática, Equação (22), correlaciona propriedade do fluido como a viscosidade e densidade.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (21)$$

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (22)$$

Newman (1966) desenvolveu com base na proposta feita por Levich (1962) a Equação (23) e está tornou-se uma das mais utilizadas para determinar a taxa do fluxo de transferência de massa em experimentos de *rotating disk apparatus* e, neste trabalho, por ser válida em cenários nos quais $Sc > 100$.

$$j_{mt} = \left(\frac{0,62048 \cdot Sc^{\frac{-2}{3}} \cdot \sqrt{\nu}}{1 + 0,2980 \cdot Sc^{\frac{-1}{3}} + 0,14514 \cdot Sc^{\frac{-2}{3}}} \right) \cdot \omega^{\frac{1}{2}} \cdot (C_o - C_b) \quad (23)$$

Onde ν é a viscosidade cinemática do fluido [cm^2/s]; C_b é a concentração na superfície das espécies [mol/cm^3].

4.2.5 Análise quantitativa de íons de Ca^{2+}

A quantificação dos íons de cálcio foi realizada utilizando o Spectrometer AA modelo iCE 3000 Series da marca Thermo Scientific. As etapas estão descritas abaixo:

- As amostras previamente diluídas são aspiradas a uma velocidade de 4 a 7 [ml/min] através de um capilar para a câmara de nebulização dando início ao processo de nebulização que converte a amostra líquida em partículas de aerossol;
- A fonte de radiação emite um comprimento de onda característico do metal a ser analisado e as partículas de aerossol na presença da chama são volatilizadas convertendo-as no seu estado fundamental;
- O monocromador separa a linha espectral de interesse das demais linhas que podem ser emitidas pela fonte de radiação;
- A linha espectral de interesse é recebida por detectores que medem a intensidade da luz transformando o sinal luminoso em elétrico;
- O sinal é amplificado e registrado no processador. A intensidade da linha espectral de interesse é então medida duas vezes. A proporção das leituras foi medida em uma quantidade de absorção e então quantificado a presença dos elementos na amostra.

As leituras foram realizadas em função da concentração dos íons de cálcio, no entanto, devido às diferentes composições mineralógicas dos discos de rocha utilizou-se uma correlação considerando a estequiometria de cada reação para obtenção da concentração dos íons de H^+ .

4.2.6 Análise composicional e mineralógica

As amostras foram caracterizadas quanto a composição química e mineralogia, utilizando as técnicas de espectrometria de fluorescência de raio-X (FRX) e difração de raio-X (DRX). Para estas análises os fragmentos de rocha foram macerados a fim de obter um pó fino utilizado nas medidas. Para as análises de FRX utilizou-se um espectrômetro de dispersão por comprimento de onda (WDS), modelo Axios Minerals da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW.

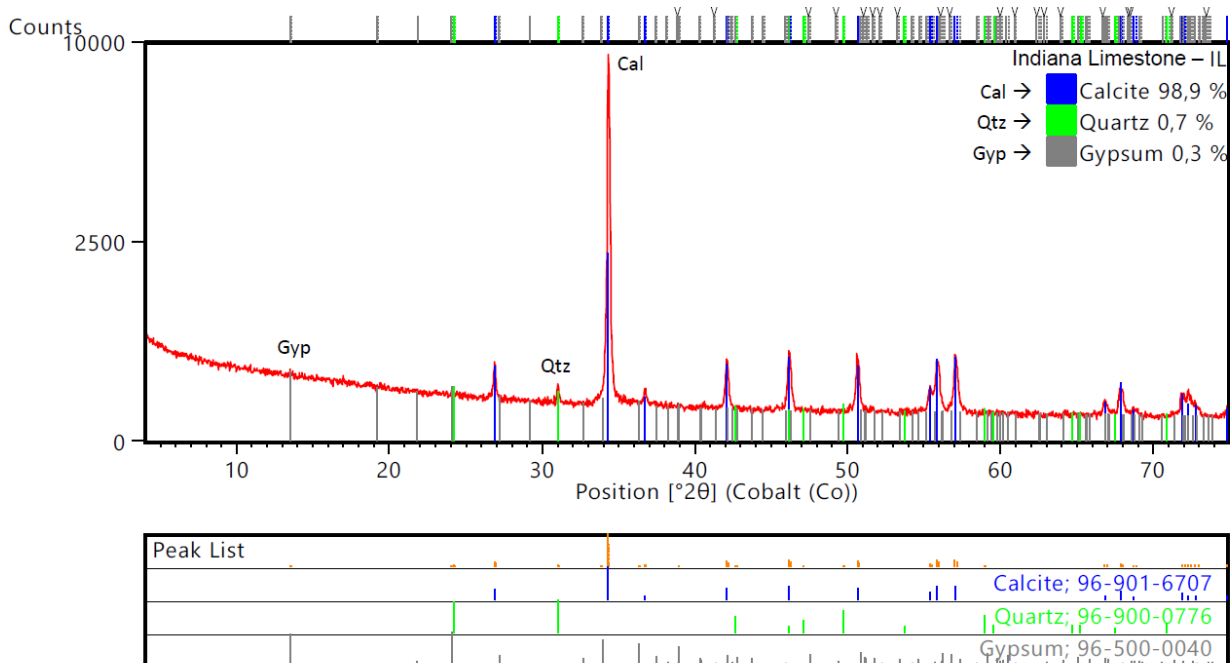
As análises de DRX foram realizadas em difratômetro de raios-X, modelo Empyrean da PANalytical. A aquisição dos dados foi feita através do software X'Pert Data Collector, enquanto o tratamento dos dados empregou o software X'Pert HighScore Plus (HSP). A identificação dos minerais foi realizada por meio da comparação dos dados obtidos com as fichas padrões disponíveis no International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File (ICDD-PDF) e na Crystallography Open Database (COD). Notavelmente, o COD fornece informações detalhadas que possibilitaram o refinamento dos dados utilizando o método Rietveld.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

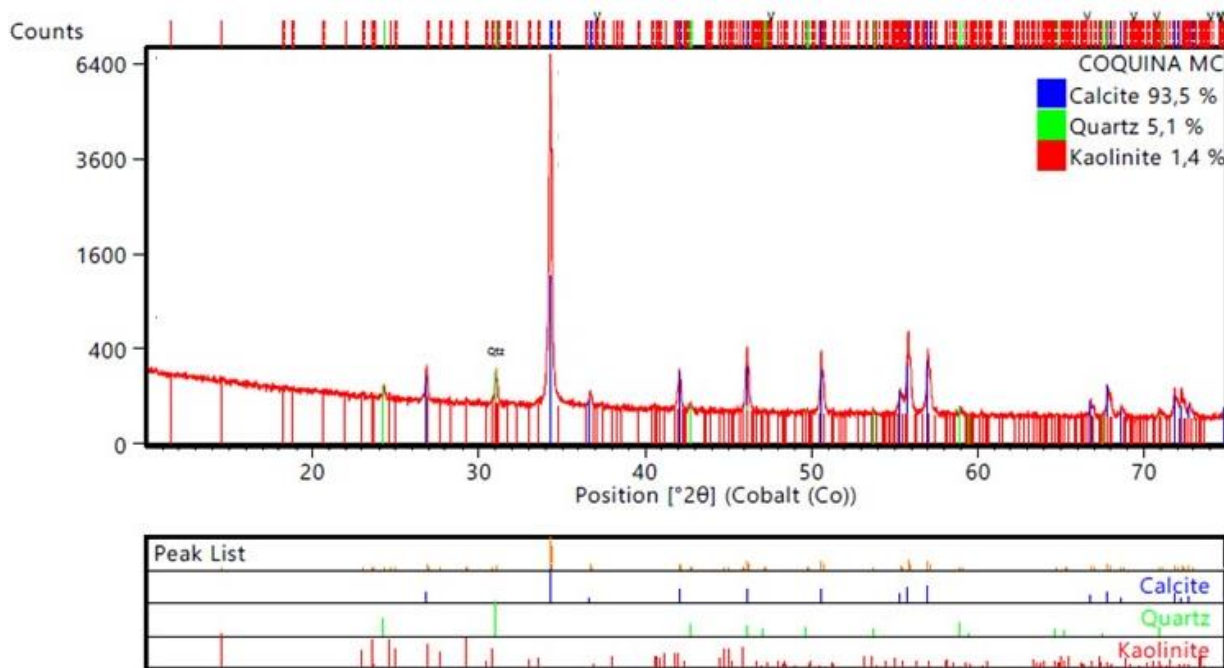
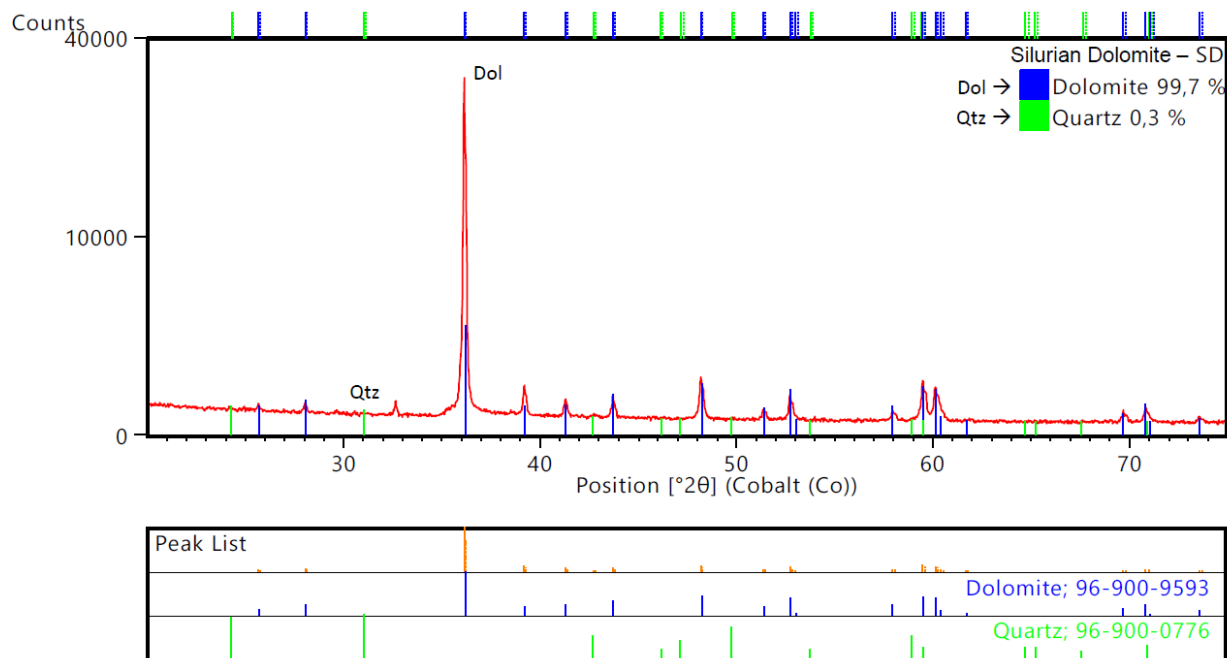
5.1 Caracterização elementar e mineralógica

Os resultados do difratograma de raio – X estão evidenciadas nas Figuras 15, 16 e 17 para as amostras de *Indiana limestone* (IL), coquina (COQ) e *Silurian dolomite* (SD). A amplitude dos picos observados no difratograma indicam quais minerais estão presentes na composição da amostra de rocha. Na Figura 15, por exemplo, têm-se 98,9% de calcita, 0,7% de quartzo e 0,3% de gypsum para amostra de IL, enquanto que para as amostras de COQ têm 93,5% de calcita, 5,1% de quartzo e 1,4% kaolinite e para as amostras de SD 99,7% de dolomita e 0,3% de quartzo. Neste sentido, o percentual de cada mineral na composição das amostras influencia fortemente na interação rocha – fluido e consequentemente, na dissolução da rocha.

Figura 15: difratograma de raio – X das amostras *Indiana limestone*



Fonte: Souza, 2023

Figura 16: difratograma de raio – X das amostras de coquina formação “Morro do chaves”**Figura 17:** difratograma de raio – X das amostras de *Silurian dolomite*

Fonte: Souza, 2023

Na Tabela 4, Tabela 5 e Tabela 6 tem-se os resultados comparativos entre a análise de espectrometria de fluorescência de raio – X, difração de raio – X obtida pelo método de Rietveld e a calcita teórica além dos resultados de pela ao fogo (PF) obtidos por gravimetria que se refere ao processo de perda por calcinação em mufla a 1000 °C por 2 horas que ao se tratar de um carbonato consiste basicamente na perda de CO₂ para amostras de *Indiana limestone*, Coquina e *Silurian dolomite*. A partir da Tabela 4 é possível observar que os resultados, por se tratar de uma amostra predominantemente composta por calcita, apresentam valores muito próximos entre si, inclusive, da calcita teórica. Os valores de 0,40% de MgO obtidos pela análise de fluorescência de raio – x estão presentes na calcita de formulação de (Ca_{0,99}Mg_{0,01})CO₃ que após o refinamento do fator de ocupação da posição atômica do Ca com substituição do Mg. Somado a isto, os valores de SiO₂ e SO₃ estão presentes devido a pequenas de quartzo e gipsium identificados também nas análises de difração de raio – X.

Tabela 4: comparação entre o FRX e o DRX das amostras de *Indiana limestone*

Componentes	FRX (%)	Rietveld	Calcita Teórica
CaO	55,42	55,08	56,03
PF	43,49	43,57	43,97
SiO ₂	0,41	0,49	-
MgO	0,40	0,40	-
SO ₃	0,26	0,17	-
Fe ₂ O ₃	0,14	-	-

Na Tabela 5 têm-se os resultados de fluorescência de raio – X para as amostras de coquina. O valor de 0,35 de MgO considerou a formula Ca_{0,99}Mg_{0,01})CO₃, com isto, conclui-se que a amostra de coquina apresenta menor quantidade de óxido de magnésio na sua estrutura se comparados a IL, no entanto, maior variabilidade de minerais.

Tabela 5: resultados de FRX de amostras de coquina

Componentes	FRX (%)
CaO	51,7
PF	40,7
MgO	0,35
SiO ₂	4,90
Fe ₂ O ₃	0,36

Al ₂ O ₃	1,10
SO ₂	0,28
SrO	0,11
P ₂ O ₅	0,21
K ₂ O	0,38

Na Tabela 6 estão evidenciados os resultados da análise química de fluorescência de raio – X comparando-os com os resultados dos cálculos estequiométricos obtidos por análise química de fases da técnica de difração de raio – X. Os resultados da análise por FRX e pelo método de Rietveld apresentam valores muito próximos entre si e dos cálculos teóricos indicando que a composição da amostra de dolomita está bem definida e caracterizada. O valor de 0,40% obtido a partir do frx que considerou a fórmula $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,992}\text{Fe}_{0,008})(\text{CO}_3)_2$ e após o refinamento do fator ocupação ocorreu a substituição atômica do elemento Fe com a substituição do Mg.

Tabela 6: comparação entre o FRX e o DRX das amostras de *Silurian dolomite*

Componentes	FRX (%)	Rietveld	Calcita Teórica
CaO	29,96	30,29	30,41
PF	48,40	47,55	47,73
SiO ₂	0,22	0,15	-
MgO	21,23	21,55	21,86
Fe ₂ O ₃	0,21	0,43	-

5.2 Caracterização Petrofísica

Na Tabela 7 têm-se os dados gerais e petrofísicos das amostras utilizadas sendo possível observarmos o código de catalogação, a formação, o processo de dissolução, a massa e a porosidade de cada amostra.

