



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FELIPE PEREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS E MINERALÓGICAS EM
AMOSTRAS DE CALCITA E DOLOMITA DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM
ÁGUA CARBONATADA E CO₂ SUPERCRÍTICO**

**BELÉM
2023**

FELIPE PEREIRA DE SOUZA

**ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS E MINERALÓGICAS EM AMOSTRAS
DE CALCITA E DOLOMITA DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM ÁGUA
CARBONATADA E CO₂ SUPERCRÍTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, do Instituto de Tecnologia – ITEC, da Universidade Federal do Pará – UFPA, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de Pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

Orientador: Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
Coorientador: Prof. Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas

**BELÉM
2023**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

S719e Souza, Felipe Pereira de.
ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS E
MINERALÓGICAS EM AMOSTRAS DE CALCITA E
DOLOMITA DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM ÁGUA
CARBONATADA E CO₂ SUPERCRÍTICO / Felipe Pereira de
Souza. — 2023.
121 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum
Coorientador(a): Prof. Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará,
Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Belém, 2023.

1. Interação rocha-fluido. 2. Armazenamento geológico. 3.
CO₂. 4. microCT. I. Título.

CDD 660.2842



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
POS-GRADUACAO EM ENGENHARIA QUIMICA

FOLHA DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO Nº 1/2023 - PPEQ (11.41.20)

Nº do Protocolo: 23073.038545/2023-35

Belém-PA, 30 de maio de 2023.

FELIPE PEREIRA DE SOUZA

ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS E MINERALÓGICAS EM AMOSTRAS DE CALCITA E DOLOMITA DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM ÁGUA CARBONATADA E CO₂ SUPERCRÍTICO.

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: 29/05/2023

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Cláudio Régis dos Santos Lucas
(PPGG/UFPA - Coorientador)

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

Dr. Daniel Nobre Nunes da Silva
(LCPetro/UFPA - Salinópolis - Membro)

Dr. Mateus Palharini Schwalbert
(PETROBRAS - Membro)

(Assinado digitalmente em 30/05/2023 15:17)

CLAUDIO REGIS DOS SANTOS LUCAS

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

CAMPUSALINAS (11.81)

Matrícula: ###654#3

(Assinado digitalmente em 30/05/2023 14:24)

PEDRO TUPA PANDAVA AUM

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

CAMPUSALINAS (11.81)

Matrícula: ###107#3

(Assinado digitalmente em 30/05/2023 21:08)

SAMIRA MARIA LEAO DE CARVALHO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

ITEC (11.41)

Matrícula: ###781#8

(Assinado digitalmente em 31/05/2023 09:11)

MATEUS PALHARINI SCHWALBERT

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.650-##

(Assinado digitalmente em 30/05/2023 14:21)

DANIEL NOBRE NUNES DA SILVA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.154-##

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufpa.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **1**, ano: **2023**, tipo: **FOLHA DE APROVAÇÃO DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **30/05/2023** e o código de verificação: **75e4c4be79**

*Dedico este trabalho, à minha mãe, irmão e
Padrasto, por serem sempre meu ponto de
apoio em todas as etapas de minha vida.*

AGRADECIMENTOS

São muitas as pessoas que gostaria de agradecer neste momento ímpar de minha vida acadêmica e pessoal. Entretanto, considero algumas como fundamentais para o sucesso dessa jornada.

À Deus, pela dádiva da vida, por ser meu guia, por toda força a mim concedida nos momentos difíceis e por dar-me sabedoria e discernimento para alcançar meus objetivos.

À minha mãe, Maria Marculina Alves Pereira por ser um exemplo de mãe, uma pessoa de muita coragem e batalhadora, que me ensinou os valores de ser uma pessoa respeitável em meio a sociedade, além de ser a responsável pelo homem que me tornei, todas cobranças em relação a estudo, agradeço, pois, foram essenciais em minha vida, obrigado pela força e o amor a mim dedicados em todos esses anos de sua vida.

Ao meu irmão Fernando Pereira de Souza por sempre compartilhar os melhores momentos de vida comigo e meu padrasto João da Silva Lourenço, que me auxiliaram durante todo a realização desse trabalho, com seu apoio em momentos de dificuldades, pela paciência, amor e carinho. Obrigado aos meus familiares por todo apoio dado a mim. Essa conquista eu compartilho especialmente com vocês, pois se hoje consegui chegar até aqui, é graças a vocês, então dedico aqui minha eterna gratidão.

Também dedico esse momento a meus entes que estão ao lado de DEUS, minha avó, Maria Ferreira de Souza (*in memoriam*) e a meu tio que foi um verdadeiro pai Francisco Ferreira de Souza (*in memoriam*) por todo amor e carinho que tiveram em vida comigo, pois foram pessoas essenciais que sempre me incentivaram a estudar.

Ao meu querido orientador, Prof. Dr. Pedro Tupã Pandava Aum, pela oportunidade de crescimento acadêmico e profissional, por ser uma pessoa otimista e paciente, capaz de analisar o que é necessário a melhorar e assim recomeçar com mais experiência, gratidão por todo incentivo e por toda dedicação, confiança e disposição na elaboração desta pesquisa.

Aos professores Dr. Cláudio Regis dos Santos Lucas e Dr. Daniel Nobre Nunes da Silva, obrigado por me incentivar e orientar a sempre dar o meu melhor e por terem aceitado me ajudar na realização dessa dissertação.

Agradeço minha turma de mestrado. Apesar de ter sido uma turma virtual, fomos unidos durante toda disciplinas, em especial ao meu amigo de mestrado e laboratório, Jair Rodrigues Neyra, por todo incentivo, paciência, parceria e companheirismo que tem por mim. Agradeço também por todo conhecimento compartilhado durante a realização desse trabalho.

Aos colaboradores que foram essenciais para que essa pesquisa fosse realizada, principalmente ao Laboratório de Ciência e Engenharia do Petróleo-LCPetro/Campus Salinópolis/UFPA, em especial as equipes que integram as áreas de petrofísica, microtomografia, fluxo reativo e simulação.

Agradeço também ao Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN/Natal, em especial ao professor Julio César de Oliveira Freitas e Glauco Soares Braga (IFRN) e ao Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da Campus Belém/UFPA, aos professores Rômulo Simões Angélica e Afonso César Rodrigues Nogueira.

Agradeço também aos financiadores dessa pesquisa, o apoio Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e da bolsa de estudo concedida através da Fundação Amazônia de Amparo e Estudos e Pesquisas (FAPESPA).

Agradeço à Petrobras, infraestrutura e materiais disponibilizados para a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos que a UFPA Salinópolis me deu, por todos os momentos que vivemos. Por fim, a todas as pessoas, que direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desse trabalho.

Felipe Pereira de Souza

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Total de emissões antropogênicas de CO ₂ que afetam direto os GEE.	24
Figura 2 – Panorama geral relacionado a captura e armazenamento de CO ₂	25
Figura 3 – Diagrama do sistema de captura de pré-combustão	27
Figura 4 – Diagrama simplificado para a captura pós-combustão.....	28
Figura 5 – Esquema de Captura CO ₂ por meio de Oxi-combustão	29
Figura 6 – Sistema de looping químico.	29
Figura 7 – Processos de captura de CO ₂	30
Figura 8 – Esquema geral dos reservatórios para armazenamento geológico de CO ₂	31
Figura 9 – Mecanismos de armazenamento de CO ₂	36
Figura 10 – Diagrama de fases do CO ₂	37
Figura 11 – Modelo esquemático de um sistema petrolífero	41
Figura 12 – Secção transversal de uma rocha	42
Figura 13 – Padrões de dissolução em rochas	46
Figura 14 – Fluxograma metodológico.....	54
Figura 15– Localização da amostragem analisada, destacando a região de Uruará e posicionamento geográfico do Furo 1	56
Figura 16 – Perfil litológico do Furo 1 da Formação Itaituba.	57
Figura 17 – Amostras do tipo miniplugue.	58
Figura 18 – Amostras de rocha em escala plugue.....	59
Figura 19 – Imagem ilustrativa do porosímetro.....	61
Figura 20 – Esquema ilustrativo do permeâmetro	62
Figura 21 – Desenho esquemático da autoclave	63
Figura 22 – Estante do autoclave utilizado para promover a interação rocha-CO ₂	63
Figura 23 – Modelo esquemático da microtomografia de raios- X	64
Figura 24 – Relação permeabilidade vs porosidades para as amostras do tipo plugue.	67
Figura 25 – Evolução da permeabilidade após contato com CO ₂	68
Figura 26 – Evolução de porosidade após interação rocha-fluido.....	69
Figura 27 – Relação da permeabilidade após a exposição ao CO ₂ supercrítico e água saturada	70
Figura 28 – Variação de porosidade em exposição ao CO ₂ supercrítico e água saturada	71
Figura 29 – Variação de permeabilidade após contato com CO ₂	72
Figura 30 – Relação de porosidade após o contato CO ₂	72

Figura 31 – Imagens do miniplugue MPIL01. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	74
Figura 32 – Imagem do miniplugue MPIL01 <i>sliceda</i> base, centro e topo da amostra na direção radial.	74
Figura 33 – Imagens do miniplugue MPIL02. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	75
Figura 34 – Imagem do miniplugue MPIL02 <i>sliceda</i> base, centro e topo da amostra na direção radial.	76
Figura 35 – Imagem do miniplugue MPIL03. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	77
Figura 36 – Imagem do miniplugue MPIL03 <i>sliceda</i> base, centro e topo da amostra na direção radial.	77
Figura 37 – Imagem do miniplugue MPIL04. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	78
Figura 38 – Imagem do miniplugue MPIL04 <i>sliceda</i> base, centro e topo da amostra na direção radial.	78
Figura 39 – Imagem do miniplugue MPSD05. a) Fotografia, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	79
Figura 40 – Imagem do miniplugue MPSD05 representação dos slices da base, centro e topo da amostra.	80
Figura 41 – Imagem do miniplugue MPSD06. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.	81
Figura 42 – Imagem do miniplugue MPSD06 representação dos slices da base, centro e topo da amostra.	81
Figura 43 – Imagem do miniplugue MPSD07. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.	82
Figura 44 – Imagem do miniplugue MPSD07 representação dos slices da base, centro e topo da amostra.	83
Figura 45 – Imagem do miniplugue MPSD08. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.	83
Figura 46 – Imagem do miniplugue MPSD08 representação dos slices da base, centro e topo da amostra.	84
Figura 47 – Imagem do miniplugue MPFP09. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.	85

Figura 48 – Imagem do miniplugue MPFP09 slices da base, centro e topo	86
Figura 49 – Imagem do miniplugue MPFP10. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.....	86
Figura 50 – Imagem do miniplugue MPFP10 slices da base, centro e topo	87
Figura 51 – Imagem do miniplugue MPFP11. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.....	88
Figura 52 – Imagem do miniplugue MPFP11 slices da base, centro e topo	89
Figura 53 – Imagem do miniplugue MPFP12. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT depois.....	89
Figura 54 – Imagem do miniplugue MPFP12 slices da base, centro e topo	90
Figura 55 – Imagem do plugue IL01: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).	92
Figura 56 – Imagem do plugue IL01 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo)	93
Figura 57 – Imagem do plugue IL02: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).	94
Figura 58 – Imagem do plugue IL02 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo)	94
Figura 59 – Imagem do plugue IL03: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).	95
Figura 60 – Imagem do plugue IL03 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo)	96
Figura 61 – Imagem do plugue IL04: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).	97
Figura 62 – Imagem do plugue IL04 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo)	97
Figura 63 – Imagem do plugue SD002: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).....	98
Figura 64 – Imagem do plugue SD002 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo).	99
Figura 65 – Imagem do plugue SD003: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).....	100
Figura 66 – Imagem do plugue SD003 (slices antes e depois da interação com CO ₂ base, meio e topo).	100

Figura 67 – Difratoograma de Raios-X da amostra IL – Indiana Limestone.	101
Figura 68 – Difratoograma com a representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.	102
Figura 69 – Pico principal de calcita das amostras IL's, após a interação Rocha-CO ₂	104
Figura 70 – Difratoograma de Raios-X da amostra SD – Silurian Dolomite	105
Figura 71 – Difratoograma com representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.	105
Figura 72 – Pico principal de dolomita das amostras SD's, após a interação Rocha-CO ₂	107
Figura 73 – Difratoograma de Raios-X da amostra FP – Formação Itaituba	108
Figura 74 – Difratoograma com a representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.	108
Figura 75 – Pico principal de dolomita ferrosa das amostras MPFP's após a interação Rocha- CO ₂	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Lista de amostras utilizadas no presente estudo.....	60
Tabela 2 – Resultados das propriedades petrofísicas das amostras do tipo plugue.	66
Tabela 3 – Parâmetros de aquisição das imagens tipo miniplugue.....	73
Tabela 4 – Parâmetros de aquisição das imagens tipo Plugue.....	91
Tabela 5 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra IL.	102
Tabela 6 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra SD.	106
Tabela 7 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra FP.....	109

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

ϕ_e - Porosidade Efetiva

ϕ_t - Porosidade Total

Δp - Diferença de Pressão

A - rea

AQF - Análise Quantitativa De Fases

Ca^{2+} - ion de Cálcio

CCS - *Carbon Capture and Storage*

CCUS - *Carbon Capture, Utilization and Storage*

CFCs - Clorofluorcarbonetos

CH₄ - Metano

Cl⁻ - ion Cloreto

CO - Monóxido de Carbono

CO₂ - Dióxido de Carbono

CO₃²⁻ - ion Carbonato

COD - *Crystallography OpenDatabase*

COP3 - Terceira Conferência das Partes

COP18 - Décima Oitava Conferência das Partes

COP21 - Vigésima Primeira Conferência das Partes

CW - gua Carbonatada

DRX - Difractometria de Raios-X

EDS - Espectroscopia de Raios-X de Energia Dispersiva

EOR - *Enhanced Oil Recovery*

FRX – Espectrometria Fluorescência de Raio-X

GEE - Gases do Efeito Estufa

H⁺ - Hidrognio

H₂ - Hidrognio

H₂CO₃ - cido Carbnico

HCFCs - Hidroclorofluorcarbonetos

HCl - cido Clorídrico

HCO₃⁻ - Bicarbonatos

ICDD-PDF - *International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*

IL - Indiana Limestone

IPCC - Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

K - Permeabilidade

L - Comprimento

LF-NMR - Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo

LOI - *Loss on Ignition*

MEA - Amina Monoetanolamina

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg²⁺ - Íon Magnésio

MicroCT - Microtomografia Computadorizada de Raio-X

MO - Matéria Orgânica

MPFP - Miniplugue Formação Itaituba

MPIL - Miniplugue Indiana Limestone

MPSD - Miniplugue Silurian Dolomite

N₂O - óxido nitroso

Na⁺ - Íons Sódio

NaCl - Cloreto de Sódio

Nox - Óxidos de nitrogênio

PF - Perda ao Fogo

PVI - Volume de Poros Injetado

pH - Potencial Hidrogeniônico

PK - Protocolo de Kyoto

Q - Vazão Volumétrica

SD - Silurian Dolomite

SO_x - Óxidos de enxofre

SW- Água do Mar Sintética

UNFCCC - Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima

V_p - Volume Poroso

V_{pi} - Volume de Poros Interconectados

V_t - Volume Total da Rocha Reservatório

μ - Viscosidade Dinâmica

RESUMO

ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS E MINERALÓGICAS EM AMOSTRAS DE CALCITA E DOLOMITA DECORRENTES DA INTERAÇÃO COM ÁGUA CARBONATADA E CO₂ SUPERCRÍTICO

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Linha de pesquisa: Engenharia de Processos Orgânicos

As técnicas de captura, utilização e armazenamento de CO₂, conhecidas pela sigla CCUS (do inglês: *Carbon capture, utilization, and storage*), têm sido estudadas como ferramentas primordiais para que sejam alcançadas as metas de descarbonização, estipuladas para desaceleração da elevação da temperatura média da terra. Neste contexto, o armazenamento geológico, consiste na injeção de CO₂ na formação rochosa, para que fique aprisionado em aquíferos salinos, jazidas de carvão mineral ou reservatórios de petróleo. A injeção de CO₂ já é realizada, por exemplo, nos campos do Pré-sal brasileiro, onde o óleo produzido apresenta elevada concentração de CO₂ em sua composição. Espera-se que outras estruturas geológicas possam ser utilizadas para o armazenamento geológico de carbono. Contudo, os locais geológicos devem ser cuidadosamente selecionados, sendo um dos pontos-chaves a estabilidade geoquímica em decorrência do contato do CO₂ com a formação rochosa. Assim, este projeto visou estudar o processo de interação do CO₂ com formações de rochas carbonáticas, de forma a aumentar o conhecimento fundamental relativo aos processos de interação rocha-fluido no armazenamento geológico de CO₂. A metodologia incluiu a análise das propriedades petrofísicas de rochas carbonáticas comerciais (Indiana Limestone e Silurian Dolomite) e da amostra de carbonato dolomítico da Formação Itaituba, antes e após a exposição ao CO₂ na forma de água carbonatada e na forma supercrítica. Também utilizamos a microtomografia de raios-X para estudar a estrutura porosa das amostras em diferentes escalas. Os resultados mostraram que as amostras das rochas Indiana apresentam porosidade distribuída, sendo essencialmente formada por estruturas compostas predominantemente por paletes, grãos esqueléticos, oóides e fragmentos de conchas. As amostras de Silurian Dolomite, apresentaram uma estrutura formada, por menos poros, contudo maiores e mais concentrados. As amostras de rocha da formação Itaituba, apresentaram baixíssima porosidade e permeabilidade. As propriedades petrofísicas tiveram evolução após o contato com CO₂. Os estudos de interação rocha-fluido apresentarão mudança nas matrizes das rochas decorrente do processo de dissolução/ou expansão de poros. A técnica de microtomografia de raios-X foi utilizada no imageamento das amostras para visualizar a mudança da morfologia das rochas, a técnica permitiu a comparação de antes e pós ataque de CO₂. As análises de DRX e FRX apresentaram resultados positivos quanto a composição mineral das amostras utilizadas. Os resultados deste trabalho irão contribuir com a redução de incertezas relacionadas aos processos e mecanismos do armazenamento geológico de CO₂.

Palavras-chave: Interação rocha-fluido, armazenamento geológico, CO₂, microCT

ABSTRACT

STUDY OF PETROPHYSICAL AND MINERALOGICAL CHANGES IN CALCITE AND DOLOMITE SAMPLES RESULTING FROM INTERACTION WITH CARBONATE WATER AND SUPERCRITICAL CO₂

Area of Concentration: Process Development

Research Line: Organic Process Engineering

CO₂ capture, utilization, and storage techniques, known by the acronym CCUS (Carbon capture, utilization, and storage), have been studied as primary tools for achieving the decarbonization targets, stipulated to slow down the rise in temperature earth average. In this context, geological storage consists of injecting CO₂ into the rock formation, so that it is trapped in saline aquifers, coal deposits or oil reservoirs. CO₂ injection is already carried out, for example, in the Brazilian pre-salt fields, where the oil produced has a high concentration of CO₂ in its composition. It is expected that other geological structures can be used for geological carbon storage. However, the geological sites must be carefully selected, one of the key points being the geochemical stability due to the contact of CO₂ with the rock formation. Thus, this project aimed to study the process of interaction of CO₂ with formations of carbonate rocks, to increase the fundamental knowledge regarding the processes of rock-fluid interaction in the geological storage of CO₂. The methodology included the analysis of the petrophysical properties of commercial carbonate rocks (Indiana Limestone and Silurian Dolomite) and of the dolomitic carbonate sample from the Itaituba Formation, before and after exposure to CO₂ in the form of carbonated water and in the supercritical form. We also used X-ray microtomography to study the porous structure of samples at different scales. The results showed that the Indiana rock samples present distributed porosity, being essentially formed by structures predominantly composed of pellets, skeletal grains, ooids and shell fragments. The samples of Silurian Dolomite presented a structure formed by less pores, however larger and more concentrated. The rock samples from the Itaituba formation showed very low porosity and permeability. The petrophysical properties evolved after contact with CO₂. Rock-fluid interaction studies will show changes in rock matrices resulting from the dissolution/or expansion process. The microtomography technique of x-ray was used in the imaging of the samples to visualize the change in the morphology of the rocks, the technique allowed the comparison of before and after CO₂ attack. The DRX and FRX analyzes showed positive results regarding the mineral composition of the samples used. The results of this work will contribute to the reduction of uncertainties related to the processes and mechanisms of the geological storage of CO₂.

Keywords: Rock-fluid interaction, geological storage, CO₂, microCT

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo geral	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. REFERÊNCIAL TEÓRICO	23
3.1 Contextualização de Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO₂	23
3.2 Captura e Armazenamento de CO₂	24
3.2.1 Tecnologias e Processos de Captura CO ₂	25
3.3 Armazenamento Geológico de Carbono	31
3.3.1 Armazenamento Geológico de Carbono em Aquíferos Salinos	32
3.3.2 Armazenamento Geológico em jazidas de carvão não comerciais	32
3.3.3 Armazenamento geológico em campos de petróleo maduros /depletados	33
3.4 Mecanismos de armazenamento de CO₂	34
3.4.1 Aprisionamento estrutural ou estratigráfico	34
3.4.2 Armazenamento por solubilidade	34
3.4.3 Armazenamento devido a efeitos de capilaridade	35
3.4.4 Armazenamento por mineralização	35
3.4.5 Considerações sobre os mecanismos de armazenamento	35
3.5 Propriedades Termodinâmicas CO₂/CO₂+H₂O	37
3.5.1 Propriedades do Dióxido de Carbono (CO ₂)	37
3.6 Reações decorrentes da Interação rocha-água-CO₂	38
3.7 Solubilidade do CO₂ em Função da Salinidade	39
3.8 Reservatórios de Petróleo	40
3.8.1 Contextualização	40
3.8.2 Propriedades da Rocha Reservatório	41
3.9 Escoamento em meios Porosos	43
3.9.1 Escoamento em meios porosos (Darcy)	43
3.9.2 Efeitos de interação rocha-fluido.	45
3.9.3 Fluxo reativo. (Formação de <i>Wormholes</i>)	45

3.10 Estado da Arte	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	54
4.1 Materiais	55
4.1.1 Características e Preparação das Rochas	55
4.2 Métodos	60
4.2.1 Análise quantitativa da porosidade	60
4.2.2 Determinação da permeabilidade	61
4.2.3 Experimento de Interação rocha-fluido em reator	62
4.2.4 Imageamento por Microtomografia de raios-X (MicroCT)	64
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1 Propriedades petrofísicas iniciais	66
5.2 Análise da Microtomografia antes e depois da exposição ao CO₂	73
5.2.1 Amostras em escala poro (miniplugues)	73
5.2.2 Amostras em escala plugue (Plugues)	91
5.3 Caracterização Mineral por DRX e FRX	101
5.3.1 Resultados da análise química da amostra Indiana Limestone	101
5.3.2 Resultados da análise química da amostra Silurian Dolomite	104
5.3.3 Resultados da análise química da amostra Formação Itaituba	107

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do último século o mundo vem passando por uma transformação relacionada as mudanças climáticas, esse efeito está diretamente ligado as atividades humanas e ao avanço das tecnologias, são causadores de danos irreversíveis ao nosso planeta. Este efeito danoso está diretamente relacionado a queima de combustíveis fósseis e desmatamento desenfreado, que são apontados como os maiores causadores de alterações negativas na atmosfera, principalmente na concentração de gases do efeito estufa (GEE) ARTAXO (2020).

A atmosfera intercepta esses gases em grande quantidade, isto gera calor adicional ao planeta desestabilizando a temperatura e ocasionando um problema maior chamando de aquecimento global, conseqüentemente gera o excesso de concentração de GEE na terra (JUNIOR, 2021). Com a chegada da revolução industrial os níveis de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) sofreram aumento expressivo ao longo dos anos em decorrência da queima de combustíveis (ARTAXO, 2020).

Segundo Vieira *et al.* (2021) na década de 90, foi criada a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), onde 192 países se uniram com a finalidade de enfrentar o problema relacionado às emissões de GEE na atmosfera. Os países que são considerados membros signatários e maiores geradores desses gases, apesar de algumas divergências, desenvolveram acordos na perspectiva de reduzir as emissões de gases responsáveis pelo efeito estufa como comprometimento na manutenção/redução no aumento da temperatura global.

O ano de 1997 foi marcado pela ocorrência da COP 3 - Terceira Conferência das Partes da convenção do clima, conhecida pelo nome de Protocolo de Kyoto (PK), apesar da data de criação tal feito teve sua concretização no ano de 2005. Tinha por objetivo reduzir a emissão de carbono na atmosfera. Após 7 anos, ou seja, em 2012 ocorreu a Décima Oitava Conferência das Partes (COP18), realizada na Península Arábica em Doha no Qatar, os países participantes decidiram concordar com a “Emenda de Doha para o Protocolo de Kyoto” que foi o estabelecimento de um novo período até 2020 para o comprometimento em relação ao clima (VIEIRA *et al.* 2021).

Outras ações ocorreram na Conferência das Partes (COP21) em sua 21ª edição, que foi realizada no ano de 2015 dentro da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC), este encontro gerou o Acordo de Paris ação assinada por 195 países, este tratado tinha esperança de limitar as emissões de GEE gerados a níveis pré-industriais, porém alguns estudo mostram que em áreas continentais a temperatura já está ultrapassando a mais de 1,5 °C e a temperatura global teve um aumento médio de 1,1 °C. (SANTOS, 2021).

Com relação ao cenário nacional sobre as mudanças do clima, o Brasil também foi um dos países que retificaram o acordo de Paris, se comprometendo em reduzir 37% a emissão dos GEE até o ano de 2025. Também alegou que até o mesmo ano pretende eliminar o desmatamento ilegal, além de adotar medidas que restaurem e reflorestem mais de 12 milhões de hectares florestais. Em relação a matriz energética do país, foi determinado que até 2030 pretende-se aumentar em 18% a participação de bioenergia e alcançar 45% de energias renováveis na composição energética brasileira (ARTAXO, 2020).

A partir desse contexto mudanças estão acontecendo no clima, esse fato por sua vez, intensifica os GEE, especialmente ao CO₂. São considerados como fontes de emissões naturais de CO₂: os oceanos, a decomposição de matéria orgânica (MO) e a respiração de animais e plantas. Também fazem parte desse grupo de emissores naturais, em uma escala menor de impacto, as erupções vulcânicas e incêndios florestais (ALMEIDA, 2019).

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) em seu sexto relatório de avaliação do clima, divulgado em abril de 2022, descreve que as atividades antrópicas são responsáveis pela maioria das contribuições de emissões de CO₂ na atmosfera no ano de 2019. O setor de energia foi responsável por 34%, o ramo da indústria causou cerca de 24%, seguido da agricultura, silvicultura e outros usos da terra que foram de 22%. Outros departamentos que também tiveram uma parcela de contribuição foram transporte com 15% e edificações com 5,6% chegando a um total de emissões diretas e indiretas 59 Gt CO₂-eq (IPCC, 2022).

Na matriz energética brasileira, a produção de petróleo desempenha um papel fundamental. Porém, também há geração de CO₂, decorrente da produção de petróleo. Um exemplo são os campos do Pré-Sal brasileiro, onde os teores de CO₂ encontrados variam de 10% até 50% (BRASIL, 2020; BNDS, 2020; GALINA, 2021; IPCC, 2022).

Neste contexto, o armazenamento geológico de carbono é uma técnica, de *Carbon Capture and Storage (CCS)*, que consiste na captura do CO₂ e armazenamento em reservatórios de petróleo depletados ou em aquíferos profundos. O CO₂ pode ser separado de outros gases e capturado por meio de diversos processos químicos. Após a captura o CO₂ é escoado por meio de gasodutos e linhas de escoamento e em seguida é injetado na formação rochosa, em sua forma supercrítica. A principal vantagem do armazenamento na forma supercrítica está relacionada a densidade do fluido. Dependendo das condições de pressão e temperatura o volume para o armazenamento na forma supercrítica chega a ser 200 vezes menor que no estado gasoso. Esse trabalho visa estudar as principais interações rocha-fluido que ocorrem entre o CO₂ (na forma de água carbonatada e na forma supercrítica) e formações carbonáticas, com foco carbonato dolomítico da Formação Itaituba.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos, O capítulo 1 consiste na Introdução, no capítulo 2 serão discutidos os aspectos teóricos que norteiam o tema de dissertação. No capítulo 3 apresentaremos o estado da arte, com os trabalhos mais relevantes que encontramos em nossa revisão bibliográfica. No capítulo 4 a metodologia utilizada para desenvolvimento dos experimentos da dissertação é apresentada. Por fim, no capítulo 5 os resultados e discussão e as conclusões sobre o tema do trabalho são apresentadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Assim, este projeto visou estudar o processo de interação do CO₂ com formações de rochas carbonáticas, de forma a aumentar o conhecimento fundamental relativo aos processos de interação rocha-fluido no armazenamento geológico de CO₂.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar as características petrofísicas básicas das rochas (porosidade, permeabilidade) e obter imagens pela técnica de microtomografia computadorizada (microCT);
- Realizar experimentos de interação rocha fluido, promovendo em diferentes condições experimentais, o contato das rochas carbonáticas com o CO₂ na forma de água carbonatada e na forma supercrítica;
- Avaliar as variações das propriedades petrofísicas das amostras de rochas carbonáticas, decorrentes do contato com o CO₂;
- Realizar análises químicas e mineralógicas nas rochas, antes e após, os ensaios de interação das rochas carbonáticas com o CO₂.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Contextualização de Efeito Estufa, Aquecimento Global e Emissões de CO₂

O efeito estufa é determinado como um processo natural que ocorre na atmosfera, onde os gases presentes neste meio fazem o papel de absorver parte da radiação solar emitida para terra, e são conhecidos como gases de efeito estufa (OLIVEIRA, 2009). Este efeito de retardamento dos raios solares em nossa atmosfera é considerado benéfico, pois, além de equilibrar a temperatura, auxilia na manutenção da vida do planeta, a não ocorrência dessa consequência deixaria a temperatura da terra com média de 19 °C negativos (SOUZA, 2021).

Para Oliveira (2009), o sistema Terra-Atmosfera precisa estar em equilíbrio constante, então é necessário que a energia que entra na atmosfera terrestre precisa ser a mesma que sai, nesse contexto da radiação solar que chega na terra, 30% é refletida pela atmosfera e apenas 70% chegam ao solo sendo convertida em calor. A radiação infravermelha que a terra retém gera alterações na mudança do clima aumentando a concentração de GEE, os gases associados a estes efeitos são CO₂, CH₄ e N₂O além dos clorofluorcarbonetos (CFCs) e os hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs) (SOUZA, 2021).

Entretanto, o início da revolução industrial desestabilizou e elevou os níveis desses gases presente na atmosfera. O CO₂ se destaca dentre os demais, pois é considerado o principal gás ligado ao efeito estufa e cerca de 84% dele estão associados a emissão para atmosfera, sendo um fator de desequilíbrio (ARTAXO, 2020). Outros fatores que contribuem para aumento de emissões de CO₂ são o desmatamento, as queimadas e utilização de combustíveis fósseis. Todos estes processos contribuem com o aumento do efeito estufa (OLIVEIRA, 2009).

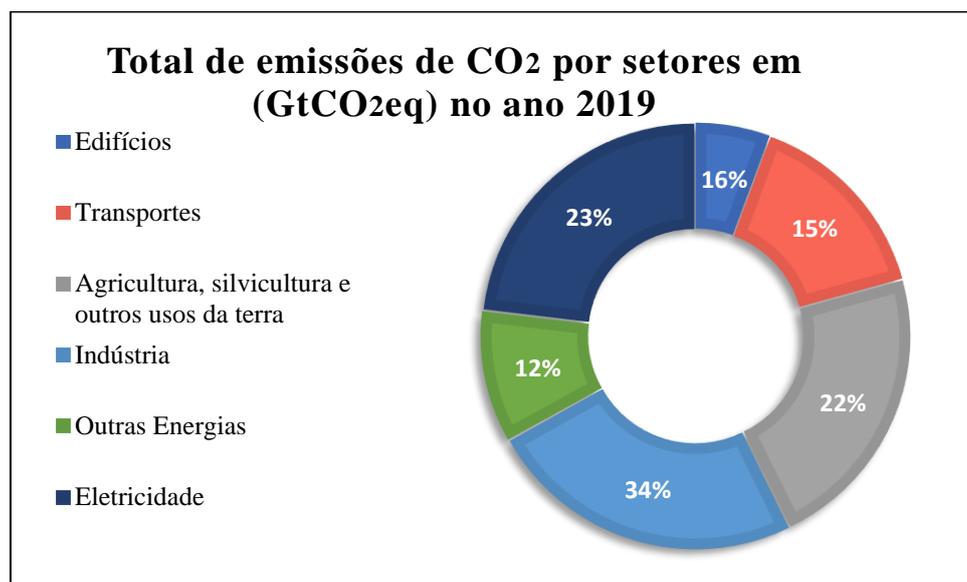
O aquecimento global é caracterizado como um fenômeno climático com uma vasta extensão no aumento da temperatura média terrestre oriundo de fatores internos e/ou externos. As fontes naturais que contribuem para aumento dessa temperatura são a radiação solar, tectonismo, vulcanismo e até mesmo a composição físico-química atmosférica, por outro lado são considerados como contribuintes advinda das ações antropogênicas, a queima de combustíveis fósseis, desmatamento, setores industriais e geração de energia (SILVA e LIMA, 2009).

A elevação dos GEE na atmosfera oriunda das atividades antropogênicas é a grande causa do aquecimento global. Este efeito ocorrido nas últimas décadas, são perceptíveis em algumas zonas de nosso planeta como o derretimento das calotas polares, aumento do nível do mar, chuvas mais intensas, temperatura mais elevadas e aumento da desertificação, o que acaba

contribuindo para a presença de furacões e ciclones de grande intensidade em cidades de zonas costeiras (GIODA, 2018).

Esta mudança do clima causa alterações irreversíveis ao meio ambiente, considerado por diversos pesquisadores como fontes de ameaça a sustentabilidade e os recursos naturais do nosso planeta (IPCC, 2005). As emissões de CO₂ são os maiores contribuidores das alterações climáticas. A atividade humana atrelada ao crescimento populacional desencadeou o aumento no processo de urbanização, industrialização e consumo de combustíveis fósseis (SHI *et al.* 2019). A Figura 1 mostra um panorama geral das fontes emissoras de CO₂ na contribuição dos GEE. Observa-se grandes contribuições da indústria e agricultura.

Figura 1 – Total de emissões antropogênicas de CO₂ que afetam direto os GEE.



Fonte: Adaptado IPCC (2022)

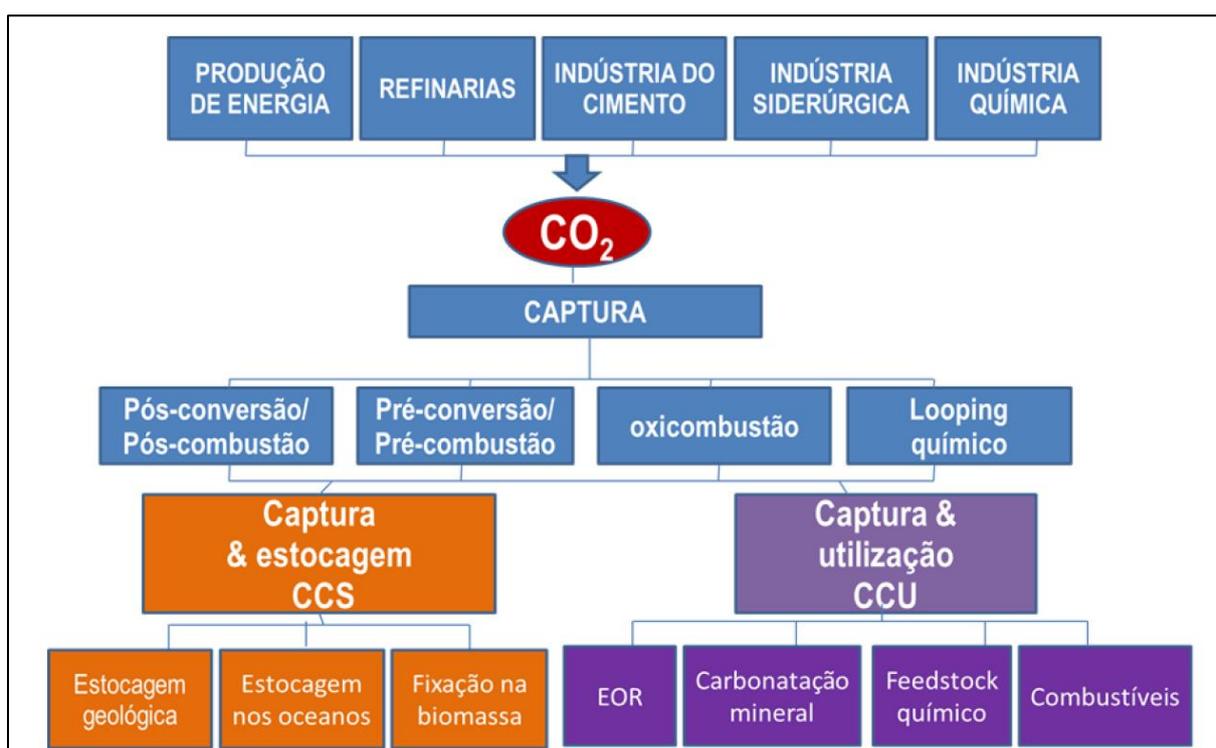
3.2 Captura e Armazenamento de CO₂

O CCS é a sigla para o termo em inglês *Carbon capture and storage*, que significa captura e armazenamento de carbono (IPCC, 2018). Esta tecnologia consiste em um conjunto de técnicas que permite a captura, transporte e armazenamento de CO₂, que são lançados para atmosfera advindos de várias fontes poluidoras, em especial as indústrias de cimento, siderúrgicas e centrais termoelétricas (SOUZA, 2021; MIRANDA *et al.*, 2018; MONTICELI; VASCONCELOS, 2021).