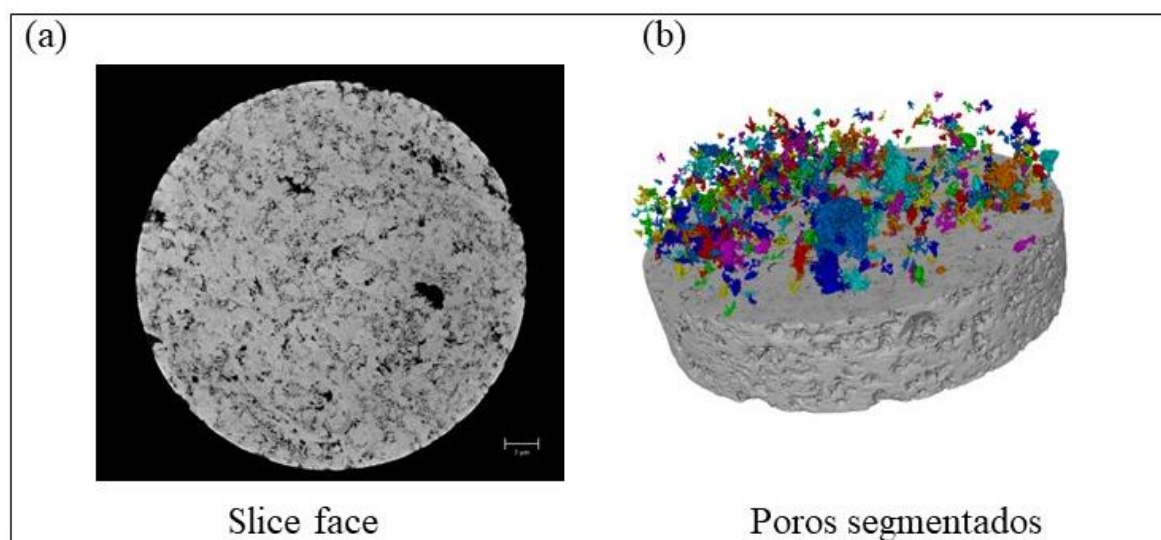
Tabela 7: dados gerais e resultados de petrofísica básica

Código da amostra	Formação	Dissolução	Rotação	Massa (g)	Porosidade (%)
REAT001	IL	Estático	-	38,86	21,86
REAT002	COQ	Estático	-	40,51	18,83
REAT003	SD	Estático	-	44,45	13,45
REAT004	IL	Dinâmico	100	39,88	19,75
REAT005	IL	Dinâmico	200	39,22	19,96
REAT006	IL	Dinâmico	500	35,98	20,52
REAT007	COQ	Dinâmico	100	40,45	19,74
REAT008	COQ	Dinâmico	200	40,41	19,91
REAT009	COQ	Dinâmico	500	41,14	19,88
REAT010	SD	Dinâmico	100	44,76	13,97
REAT011	SD	Dinâmico	200	44,61	14,16
REAT012	SD	Dinâmico	500	44,51	13,80
RDA001	COQ	<i>Rotating disk</i>	100	40,24	18,62
RDA002	COQ	<i>Rotating disk</i>	1000	41,90	16,99

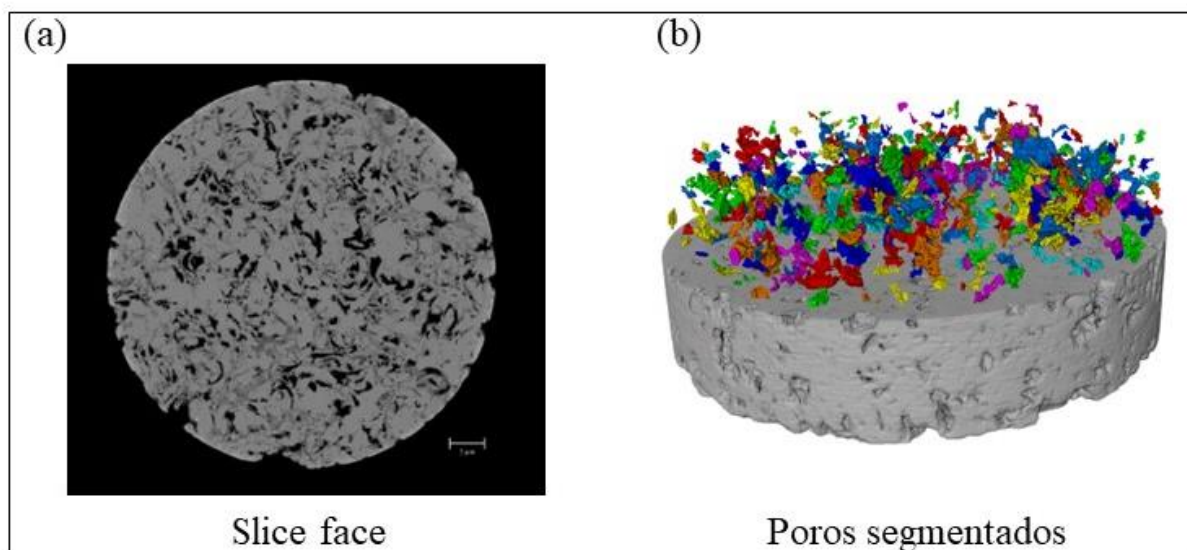
As imagens de microtomografia podem auxiliar na interpretação de resultados da interação rocha - fluido a depender do tratamento aplicado a elas. Neste estudo, esta técnica foi utilizada com objetivo de compreender como a porosidade e tamanho de poros podem influenciar na reação química entre HCl e os discos de rochas carbonáticas. Nas figuras 18, 19, e 20, resumidamente, pode-se visualizar o *slice* da face, imagem da secção transversal do disco, e os mil maiores poros segmentados a um comprimento equivalente a 1/3 do disco de rocha. Observou-se que as amostras de mesma mineralogia apresentam similaridades quanto a estrutura dos poros nos *slices* da face, por isto, discutiremos de forma geral e no anexo I estão disponíveis os resultados individuais referentes aos discos utilizados.

Na Figura 18 tem-se as imagens de microtomografia referentes ao processo de dissolução para um disco de *Indiana limestone*. No *slice* da face, Figura 18.a, é possível visualizar a presença de poros de tamanhos variados, dando ênfase ao de poros de tamanho significativos que podem atuar como facilitador da reação química, pois, aumenta a área disponível ao ataque ácido. Para auxiliar esta discussão ainda pode-se considerar as imagens dos poros segmentados, Figura 18.b, no qual observa-se que a distribuição e tamanho dos poros.

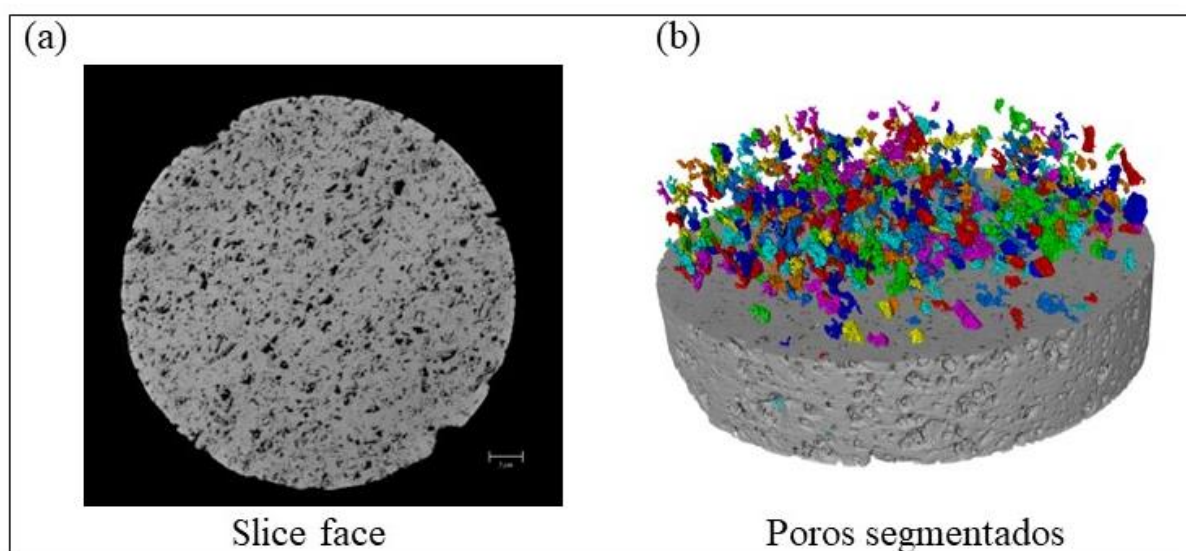
Figura 18: imagens de microCT – avizo do disco de *Indiana limestone*



Nos resultados de microtomografia dos discos de coquina, Figura 19, é notório que no *slice* da face, Figura 19.a, a quantidade de poros está melhor distribuída, mas, de formato mais irregular em relação ao *slice* da face dos discos de *Indiana limestone* e estas diferenças podem ser compreendidas como um fator que caracteriza a heterogeneidade das rochas carbonáticas. Nos poros segmentados da coquina, Figura 19.b, visualiza-se que o disco apresenta maior volume de poros em comparação ao disco de IL, contudo, menores tamanhos de poros.

Figura 19: imagens de microCT – avizo do disco de coquina

Na Figura 20 observa-se os resultados de microtomografia para o disco de *Silurian dolomite* sendo possível visualizar a partir do *slice*, Figura 20.a, a presença de poros, mas em menores tamanhos se comparado aos demais discos deste estudo, além disso, os poros segmentados, Figura 20.b mostram que apesar de em grande quantidade os poros estão mais afastados e/ou isolados.

Figura 20: imagens de microCT – avizo do disco de *Silurian dolomite*

5.3 Dissolução estática

5.3.1 Análise da concentração de HCl

No processo de dissolução estática observa-se como a reação ácido – rocha se comporta na ausência de parâmetros que podem alterar significativamente a taxa de dissolução e coeficiente de difusão e que são aplicados na dissolução dinâmica e *rotating disk*, a saber: velocidade de rotação e pressão, respectivamente. A partir dos resultados da leitura da absorção atômica obtém-se a concentração de cálcio ao longo do tempo e por meio de correlação estequiométrica obtém-se a concentração de HCl para amostras de *Indiana limestone*, coquina e *Silurian dolomite*, Figura 21, 22 e 23, respectivamente. Os resultados indicam o aumento da dissolução da rocha ao longo do tempo, pois, a quantidade de HCl disponível no meio aquoso diminui indicando que está sendo gasto.

Figura 21: concentração de HCl ao longo do tempo para amostra de *Indiana limestone*

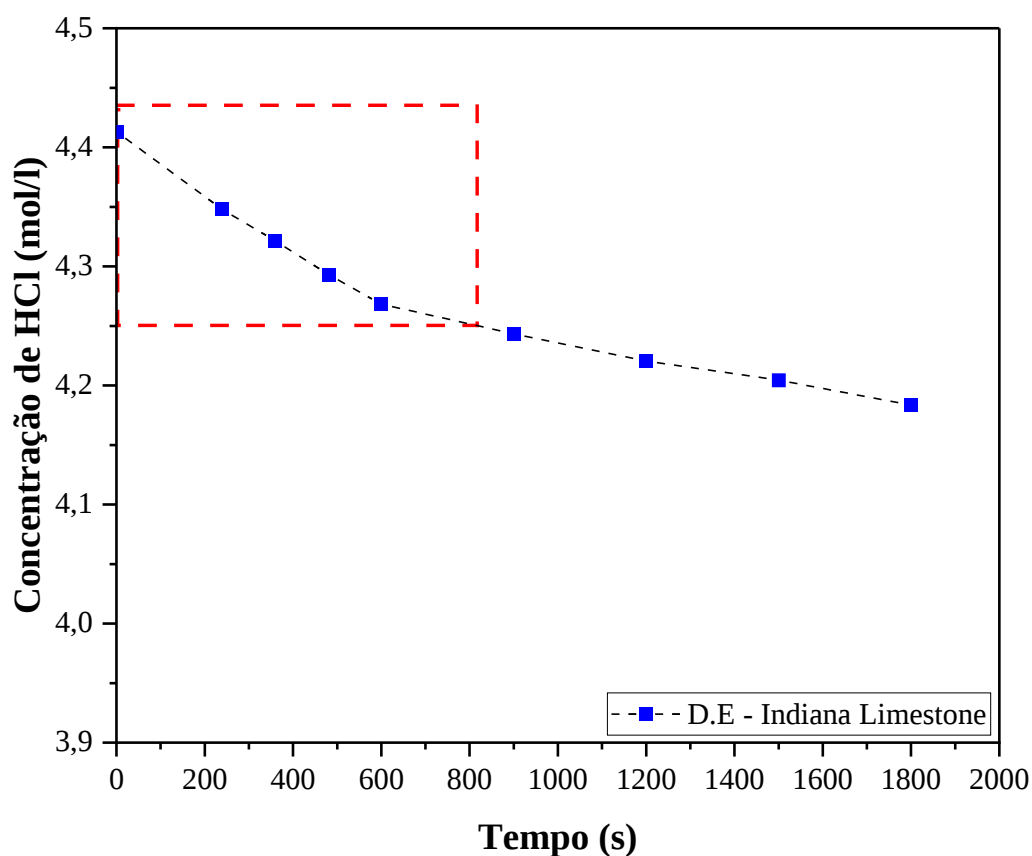
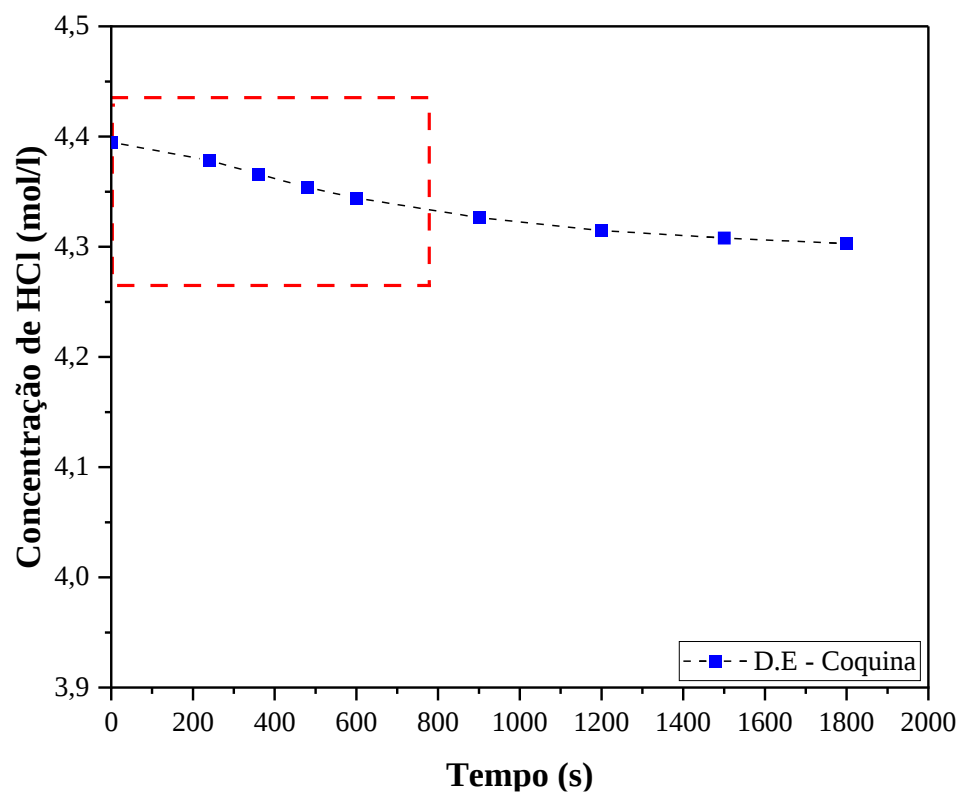
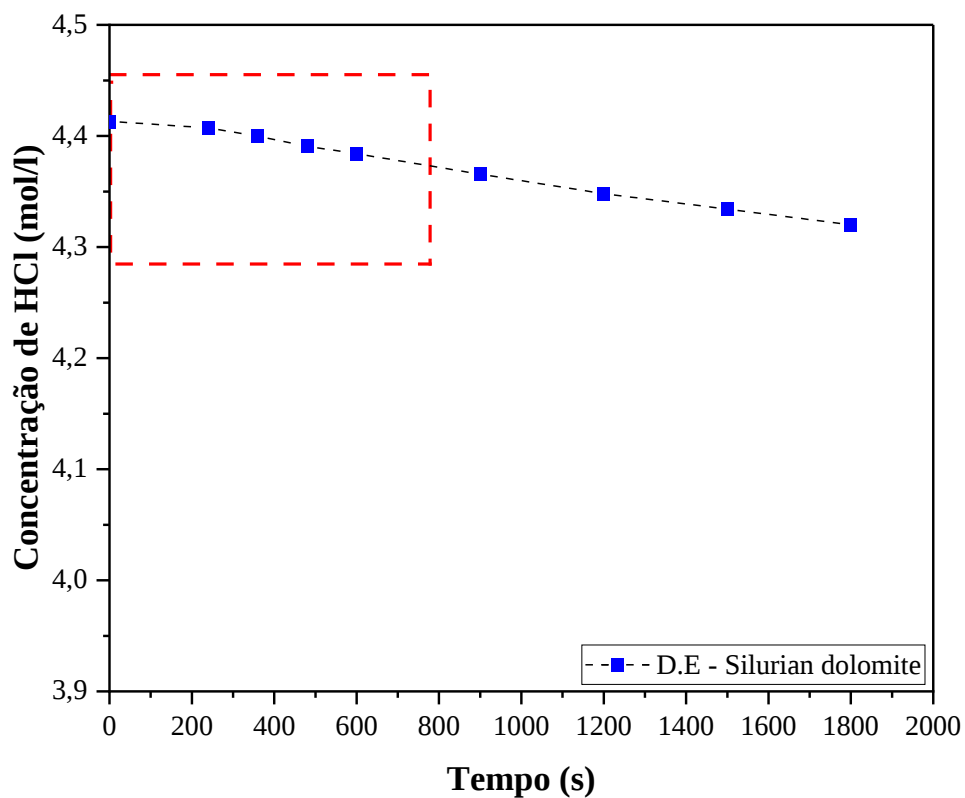