Para Spigarelli; Kawatra (2013), o CO₂ capturado das indústrias pode ser confinado e transportados até locais para armazenamento e com o uso de metodologias o CO₂ pode ser

injetado em camadas do solo, com função do armazenamento geológico em formações salinas, em reservatórios de petróleo e gás depletados, camadas profundas de carvão para deslocamento de metano ou a utilização direta do CO₂ pela indústria química. Os cientistas acreditam com significativa probabilidade que a utilização desses métodos pode promover grande redução das emissões de CO₂, conseqüentemente contribuindo para manutenção da temperatura média da terra (IPCC, 2005; REIS, 2013; SOUZA, 2021). A Figura 2, mostra o fluxograma geral de fontes emissoras de CO₂, e as etapas tecnológicas de captura, separação e armazenamento desse gás.

Figura 2 – Panorama geral relacionado a captura e armazenamento de CO₂.



Fonte: Miranda *et. al.*, (2018)

3.2.1 Tecnologias e Processos de Captura CO₂

Diversas tecnologias estão disponíveis para captura de CO₂, contudo o método a ser usado dependerá do processo industrial envolvido. Os principais mecanismos de captura ocorrem por absorções química e física, absorção por membranas e processamento criogênico (PELISSARI; TASSINARI, 2020).

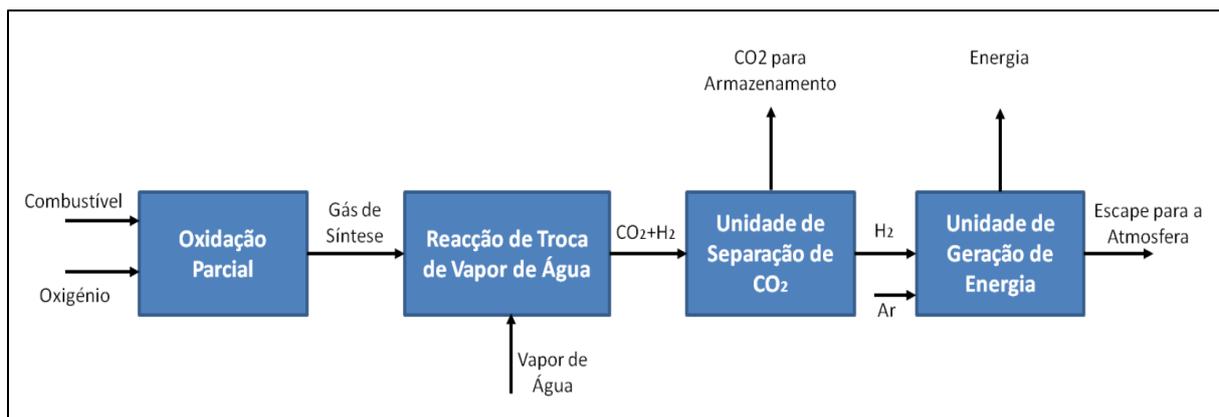
De acordo com o IPCC (2007) a captura pode ocorrer por meio das seguintes rotas: pré-combustão (CO₂ é capturado antes que ocorra a combustão); pós-combustão (CO₂ pode ser capturado depois que ocorre o processo da combustão); Oxi-combustão (ocorre uma combustão com oxigênio ao invés de ar) e *Looping* Químico (que é transferência do oxigênio do ar de combustão para o combustível).

Captura por Pré-Combustão

A captura que engloba a técnica de pré-combustão remove o CO₂ no ciclo industrial antes que ele sofra o processo de combustão. Além disso o combustível sólido presente no meio passa por um procedimento parcial de oxidação. Nas centrais de produção de energia com fase combinadas de gaseificação, principalmente as que necessitam da utilização de carvão, o efeito dessa tecnologia é de grande potencial para redução de custos no controle de emissões de gases poluentes, conseqüentemente oferecendo elevada eficiência ao processo de produção de energia (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013; REIS, 2013; SOUZA, 2021).

Desta forma, o combustível primário da reação irá interagir com vapor e com o oxigênio. Na seqüência ocorre a decomposição química do mesmo e a produção de gás de síntese formado por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). As reações que ocorrem nessa parte podem ocorrer em elevada temperatura, podendo chegar a 1400°C, e pressão que pode variar entre 500-800 psi. Um reator de reforma a vapor (*'water-gas-shift'*) converte o CO em CO₂. Estes gases em seguida aumentam suas concentrações podendo chegar entorno 40% de CO₂ e 55% de H₂, com a utilização de um solvente físico do tipo *rectisol*, ou *selexol*, o CO₂ pode ser separado e enviado para passar pelo processo de compressão e ser armazenado. Por outro lado, o H₂ será purificado e utilizado para produção de eletricidade, conforme é mostrado na Figura 3 (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; MIRANDA *et al.* 2018; MONTICELI; VASCONCELOS, 2021).

Figura 3 – Diagrama do sistema de captura de pré-combustão

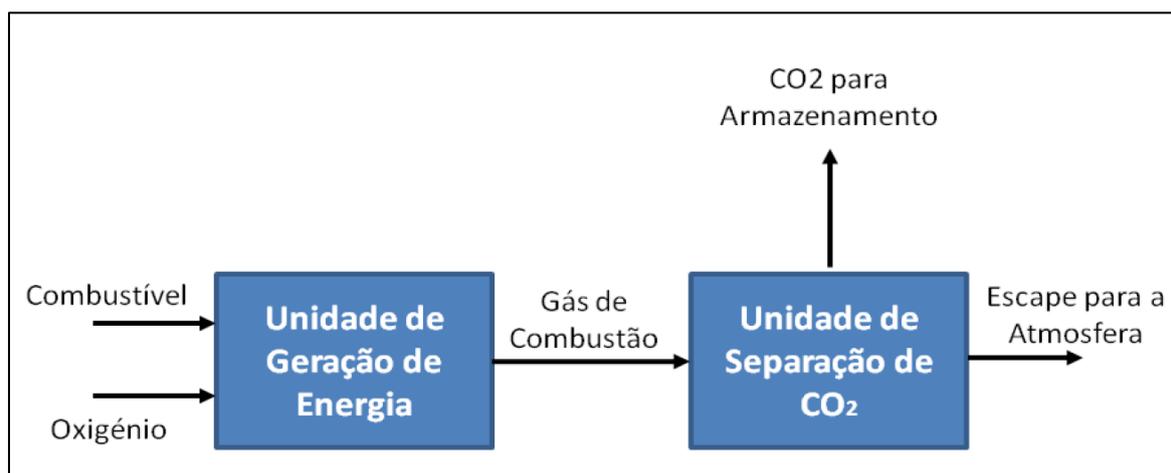


Fonte: Mondal; Balsora; Varshney (2012)

Captura por Pós- Combustão

Para este método a captura do CO_2 ocorre depois da combustão. Este método utiliza a queima direta de combustível em câmaras de combustão sendo bem rentável de maneira econômica para este setor, pois tal processo pode remover e usar a energia que o combustível produz no ciclo. Desta maneira pode ser observado que esta técnica se torna indispensável no setor que emprega a queima de combustíveis fósseis no processo de geração de energia. Tais indústrias são responsáveis por um volume expressivo de emissão de CO_2 para atmosfera (MIRANDA *et al.*, 2018). Depois o CO_2 , presente no processo de combustão, é capturado. As concentrações de CO_2 no processo chegam em torno de 3-15% sendo considerada baixa, pois sofre influência de impurezas de óxidos de enxofre SO_x e dos óxidos de nitrogênio NO_x . A pressão no meio também é baixa, porém o ciclo conta com temperatura elevada podendo variar entre 120-180°C. Lavagem utilizando um solvente monoetanolamina (MEA) é feita no CO_2 presente da combustão, auxiliando a purificação e, conseqüentemente, tornando possível o processamento final deste gás para compressão e armazenamento, como é mostrado na Figura 4 (REIS, 2013; PELISSARI; TASSINARI, 2020).

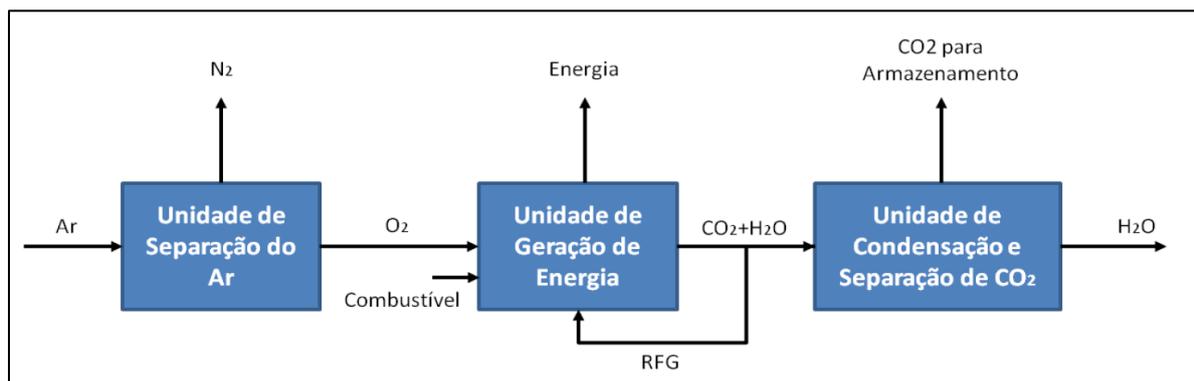
Figura 4 – Diagrama simplificado para a captura pós-combustão



Fonte: Mondal; Balsora; Varshney (2012)

Captura Oxi- Combustão

Neste processo ocorre a utilização de uma atmosfera de gases de O_2 e CO_2 para a queima do combustível fóssil ao invés de ar, este efeito é a principal característica do processo de oxi-combustão (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). O combustível passa por uma reação com o O_2 dando origem a uma mistura gasosa composta de H_2O e CO_2 , além de outros compostos oxidados como (SO_2/SO_3), N_2 e ar, ligados as impurezas do processo. Para que o ciclo atinja a pureza maior que 95%, considerada ideal, ocorre a separação de ar em uma unidade onde O_2 sai em estado líquido e o N_2 em estado gasoso. Em seguida O_2 é enviado para uma unidade de mistura que contém o gás da combustão reciclado de CO_2 concentrado. No processo seguinte haverá como resultado um gás constituído principalmente por CO_2 e H_2O . A água presente no processo é removida por meio de condensação, e o CO_2 gerado é enviado para ser purificado onde são removido as partículas de enxofre. O CO_2 resultante do processo em base seca pode chegar entre 70-95%. Antes do final do processo é então removido as impurezas e matérias particulado do CO_2 e gás resultante passa pelo processo de condensação a vapor d'água, sendo possível ao fim do ciclo comprimir, armazenar e transportar para destinação final (PELISSARI; TASSINARI, 2020; MONTICELI; VASCONCELOS, 2021). A Figura 5 abaixo mostra como ocorre o processo de oxi-combustão.

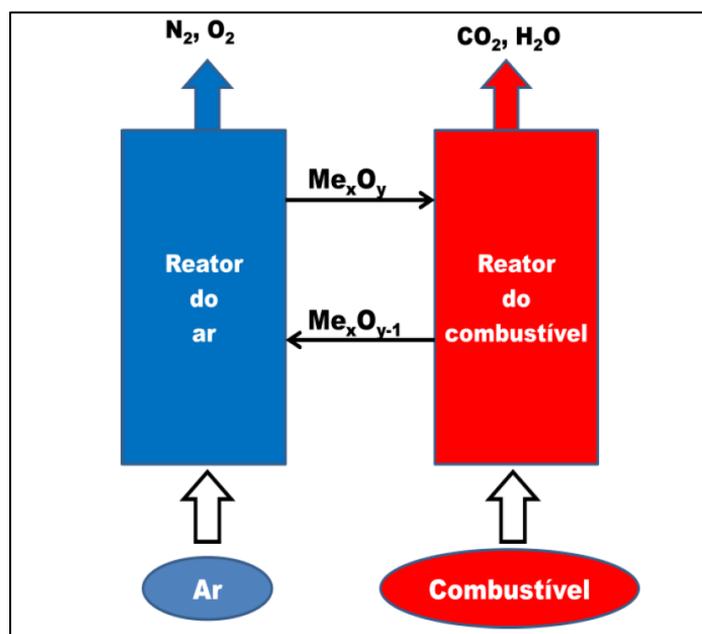
Figura 5 – Esquema de Captura CO₂ por meio de Oxi-combustão

Fonte: Mondal; Balsora; Varshney (2012)

Looping Químico

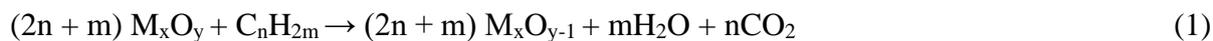
Este método consiste em capturar o CO₂ por meio da transferência do oxigênio presente no ar de combustão para o combustível, sendo considerado um método muito promissor. Alguns estudos estão sendo desenvolvidos para melhorar a eficiência e otimizar os reatores e dos óxidos que capturam o CO₂, porém estes processos ocorrem sem que haja o contato direto do ar e o combustível. Para que ocorra esta técnica dois reatores contendo óxidos metálicos são interconectados, um reator contendo ar e outro reator com o combustível, conforme mostrado na Figura 6 (MIRANDA *et al.*, 2018; SOUZA, 2021).

Figura 6 – Sistema de looping químico.



Fonte: Miranda *et al.* (2018)

No reator que contém o combustível ocorre uma redução devido a reação de óxido de metal e combustível, gerando como efluentes o CO₂, H₂O e metal. Tal ciclo ocorre por meio da reação (1):

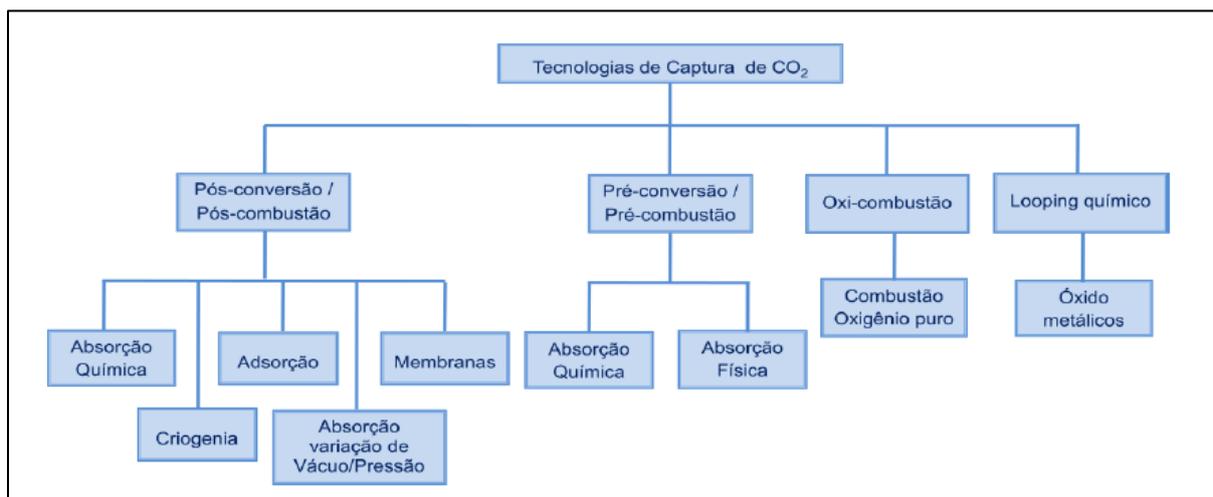


O metal resultante da reação de redução é conduzido ao reator de ar e passa pelo procedimento de reoxidação, onde forma de novo um óxido e finaliza o ciclo. A reação (2) mostra o processo ocorrido:



Nesta técnica a temperatura dos reatores pode variar em uma faixa de 800 - 1200 °C e a pressão entre 1- 69 atm, variando com o óxido utilizado no processo. Para que ocorra a captura do CO₂ ele passa por condensação de vapor d'água, sendo comprimido, transportado e armazenado conforme a necessidade de seu uso (REIS, 2013; SOUZA, 2021). A Figura 7 mostra o fluxograma geral das tecnologias de captura de CO₂.

Figura 7 – Processos de captura de CO₂



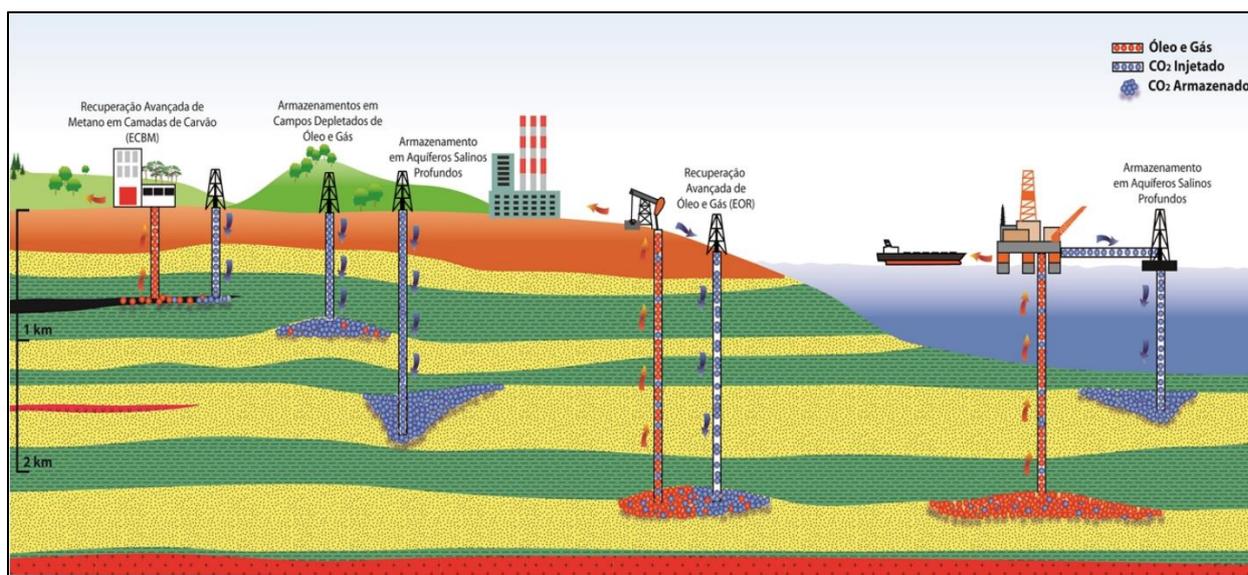
Fonte: Miranda *et al.* (2018)

3.3 Armazenamento Geológico de Carbono

O armazenamento geológico de carbono, consiste na injeção do CO₂ em formações geológicas porosas, sendo as mais comuns constituídas por carbonatos ou arenitos (HOLLOWAY, 2001; FRIEDMANN, 2007). Além da porosidade, para que o armazenamento seja efetivo e não ocorram vazamentos, é necessário um conjunto de características específicas do sistema geológico. Uma delas é uma rocha capeadora (*caprock*) conhecida também pelo termo rocha selante, que tem a característica de baixa permeabilidade, e impede que o CO₂ migre para superfície (PIRES NETO, 2014). As principais opções para o armazenamento geológico são: jazidas de carvão, formações de basalto, aquíferos salinos, reservatórios de hidrocarbonetos (depletados ou como estratégia de recuperação ou métodos de recuperação avançada de petróleo, termo esse conhecido no inglês por *Enhanced Oil Recovery - EOR*). As opções mais comuns de armazenamento são ilustradas na Figura 8.