Figura 22: concentração de HCl versus tempo para amostra de Coquina**Figura 23:** concentração de HCl versus tempo para amostras de *Silurian dolomite*

Ainda sobre as Figuras 21, 22 e 23 pode-se observar que a área tracejada em vermelho foi a região considerada para obtenção do parâmetro $d[\text{HCl}]/dt$, regressão linear, pois, é o trajeto no qual a curva se comporta linearmente em função do tempo. Ivanishin e Nasr-El-Din (2021b); Taylor e Nasr-El-Din (2009) reportaram nos seus estudos os principais fatores que podem contribuir para o comportamento não linear, entre as possibilidades para este estudo, cita-se a rápida reação rocha – fluido pois a não linearidade é predominante, a partir dos 10 minutos, para os discos de indiana limestone e coquina, ricos em calcita, enquanto, para os discos de dolomita durante todo processo de reação permaneceu linear confirmando a correlação interação rocha – fluido como um dos fatores responsável para a não linearidade. Outro dado a ser observado são os valores de R^2 que indicam a quão próximo os dados estão da linha regressão ajustada e a inclinação da reta que permite obter um valor matemático para o parâmetro $d[\text{HCl}]/dt$ que faz parte da equação para calcular a taxa de reação, os dados citados estão resumidos na tabela 8.

Tabela 8: valores da inclinação da reta e R^2 referentes aos dados de concentração de HCl versus tempo – estático

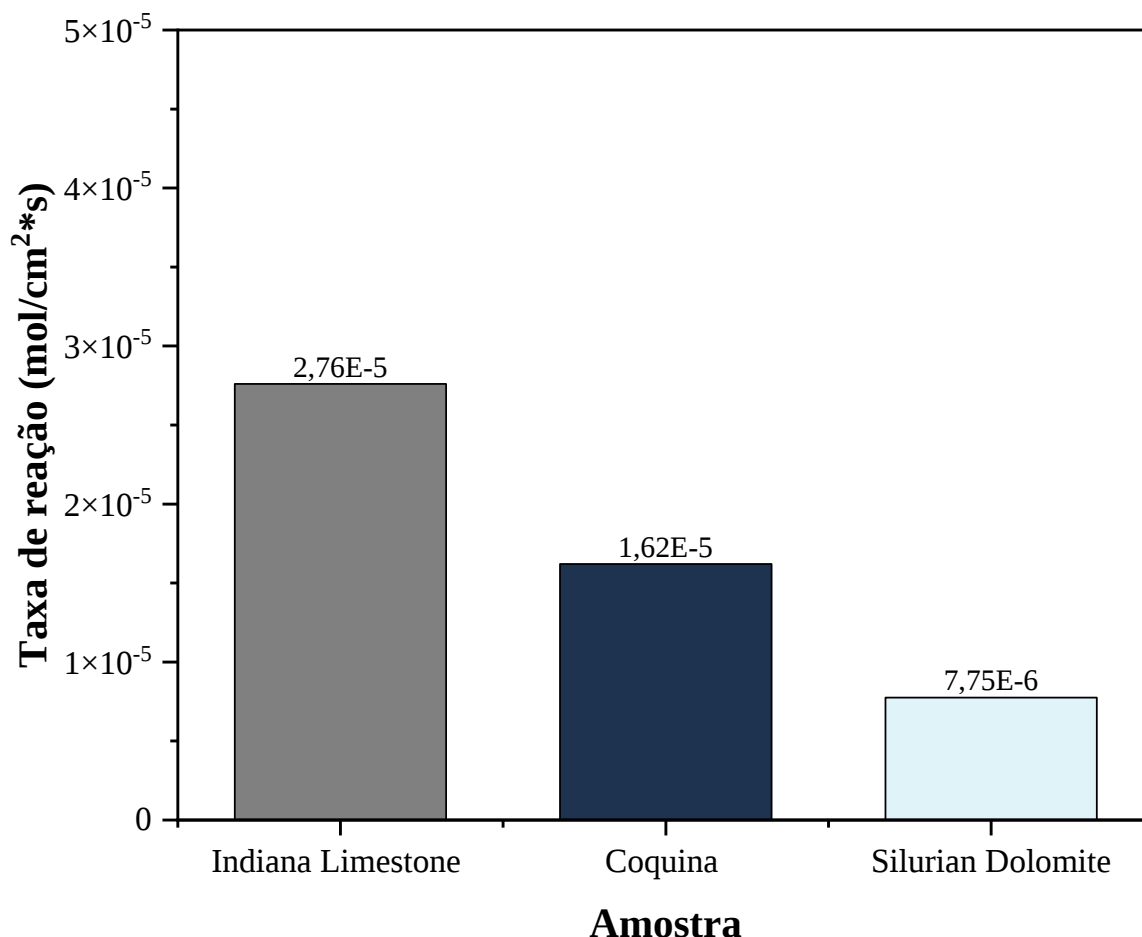
	REAT001	REAT002	REAT003
R^2	0,98	0,98	0,95
Inclinação da reta (mol/L.s)	2,02E-04	1,14E-04	5,10E-05

5.3.2 Impacto da dissolução estática na taxa de reação e perda de massa

Na Figura 24 tem-se os resultados gráficos da taxa de reação para diferentes tipos de amostra na qual a taxa de reação apresentou valores de $2,79 \cdot 10^{-5}$ (mol/cm².s) para *Indiana limestone*, $1,62 \cdot 10^{-5}$ (mol/cm².s) para coquina e $7,72 \cdot 10^{-6}$ (mol/cm².s) para *Silurian dolomite*. A amostra de IL que têm na composição 98,9 wt% de calcita reagiu mais fortemente se comparado a coquina que apresentou 93,5 wt% de calcita e Silurian que possui 99,7 wt% de dolomita, portanto, estes resultados confirmam que o HCl reage mais fortemente ao interagir com os minerais de calcita se comparados aos minerais de dolomita. Outra informação importante a ser extraída destes resultados refere-se aos valores de taxa de reação aproximados entre os discos de coquina e silurian, isto indica que, para rochas de composição mineralógica não predominantemente calcita, outros parâmetros, como a porosidade podem desempenhar maior influência na interação rocha – fluido. Somado a isto, a porosidade é um parâmetro a ser

considerando, pois, o disco que apresentou maior valor de porosidade (indiana limestone) reagiram mais em comparação aquelas de menor porosidade (coquina e silurian dolomite).

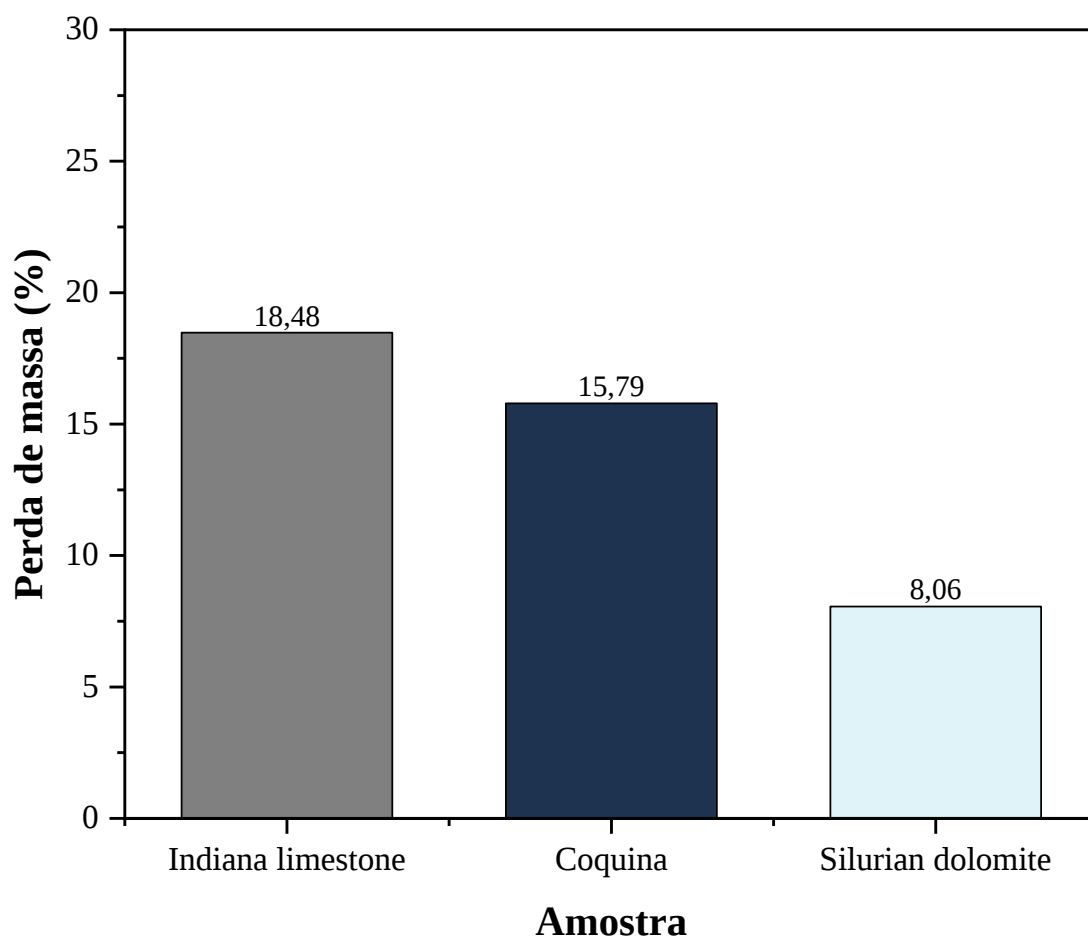
Figura 24: taxa de reação para *Indiana limestone*, coquina e *Silurian dolomite*



Os valores de taxa de reação obtidos a partir da metodologia de dissolução estática são aproximados aos de *rotating disk* disponíveis na literatura nos quais os dados estão na faixa de 10^{-5} a 10^{-6} para as reações mais conhecidas: HCl – carbonato. Macroscopicamente, estes resultados podem ser atribuídos a ausência de pressão no sistema que, possivelmente, implica na formação de bolhas de CO_2 que, por sua vez, diminuem a disponibilidade de H^+ a superfície da rocha devido ao fluxo de CO_2 (g) como produto da reação retornando para a solução. Outrossim, a formação de CO_2 poderá acarretar mudanças na hidrodinâmica do fluido tornando o processo reativo ainda mais complexo. A presença de CO_2 (g) na mistura ácida é um ponto a ser avaliado na escolha do método de dissolução pois os resultados de taxa de reação e coeficiente de difusão podem ser superestimados e não representativos do processo de reação ácido – rocha.

Os resultados da perda de massa, Figura 25, representam o percentual de rocha dissolvida ao reagir com o ácido, sendo possível correlacionar a proporção da perda de massa à taxa de dissolução ao concluir que quanto maior a perda de massa maior será a taxa de dissolução. Neste sentido, o disco de IL, REAT001, apresentou um percentual de perda de massa de 18,48%, o disco de COQ, REAT002, 15,79% e o disco de 8,06% Sendo válido ressaltar, que a perda de massa é referente ao processo de dissolução do carbonato de cálcio e/ou magnésio, isto é, refere-se à composição da rocha como um todo e não apenas ao mineral que reagiu com a solução ácida.

Figura 25: percentual de perda de massa para *Indiana limestone*, Coquina e *Silurian dolomite* na dissolução estática

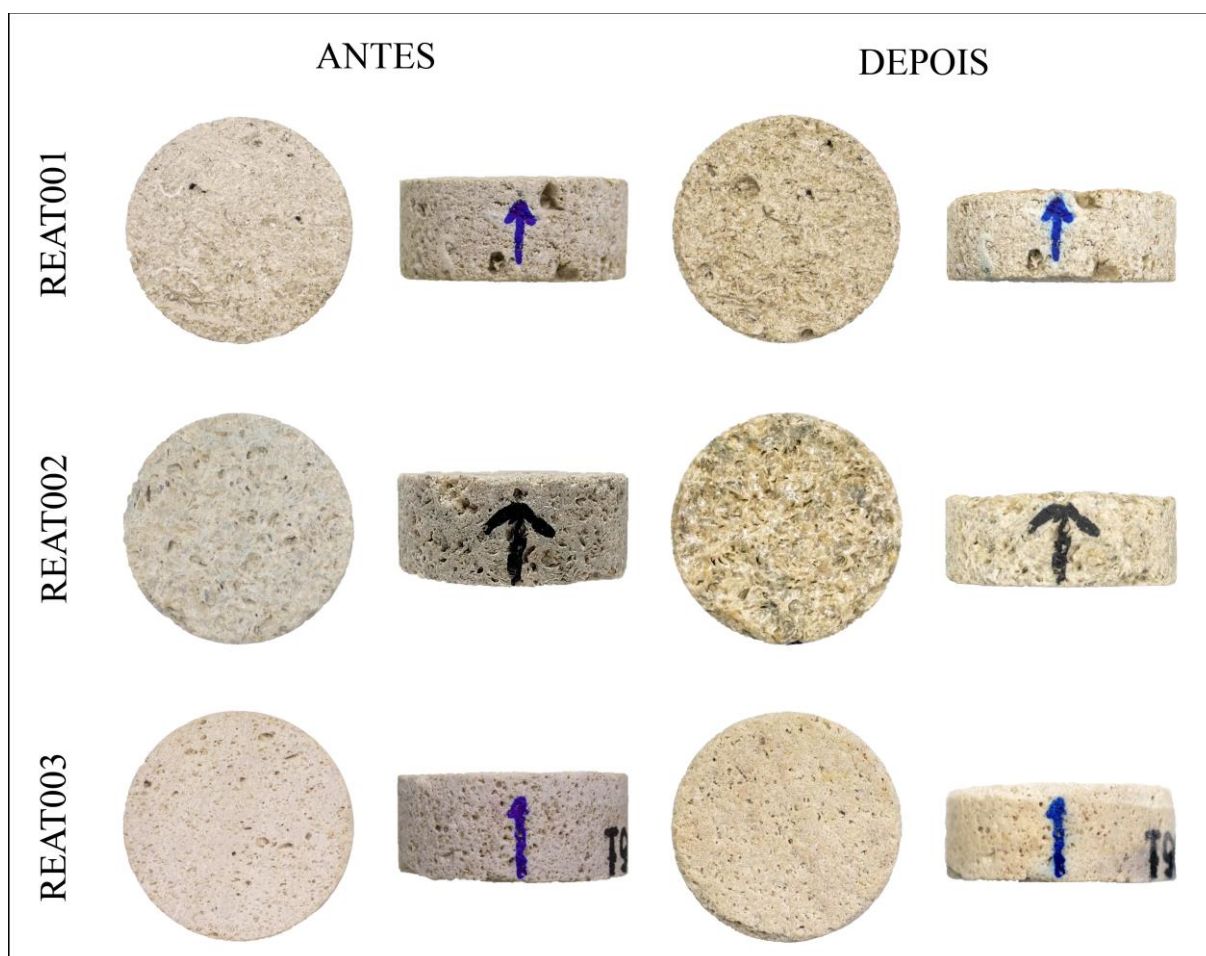


5.3.3 Interação rocha – fluido visualizadas a partir das imagens de fotografias

Uma das principais formas de análise visual em relação aos resultados de reação rocha-fluido são as fotografias. As fotografias funcionam como meio comparativo do antes e pós interação para visualizarmos o efeito do processo de reação química. A partir dessas imagens pode-se observar a proporção da dissolução da rocha ao entrar em contato com a solução ácida, a exemplo, Figura 26, disco REA001, é possível visualizar a face antes e pós interação no disco

de *indiana limestone* onde verifica-se o desaparecimento e aparecimento de novos poros indicando a dissolução da face além da visível diminuição na lateral da amostra de *indiana limestone* se compararmos o antes e pós interação. Enquanto o disco REAT002 apresenta maior irregularidade na face tanto antes quanto pós reação, possivelmente, em função do formato de poros da Coquina como sendo irregular devido a presença de conchas e bivalves na sua composição que implicam em uma porosidade moldica. Na vista lateral pós interação é notório o resultado da dissolução em função da diminuição no comprimento do disco, no entanto, em menor escala se comparado a dissolução do disco REAT001. As fotografias do disco REAT003 evidencia as mudanças na estrutura física do disco de *Silurian*, devido a dissolução da rocha se tornam mais sutis de serem observadas a partir de fotografias de vista laterais e isto pode ter acontecido em decorrência da baixa porosidade e menor tamanho de poros dos discos além do menor poder de dissolução do HCl ao reagir com os minerais de dolomita se compararmos com a calcita, por exemplo. No entanto, a dissolução da rocha pode ser observada também pelo desaparecimento de alguns poros e surgimento de novos ainda que em menor escala e tamanho.

Figura 26: fotografias comparativas antes e depois dos discos submetidos a dissolução estática

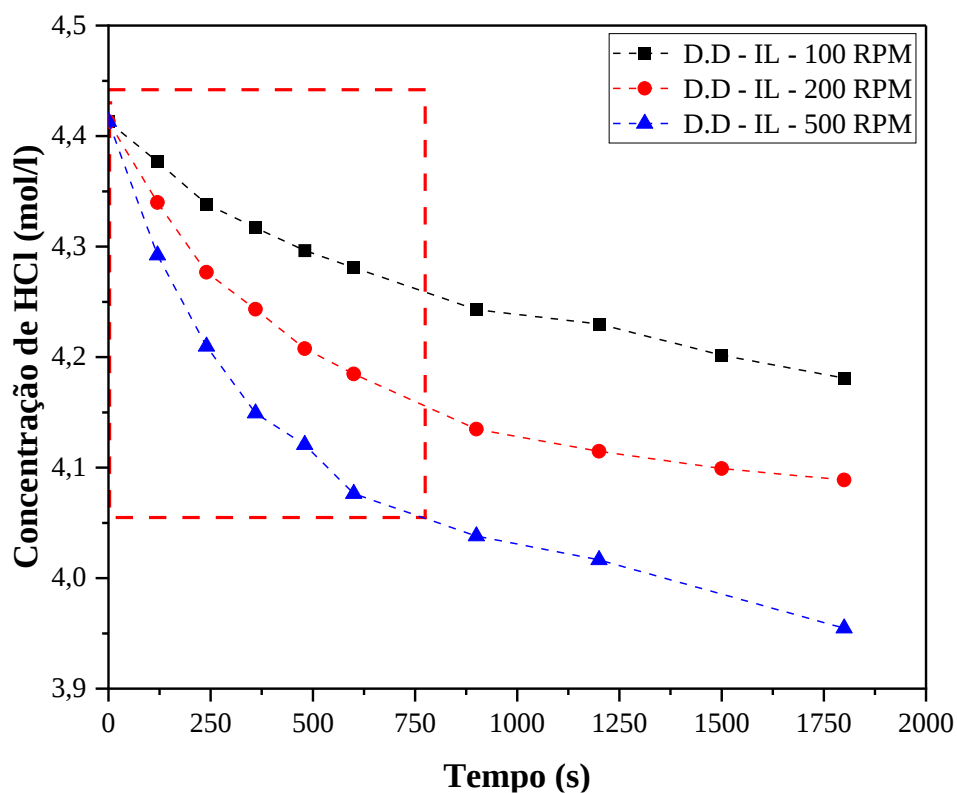


5.4 Dissolução dinâmica

5.4.1 Análise da concentração de HCl

A dissolução dinâmica possui como característica a presença da velocidade de rotação que garante a hidrodinâmica do fluido. Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** têm-se as curvas de concentração de HCl para os discos de *Indiana limestone* submetidos a diferentes rotações sendo possível observar a diminuição da concentração dos íons de H^+ ao longo do tempo. As curvas da concentração de HCl diminuem à medida em que ocorre a reação química indicando que o ácido está sendo consumido. À medida que aumenta a velocidade de rotação diminui a concentração de HCl na solução sendo um indicativo do aumento da dissolução da rocha.

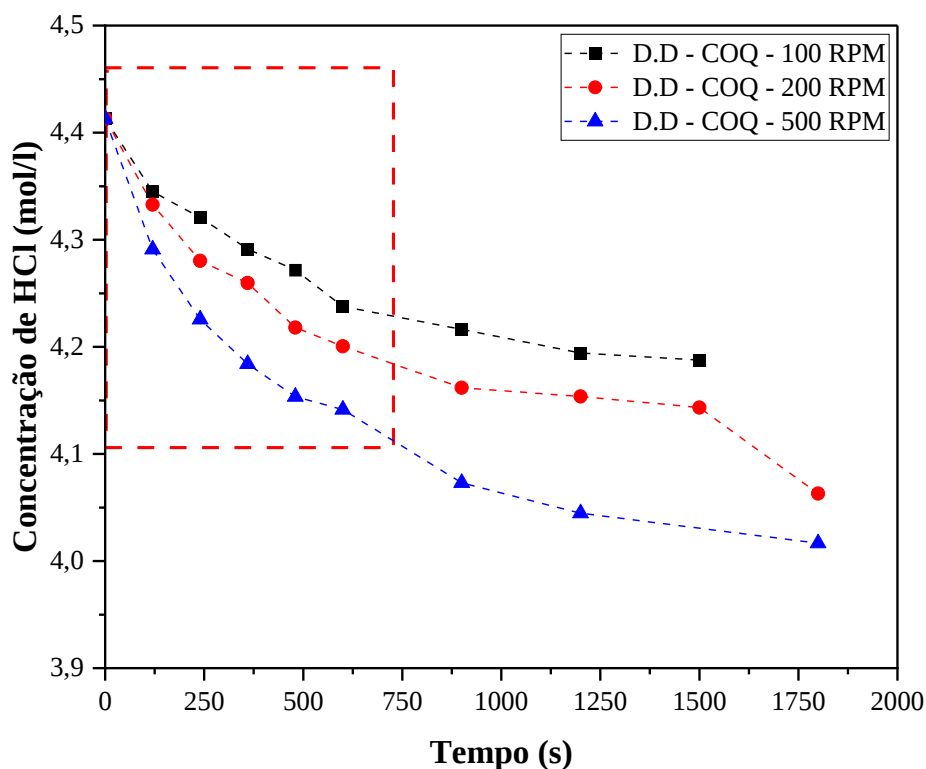
Figura 27: concentrações de HCl *versus* tempo para os discos de *Indiana limestone* em diferentes rotações



Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estão dispostos os resultados referentes a s curvas de concentração de HCl ao longo do tempo para diferentes rotações dos discos de coquina. Os resultados indicam a influência da velocidade de rotação no aumento da interação rocha – fluido e consequentemente na diminuição da concentração de HCl. Além disso, conclui-se que, o aumento da velocidade de rotação de 200 para 500 rpm não implicou em uma diminuição significativa da concentração de HCl o que permite interpretar que a hidrodinâmica

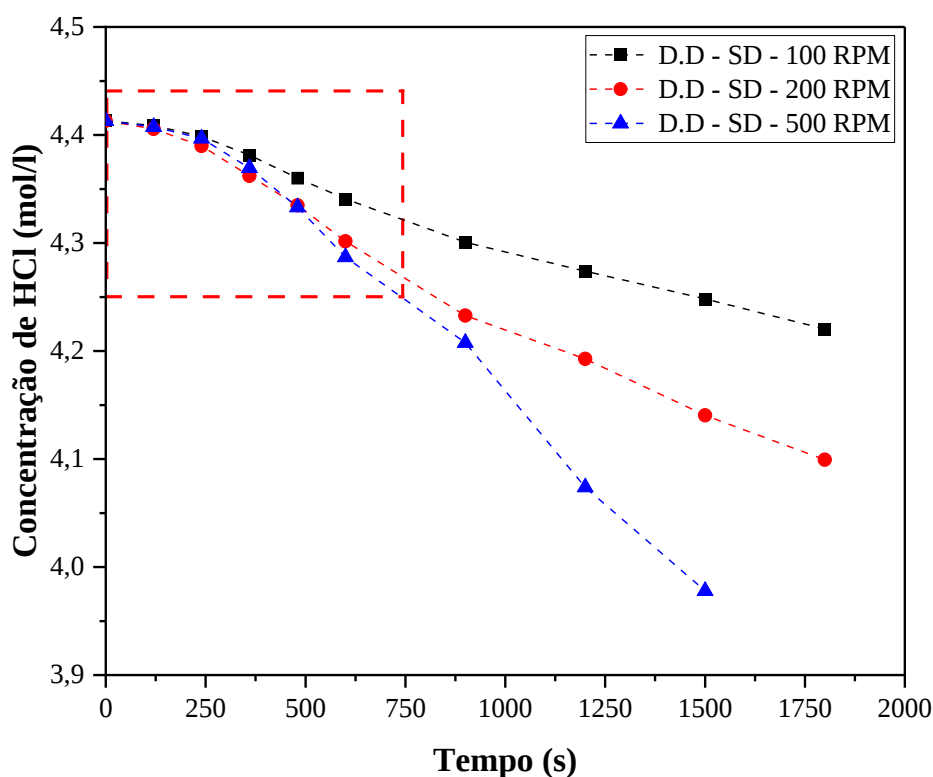
do fluido não é um parâmetro que altera bruscamente a concentração dos íons para a configuração da dissolução dinâmica.

Figura 28: concentração de HCl versus tempo para as discos de coquina em diferentes rotações



Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** visualiza-se as curvas de concentração de HCl para amostras de *Silurian dolomite* em diferentes velocidades de rotação. Os resultados indicam que a concentração de HCl diminui em função do tempo de contato rocha – fluido e em função da velocidade de rotação. As curvas das concentrações de HCl nas rotações de 200 e 500 RPM apresentam menores concentrações se comparado a curva na rotação de 100 RPM indicando que houve um aumento na interação rocha-fluido, além disso, estão muito próximas entre si o que significa que a velocidade de rotação a partir de 200 RPM tem menor influência na interação dolomita – HCl.

Figura 29: concentração de HCl *versus* tempos para os discos de *Silurian dolomite* em diferentes rotações



Os valores referentes a inclinação da reta e os dados de ajuste, R^2 , para a dissolução dinâmica estão resumidos na Tabela 9. Com base nos valores obtidos de R^2 observa-se que os dados não apresentam excelentes ajustes indicando o início de uma não linearidade.

Tabela 9: valores da inclinação da reta e R^2 referentes aos dados de concentração de HCl *versus* tempo - dinâmico

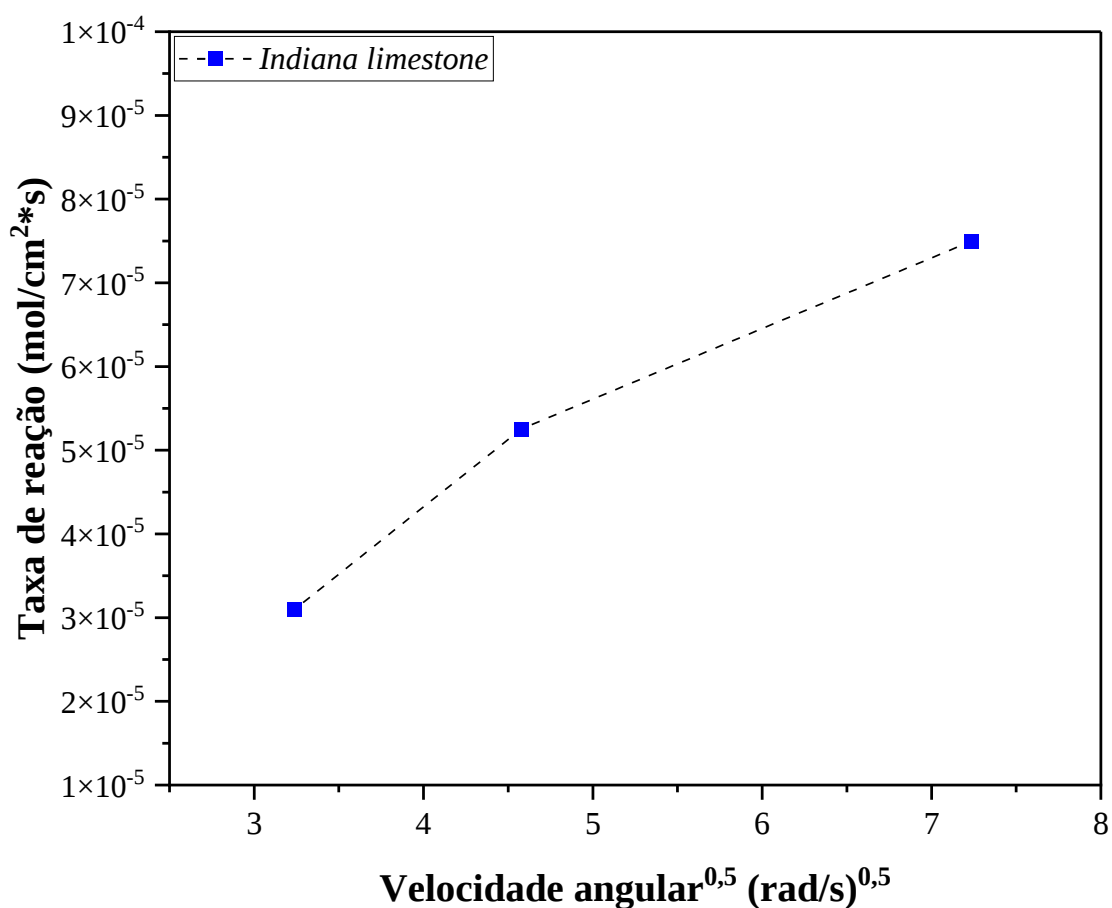
Código da amostra	R^2	Inclinação da reta
		(mol/L·s)
REAT004	0,96	2,20E-04
REAT005	0,95	3,74E-04
REAT006	0,93	5,38E-04
REAT007	0,99	2,34E-04
REAT008	0,94	3,40E-04
REAT009	0,88	4,32E-04
REAT010	0,95	1,25E-04
REAT011	0,95	1,90E-04

REAT012	0,90	2,10E-04
---------	------	----------

5.4.2 Impacto da dissolução dinâmica na taxa de reação e perda de massa

A taxa de reação mensura a dissolução da rocha ao interagir com a solução ácida. Neste sentido, na Figura 30, 31 e 32 têm-se os resultados da taxa de reação versus velocidade angular para os discos de *Indiana limestone*, Coquina e *Silurian dolomite*, respectivamente. O comportamento do gráfico indica que a taxa de reação aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade angular independente da mineralogia. Contudo, os resultados mostram que as amostras de IL apresentaram maiores taxas de reações em detrimento as amostras de COQ e SD, portanto, infere-se que a mineralogia influencia fortemente a dissolução da rocha.