As principais formas de armazenamento de CO₂ estão resumidamente a seguir. Nesta dissertação o foco será na interação do CO₂ com rochas carbonáticas que podem ser encontradas em reservatórios de aquíferos salinos ou de hidrocarbonetos.

Figura 8 – Esquema geral dos reservatórios para armazenamento geológico de CO₂



Fonte: IPCC, 2005; Ketzer *et al.* (2011)

3.3.1 Armazenamento Geológico de Carbono em Aquíferos Salinos

Os aquíferos salinos são considerados um dos caminhos em destaque para o armazenamento geológico de CO₂. Os aquíferos são considerados impróprios para o uso direto industrial, pela população humana e animal, sendo considerados sem valor econômico devido à alta concentração de sais e minerais presente em sua composição, em geral, maiores que 10.000 mg/L (BACHU *et al.*, 2000; LUQMAN *et al.*, 2015). Para o armazenamento geológico de CO₂, os mais promissores são os aquíferos profundos (>800 m), onde o armazenamento se dá na forma supercrítica em função das condições termodinâmicas existentes (IPCC, 2007; DA COSTA, 2009). De acordo com Medina (2012) existem limitações para armazenamento de CO₂ em aquíferos salinos. O primeiro ponto está relacionado com a porosidade das rochas e o segundo é a pressão máxima suportada pelo reservatório, decorrente do processo de injeção, sem que ocorram fraturas.

A dissolução de CO₂ em aquíferos salinos depende de alguns parâmetros como a salinidade da água, temperatura e pressão. Um ponto interessante, é que o CO₂ pode estar presente dissolvido na salmoura, bem como na fase gasosa localizada no topo da estrutura geológica. Isso faz que essas duas regiões podem ter reações e mecanismos de armazenamento diferentes (LIMA, 2010; GALE, 2004).

3.3.2 Armazenamento Geológico em jazidas de carvão não comerciais

As camadas de carvão podem armazenar o CO₂ em decorrência da porosidade observada neste tipo de formação. Esse processo ocorre em camadas profundas, geralmente não exploradas por meio de técnicas convencionais, em decorrência do alto custo. A capacidade de armazenamento de CO₂ tende a ser menor quando comparada aos demais tipos de reservatórios (IPCC, 2005). O mecanismo principal neste tipo de formação, é a adsorção do CO₂ nos poros da rocha (LI; FANG, 2014).

Para que o processo de armazenamento de CO₂ seja economicamente viável, geralmente se considera a profundidade das camadas de carvão entre 300 – 1500 m, onde ocorre a produção de metano, de tal modo que garanta que a pressão e temperatura permaneçam em condições favoráveis as reações químicas, auxiliando no processo de armazenamento do CO₂ (DA COSTA, 2009; KETZER, 2016).

Nessas condições o CO₂ injetado percola os microporos da matriz de carvão ocasionando a liberação do metano, gerando assim uma rentabilidade na recuperação de aproximadamente

90% de metano, sendo que através da pressão natural geralmente é em torno de 50% (IPCC, 2007; PIRES NETO, 2014; PELISSARI, 2021).

3.3.3 Armazenamento geológico em campos de petróleo maduros/depletados

São considerados campos de petróleo maduros aqueles reservatórios em que a produção chega em seu limiar econômico. O tempo que leva para um campo se tornar maduro é bastante variável, dependendo do tamanho do reservatório, da quantidade de óleo *in-place*, mecanismo de produção, dentre outros fatores. Alguns autores definem os campos maduros, como a fase de vida útil do campo onde as reservas foram reduzidas a 50% do valor original recuperável. Apenas como referência, um tempo de vida é em média de 30 anos. Nesse estágio tecnologias de recuperação avançada de petróleo são necessárias para melhorar a produtividade do campo, contudo, necessitam de avaliação econômica para aplicação (BACHU, 2000; RABIU; HAN; BHUSAN, 2017). O termo “depletados” se refere a campos que tenha declínio de sua pressão original, de forma que não possua “energia natural” para produção. Geralmente os campos maduros são depletados (BACHU, 2000; SOLOMON, 2006). Contudo podemos ter campos com elevados volumes recuperáveis, mas sem pressão necessária para produção, e que dessa forma, necessitem de energia suplementar.

Reservatórios de petróleo e gás, de forma geral são fortes candidatos ao armazenamento geológico, pois neste caso as estruturas existentes já foram confirmadas naturalmente, como capazes de confinar fluidos. Outra grande vantagem da injeção de CO₂ em reservatórios de óleo e gás, é o fato de que a injeção de CO₂ também irá atuar como método de recuperação avançada de petróleo (EOR), cuja sigla vem do termo em inglês *Enhanced Oil Recovery*, gerando uma receita associada ao processo de injeção do CO₂ no meio poroso (SOLOMON, 2006). A injeção do CO₂ pode ser de forma miscível, ou imiscível, a depender dos fluídos no reservatório e nas condições de pressão e temperatura (PIRES NETO, 2014). A aplicação da injeção de CO₂ como técnica de EOR pode elevar em cerca de 45% o fator de recuperação e estima-se que cerca de 60% do CO₂ utilizado no processo permanecerá armazenado ao final da exploração (SOLOMON, 2006; PIRES NETO, 2014).

A técnica de EOR utiliza o CO₂ em sua aplicação, pois esse composto é considerado um eficiente solvente em relação a outros gases que são utilizados no processo de recuperação. Em condições supercríticas, o CO₂ possui densidade próxima a dos líquidos e uma viscosidade semelhante à dos gases, de forma que o deslocamento dentro do meio poroso é facilitado (DA COSTA, 2009; PIRES NETO, 2014).

3.4 Mecanismos de armazenamento de CO₂

Como comentado na seção anterior, a injeção do CO₂ no meio poroso é feita preferencialmente na forma supercrítica em decorrência da densidade ser maior que a do CO₂ gasoso. A maioria do CO₂ injetado, à princípio formará uma fase móvel, que pode se deslocar para as partes superiores da estrutura geológica. Outra parte do CO₂ pode ser retida por solubilização na salmoura do reservatório ou pode promover a solubilização do carbonato (SIQUEIRA, 2018). Os principais mecanismos de retenção de CO₂ em meios porosos, serão discutidos a seguir.

3.4.1 Aprisionamento estrutural ou estratigráfico

O aprisionamento estrutural consiste no aprisionamento decorrente da própria estrutura geológica. Uma vez que o CO₂ é injetado ele se desloca, percolando o meio poroso, em decorrência da diferença de densidade até o topo da estrutura geológica. Assim, a rocha capeadora, de baixíssima permeabilidade (geralmente abaixo de 1 mD), impede que o CO₂ continue migrando até a superfície. Um ponto importante é observarmos que no caso dos reservatórios de hidrocarbonetos, as rochas capeadoras foram responsáveis por aprisionar o óleo e gás por milhões de anos, isso dá de uma parte, uma certa confiabilidade para um armazenamento seguro e de longo prazo. Contudo, de outra parte, o CO₂ em condições de elevada temperatura e pressão pode difundir pela rocha capeadora e com o tempo promover possíveis vazamentos ou reduzir a integridade da rocha selante em decorrência de possíveis reações. Assim, a interação entre o CO₂ e formação deve ser estudada de forma cuidadosa, e acompanhar o comportamento do sistema geológico por longos períodos (IGLESIAS *et al.*, 2018).

3.4.2 Armazenamento por solubilidade

O CO₂ apresenta solubilidade em salmoura tanto no estado gasoso bem como no supercrítico. A salmoura é geralmente encontrada saturando as rochas, inclusive quando há ocorrência de óleo e gás. A salmoura com CO₂ solubilizado, apresenta maior densidade que a salmoura sem CO₂, de forma que tende a ficar alocada na parte inferior da estrutura geológica, reduzindo o risco de migração do CO₂ para superfície. Este mecanismo é um dos principais

quando se realiza o armazenamento do CO₂ em aquíferos salinos (IPCC, 2005; MITCHELL *et al.*, 2010).

3.4.3 Armazenamento devido a efeitos de capilaridade

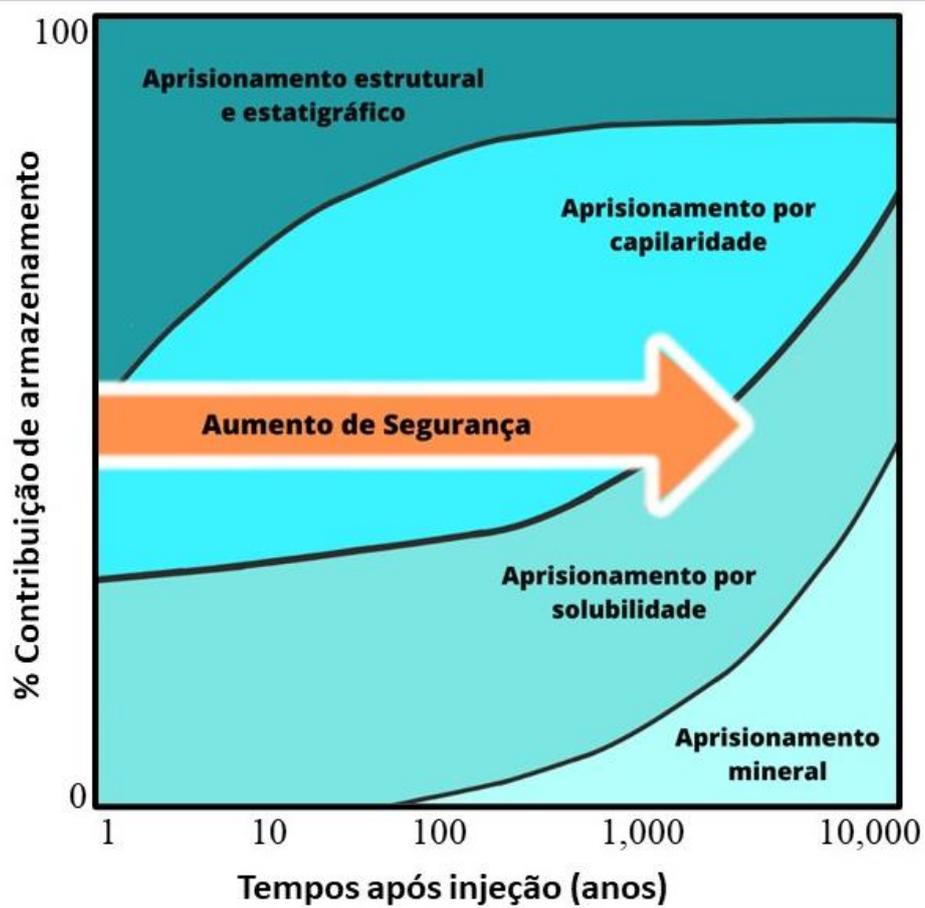
O aprisionamento decorrente de efeitos de capilaridade ocorre na escala de poro, quando uma porção da fase de CO₂ é rodeada por salmoura e assim, permanece aprisionada no meio poroso (WANG, 2020). Neste tipo de mecanismos a conectividade entre os porosos e a molhabilidade da rocha, tomam um papel fundamental. É válido lembrar que a molhabilidade é uma propriedade relacionada a afinidade entre a rocha e o fluido (MUTAILIPU, 2019). Normalmente a salmoura tem maior afinidade com a rocha que o CO₂, de forma que a tendência é que no escoamento multifásico no meio poroso, o CO₂ fique aprisionado na região central do escoamento no meio poroso (HU *et al.*, 2017). O aprisionamento por efeitos de capilaridade, pode ser observado por meio de imagens de microCT na escala de poro.

3.4.4 Armazenamento por mineralização

O armazenamento por mineralização é decorrência da formação do ácido carbônico fraco quando o CO₂ se dissolve na água. Com o tempo, este ácido fraco pode reagir com os minerais da rocha produzindo minerais carbonatados sólidos, semelhante ao processo no qual os moluscos utilizam cálcio e carbono presentes na água salgada para fazer suas conchas. A velocidade com a qual este processo ocorre depende da química da rocha, água e as condições termodinâmicas existentes. Um ponto importante, é que este é um dos mecanismos de maior estabilidade e segurança (IPCC, 2007; DA COSTA, 2009; KETZER; IGLESIAS; EINLOFT, 2015).

3.4.5 Considerações sobre os mecanismos de armazenamento

É importante destacarmos que, no geral, diversos mecanismos atuam de forma acoplada, onde a contribuição de cada mecanismos varia com o tempo. No início da injeção os mecanismos estrutural e estratigráfico são preponderantes e com o decorrer do tempo a contribuição do mecanismo de capilaridade, solubilidade e mineralização vai ganhando importância, conforme mostra a Figura 9. Dessa forma considera-se que o armazenamento fica cada vez mais seguro com o tempo (BLUNT, 2010).

Figura 9 – Mecanismos de armazenamento de CO₂

Fonte: Autor

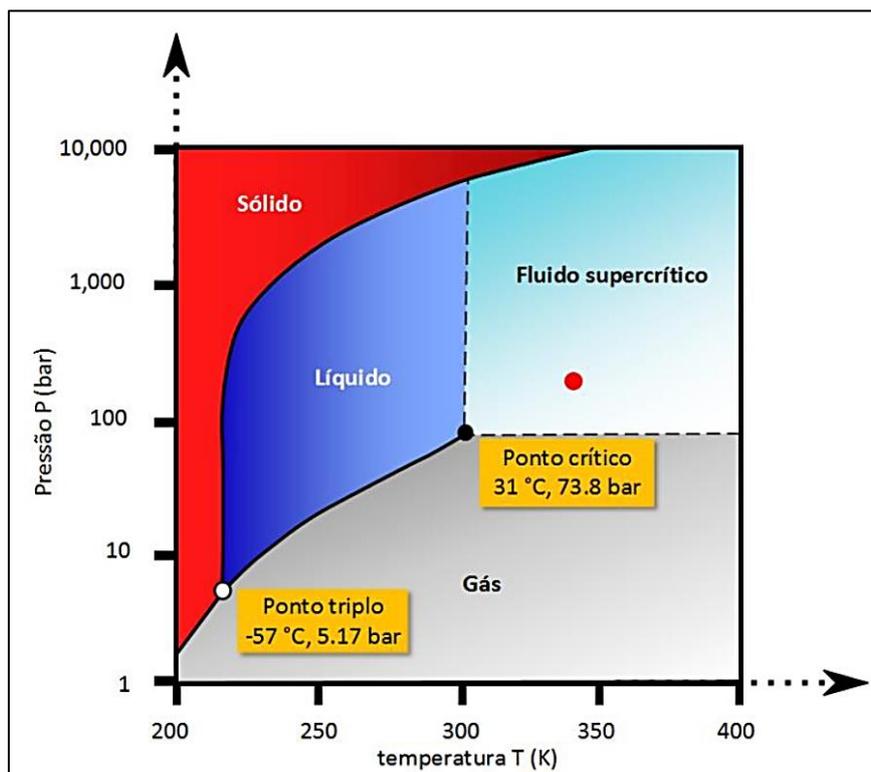
3.5 Propriedades Termodinâmicas CO₂/CO₂+H₂O

3.5.1 Propriedades do Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono pode ser encontrado em diferentes fases na natureza sendo a gasosa a mais comum. É extensamente utilizado em sistemas industriais para carbonatação de bebidas, fertilizantes, extintores de incêndio entre outros produtos e aplicações. Em baixas concentrações não é considerado prejudicial à saúde humana. Concentrações superiores a 5% podem promover perda de consciência ou até mesmo a morte independente do tempo de exposição (BACHU, 2003; BOCANEGRA, 2017).

Um aspecto termodinâmico importante é que CO₂ em profundidades acima de 800 metros, é geralmente encontrado no estado supercrítico. Isso ocorre porque à medida que se aumenta a profundidade ocorre o aumento da temperatura em decorrência do gradiente geotérmico e o aumento da pressão, levando para uma condição termodinâmica, acima do ponto crítico, conforme apresentado na Figura 10 (IPCC, 2005).

Figura 10 – Diagrama de fases do CO₂



Fonte: Siqueira (2018)

O fluido ao apresentar estado supercrítico, indica que não há um comportamento definido como gás ou líquido. Na prática, no caso do CO₂, observa-se que a densidade se torna maior do que a densidade apresentada no estado gasoso (200 kg/m³ a 900 kg/m³), comportando-se como um líquido enquanto a viscosidade é compatível com o estado gasoso (BACHU, 2000; BACHU 2003; SIQUEIRA, 2018). O armazenamento no estado supercrítico é mais eficiente em termos volumétricos, uma vez que para uma densidade maior, ocupa-se maior quantidade de gás por volume poroso.

Como explicado na seção anterior, a dissolução do CO₂ em salmoura, faz com que a densidade da salmoura aumente, de forma que proporciona a diminuição das forças ascendentes tornando-o mais eficiente no processo de armazenamento (BACHU 2000; BOCANEGRA, 2017). A baixa viscosidade contribui para um armazenamento eficiente, uma vez que contribui para a mobilidade da pluma de CO₂, de forma a ter uma maior dispersividade (PRUESS, GARCIA, 2002; MUTAILIPU, 2019).

3.6 Reações decorrentes da Interação rocha-água-CO₂

Como explicado na discussão dos mecanismos, quando o CO₂ é injetado em reservatórios geológicos um dos processos que ocorrem são as alterações hidrotermais. O efeito ocasionado por esse fluido pode acarretar mudanças nas estruturas físico-químico das rochas causando o desequilíbrio do sistema, porém tende a ser reestabelecido novamente quando ocorre o processo de dissolução dos minerais existentes no meio, chamados de minerais primários, este por outro lado sofre novamente o processo de dissolução dando origem os minerais secundários (PIRAJNO, 2009). Este efeito de dissolução afeta diretamente a composição rochosa como sua morfologia, reatividade, porosidade e permeabilidade do reservatório (LIMA, 2010).