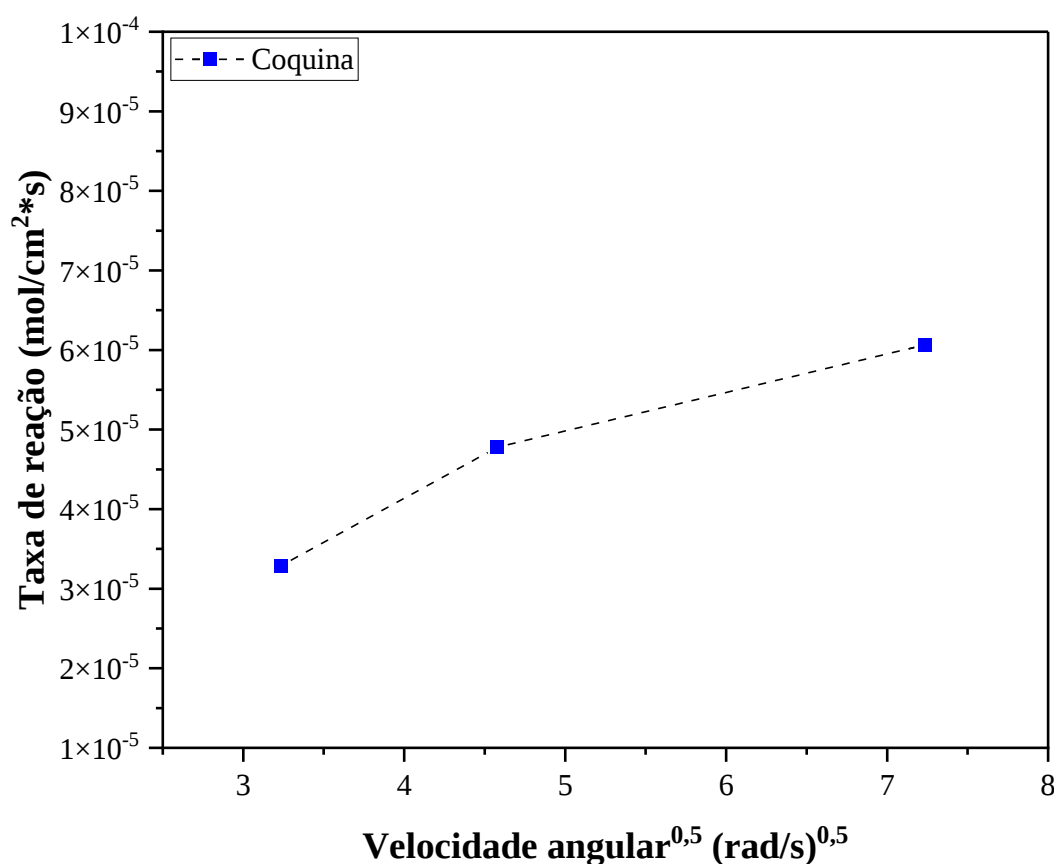
Figura 30: taxa de reação versus velocidade angular – *Indiana limestone*



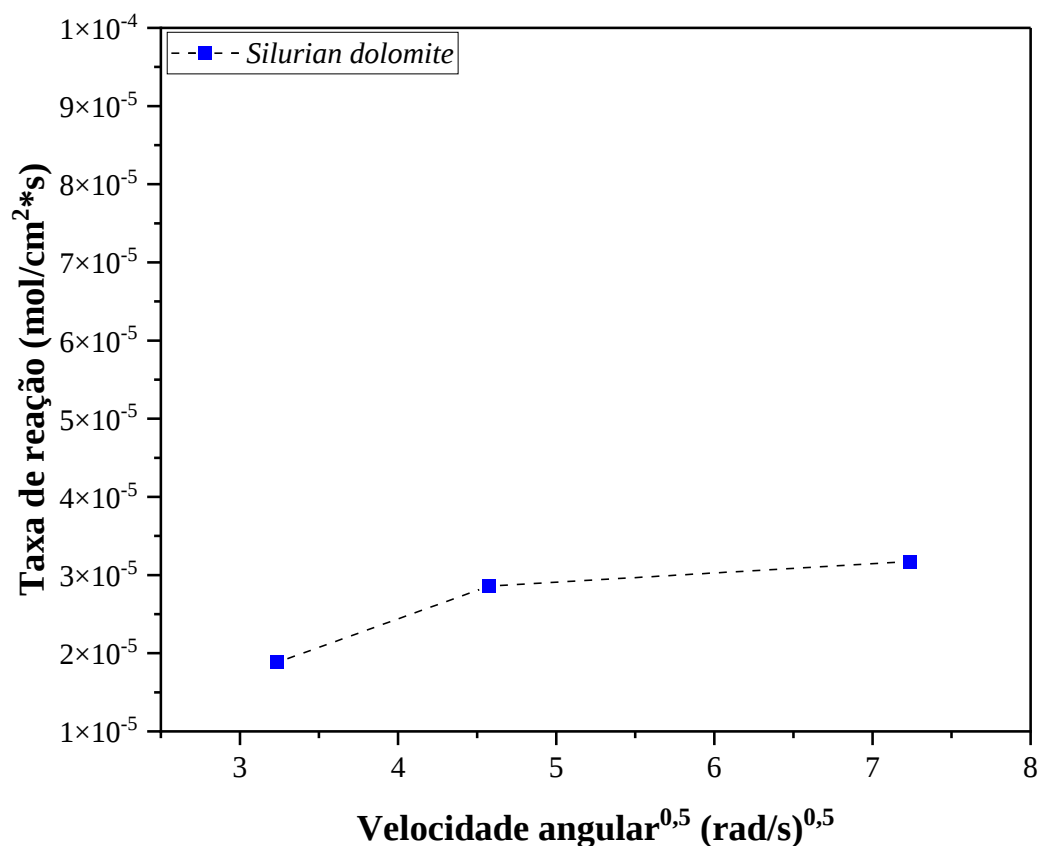
Na Figura 31 têm-se os resultados de taxa de reação para as amostras de coquina. Os resultados de difração de raio – X apontaram altos índices de calcita na composição mineralógica da coquina formação “Morro do chaves”, contudo, diferentemente da *indiana*

limestone, é possível encontrarmos a presença de outros minerais, como o quartzo, o que garante maior heterogeneidade mineralógica à coquina. Outro ponto a ser analisado é que na velocidade angular inicial a taxa de dissolução da coquina é maior em relação as demais amostras e isto pode ser compreendido a partir da porosidade. A coquina apresenta poros de tamanhos maiores e irregulares o que implica em maior área disponível ao ataque ácido, consequentemente, maiores taxa de reação.

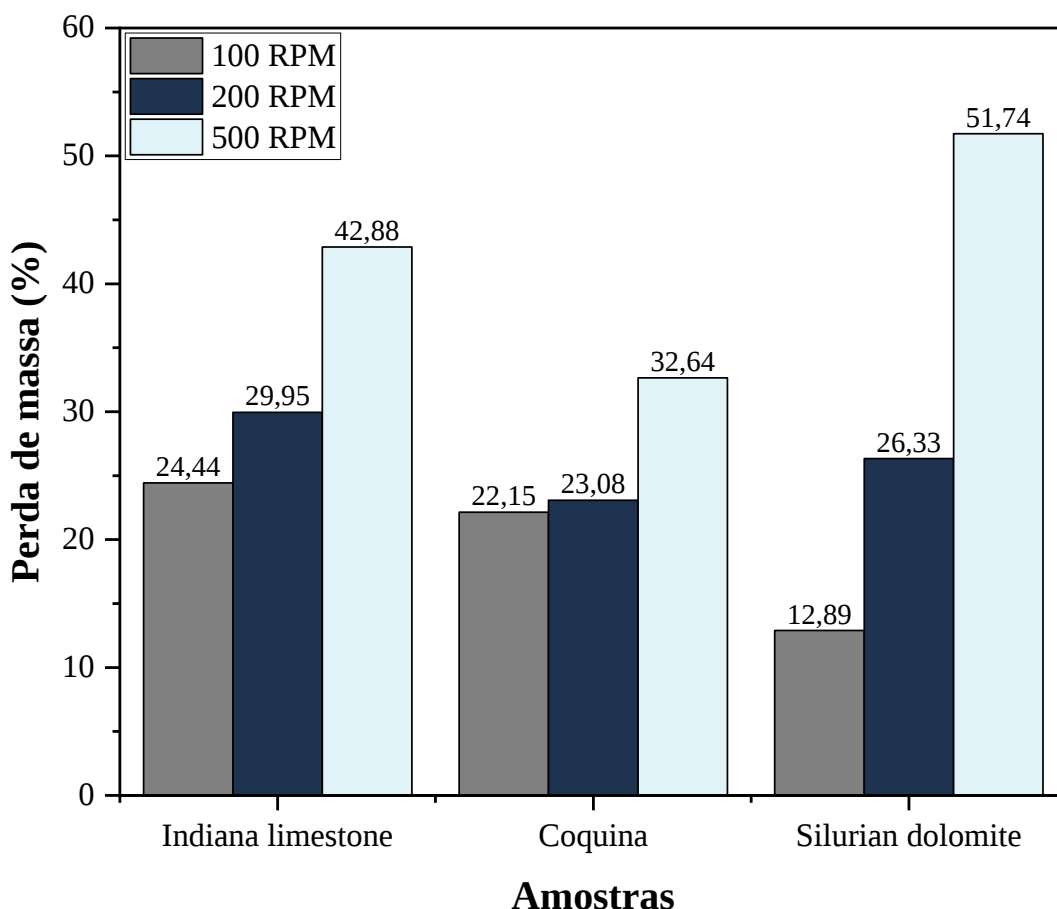
Figura 31: taxa de reação *versus* velocidade angular – Coquina



Na Figura 32 visualiza-se os resultados da taxa de reação para amostras de *Silurian dolomite* sendo notório que estas apresentam menores taxas de reação se comparada as demais mineralogias. Alguns fatores podem ter contribuído para baixas taxas de reações, tais como, a composição mineralógica rica em dolomita que possui menor interação com HCl bem como menor porosidade e menor tamanho de poros que podem ser confirmadas a partir dos resultados do porosímetro, Tabela 7, e as imagens de microCT, respectivamente.

Figura 32: taxa de reação versus velocidade angular – *Silurian dolomite*

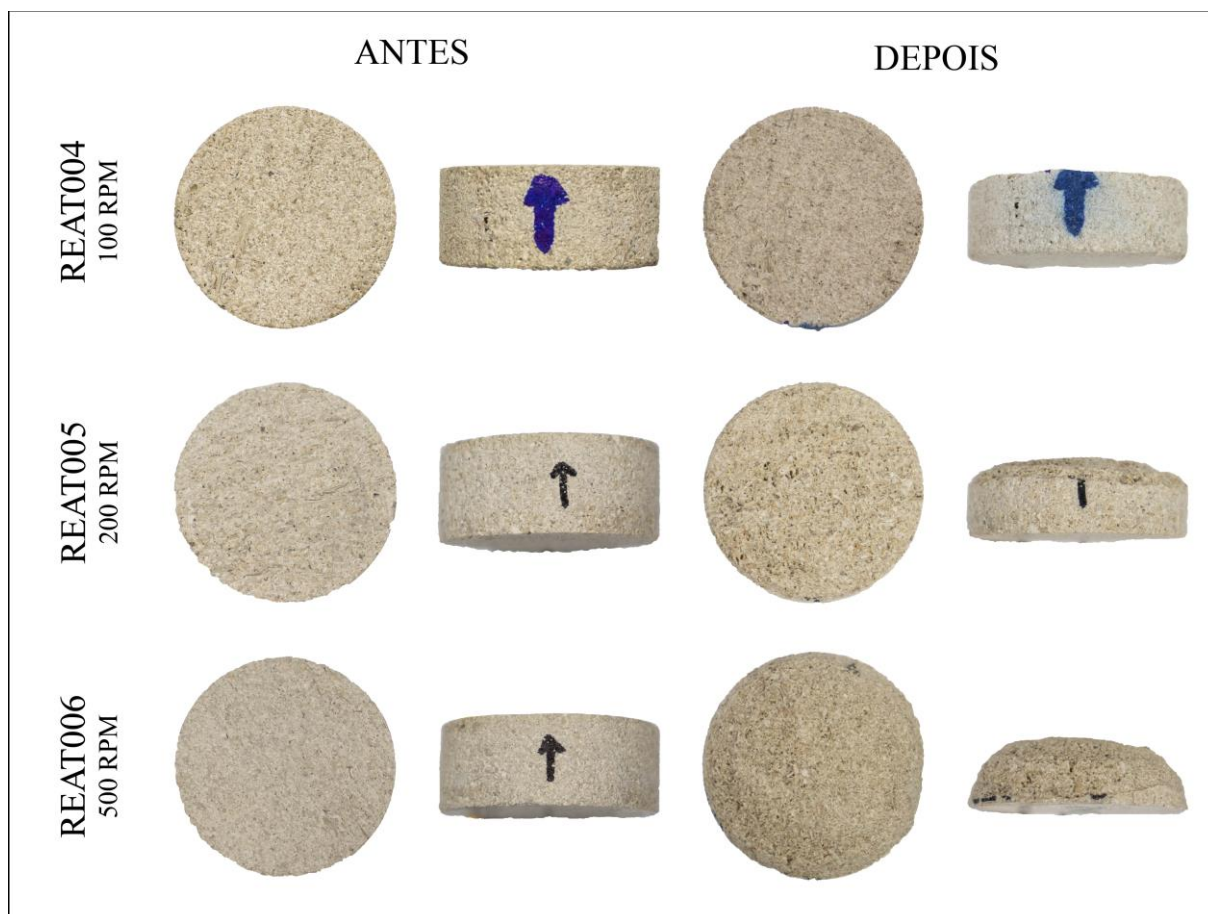
Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** estão dispostos os resultados referentes a perda de massa dos discos submetidos ao processo de dissolução dinâmica nas diferentes mineralogias. Os resultados mostram o aumento da perda de massa em função do aumento da velocidade de rotação sendo esta premissa válida para todas as mineralogias. Contudo, a perda de massa dos discos de *Silurian dolomite* na rotação de 500 RPM foi maior se comparada as respectivas rotações para os discos de *Indiana limestone* e Coquina. A correlação entre a perda de massa e taxa de reação para os discos de *Silurian dolomite* não estão diretamente proporcionais e uma das possíveis explicações pode estar na diferença da massa molar da dolomita que é consideravelmente maior se comparada a calcita, portanto, a perda de massa mensura a composição geral enquanto que a taxa de reação é calculada em função da concentração de íons presentes nas amostras.

Figura 33: perda de massa em diferentes mineralogias e velocidades de rotações

5.4.3 Interação rocha – fluido visualizadas a partir das imagens de fotografias

Na dissolução dinâmica as análises visuais como as fotografias dos discos evidenciam mais fortemente a influência da velocidade de rotação na interação rocha – fluido. Na Figura 34 têm-se o conjunto de imagens resultantes da interação rocha – fluido em 100, 200 e 500 RPM, respectivamente, a partir dessas imagens visualiza-se que ocorreu o processo de dissolução progressivamente para todos os discos de *Indiana limestone*. A face dos discos antes e pós interação evidenciam o desaparecimento e aparecimentos de novos poros devido a dissolução da face da rocha. As fotografias laterais da amostra REAT004 mostram uma dissolução mais uniforme enquanto as fotografias da amostra REAT006 exibem uma dissolução cônica. A forma do disco pós interação depende também do gradiente radial da velocidade que tende a ser maior nas bordas do disco do que no centro o que poderia explicar a dissolução mais lateralizada para o disco REAT006.

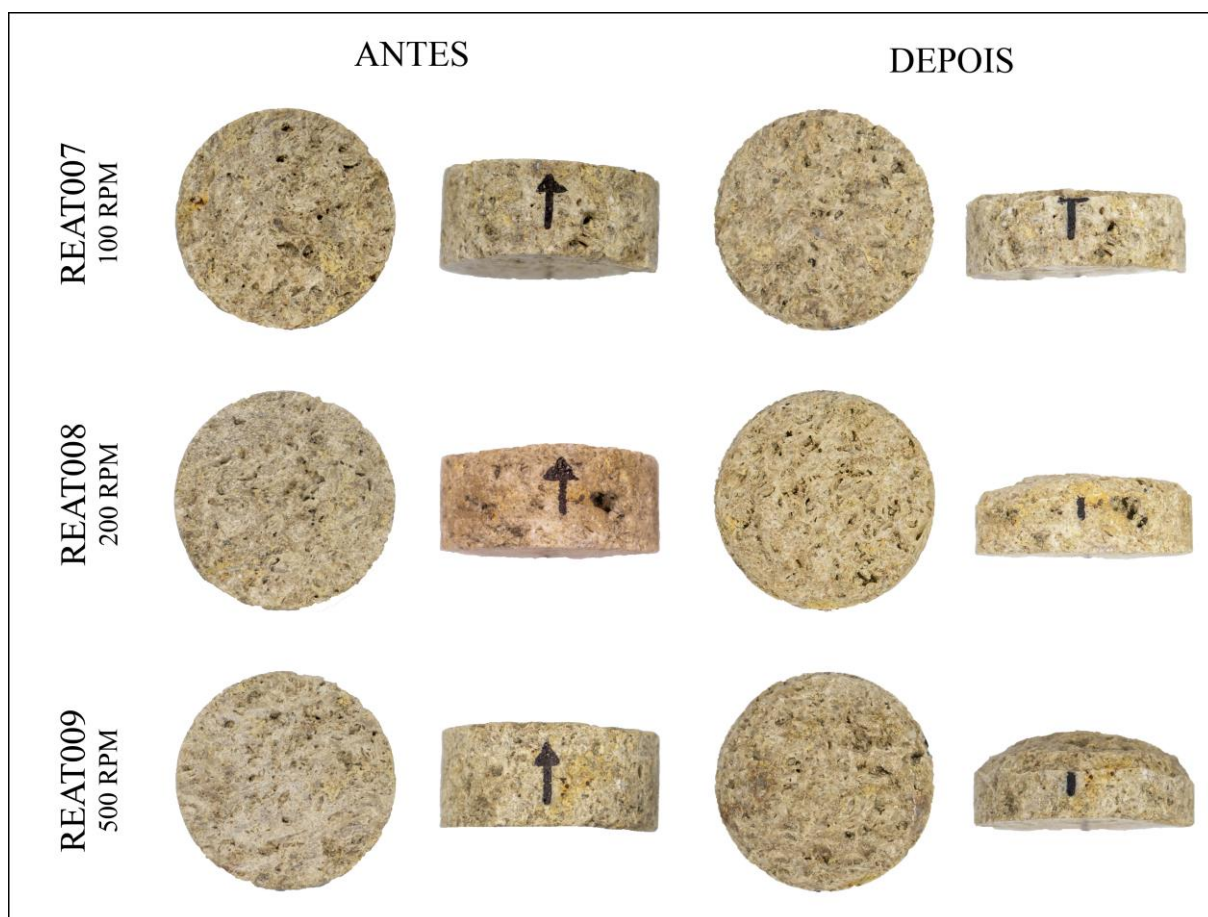
Figura 34: fotografias comparativas antes e depois dos discos *indiana limestone* – dissolução dinâmica



Nas fotografias dos discos de Coquina,

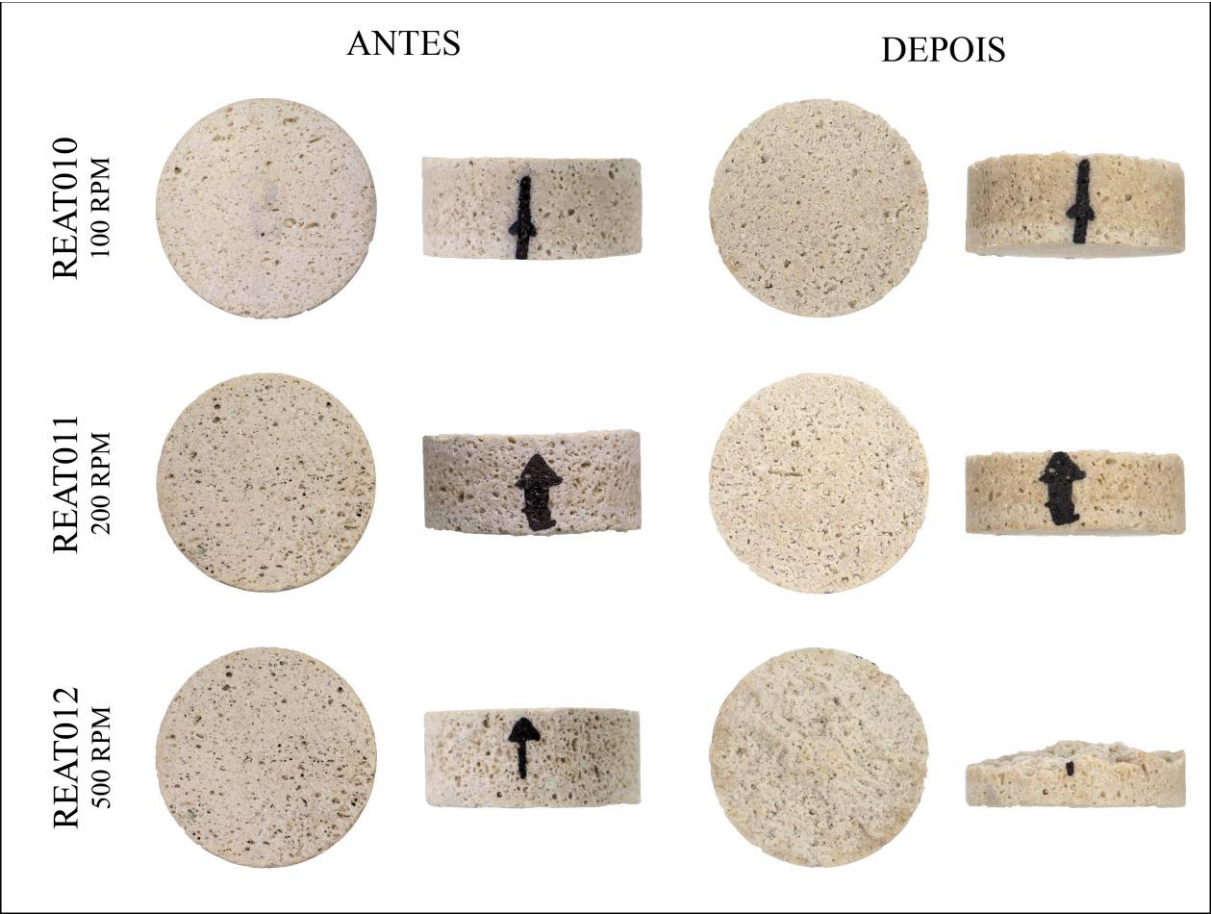
Figura 35, submetidos a dissolução dinâmica é possível observar comportamento semelhantes ao de *Indiana limestone*, ou seja, a medida em que ocorre o aumento da velocidade de rotação aumenta a taxa, a exemplo, comparando o depois das amostras REAT007 e REAT009 visualiza-se uma mudança significativa na perda de massa sendo uma resposta ao aumento da velocidade de rotação de 100 para 500 RPM. No entanto, apesar da alta heterogeneidade, no que diz respeito a distribuição de poros, da coquina, a dissolução da amostra REAT006 foi superior a REAT009 confirmando, mais uma vez que, o percentual de calcita presente

Figura 35: fotografias comparativas antes e depois dos discos de Coquina – dissolução dinâmica



Para a dissolução das amostras de *Silurian dolomite* resultado da dissolução dinâmica visualiza-se na Figura 36 que a perda de massa aumentou à medida que a velocidade de rotação aumentou. A partir das fotografias laterais das amostras REAT010 e REAT012 é possível constatar uma diferença significativa, inclusive, nota-se que o disco REAT012 em 500 RPM apresentou uma maior dissolução do disco em comparação as demais mineralogias na respectiva rotação, no entanto, esta maior perda de massa não implicou em maiores taxa de reação, evidenciando desta forma, que o peso molecular deve ser considerado na interpretação dos resultados.

Figura 36: fotografias comparativas antes e depois dos discos de *Silurian dolomite* –
dissolução dinâmica

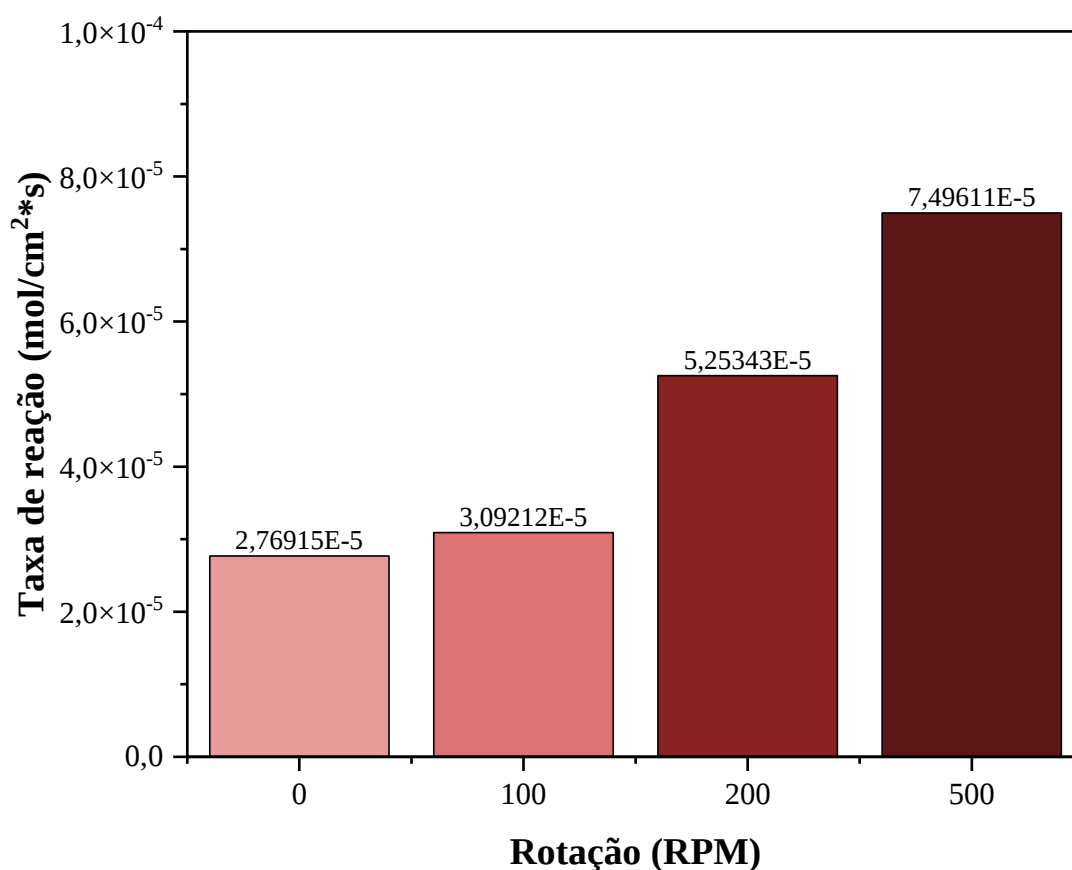


5.5 Comparação entre as metodologias estática, dinâmica e *rotating disk*

5.5.1 A influência da hidrodinâmica do fluido nas diferentes metodologias e mineralogias

Na Figura 37, 38 e 39 têm-se os dados comparativos entre as metodologias de dissolução para as amostras de *Indiana limestone*, *Coquina* e *Sulirian dolomite*, respectivamente. Como é possível visualizar na Figura 37 para as amostras de mineralogia *Indiana limestone* os valores da taxa de reação para dissolução estática e da dissolução dinâmica em 100 RPM são próximos entre si, enquanto, a medida com que aumenta a velocidade de rotação e consequentemente, a turbulência da região próxima a interface da reação química acontece um incremento na taxa de reação indicando que a velocidade de rotação influencia fortemente na interação rocha-fluido.

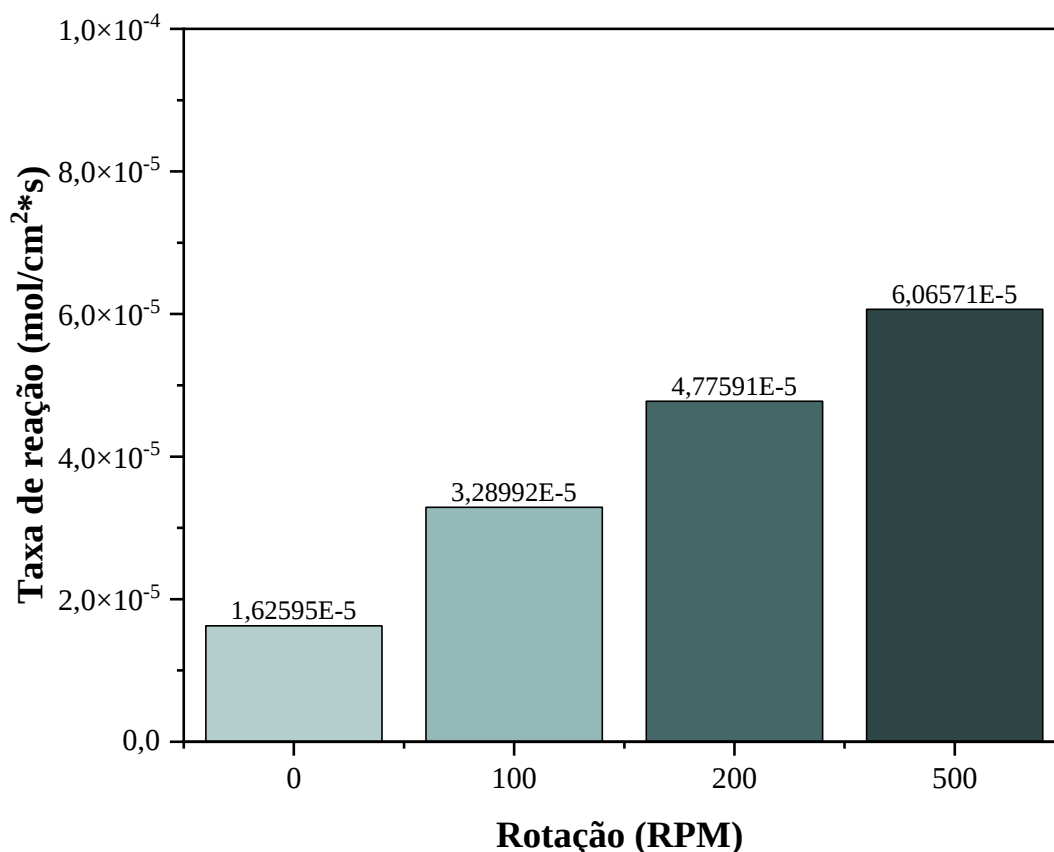
Figura 37: taxa de reação em diferentes metodologias de dissolução - *Indiana limestone*



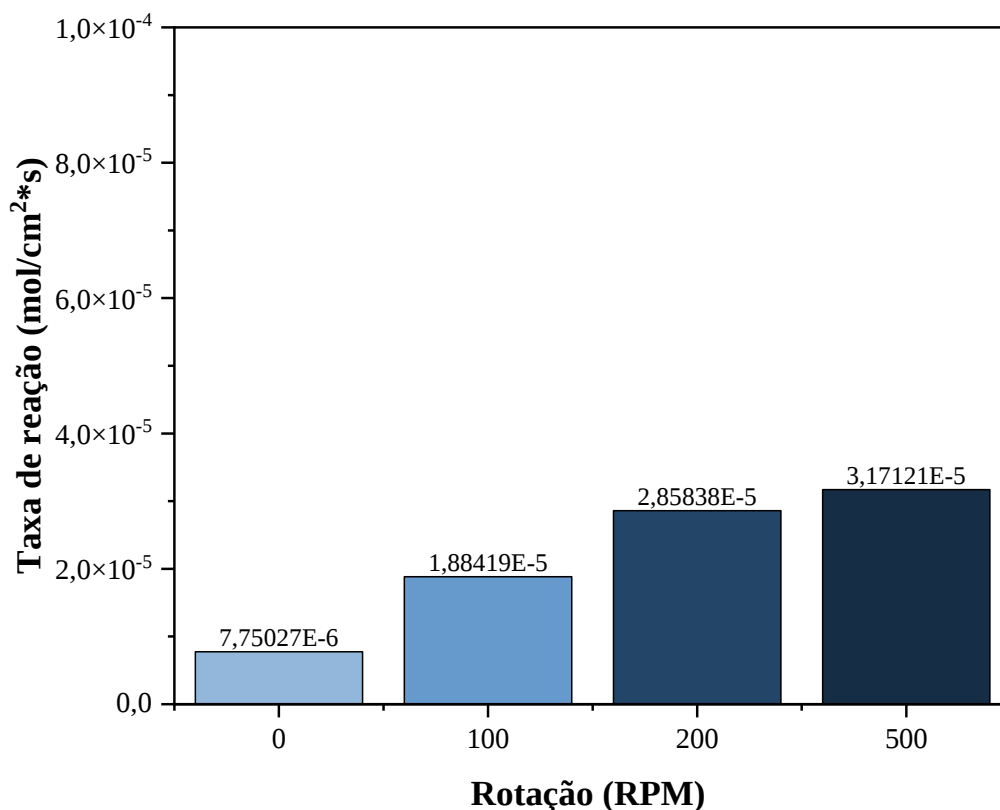
Na Figura 38 têm-se os resultados de taxa de reação para diferentes perfis de dissolução, nesta, observa-se comportamento semelhante ao discutido anteriormente, no entanto, para a dissolução estática e dinâmica em 100 rotações a diferença é mais pronunciada se comparada aos resultados em iguais condições da amostra de IL, possivelmente, em função da

heterogeneidade da composição mineralógica e de poros. Contudo, ainda é possível concluir que a velocidade de rotação detém forte influência no comportamento da reação rocha – fluido.