Assim, o CO₂ quando injetado em aquíferos promove a solubilização do gás carbônico na salmoura, conforme mostrado na Equação 3. Este processo, em condições de temperatura, pressão e salinidade, pode mudar a composição do aquífero gerando alterações de pH. Neste caso o CO₂ interage com a água originando ácido carbônico (H₂CO₃) (Equação 4). Este por sua vez dissocia-se formando íons de bicarbonatos (HCO₃⁻) (Equação 5), estes íons então passam mais uma vez pelo processo de dissolução formando íons de carbonato (CO₃²⁻) e hidrogênio (H⁺) (Equação 6). Este efeito, ao final, gera a redução do pH da água (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005; GAUS, 2010; DE LIMA *et al.*, 2011).

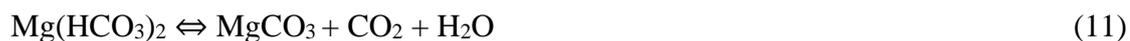


3.7 Solubilidade do CO₂ em Função da Salinidade

As águas salinas são geralmente constituídas por uma variedade de compostos químicos como Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e Cl⁻, esses sais geralmente fazem parte dos elementos ocorrido no processo de dissolução em meio salino (PIRES NETO, 2014). O CO₂ tem a solubilidade proporcional a temperatura e pressão. Quando a injeção desse fluido nesses ambientes, ocorre a presença de reações químicas. Estudo feito nesse tipo de água mostraram que, quanto maior a salinidade menor será a dissolução de CO₂ (BACHU, ADAMS, 2003).

Para Bachu e Adams (2003) e Rodrigues (2017), quando a salinidade aumenta afeta a densidade do aquífero contribuindo para que o CO₂ presente tenha menor solubilidade na água, este efeito ocorre devido à presença de minerais e sais dissolvidos causando menor quantidade de CO₂ na forma iônica de armazenamento, em contrapartida a presença de elevada concentração da salinidade acarreta melhor atividade química de CO₂ como a mineralização desse composto.





3.8 Reservatórios de Petróleo

3.8.1 Contextualização

Um reservatório de petróleo consiste em um conjunto de formações rochosas com características complexas. Geralmente heterogêneos e com geometria bastante variável, espessura e granulometria. A permeabilidade e porosidade são características das rochas, onde para um reservatório de petróleo deseja-se que ele possua porosidade para que possa armazenar o petróleo e permeabilidade de forma a facilitar o escoamento dos fluidos do reservatório para o poço (MELO, 2012).

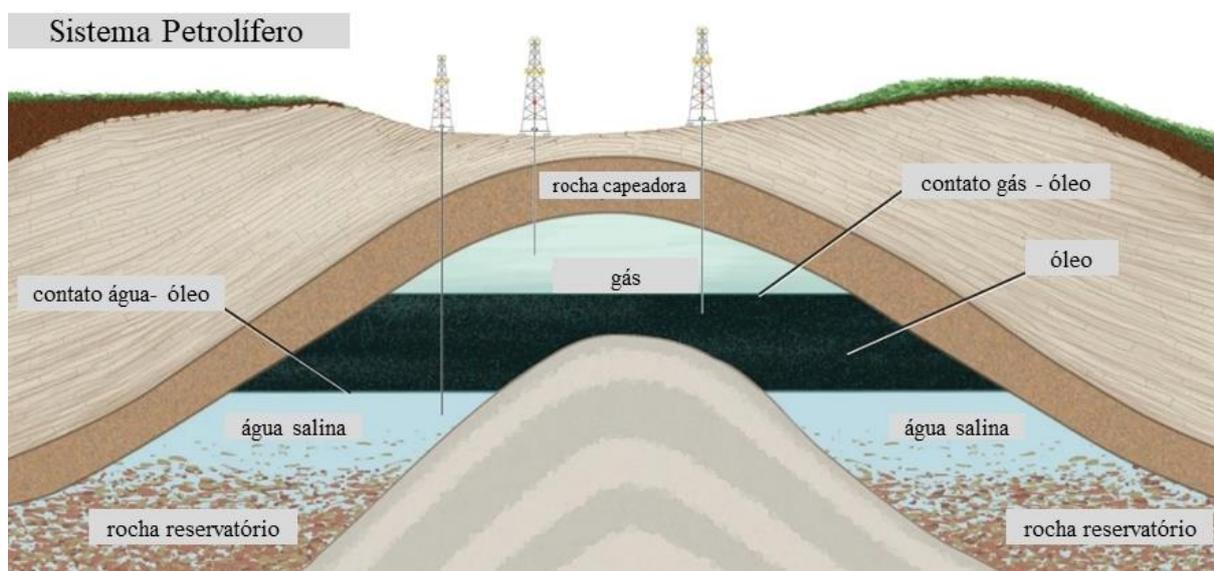
No meio poroso rochoso é possível encontrar o petróleo, que é uma substância composta por hidrocarbonetos (compostos orgânicos constituídos por carbono e hidrogênio) e os outros compostos que são considerados impurezas, tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. O hidrocarboneto tem origem a partir da deposição de sedimentos e da matéria orgânica. Sendo o tipo de petróleo, determinado pela matéria orgânica inicial e os fatores térmicos atuante sobre ele (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Para Thomas *et al.* (2001) o sistema petrolífero é considerado como o conjunto de rochas e condições geológicas que promovem a acumulação de hidrocarbonetos. Para se caracterizar como um reservatório de petróleo três elementos são essenciais: a rocha geradora, a rocha reservatório e a rocha capeadora. No mesmo contexto o autor ainda enfatiza que a rocha geradora é aquela que pode apresentar quantidade e qualidade de matéria orgânica na sua formação geológica que não sofreram oxidação para posteriormente ter óleo e/ou gás, ou seja, ela produz o petróleo que será migrado para rocha reservatório e condições termoquímicas. Além disso, é onde ocorre a migração primária através da fissura da rocha ou durante a expulsão da água no processo de compactação da rocha.

Já o sistema da rocha reservatório pode ser de qualquer composição química, mas ela tem que ter porosidade conectada e ter permeabilidade suficiente para permitir que o fluido percole através dela. Na rocha reservatório ocorre a migração secundária, onde o fluido escoar até uma trapa (armadilha) ou rocha selante. As rochas são constituídas por espaços porosos e por uma parte contínua, sendo a rocha a somatória destas duas partes (THOMAS *et al.*, 2001).

Para ter armazenamento do petróleo é necessário ter uma armadilha, ou trapa, que contém a migração da matéria orgânica, e a condição para armazenar é por meio de esforços físicos que irão determinar a formação, a partir dessas condições que é encontrada rocha capeadora, este conjunto de rochas são capazes de aprisionar o petróleo, pois são rochas com baixa permeabilidade, além disso essa rocha deve ter plasticidade garantindo a condição selante mesmo sobre esforços de tensões de deformações (THOMAS *et al.*, 2001). Na Figura 11 é possível observar uma ilustração do conjunto de rochas que fazem parte de um sistema petrolífero.

Figura 11 – Modelo esquemático de um sistema petrolífero



Fonte: Adaptado Britannica (2012)

Em decorrência da densidade menor que a da água, de efeitos de capilaridade e do gradiente de pressão em decorrência da compactação o hidrocarboneto gerado, tende na migração secundária a se deslocar até a superfície ou se houver uma combinação de armadilha (trapa) e uma rocha capeadora o petróleo seja retido (THOMAS *et al.*, 2001).

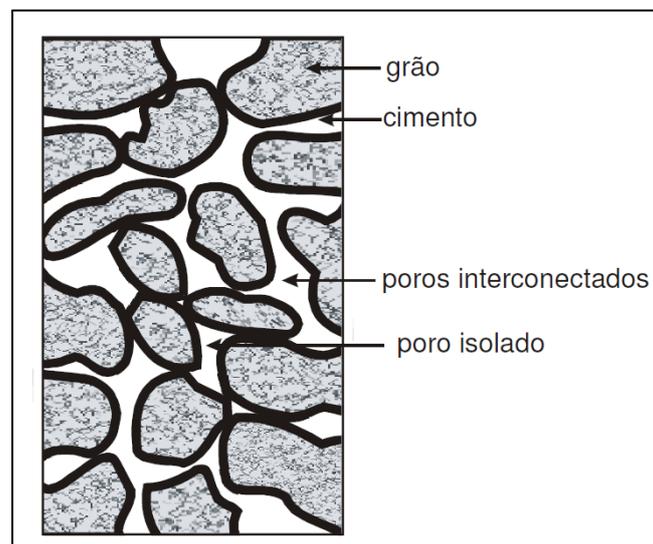
3.8.2 Propriedades da Rocha Reservatório

Porosidade

As rochas são formadas pela compactação dos grãos. Neste processo, espaços porosos permanecem entre os grãos. Assim, a rocha é constituída por uma parte sólida e por poros,

conforme ilustrado na Figura 12. A porosidade é uma propriedade importante das rochas, pois ela é uma medida da capacidade de aprisionar fluidos no espaço poroso. Dois tipos principais de porosidade são considerados: porosidade absoluta e porosidade efetiva. A porosidade absoluta é o valor adimensional entre o volume poroso e o volume total da rocha. Já, a porosidade efetiva é a razão entre o volume poroso interconectado e o volume aparente da rocha (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Figura 12 – Secção transversal de uma rocha



Fonte: Rosa; Carvalho; Xavier (2006)

As Equações 12 e 13 são utilizadas para calcular as porosidades absoluta e efetiva, respectivamente.

$$\phi_t = V_p / V_t \quad (12)$$

$$\phi_e = V_{pi} / V_t \quad (13)$$

Onde:

ϕ_t : é a porosidade total;

ϕ_e : é a porosidade efetiva;

V_t : é o volume total da rocha reservatório;

V_p : é o volume poroso;

V_{pi} : é o volume dos poros interconectados.

Permeabilidade

A permeabilidade de uma rocha é característica que ela tem em permitir ser atravessada por um fluido, em outras palavras, é a facilidade que o meio poroso apresenta para o escoamento de um fluido (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). Sousa Pinto (2000) define que a permeabilidade como a resposta do escoamento de um fluido através de um meio poroso a um determinado gradiente de pressão.

Este conceito de permeabilidade primeiramente foi descrito a partir de experimentos por Darcy em 1856, dando origem a uma equação conhecida como “Lei de Darcy”. A vazão volumétrica de um fluido em meios porosos é proporcional ao gradiente hidráulico (MELO, 2012). Segundo Tiab e Donaldson (2004), a permeabilidade é controlada principalmente pela quantidade, geometria e grau de conectividade dos poros, e pode ser medida diretamente, em amostras de testemunho. A permeabilidade raramente é a mesma em todas as direções numa rocha sedimentar, sendo geralmente maior na horizontal do que na vertical, graças aos processos de deposição e de litificação.

A permeabilidade pode ser obtida através da equação da lei de Darcy mostrada na equação (14).

$$k = - \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (14)$$

Onde:

k: Permeabilidade de meio porosos (Darcy)

Q: Vazão volumétrica do fluido (cm³/s);

A: Área da seção transversal de fluxo (cm²);

Δp: Diferença de Pressão (atm);

μ: Viscosidade dinâmica do fluido percolante (P)

L: Comprimento da rocha (cm)

3.9 Escoamento em meios Porosos

3.9.1 Escoamento em meios porosos (Darcy)

É considerado um meio poroso uma matriz sólida de alguns materiais naturais ou sintéticos contendo espaços vazios que são conhecidos por poros, esses poros dependendo da estrutura molecular do material podem estar conectados formando canais e possibilitando o escoamento de fluidos como óleo, gás ou água, geralmente os solos possuem esse aspecto com matriz de minerais e matéria orgânica (FRANÇA, 2006 *apud* FRANCIS, 1980). As rochas sedimentares composta de arenito ou calcário geralmente são encontradas na natureza em forma de reservatórios e podem ser classificadas de acordo com o fluido presente em seu espaço poroso, quando ocorre a presença de água são consideradas de aquíferos, porém quando é contido fluidos de óleo e gás são conhecidas por reservatórios de petróleo (FRANÇA, 2000, 2006; OLIVEIRA, 2009).

Quando se trata do efeito de diversos fluidos em meios porosos o estudo desse termo vem sempre atribuído a Lei de Darcy, pois descreve que a velocidade do fluido em meio poroso tem influência direta no que diz respeito a gradiente de pressão, o estudo da dinâmica de fluidos em meios porosos foi uma das principais contribuições de Darcy, pois a iniciativa permitiu representar de forma empírica o comportamento da água dada certas condições do meio poroso e do equipamento em que o fluido tinha que atravessar (FRANÇA, 2006 ; BARBOSA, 2015). Para alguns estudiosos a lei de Darcy é usada para determinar um meio poroso pela alta complexidade geométrica que alguns poros apresentam, e até para determinar a física ocorrida entre o fluido ao percolar um meio poroso (SHEIKHOLESLAMI, 2019).

Nesse contexto, Darcy montou um equipamento que consistia em um cilindro de ferro contendo uma matriz de areia não consolidada, em torno de um metro de comprimento, o qual era mantido entre duas telas porosas, alguns manômetros foram conectados no interior do cilindro nas partes superior e inferior da matriz arenosa, a partir do fluxo de água pela matriz de areia Darcy observou que para qualquer vazão, a velocidade do fluxo era diretamente proporcional a diferença de altura manométrica (DAKE, 2014).

$$\mathbf{u} = \mathbf{k} \frac{h_1 - h_2}{l} = \mathbf{k} \frac{\Delta h}{l} \quad (15)$$

As experiências realizadas com uma variedade de líquidos diferentes revelam que a lei pode ser generalizada como:

$$\mathbf{u} = \frac{k\rho}{\mu} \frac{d\phi}{dl} \quad (16)$$

Onde a velocidade de fluxo u é dependente da massa específica do fluido ρ e da viscosidade μ , a constante k indica permeabilidade absoluta encontrada na areia.

3.9.2 Efeitos de interação rocha-fluido.

Quando um meio sólido é submetido a um fluxo de fluido reativos podem ocorrer uma variedade de interações como dissolução, precipitação ou a formação de hidratos (KANG; ZHANG; CHEN, 2003). As reações mais comuns são as reações homogêneas presentes entre espécies aquosas e reações heterogêneas em meio aquoso e sólidos. Essas interações resultam em processos de precipitação de novos minerais, na dissolução de minerais existentes no meio poroso ou na conversão de uma variedade de outros minerais (MELO, 2012).

O processo de dissolução mineral dependendo da matriz geológica da rocha pode acarretar no seu enfraquecimento a uma modificação dúctil ou frágil, já quando se tem um sistema de precipitação de minerais, este por sua vez, gera a obstrução de canais de fluxo no meio poroso, em consequência podendo ter uma alteração na pressão local em alguns casos superando a pressão litostática comprometendo diretamente a matriz da rocha ou fraturando-a. Por sua vez os processos ocorridos no meio rocha-fluido afetam diretamente a estrutura do meio poroso causando alterações na porosidade e permeabilidade (GRADES, 2005).

Os efeitos envolvendo o processo de precipitação não somente ocorrem nas superfícies dos grãos de maneira uniforme apenas limitando o volume poroso, mas também podem ocorrer entre os grãos, apertando os espaços da garganta do poro. Já a dissolução apenas aumenta a permeabilidade e porosidade do meio poroso (GRADES, 2005; MELO, 2012).

3.9.3 Fluxo reativo. (Formação de *Wormholes*)

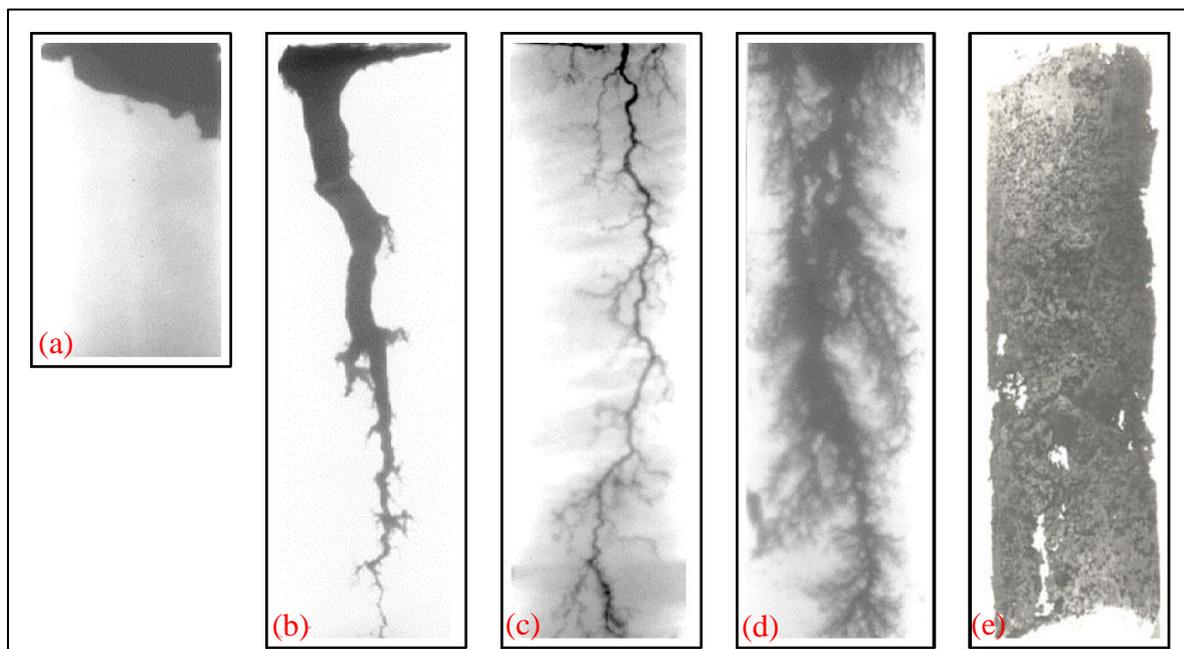
Superar os obstáculos relacionados à produção de petróleo em reservatórios carbonáticos gerou a necessidade de realizar novos estudos e desenvolvimento tecnológico buscando auxiliar e melhorar a eficiência de poços de petróleo (LUCAS, 2020). A estimulação de poços petrolíferos em rochas carbonáticas por acidificação da matriz é uma técnica usada para gerar canais de alto poder de condutividade ao redor do poço os chamados de *wormholes*. A interferência no processo de acidificação devido as características de heterogeneidade, saturação de óleo e a velocidade que ocorre o processo de interação rocha-fluido gera estudos complexos sobre essa técnica (DE OLIVEIRA; DOS SANTOS; FORTI, 2013).