Figura 38: taxa de reação para Coquina em diferentes metodologias de dissolução



Os resultados comparativos expostos na Figura 39 para a *Silurian dolomite* indicam que hidrodinâmica do fluido garante um aumento na taxa de reação ao aumentar o fluxo de transporte de H⁺ para a interface em que ocorre a reação química. Além disso, pode-se compreender que na ausência de hidrodinâmica do fluido, dissolução estática, os valores de taxa de reação são subestimados e, portanto, não podem ser utilizados como representativo da interação rocha – fluido.

Figura 39: taxa de reação para *Silurian dolomite* em diferentes metodologias de dissolução

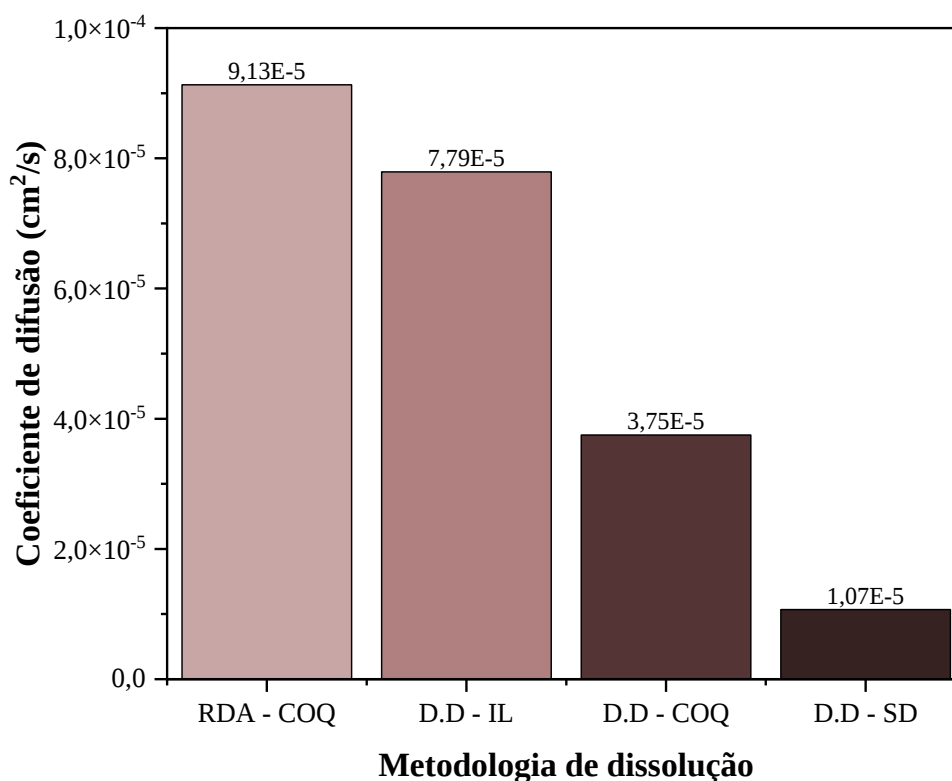
A partir da análise desses resultados pode-se concluir que, além da velocidade de rotação, a mineralogia da rocha influencia a taxa de reação independentemente do método de dissolução. Os resultados para ambas metodologias de dissolução evidenciaram que o percentual de calcita na composição mineralogia da rocha determina quão forte se dá a reação química considerando o HCl, pois, os discos de *Indiana limestone* que apresentam 98,7 wt% de CaCO_3 na sua composição reagiu mais fortemente se comparada à coquina que possui 93,5 wt% de CaCO_3 na sua composição e ambas reagiram mais fortemente se comparada a *Silurian dolomite* que apresenta 99,7 wt% de MgCO_3 .

5.5.2 Impacto da metodologia de dissolução no coeficiente de difusão

A partir das metodologias de dissolução alternativas ao *rotating disk* é possível analisar a validade dos resultados obtidos, baseado nisso, na Figura 40 dispõe-se dos resultados comparativos dos coeficientes de difusão referentes a dissolução dinâmica para todas as mineralogias e do *rotating disk* para amostras de coquina. Os resultados mostram que para dissolução dinâmica a mineralogia influencia fortemente no coeficiente de difusão obtendo valores de $7,79.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para *Indiana limestone*, $3,75.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para coquina e $1,07.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para *Silurian dolomite*, portanto, entende-se que a difusão ocorre mais rapidamente a depender do poder de dissolução do ácido ao interagir com rocha.

Ao comparar os resultados da dissolução dinâmica e *rotating disk* para a coquina constata-se um aumento significativo em relação ao método utilizado, respectivamente, e isto pode ser explicado como resultado da implementação da pressão no sistema. Ao adicionar pressão no sistema o CO_2 é mantido em solução facilitando assim que o transporte de massa, ou seja, de íons de H^+ para a interface interação rocha – fluido e como resultado aumenta a dissolução da rocha ao longo do tempo, consequentemente, o coeficiente de difusão para a metodologia de *rotating disk* – coquina é maior.

Figura 40: comparação coeficiente de difusão para diferentes metodologias de dissolução - coquina



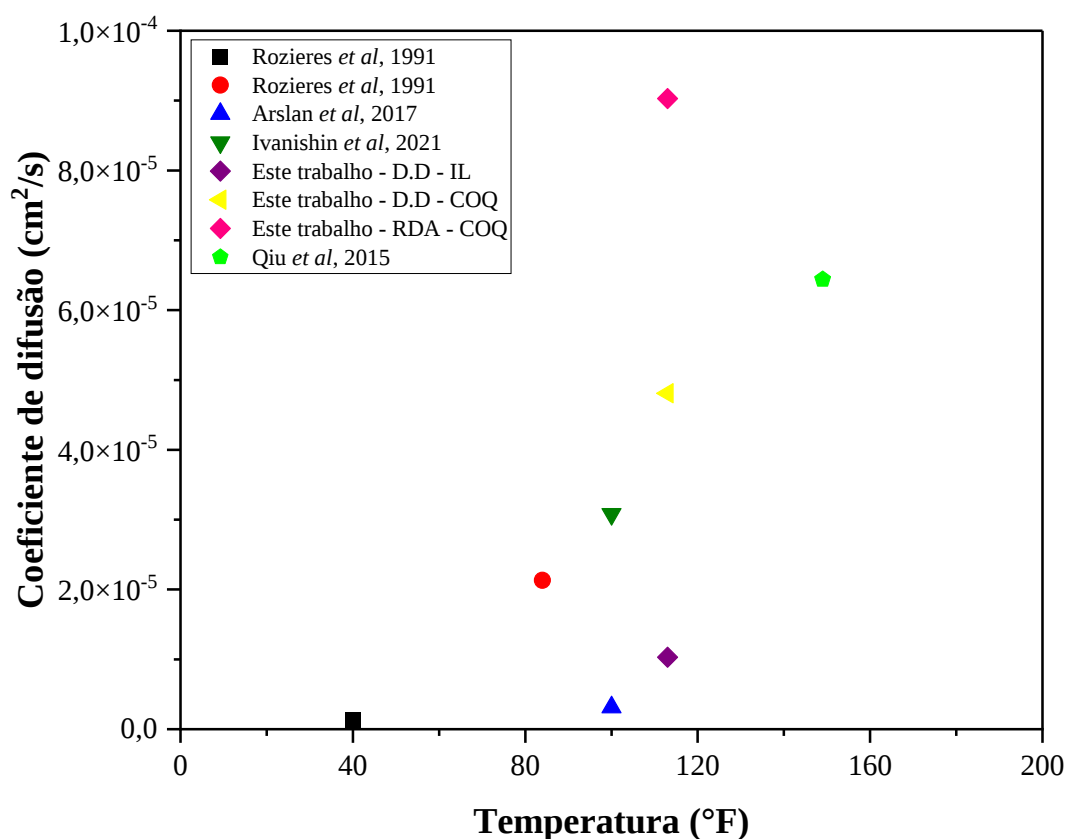
Portanto, em relação a dissolução dinâmica, o *rotating disk* apresenta algumas vantagens como a possibilidade de realizar experimentos em altas pressões implicando em resultados experimentais similares as condições de campo e a linearidade que permite obter resultados que representem todo o processo de dissolução como um todo e não apenas os dez minutos iniciais que limita o uso da dissolução dinâmica. Baseado nisso, os resultados da dissolução dinâmica ainda podem ser utilizados, caso necessário, se considerarmos um erro de 52% nos resultados de coeficiente de difusão para estimar o comportamento rocha – fluido.

5.5.3 Validação das metodologias de dissolução a partir da comparação com os resultados de *rotating disk* da literatura

Outra forma de analisar e interpretar a interação rocha – fluido é a partir dos dados de coeficiente de difusão que permite quantificar a velocidade na qual acontece a transferência dos reagentes para a interface onde ocorre a reação química. Na Figura 41 têm-se a comparação dos valores de coeficiente de difusão obtidos a partir da metodologia da dissolução dinâmica e *rotating disk* comparados aos *rotating disk* da literatura. De modo geral, é possível constatar que os resultados obtidos nas duas metodologias apresentaram valores de mesma ordem de

grandeza aqueles reportados pela literatura. Neste sentido, pode-se visualizar que o ponto referente a D.D – IL apresentou excelentes resultados considerando a curva plotada com os dados de literatura, no entanto, é válido ressaltar que, para a dissolução dinâmica os valores de taxa de reação e coeficiente de difusão não representam o processo de dissolução como um todo apenas os dez minutos iniciais nos quais a concentração dos íons de H^+ apresentam linearidade, portanto, os dados de coeficiente de difusão obtidos a partir de metodologias alternativas ao *rotating disk* podem superestimar o processo de difusão.

Figura 41: comparação dos coeficientes de difusão do presente trabalho com aqueles reportados na literatura



A partir da análise da Tabela 10 é possível realizar algumas considerações acerca do coeficiente de difusão, entre os quais, a temperatura é um parâmetro que influencia a difusão dos íons de H^+ para interface onde ocorre a reação química. O coeficiente de difusão poderá apresentar variações nos seus valores em função da mudança de parâmetros como temperatura, concentração e tipo de ácido, mineralogia e porosidade e outros, pois, estes fatores influenciam diretamente em como as moléculas se difundem no meio poroso. No trabalho de Rozieres *et al*, 1991 observa-se que o aumento da temperatura implicou no aumento do coeficiente de

difusão ao obter um coeficiente de difusão de $1,27 \cdot 10^{-6}$ e $2,13 \cdot 10^{-5}$ para 40 e 84 °F que estão em consonância para os dados obtidos neste trabalho.

A ausência de pressão nos sistemas alternativos ao *rotating disk* favoreceu menores valores de coeficiente de difusão, pois, o CO₂ na fase gasosa dificultou o transporte de H⁺ da solução para a interface rocha – fluido. Ao analisar os resultados obtidos neste trabalho os valores de coeficiente de difusão para dissolução dinâmica e *rotating disk* para coquina foram de $4,81 \cdot 10^{-5}$ e $9,13 \cdot 10^{-5}$, respectivamente, indicando que o aumento da pressão aumentou o coeficiente de difusão. Estes resultados mostram que a pressão de 1100 psi são suficientes para manter o CO₂ em solução, inclusive, atua aumentando a taxa de reação e consequentemente, o coeficiente de difusão.

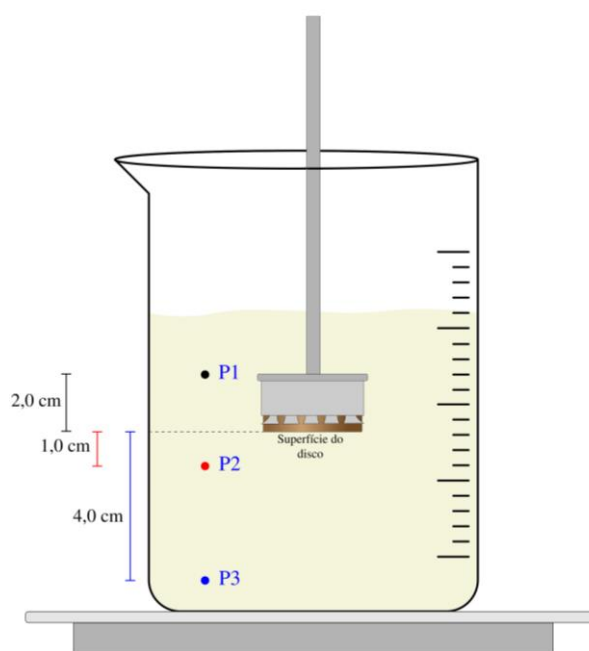
Tabela 10: dados comparativos de coeficiente de difusão do trabalho atual e da literatura

Autores	Formação	Método de dissolução	Sistema ácido	Temperatura (°F)	Coeficiente de difusão (cm²/s)
Rozieres <i>et al</i> , 1991	Calcita	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	40	$1,27 \cdot 10^{-6}$
Rozieres <i>et al</i> , 1991	Calcita	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	84	$2,13 \cdot 10^{-5}$
Qiu <i>et al</i> , 2015	Calcita	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	149	$6,44 \cdot 10^{-5}$
Arslan <i>et al.</i> , 2017	Marble	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	100	$3,13 \cdot 10^{-5}$
Ivanishin <i>et al.</i> , 2021	Marble	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	100	$3,08 \cdot 10^{-5}$
Presente trabalho	<i>Indiana Limestone</i>	Dinâmica	HCl 15 wt%	113	$7,79 \cdot 10^{-5}$
Presente trabalho	Coquina	Dinâmica	HCl 15 wt%	113	$3,75 \cdot 10^{-5}$
Presente trabalho	<i>Coquina</i>	<i>Rotating disk</i>	HCl 15 wt%	113	$9,13 \cdot 10^{-5}$

5.5.4 Influencia da coleta de amostras de acordo com a altura relativa entre a rocha e a camada de fluido

Uma das grandes preocupações no diz respeito a dissolução estática é a homogeneização do fluido devido à ausência da velocidade de rotação baseado nesta premissa foram realizadas coletas de alíquotas em diferentes pontos do processo estático e dinâmico para fins de comparação. Na Figura 42 têm-se a profundidade de cada ponto de coleta de alíquotas considerando a superfície do disco, o ponto P1 e P2 estão a 2 cm e 1 cm de distância da face do disco, respectivamente, enquanto o ponto P3 está a uma distância de 4 cm.