A reatividade ocorrida na região ao redor do poço de petróleo devido o processo de estimulação proporciona o aumento de sua produtividade. Essa característica geralmente reativa são encontradas em reservatórios carbonáticos que são os mais utilizados no uso de técnicas de acidificação. As técnicas empregadas são a estimulação matricial, fraturamento ácido ou fraturamento hidráulico, portanto, uma avaliação sempre é necessária no meio a qual técnica será inserida na garantia de determinar qual melhor se adequa ao processo de estimulação (DE OLIVEIRA; DOS SANTOS; FORTI, 2013).

O tratamento ácido resultado da aplicação dessas técnicas de estimulações ajuda nas dissoluções dos canais. Isto ocorre devido ao meio rochoso sofrer reações em contato com fluido injetado acarretando o melhoramento da permeabilidade da rocha reservatório. Quando ocorre a diferença na variedade da taxa de injeção de fluido ocorre a diferença das formas de dissoluções dos *wormholes*, a variação nos canais além de determinar suas características impacta em relação ao impacto de penetração no meio rochoso (PEREIRA, 2021; FREDD; MILLER, 2000).

O fluxo ácido que adentra a matriz rochosa acarreta a necessidade de estudar a dissolução irregular de carbonatos prevenindo que venha a ocorrer um colapso no reservatório. Isto ajuda também no entendimento dos padrões de dissoluções das rochas os *wormholes*. Estes por sua vez pode ser caracterizado e classificado em análises ocorridas em laboratórios por meio de ensaios de fluxos reativos de meios porosos (FREDD; MILLER, 2000). Os padrões identificados são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Padrões de dissolução em rochas



(a) dissolução facial, (b) *wormhole* cônico, (c) *wormhole* dominante, (d) *wormhole* ramificado e (e) dissolução uniforme. Fonte: FREDD; MILLER, (2000)

A dissolução facial, ou compacta (Fig. 13 a), é atribuída quando ocorre o fluxo ácido na matriz rochosa a baixas vazões ocorrendo apenas o consumo ácido na face da rocha.

Os *wormholes* cônicos (Fig. 13 b) são caracterizados quando o ácido consegue formar um canal principal, contudo as paredes do canal principal são dissolvidas, sendo alargadas na proximidade do ponto de injeção. Este efeito é percebido quando se tem um pequeno aumento da vazão do fluxo.

Os *wormholes* dominantes (Fig. 13 c), ocorrem quando a dissolução se dá em um canal fino e preferencialmente sem desvios conectando o ponto de injeção e a saída. Esse tipo de padrão de *wormhole* é ideal, pois possui maior poder penetrante para o mínimo volume de ácido. A vazão para obtenção deste padrão é intermediária (condição ótima). Quando se tem a presença de canais finos e com variedades de ramificações (Fig. 13 d), estes são considerados de *wormholes* ramificados, sua característica é muito parecida com raízes de plantas e são percebidos quando se tem altas vazões no experimento de fluxo.

Quando se tem vazões extremamente altas o ácido penetra de forma uniforme na estrutura matricial das rochas, este por sua vez caracterizam as dissoluções uniformes (Fig. 13 e), (PANGA; ZIAUDDIN; BALAKOTAIAH, 2005).

Um ponto importante, é que a formação de *wormholes* não é exclusiva do processo de acidificação. A injeção de CO₂, em ambientes com água, como mostrado anteriormente, permite a formação do ácido carbônico, um ácido fraco que também tem a capacidade de dissolver a rocha carbonática e formar *wormholes*.

3.10 Estado da Arte

Dentre os estudos mais relevantes na área de interação do CO₂ com rochas, destacam-se aqueles que utilizam técnicas avançadas de análise mineralógica e microestrutural, como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear de baixo campo (LF-NMR). Essas técnicas permitem uma caracterização mais precisa das propriedades das rochas e dos mecanismos de interação com o CO₂, possibilitando a identificação de reações químicas e físicas que ocorrem durante o processo de injeção de CO₂ em formações geológicas. Além disso, estudos recentes têm se concentrado em avaliar os efeitos da interação do CO₂ com diferentes tipos de rochas, como carbonatos, arenitos, folhelhos e rochas vulcânicas, considerando suas propriedades petrofísicas e geoquímicas. Esses trabalhos visam aprimorar as estratégias de injeção de CO₂ em reservatórios de hidrocarbonetos, a fim de maximizar a recuperação de petróleo e reduzir as emissões de gases de efeito estufa para a atmosfera. A seguir serão apresentados alguns dos principais e mais recentes trabalhos encontrados, referentes aos processos de interação do CO₂-com rochas.

O estudo de Azin, R *et. al.*, (2015) investigou as mudanças mineralógicas e químicas que ocorrem na interação rocha-salmoura-CO₂ e os efeitos das interações da porosidade e permeabilidade da rocha. O experimento utilizou rochas carbonáticas do tipo dolomita e uma solução salina coletada do aquífero de Gachsaran (Irã), onde foi injetado CO₂ sob temperatura e pressão específicas por 91 dias. Os resultados mostraram um aumento nas concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ na fase aquosa após a injeção de CO₂, devido ao processo de dissolução de carbonato gerado pela dissociação do CO₂ na salmoura. A porosidade e permeabilidade das amostras aumentaram, possivelmente devido à dissolução da fase dolomita, enquanto a estrutura da rocha não sofreu alterações significativas. Em suma, o estudo de Azin, R *et. al.*, (2015) constatou que a injeção de CO₂ na salmoura pode desencadear diversas reações na química da interação rocha-fluído, levando ao aumento das concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ na fase aquosa. Além disso, foi observado um aumento na porosidade e permeabilidade das amostras de rochas carbonáticas do tipo dolomita, possivelmente devido à dissolução da fase dolomita, mas não houve sinal algum de mineralização secundária ou mudança na estrutura da rocha.

Susan Carroll *et. al.*, (2013) realizaram experimentos de fluxo reativos em amostras de calcário e dolomita. As amostras foram saturadas com salmoura salina e submetidas a salmoura saturada com CO₂. Nos experimentos de fluxo, em alguns dos testes, foi possível observar

apenas uma pequena dissolução difusa ou estável em relação ao fluxo em outros foi possível observar um *wormhole* principal com ramificações. As observações foram realizadas através de imagens de raio-X. Também foram realizadas simulações de fluxo em 3D. Os autores concluíram que a mudança na porosidade das amostras de carbonatos tem descendência da porosidade das amostras.

Ott, H. e S. Oedai (2015) estudaram o transporte reativo de CO₂-salmoura em calcário e observaram estruturas localizadas de dissolução em vários experimentos, o que resultou em aumento de heterogeneidade e desvio de fluido em fluxos mono e bifásicos. Os experimentos foram realizados em plugues de calcita (calcário Estailades) com porosidade média de aproximadamente 0,3 % e permeabilidade $K \approx 200\text{mD}$. O tamanho da amostra utilizado foi de 7,5 cm de diâmetro por 15 cm de comprimento. Usando tomografia computadorizada com lapso temporal, o desenvolvimento das estruturas de dissolução e a dinâmica do fluxo foram rastreados durante os fluxos monofásico e bifásico. A condutividade hidráulica, a eficiência de varrido e a taxa de perda de fluido foram avaliadas e relacionadas as características estruturais da dissolução. Embora os regimes de dissolução sejam tipicamente descritos pelos números Pe e Da, dois regimes diferentes foram observados no transporte reativo mono e bifásico, nos mesmos números Pe e Da globais. Enquanto o *wormhole* foi observado no fluxo monofásico, foi notada uma dissolução compacta no ponto de injeção quando CO₂ e salmoura foram co-injetados. Isso poderia afetar potencialmente o desempenho de poços injetores, pois o *wormhole* geralmente aumenta a injetividade, enquanto a dissolução compacta pode potencialmente causar problemas de estabilidade mecânica do poço. Para expandir a discussão da dissolução de carbonato, incluindo o fluxo bifásico, os autores sugerem a ampliação de variáveis e parâmetros, de forma a incluir a heterogeneidade da capilaridade tanto da matriz de rocha quanto da estrutura de dissolução em evolução. Ao incorporar a estrutura de dissolução em sua própria formação, introduz-se um mecanismo de retroalimentação que resulta em um diagrama de fase mais complexo dos regimes de dissolução, semelhante ao introduzido para o transporte reativo mono em um estudo anterior (GOLFIER *et al.*, 2002).

Xiao *et al.* (2017) realizaram simulações bidimensionais de transporte reativo da dissolução de calcita e geração de canais em uma amostra de calcário, com base em experimentos anteriores de injeção de CO₂ em plugue. Os resultados simulados foram consistentes com os experimentais, demonstrando a aplicabilidade das simulações na interpretação da geração de canais e da evolução da porosidade/permeabilidade. O estudo constatou que a distribuição de permeabilidade do domínio e a permeabilidade pré-existente ao longo do plugue foram os principais fatores que afetaram a geração de canais, enquanto a

distribuição de porosidade teve um impacto menor. A taxa de injeção, padrão de injeção e anisotropia da permeabilidade tiveram pouco efeito na geração de canais, embora pesquisas adicionais em escala de poro possam ser necessárias para analisar os impactos das velocidades locais do fluxo. Os autores também destacam a necessidade de técnicas avançadas de imagem para uma melhor interpretação dos mecanismos de geração de canais em cenários mais complexos, já que a distribuição de porosidade e permeabilidade em amostras reais pode ser mais complexa do que nos cenários simulados.

O estudo de Nunez *et. al.* (2017) analisou as mudanças na porosidade e permeabilidade de amostras de dolomita submetidas à injeção de água carbonatada. A pesquisa foi realizada em rochas de dolomita da formação Thornton, nos EUA, com medidas variando de 5 a 6 cm de comprimento e 3,8 cm de diâmetro. As amostras passaram por testes de petrofísica básica antes de serem saturadas com nitrogênio e uma composição de fluido de água salina para o experimento de fluxo em plugues. Foram utilizados dois fluidos distintos para os experimentos de escoamento: água do mar sintética (SW 38.000 ppm) e água carbonatada (CW) com 21,5% de CO₂ em água do mar. Os fluxos foram realizados em altas vazões em dois core-holders ligados em série, e a pressão de injeção variou entre 7.500 e 8.500 psi, com uma pressão de confinamento de 9.500 a 10.500 psi e temperatura de 70°C. Os resultados mostraram que a amostra colocada no primeiro *coreholder* teve um aumento de porosidade devido à dissolução da rocha ocorrida pela reação do ácido carbônico com a superfície da rocha. Já a amostra utilizada no segundo *coreholder* não teve variação significativa em sua porosidade e, em alguns locais, houve até mesmo uma diminuição, devido à precipitação mineral na superfície rochosa. Os valores de permeabilidade para a amostra 1 não sofreram variações, mas a amostra 2 sofreu uma diminuição após a injeção de 40 volumes porosos, devido ao carreamento de pequenos finos de dissolução da amostra 1 através da água gaseificada. Isso causou o bloqueio da garganta dos poros, diminuindo a porosidade da amostra e reduzindo o fluxo da água carbonata. Esse efeito de tamponamento dos poros afetou diretamente a permeabilidade amostral, reduzindo os valores de 200 para 100 mD ao final do teste. Além disso, a composição de íons de cálcio teve alterações após a injeção de alguns volumes porosos, com uma diminuição na variação quando submetido à injeção de 20 e 30 PVI, em decorrência da deposição dos finos nas gargantas dos poros. Em resumo, o estudo de Nunez *et. al.* (2017) concluiu que os efeitos de dissolução ocorreram apenas nos primeiros centímetros amostrais no primeiro *coreholder*, enquanto no segundo houve a diminuição da permeabilidade e porosidade em ambos os experimentos, devido ao processo de carreamento de finos tamponando os poros, oriundos da primeira amostra.

Mojtaba Seyyedi, *et. al.*, (2020) reportaram experimentos de fluxo realizados em rochas carbonáticas por meio de exposição de CO₂ e salmoura em escala laboratorial representando possíveis condições de reservatório. Para os testes as amostras de rochas tipo calcário (carbonato Savonnieres), foram submetidas a saturação por salmoura com salinidade de 75.554 ppm, os testes foram realizados a 50 °C sobre uma pressão de 3200 psi. Todo o aparato de *coreflooding* foi montado em um aparelho de raios-X tendo o *coreholder* transparente para melhor visualização do estudo. Os testes de fluxo foram realizados primeiro pela injeção da salmoura saturada com CO₂ mais a presença de iodo, em seguida, injetou-se N₂, seguido da salmoura carbonatada ácida. Em seguida foram coletadas amostras para saber se ocorreu precipitação de carbonatos durante o fluxo. O iodo utilizado na salmoura foi para ter melhor atenuação nas imagens do raio-X sendo possível representar as fases gasosas e líquidas. Um dos resultados percebidos foi a dissolução mineral ocorrida na entrada do core, mas à medida que a salmoura carbonatada era injetada ocorreu a formação de pequenos *wormholes*, apenas na parte próxima a face de injeção, porém ao longo do tempo os *wormhole* evoluíram em extensão. Os valores de permeabilidade e porosidade aumentaram quando as rochas foram expostas à água carbonatada, concretizando a ocorrência de dissolução nas gargantas dos poros.

Famoori *et al.* (2021) investigaram a influência da injeção de CO₂ nas propriedades da rocha reservatório, especificamente porosidade e permeabilidade, e identificam as interações induzidas entre rocha e fluido. Para atingir esse objetivo, os pesquisadores realizaram um estudo sistemático nas formações Asmari iranianas na província de Fars, que contêm quantidades significativas de dolomita, conforme revelado pela análise de difração de raios-X. Essas formações foram escolhidas devido à sua relevância para os reservatórios de petróleo no Irã, que são produzidos principalmente a partir da formação carbonática Asmari. Os pesquisadores realizaram uma série de experimentos de *coreflooding* para avaliar o potencial das dolomitas para tamponar na presença da salmoura e promover a precipitação mineral ao longo do tempo. As amostras de carbonato foram expostas ao CO₂ por períodos variados, incluindo 2 e 4 semanas, e a dissolução e precipitação de minerais foram examinadas usando imagens de tomografia computadorizada (TC) para determinar o impacto desses processos nas propriedades das rochas. Seus resultados mostraram que as reações de CO₂ causaram precipitação de sal, conforme observado usando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS). As reações de CO₂ de longo prazo também resultaram em efeitos significativos de secagem de CO₂ e cristalização de NaCl no espaço poroso da rocha, alterando a estrutura dos poros. Essas mudanças mineralógicas têm implicações significativas para as propriedades dos aquíferos

salinos e sua adequação para o sequestro de CO₂. Por exemplo, a imagem usando tomografia computadorizada de raios-X revelou que a permeabilidade do núcleo (C2) a 1 ml/s de taxa de injeção de CO₂ e pressão de confinamento de 22 MPa diminuiu consideravelmente de 51,8 para 15,06 mD, enquanto a porosidade diminuiu de 22,90 para 15,56%. Esses achados sugerem que as alterações mineralológicas resultantes da injeção de CO₂ podem representar desafios significativos para o sequestro de CO₂, destacando a importância de considerar o impacto de longo prazo dessas mudanças. Além disso, os pesquisadores mediram a capacidade de armazenamento de CO₂ de ambas as amostras de núcleo para um sistema de salmoura com uma concentração de sal de 150.000 ppm. Os autores concluíram que seus resultados fornecem informações valiosas para avaliar a viabilidade do sequestro de CO₂ em aquíferos salinos e para o desenvolvimento de tecnologias eficazes de CCUS.

Em um estudo conduzido por Sun *et al.* (2021), os autores examinaram a permeabilidade relativa de CO₂-água considerando as reações decorrentes do contato ácido-rocha. Os minerais da amostra de rocha foram inicialmente analisados e um método experimental foi estabelecido para medir a permeabilidade relativa do CO₂-água nas condições do reservatório. A variação na mineralogia da rocha foi comparada após a reação ácido carbônico-rocha, e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida através de LF-NMR (ressonância magnética nuclear de baixo campo) após teste de corrosão dinâmica em diferentes pressões. Os resultados mostraram que o sequestro de CO₂ em aquíferos salinos altera significativamente suas propriedades geoquímicas, e a rocha reservatório de carbonato de dolomita Asmari é um local potencial armazenamento de CO₂. Os testes de porosidade e permeabilidade mostraram que as mudanças na estrutura dos poros devido à reação do CO₂ causaram uma diminuição em ambos. Os resultados também mostraram que uma taxa de injeção menor pode fornecer armazenamento de CO₂ mais seguro, e a precipitação de NaCl foi evidente nas amostras. A reação do CO₂ criou um notável fenômeno de secagem e precipitação de NaCl no espaço poroso do aquífero, alterando a estrutura dos poros, com os mecanismos de captura secundários aumentando a segurança geral do armazenamento ao longo do tempo.

Khather *et al.* (2022) conduziram um estudo experimental para investigar o impacto das interações entre CO₂ e rocha carbonática na recuperação de hidrocarbonetos de amostras, de carbonatos heterogêneos, com permeabilidades baixa e média, saturadas com óleo. Os pesquisadores realizaram injeção alternada de CO₂ e salmoura sintética e utilizaram tomografia computadorizada de raios-X para analisar as mudanças nas porosidades, permeabilidades e formações de *wormholes*. Os resultados indicaram que a injeção de CO₂-WAG em rochas

carbonáticas pode melhorar a eficiência de varrido, mas também pode levar à dissolução de minerais de carbonato, criação de *wormholes* e alteração da porosidade e permeabilidade da amostra. A interação entre a rocha carbonática e o CO₂ foi mais significativa em amostras com permeabilidade e porosidade inicialmente baixas devido à compactação dos poros e gargantas, o que facilitou um contato mais efetivo entre os “tecidos carbonáticos” da rocha e o CO₂ injetado. O estudo também revelou que os caminhos preferenciais de fluxo, influenciados pela distribuição de tamanho de poros, podem influenciar a eficiência de varrido durante a injeção de água, mas a baixa recuperação de óleo observada nas amostras, de baixa permeabilidade e porosidade inicial, foi principalmente devida ao fluxo preferencial de fluidos através dos *wormholes* criados pelas reações decorrentes do contato CO₂-rocha. Portanto, os autores concluem que é importante considerar os tipos rocha carbonática e as possíveis interações com o CO₂ para otimizar a recuperação de hidrocarbonetos de reservatórios carbonáticos e evitar superestimar o potencial de recuperação.

Podemos observar que muitos estudos têm sido realizados sobre a interação entre a rocha e CO₂. Os resultados mostram que há particularidades decorrentes das condições termodinâmicas, tipo de fluido utilizado (supercrítico, água carbonatada, multifásico etc.) e, especialmente, das características da rocha reservatório. Isso ressalta a necessidade de estudos focados em formações regionais específicas, a fim de avaliar a capacidade de armazenamento e identificar possíveis reações que ocorrerão no armazenamento geológico. A formação Itaituba, por exemplo, tem sido objeto de estudos recentes, uma vez que se trata de uma importante unidade geológica da Bacia do Pará-Maranhão, que apresenta grande potencial para o armazenamento de CO₂ e gás natural. Assim, o objetivo desta dissertação é contribuir para a comunidade científica, fornecendo novas informações sobre os processos de interação entre rocha e fluido, especificamente para a formação Itaituba, que aflora na região do Salgado Paraense. Através da utilização de diversas técnicas analíticas, tais como difração de raios-X e microtomografia de raios-X, espera-se obter informações relevantes sobre as características petrofísicas e geoquímicas da formação Itaituba, incluindo suas propriedades de armazenamento de fluidos e as possíveis reações que podem ocorrer durante o processo de injeção de CO₂.

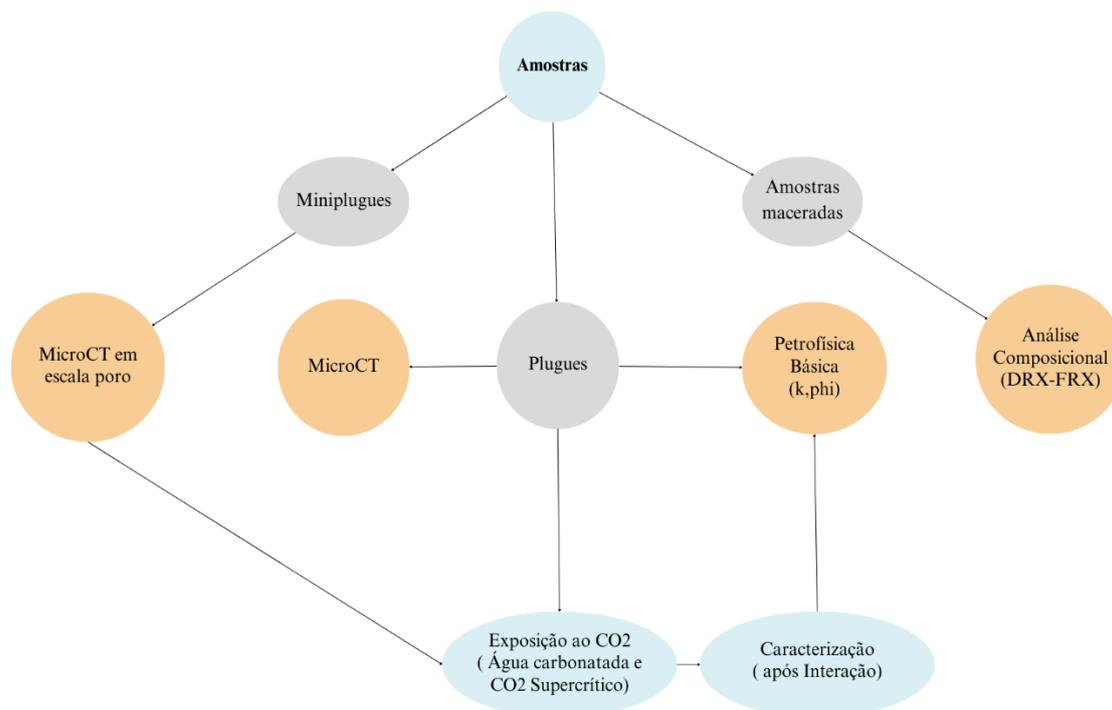
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta secção são apresentados os procedimentos de caracterização das rochas e fluídos que foram usados nos ensaios experimentais, bem como a metodologia que foi utilizada para promover a interação rocha-CO₂.

A metodologia inclui as análises por imageamento, antes e após testes, permeabilidade, porosidade, entre outras medidas a serem realizadas, antes e após, dos experimentos de interação rocha-fluido, conforme apresentado no fluxograma da Figura 14.

Os experimentos de caracterização e imageamento por microtomografia de raios-X (microCT) foram realizados no Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo (LCPetro) da UFPA, localizado no Campus Salinópolis/PA. Os experimentos de interação rocha-fluido foram realizados no Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN, localizado em Natal/RN. As análises de DRX e FRX foram realizados no Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) do Instituto de Geociências da UFPA, localizados no Campus Belém/PA.

Figura 14 – Fluxograma metodológico



Fonte: Autor

4.1 Materiais

4.1.1 Características e Preparação das Rochas

Para o presente estudo foram usadas amostras de três tipos de rochas, são elas a *Indiana Limestone*, *Silurian Dolomite* e a formação Itaituba. A *Indiana Limestone*, é uma rocha da formação de Bedford (Indiana, USA) formada em ambiente marinho, que possui composição predominante de calcita (cerca de 99%). Devido a elevada concentração de calcita é amplamente utilizada como referência para experimentos em carbonatos. As amostras do tipo *Silurian Dolomite*, são dolomitos formados em ambiente marinho, tem idade dos períodos Siluriano-Devoniano, sendo provenientes da formação Thornton Quarry (Illinois, USA). A aquisição de ambas as amostras foi por meio da Kocurek Industries Inc., empresa responsável pelo fornecimento de amostras de núcleos usadas pela indústria do petróleo e gás, universidade e laboratórios de pesquisa, as quais tem o intuito compreender o comportamento dos reservatórios.

Geologia da Amostra Itaituba Analisada (MPFP)

Para os experimentos em amostras do tipo miniplugues, incluímos uma amostra de carbonato dolomítico da Formação Itaituba. Essa formação, datada do carbonífero (311 a 318 Milhões de anos), é conhecida por seu conteúdo significativo de calcário e dolomitos, que a diferencia de outras unidades do Grupo Tapajós (SILVA *et al.* 2015). Também existem arenitos, siltitos e folhelhos depositados em ambientes costeiros e de plataforma marinha (KOESTER *et al.* 2021). Na décima rodada de licitações da Bacia do Amazonas, as empresas de petróleo interpretaram a Formação Itaituba como uma rocha selante dos arenitos reservatórios da Formação Monte Alegre subjacente (SILVA *et al.* 2015). Essa natureza selante está relacionada à intensa dolomitização, explicando a baixa porosidade desses carbonatos (SILVA *et al.* 2015; CAMPOS DA COSTA *et al.* 2021). A amostra utilizada neste trabalho pertence ao Furo 1, localizado ao norte da cidade de Uruará, Oeste do Estado do Pará (Figura 15).

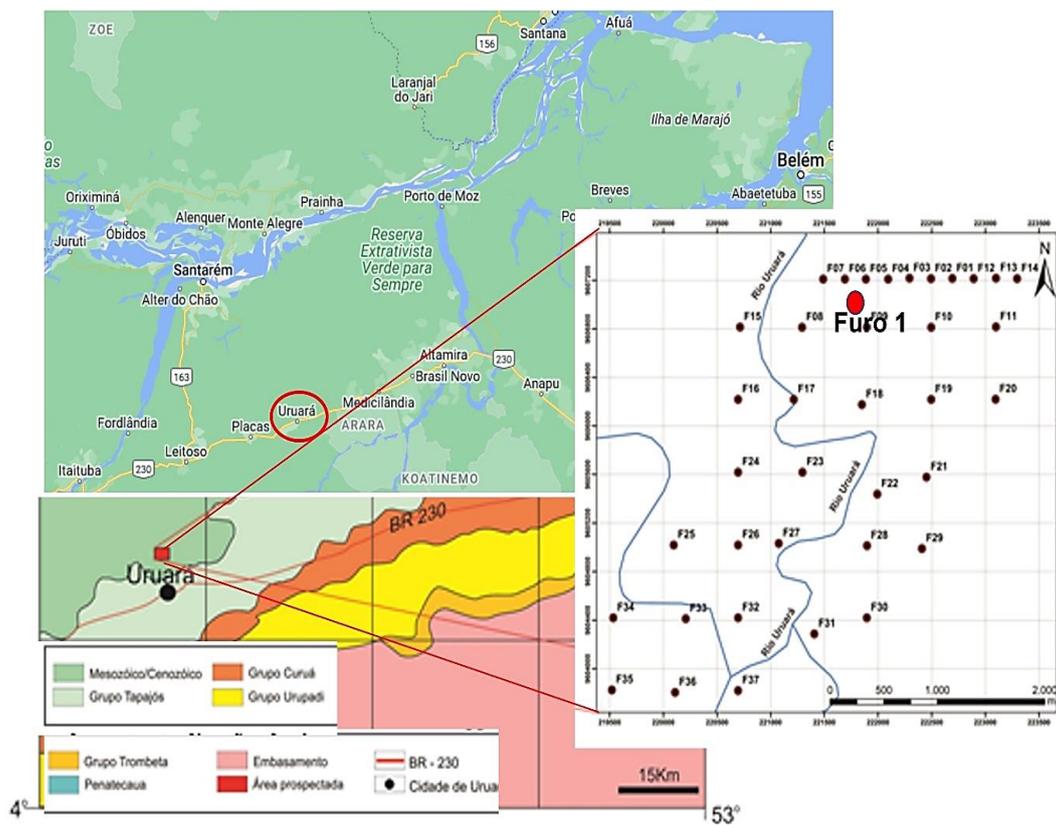


Figura 15– Localização da amostragem analisada, destacando a região de Uruará e posicionamento geográfico do Furo 1. Fonte: SILVA (2014)

O acesso a esta região se dá por via terrestre de Belém pela rodovia BR 010 até o município de Marabá (Pará), onde se adentra na rodovia BR 230 (transamazônica) até a localidade de Uruará. A amostra pertence ao intervalo entre 60 e 60,30 m de profundidade, cuja litologia de seção é apresentada na Figura 16. A amostra foi descrita como dolomito fino silicificado, de coloração cinza, laminado e com grãos terrígenos (SANTOS DA SILVA *et al.* 2022). A porosidade das dolomitas dessa formação é baixa, variando entre 0 e 4 %, sendo diretamente relacionada aos diferentes processos de cimentação que obliteraram a porosidade original da unidade (SILVA *et al.* 2015).

As amostras só foram utilizadas no formato de miniplugue e como material para análise química, pois não houve material suficiente para confecção de plugues para realização de medidas nos equipamentos de permeabilidade e porosidade.

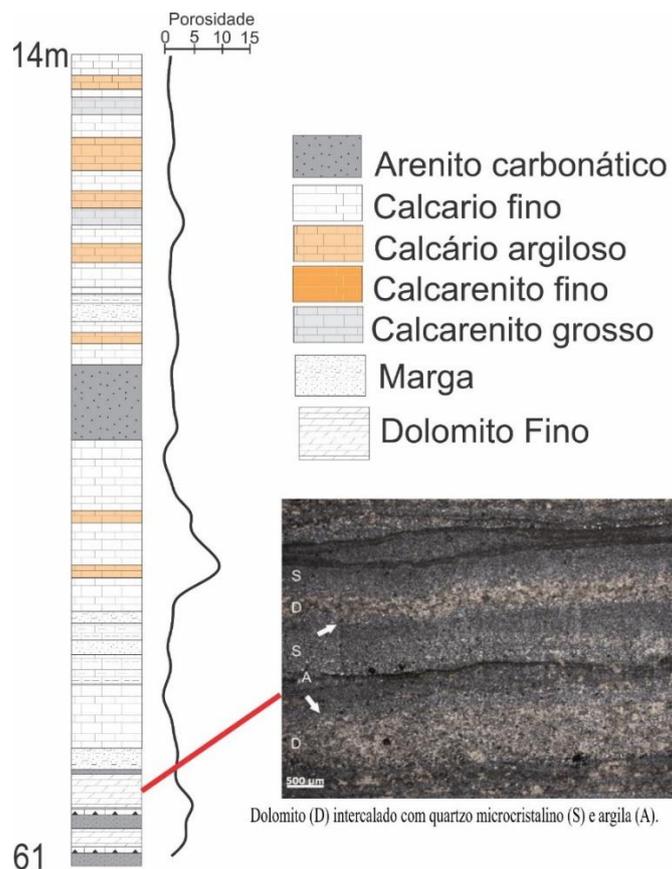


Figura 16 – Perfil litológico do Furo 1 da Formação Itaituba. Detalhe da composição e textura do dolomito fino silicificado na base da unidade. Fonte: SANTOS DA SILVA et al. (2022)

As amostras utilizadas possuem comprimento 2,22 a 7,69 cm e diâmetro entre 0,8 e 3,81cm. Sendo, as amostras, divididas em três tipos: miniplugues, plugues e amostras maceradas, conforme metodologia mostrada.

As medidas de permeabilidade e porosidade, foram realizadas nas amostras do tipo plugues em decorrência das medidas necessárias para a utilização no equipamento, devido às limitações do equipamento, não foi possível realizar teste de permeabilidade e porosidade nas amostras tipo miniplugues.

As amostras de miniplugues, visam principalmente a análise por microtomografia em escala de poro, ou seja, obter imagens onde possam ser visualizados os poros da rocha em detalhes, na busca de avaliar as estruturas antes e após a interação com o CO₂, como mostra na Figura 17.

Já nas amostras maceradas, utilizou-se as técnicas de difratometria de raios-X (DRX) para identificar a estrutura cristalina dos minerais presentes, e fluorescência de raios-X (FRX) para determinar a composição química contida no conjunto de amostra.

Para a obtenção das medidas amostrais, as do tipo plugue foram cortadas de uma amostra de 30,48 cm por serra policorte, já os miniplugues foram retirados de amostras de 7,69 cm, por

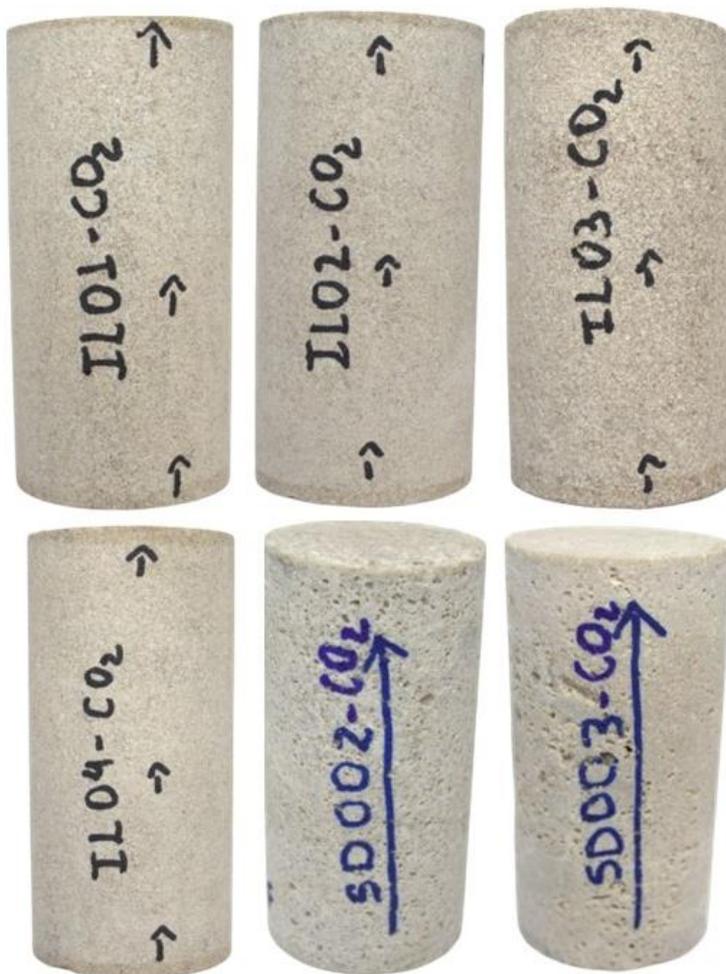
uma serra copo. A partir disso ocorreu a preparação da superfície da rocha tipo plugue, realiza-se limpeza utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 0,1 M, cada lado da superfície foi submerso em uma película de ácido por 30 minutos na garantia que os poros fechados pelas partículas finas provenientes do corte e que podem provocar danos sejam removidas (FREDD; FOGLER, 1998). Posteriormente as amostras foram lavadas com água ultrapura e colocadas em estufa a 105 °C por 24 horas. As amostras, do tipo plugue Figura 18, mediram-se as propriedades petrofísicas como porosidades e permeabilidades.

Figura 17 – Amostras do tipo miniplugue.



Fonte: Autor

Figura 18 – Amostras de rocha em escala plugue.



Fonte: Autor

Todas as amostras foram submetidas a microCT antes e após exposição com CO₂. Portanto a Tabela 1 apresenta a lista com o resumo de todas as amostras que foram utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 – Lista de amostras utilizadas no presente estudo.

Amostra	Formatação	Tipo	D	L	Tempo de exposição CO ₂ (dias)	Tipo de contato
IL01-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81cm	7,69cm	14	Água carbonatada
IL02-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81cm	7,62cm	14	CO ₂ supercrítico
IL03-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81cm	7,62cm	28	Água carbonatada
IL04-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81cm	7,62cm	28	CO ₂ supercrítico
MPIL01	Indiana	Miniplugue	0,8cm	2,3 cm	14	Água carbonatada
MPIL02	Indiana	Miniplugue	0,8cm	2,3 cm	14	CO ₂ supercrítico
MPIL03	Indiana	Miniplugue	0,8cm	2,3 cm	28	Água carbonatada
MPIL04	Indiana	Miniplugue	0,8cm	2,22 cm	28	CO ₂ supercrítico
SD002-CO ₂	Silurian	Plugue	3,81cm	7,39cm	14	Água carbonatada
SD003-CO ₂	Silurian	Plugue	3,81cm	7,46cm	14	CO ₂ supercrítico
MPSD05	Silurian	Miniplugue	0,8cm	2,36 cm	28	Água carbonatada
MPSD06	Silurian	Miniplugue	0,8cm	2,4 cm	28	CO ₂ supercrítico
MPSD07	Silurian	Miniplugue	0,8cm	2,37 cm	14	Água carbonatada
MPSD08	Silurian	Miniplugue	0,8cm	2,4 cm	14	CO ₂ supercrítico
MPFP09	Itaituba	Miniplugue	0,8cm	2,73 cm	28	Água carbonatada
MPFP10	Itaituba	Miniplugue	0,8cm	2,4 cm	28	CO ₂ supercrítico
MPFP11	Itaituba	Miniplugue	0,8cm	2,5 cm	14	Água carbonatada
MPFP12	Itaituba	Miniplugue	0,8cm	2,7 cm	14	CO ₂ supercrítico

Fonte: Autor

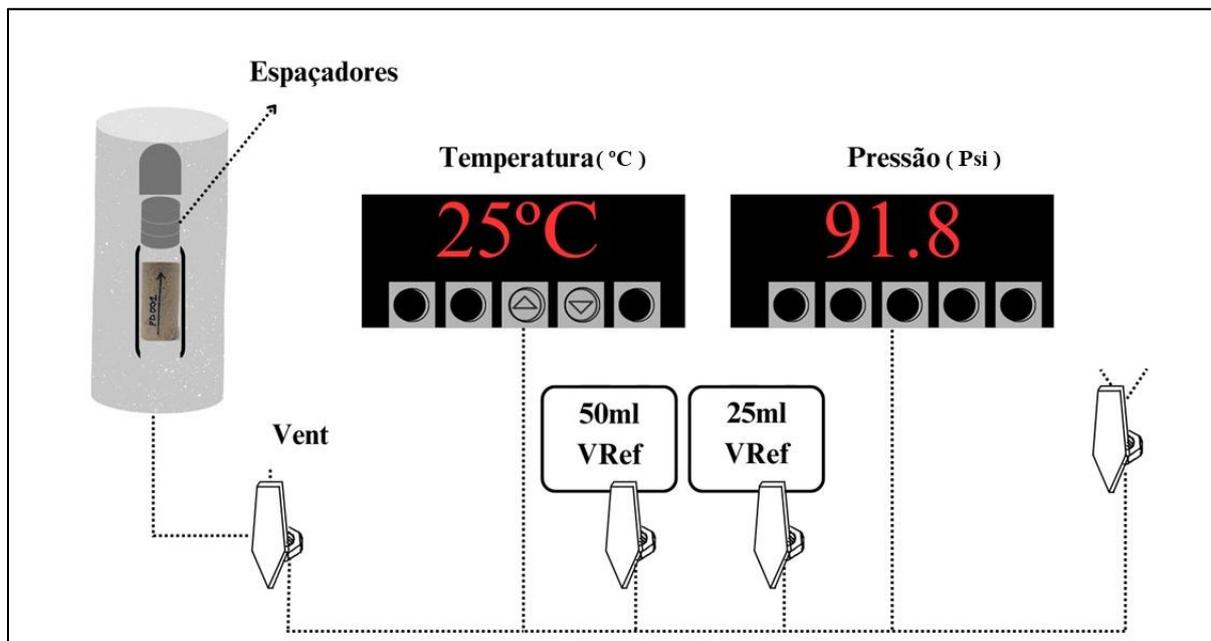
4.2 Métodos

4.2.1 Análise quantitativa da porosidade

A porosidade foi medida usando um porosímetro a gás hélio da marca DCI o equipamento baseia-se no princípio básico da Lei de Boyle-Marriote, como mostrado na Figura 19. Os dados amostrais, como comprimento e diâmetro da amostra, são colocados em um software pertencente ao mesmo fabricante. Em seguida, a rocha é colocada dentro de uma câmara, onde é pressurizada por gás. A diferença entre o volume de gás preenchido no porta-amostra e valor do volume de gás referencial original permite o cálculo do volume de espaços

porosos na amostra. A leitura dos valores de porosidade é lida diretamente da interface do equipamento.