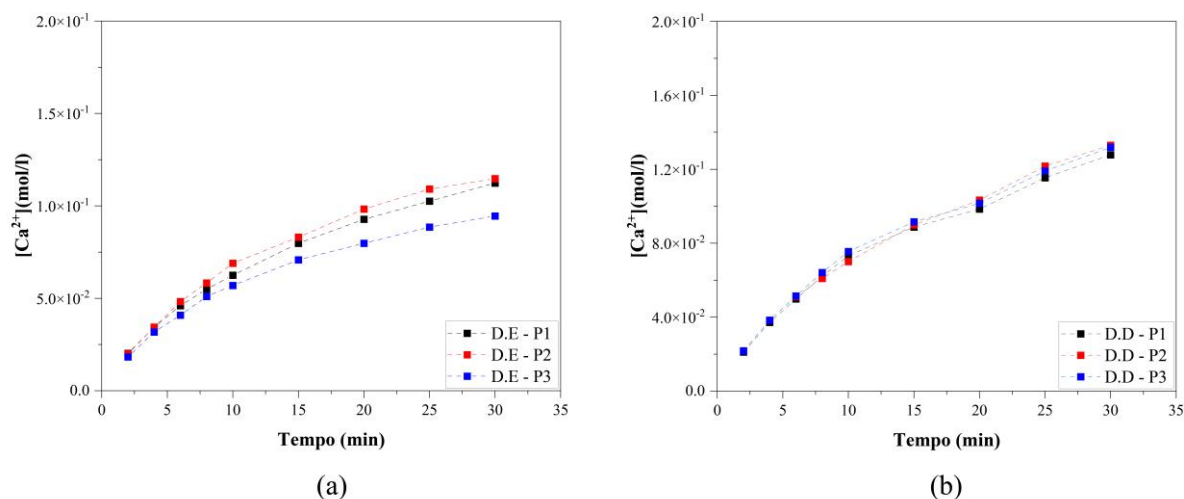
Figura 42: representação dos pontos de coleta de alíquotas no processo de dissolução estática e dinâmica



A partir da coleta de alíquotas em três diferentes pontos foram obtidos como resultados diferentes curvas de concentração de íons de cálcio para amostras de *Indiana Limestone*, Figura 43. Nas curvas do processo de dissolução estática, Figura 33.a, o perfil de concentração de cálcio mostra que a concentração de cálcio varia em função do ponto de coleta, implicando dizer que, a ausência de agitação do sistema dificulta o processo de homogeneização dos íons de cálcio e/ou magnésio na solução aquosa. Enquanto que as curvas do perfil de concentração de cálcio para a dissolução dinâmica, Figura 43.b, mostram curvas mais aproximadas entre si comprovando que a velocidade de rotação auxilia na homogeneização do fluido, portanto, a

taxa de reação obtida a partir de um processo dinâmico são mais representativas do processo de reação.

Figura 43: perfil de concentração de cálcio – Estático versus dinâmico



Acerca desta discussão é possível acrescentar que devido à ausência de movimento macroscópico do fluido o processo de transporte dos íons de H^+ para a superfície dos discos dá-se apenas pelo movimento microscópico das moléculas, a difusão. Portanto, o processo difusivo naturalmente ocorre mais fortemente na região próxima a interface da rocha, ou ainda da camada limite, por isto, a ocorrência do perfil de concentração de cálcio. Somado a isto, devido a presença de CO_2 (g) que auxilia, indiretamente, no aumento do transporte de íons de H^+ para região da camada limite pode-se observar a partir da.b que as curvas dos pontos 1 e 2 que são mais próximos entre si e da superfície do disco apresentam maiores concentrações de cálcio.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo comparar três diferentes metodologias para analisar a cinética de reação HCl – rochas carbonáticas para fins de quantificar em quais proporções é possível validar resultados obtidos a partir de experimentos realizados fora do padrão de equipamento *rotating disk*. As principais conclusões deste estudo foram:

- A predição de resultados do processo estático e dinâmico considerando somente os dez minutos iniciais superestima os valores de taxa de reação e coeficiente de difusão em aproximadamente 50% considerando os valores encontrados de *rotating disk*.
- Os resultados dos processos de dissolução para os discos de coquina da formação “morro do chaves”, análoga ao pré-sal brasileiro, constata que para rochas altamente heterogêneas, no que diz respeito a parâmetros como porosidade e composição mineralógica, a compreensão e predição do comportamento rocha – fluido é complexa sendo necessário estudos mais aprofundados.
- A composição mineralógica da rocha foi um parâmetro que influenciou no comportamento da reação carbonato – HCl pois os resultados mostraram que a taxa de dissolução é significativamente maior para rochas com alto teor de calcita na sua composição.
- A ausência de pressão no sistema estático e dinâmico dificultou o transporte de íons de H^+ para a interface da reação química ocasionando a diminuição da taxa de dissolução e coeficiente de difusão.
- A velocidade de rotação atuou no aumento de suprimento de H^+ para interface rocha – fluido aumentando consideravelmente a taxa de reação à medida que aumentou a velocidade de rotação e isto para todas as metodologias.
- Os resultados de 3D dos mil maiores poros obtidos a partir do microCT associados aos do porosímetro mostraram que a porosidade é um fator de extrema importância para a compreensão da interação rocha-fluido sendo recomendado análises mais direcionadas.
- O Perfil de concentração de cálcio indicou que a ausência de velocidade de rotação no sistema estático é um fator a ser considerado ao estimar a taxa de reação, pois, diferentes concentrações de cálcio geram diferentes taxas de reações não sendo possível identificar qual destas representa o processo reativo como um todo.
- A não linearidade da reação carbonato – HCl para os sistemas de dissolução estática e dinâmica é um fator a ser considerado para a escolha do método de dissolução pois as

equações modelam a taxa de reação e coeficiente de difusão apenas no contexto da linearidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELGAWAD, K. Z.; MAHMOUD, M. A.; ELKATATNY, S. M. **Stimulation of high temperature carbonate reservoirs using seawater and GLDA chelating agents: Reaction kinetics comparative study**Society of Petroleum Engineers - SPE Kuwait Oil and Gas Show and Conference 2017. **Anais...**2017
- AHR, W. M. **Geology of Carbonate Reservoirs: The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks**. Texas: Universitya JOHN WILEY & SONS, INC., 2008.
- AKANNI, O. O.; NASR-EL-DIN, H. A.; GUSAIN, D. **A computational navier-stokes fluid-dynamics-simulation study of wormhole propagation in carbonate-matrix acidizing and analysis of factors influencing the dissolution process**SPE Journal, 2017.
- AL-DOURI, A. F. *et al.* **A new organic acid to stimulate deep wells in carbonate reservoirs**Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...**2013
- ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. **Acid Stimulation**. [s.l: s.n.].
- AMRO, M. M.; AL-MUBADDEL, F. S. **Acidizing reactions in rotating disk reactor**. Arábia Saudita,: [s.n.].
- ARCHIE, G. E. The Electrical Log as an aid in determining some reservoir characteristics . **Dallas Meeting**, p. 54–62, 1941.
- ARSLAN, E. *et al.* **Reaction Rate of a Novel In-Situ Generated HCl Acid and Calcite**Day 2 Tue, October 10, 2017. **Anais...**SPE, 9 out. 2017
- AUM, P. T. P. **Novos sistemas microemulsionados para aplicação na estimulação de carbonatos**. RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2016.
- BARIGOU, M.; DOUAIRE, M. X-ray micro-computed tomography for resolving food microstructures. *Em: Food Microstructures: Microscopy, Measurement and Modelling*. [s.l: s.n.]. .
- BROIETTI, F. C. D. *et al.* ALGUNS SIGNIFICADOS DA EXPRESSÃO “DESLOCAR O EQUILÍBRIO” EM FORMANDOS DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA. **Ensaio Pesquisa em Educação em Ciências (Belo Horizonte)**, v. 15, n. 3, 2013.
- CULLTY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction: Third Edition**. [s.l: s.n.]. v. 108
- ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. **Reservoir Stimulation 3rd Edition**. [s.l: s.n.]. v. 18
- ELKHOORY, J. E.; SHANKAR, R.; RAMAKRISHNAN, T. S. Resolution and Limitations of X-Ray Micro-CT with Applications to Sandstones and Limestones. **Transport in Porous Media**, v. 129, n. 1, p. 413–425, 15 ago. 2019.
- FOGLER, S. **Chemical engineering education**. 1ª ed. Flórida - EUA: Editorial and business Address, 1978. v. XII
- FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 204, n. 1, 1998.

FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. Optimum Conditions for Wormhole Formation in Carbonate Porous Media: Influence of Transport and Reaction. **SPE Journal**, v. 4, n. 03, p. 196–205, 1 set. 1999.

FREDD, C. N.; HOEFNER, M. L.; FOGLER, H. S. Microemulsion Applications in Carbonate Reservoir Stimulation. *Em: Properties and Uses of Microemulsions*. [s.l: s.n.]. .

IVANISHIN, I. B.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of calcium content on the dissolution rate of dolomites in HCl acid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 202, 2021a.

____. Effect of calcium content on the dissolution rate of dolomites in HCl acid. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 202, p. 108463, jul. 2021b.

IVANISHIN, I.; KOTB, A.; NASR-EL-DIN, H. **Turbulence Leads to Overestimation of the Acid-Diffusion Coefficient at Typical Experimental Conditions Using the Rotating Disk Apparatus** Day 1 Mon, December 06, 2021. **Anais...SPE**, 29 nov. 2021

KADAFUR, I. B.; ALJAWAD, M. S.; MAHMOUD, M. Review of Acid Diffusion Measurement Methods in Porous Media. **Energy and Fuels**, v. 34, n. 10, 2020.

KHALID, M. A.; SULTAN, A.; QIU, X. **Revisiting reaction kinetics and diffusion rate of dolomitic rock with HCl** Society of Petroleum Engineers - SPE North Africa Technical Conference and Exhibition 2015, NATC 2015. **Anais...2015**

KOTB, A.; NASR-EL-DIN, H. A. New insights into mass transfer when using the rotating disk apparatus for newtonian and non-newtonian fluids. **SPE Journal**, v. 26, n. 3, 2021.

LASAGA, A. C. **Kinetic theory in the earth sciences**. [s.l: s.n.].

LEVICH, V. G. **Physicochemical Hydrodynamics**,. 5th PRINTING ed. [s.l.] Prentice Hall, 1962.

LUCAS, C. R. DOS S. **Desenvolvimento de sistemas microemulsionados retardados para aplicação de estimulação ácida em reservatórios carbonáticos**. Natal - RN: Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Ciências exatas e da terra, 2020.

LUCAS, C. R. DOS S. *et al.* Carbonate acidizing – A review on influencing parameters of wormholes formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 220, p. 111168, jan. 2023.

LUND, K. *et al.* Acidization-II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. **Chemical Engineering Science**, v. 30, n. 8, 1975.

LUND, K.; FOGLER, H. S.; MCCUNE, C. C. Acidization-I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid. **Chemical Engineering Science**, v. 28, n. 3, 1973.

MOAJIL, A. AL *et al.* **Aqueous alternative system to straight and emulsified HCl acids for carbonate acidizing** Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. **Anais...2019**

MOHRIAK, W. U. *et al.* **Challenges for petrophysical characterization of presalt carbonate reservoirs**, 2015.

MOUSAVI, M.; PRODANOVIC, M.; JACOBI, D. New classification of carbonate rocks for process-based pore-scale modeling. **SPE Journal**, v. 18, n. 2, 2013.

MUMALLAH, N. A. **Factors Influencing the Reaction Rate of Hydrochloric Acid and Carbonate Rock** All Days. *Anais...SPE*, 20 fev. 1991

NEWMAN, J. **Schmidt number correction for the rotating disk** *Journal of Physical Chemistry*, 1966.

NEYRA, J. R. **Estudo do efeito da saturação de óleo na acidificação de carbonatos**. [s.l.] Universidade Federal do Pará, 2023.

NIERODE, D.E; WILLIAMS, B. B. Characteristics of acid reaction in limestone formations. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 11, n. 4, 1971.

NIERODE, D.E.; WILLIAMS, B. B. Characteristics of Acid Reaction in Limestone Formations. *Society of Petroleum Engineers Journal*, v. 11, n. 04, p. 406–418, 1 dez. 1971.

NORTH, F. K. (1985). **Petroleum Geology**. London: Allen & Unwin, 1985.

PUNASE, A. **Reaction of simple organic acid with calcite: effect of reversible reactions**. [s.l.] Texas A&M University, 2015.

RABIE, A. I.; GOMAA, A. M.; NASR-EL-DIN, H. A. **Determination of reaction rate of In-situ gelled acids with calcite using the rotating disk apparatus** SPE Production and Operations Symposium, Proceedings. *Anais...*2010

RABIE, A. I.; NASR-EL-DIN, H. A. **Measuring the reaction rate of lactic acid with calcite using the rotating disk apparatus** SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, MEOS, Proceedings. *Anais...*2011

REYATH, S. M.; NASR-EI-DIN, H. A.; RIMASSA, S. **Determination of the diffusion coefficient of methanesulfonic acid solutions with calcite using the rotating disk apparatus** Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. *Anais...*2015

ROZIERES, J.; CHANG, F. F.; SULLIVAN, R. B. **Measuring diffusion coefficients in acid fracturing fluids and their application to gelled and emulsified acids** Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition. *Anais...*1994

SALVO, L. *et al.* **3D imaging in material science: Application of X-ray tomography** *Comptes Rendus Physique* Elsevier Masson SAS, , 2010.

SAYED, M. A.; NASR-EL-DIN, H. A.; NASRABADI, H. **Reaction of emulsified acids with dolomite** *Journal of Canadian Petroleum Technology*. *Anais...*2013

SOUZA, Felipe Pereira de. **Estudo das alterações petrofísicas e mineralógicas em amostras de calcita e dolomita decorrentes da interação de água carbonatada e CO₂ supercrítico**. Orientador: Pedro Tupã Pandava Aum. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Belém, 2023.

TAYLOR, K. C.; AL-GHAMDI, A. W. H.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of additives on the acid dissolution rates of calcium and magnesium carbonates. *SPE Production and Facilities*, v. 19, n. 3, 2004.

TAYLOR, K. C.; AL-GHAMDI, A. W. M.; NASR-EL-DIN, H. A. Measurement of acid reaction rates of a deep dolomitic gas reservoir. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 43, n. 10, 2004.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Measurement of Acid Reaction Rates with the Rotating Disk Apparatus. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, v. 48, n. 06, p. 66–70, 1 jun. 2009.

TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics: Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties: Fourth Edition**. [s.l: s.n.].

TODD, A.; SOMERVILLE, J. **Reservoir Engineering**. [s.l.] Heriot - Watt University, 2001.

WIDARSONO, B.; MULADI, A.; JAYA, I. **Permeability Vertical-to-Horizontal Anisotropy in Indonesian Oil and Gas Reservoirs: A General Review** All Days. **Anais...** Cancun: SPE, 31 ago. 2006 Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEIOCEM/proceedings/06IOCEM/All-06IOCEM/SPE-103315-MS/140281>>

WILLIAMS, B. B.; GIDLEY, J. L.; SCHECHTER, R. S. **ACIDIZING FUNDAMENTALS. Acidizing Fundam**, 1979.

YOO, H. *et al.* An experimental investigation into the effect of pore size distribution on the acid-rock reaction in carbonate acidizing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 180, 2019.

ANEXO I – Resultados de microCT