Figura 19 – Imagem ilustrativa do porosímetro

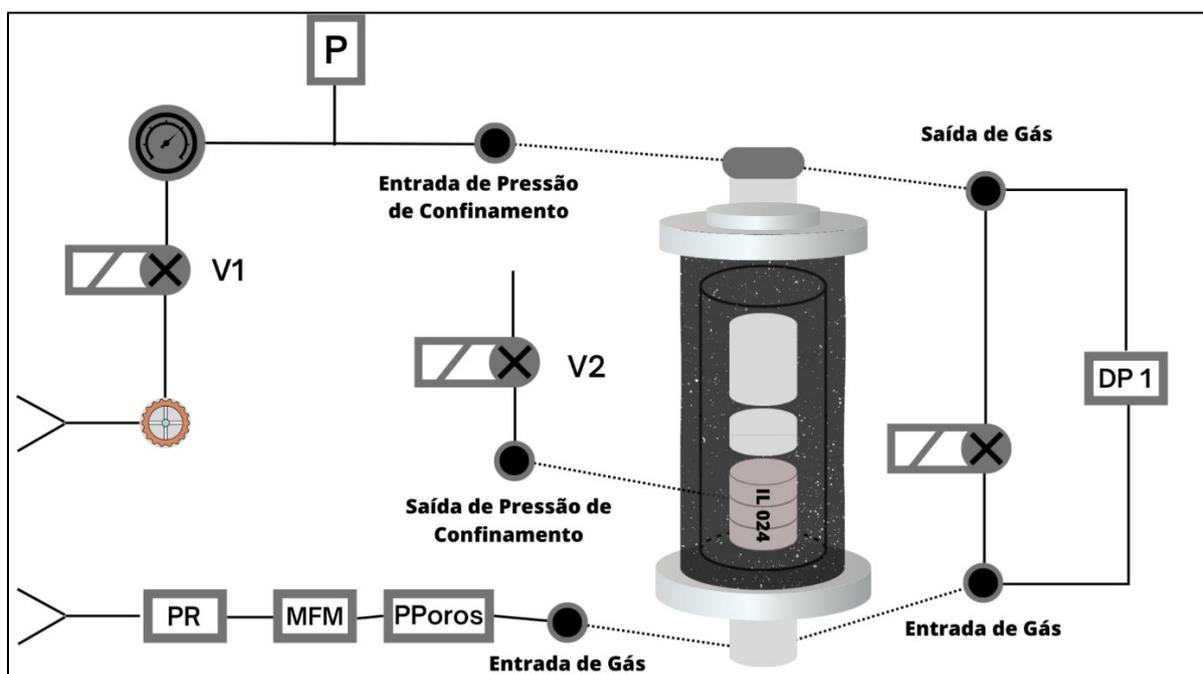


Fonte: Autor

4.2.2 Determinação da permeabilidade

A determinação da permeabilidade foi realizada usando um permeâmetro a gás da marca DCI, Figura 20, onde um gás é injetado na amostra e mede-se o diferencial de pressão resultante. São tomadas as pressões em 3 vazões diferentes. Os resultados são corrigidos levando em consideração o efeito Klinkenberg. A pressão de confinamento utilizada nos experimentos foi de 500 Psi. A interface do equipamento em LabVIEW é utilizada para o controle do equipamento, além de fornecer *feedback* em tempo real e mostrar os resultados.

Figura 20 – Esquema ilustrativo do permeâmetro



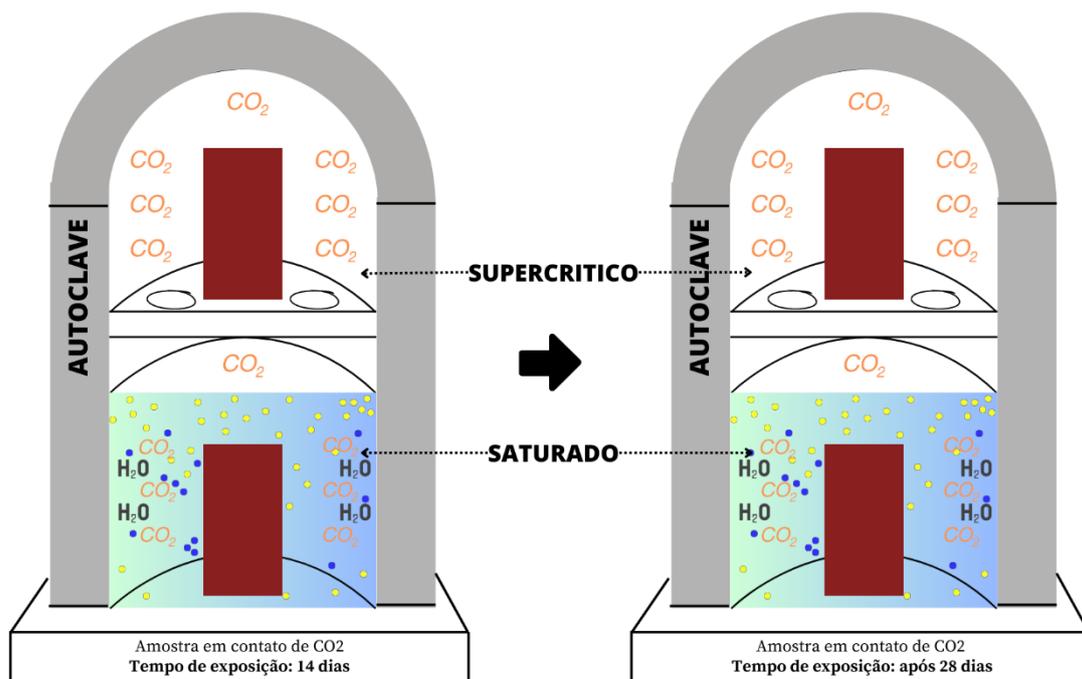
Fonte: (TORRES *et al.*, 2022)

4.2.3 Experimento de Interação rocha-fluido em reator

Para determinar a carbonatação, as amostras foram divididas em dois conjuntos, onde uma parte será exposta a CO₂ supercrítico, enquanto a outra parte submergida em água saturada com CO₂. O tempo de exposição foi em dois ciclos de duração de 14 e 28 dias em autoclave da marca Top Industrie Figura 21.

Esse equipamento, geralmente conta com um conjunto de controle de parâmetros, que auxilia nas condições dos testes. Para o experimento o CO₂ é injetado, na autoclave, nas condições de 61 °C e pressão de 2000 psi (13,78 MPa) permanecendo, nestas condições, durante todo o teste. As amostras são expostas em posição vertical acomodadas na autoclave na parte superior exposta ao CO₂ supercrítico e inferior submetidas a água saturada com CO₂, mostrado na Figura 22 (COSTA *et. al.* 2017; COSTA *et. al.* 2018; COSTA *et. al.*, 2021). Após os períodos determinado para o teste, as amostras serão retiradas e analisadas por microCT e no caso dos plugues será realizada a petrofísica básica.

Figura 21 – Desenho esquemático da autoclave



Fonte: (Adaptado de SENA COSTA *et al.* 2018)

Figura 22 – Estante do autoclave utilizado para promover a interação rocha-CO₂.

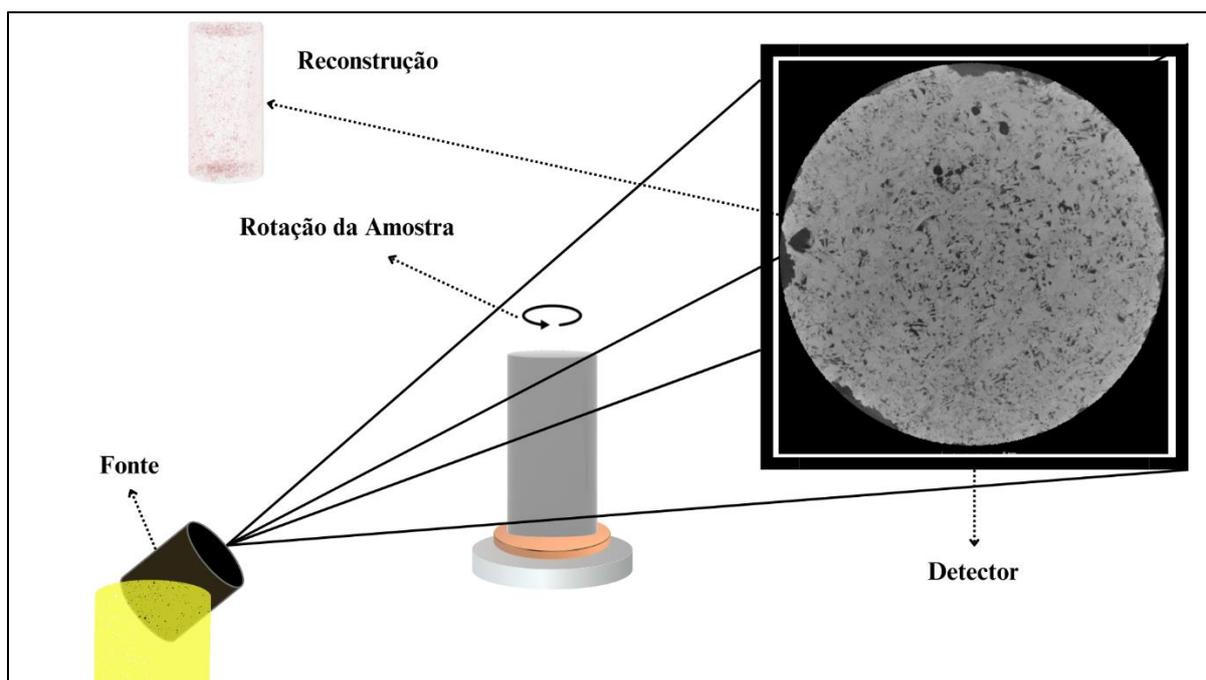
Fonte: Autor

4.2.4 Imageamento por Microtomografia de raios-X (microCT)

A microtomografia computadorizada é um método de análise, não destrutivo, que possibilita visualizar o interior das amostras de maneira precisa e com alta resolução (ORHAN, 2020). Os imageamentos das amostras foram realizados através do microtomógrafo da *General Electric* (GE), atualmente Baker Hughes, modelo Phoenix V|tome|x s 240. O método consiste na captura de imagem, baseada no princípio físico de atenuação de raio-X. A radiação X é gerada artificialmente através da aceleração de elétrons que se chocam com um alvo metálico. Uma parte desses raios serão absorvidos pela amostra e outros transpassam atingindo o detector, como mostra a Figura 23.

Após o imageamento da amostra, realiza-se a aquisição e reconstrução das imagens. Foram utilizados os softwares, da GE, *datos/x acquisition* e *datos/x reconstruction*, respectivamente. Desta forma, sendo possível obter a imagem em formato 3D em alta resolução, por meio do processamento das imagens onde utilizou-se o software VGStudio Max 3.3 da *Volume Graphics*. As amostras em escala poro foram imageadas com aproximadamente 6 μm de resolução, enquanto as amostras em escala plugue foram imageadas com resolução em torno de 40 μm .

Figura 23 – Modelo esquemático da microtomografia de raios- X



Fonte: Autor

4.2.5 Difractometria de raios - X (DRX)

A técnica de DRX é utilizada para analisar a estrutura cristalina e mineralógica de rochas, argilominerais ou granulações finas do solo, este procedimento consegue determinar a mudança ocorridas no material analisado quando submetido a processos de alteração em suas estruturas cristalina (DE CASTRO; COOPER, 2019; PAULA; ROCHA, 2021).

As análises foram realizadas em Difratorômetro de Raios-X Empyrean, da PANalytical, com Goniômetro θ - θ , tubo de raios-x cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,78901 \text{ \AA}$), foco fino longo de 1800W e filtro $k\beta$ de Fe. O detector utilizado é de área, do tipo PIXel^{3D} 2 x 2, com *scanning* em modo linear (1D), *active length* $3,3473^\circ 2\theta$ (*number of active channels* = 255). A aquisição de dados foi feita com o software *X'Pert Data Collector*, versão 5.1, e o tratamento dos dados com o software *X'Pert HighScore Plus* (HSP), versão 4.9, também da PANalytical (Degen *et al.*, 2014).

Foram utilizadas as seguintes condições de análise: 40 kV e 35mA; *soller slits*: 0.04° rad; *scan range*: $3-85^\circ 2\theta$; *step size*: $0,026^\circ 2\theta$; *scan mode*: *continuous*; *counting time*: 27s/step; *fixed divergence slit*: $1/4^\circ$; *mask*: 10 mm; *fixed anti-scatter slit*: $1/2^\circ$.

As amostras foram pulverizadas em gral de ágata até atingir a granulometria compatível para análise (cerca de 200 micrometros), depois preenchidas em porta amostra específico dos difratômetros da Panalytical, através do método *back-loading*. A identificação dos minerais é feita através da comparação do difratograma obtido com padrões (fichas) tanto no banco de dados do ICDD-PDF (*International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction File*) como no COD, *Crystallography OpenDatabase* (Gražulis *et al.*, 2009). Neste último caso, as fichas contêm as informações da estrutura que possibilitam o refinamento pelo Método de Rietveld, visando a análise quantitativa de fases (AQP).

4.2.6 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A análise foi realizada por FRX para determinar a composição química presente no material estudado, além disso quantificar a proporção de elementos químicos e seus óxidos, que são partes constituintes de rochas. (SARALA; KOSKINEN, 2018; PAULA; ROCHA, 2021)

A determinação da composição química da amostra foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo Axios Minerals

da marca PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A amostra foi analisada no modo de preparação disco fundido: 1 g de amostra + 6 g de fundente (Tetraborato de Lítio – $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), mistura fundida a 1000 °C por 10 min.

A Perda ao Fogo (PF), ou LOI (*Loss on Ignition*) foi determinada com a queima a 1000 °C, após secagem a 105 °C. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados usando o software SuperQ Manager da PANalytical.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades petrofísicas iniciais

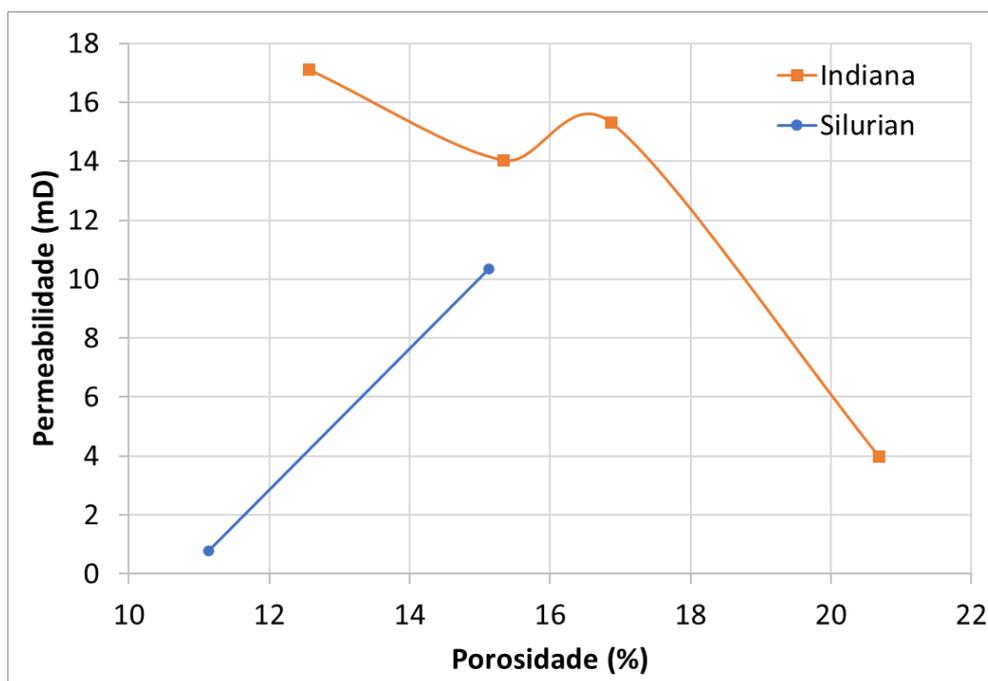
A Tabela 2 apresenta os resultados de permeabilidade e porosidade do conjunto de amostras do tipo plugue antes do contato com CO_2 . Os valores de porosidade das amostras analisadas variaram entre 11 e 21 %, sendo considerado uma faixa estreita de valores pelo quantitativo de amostras analisadas. Quanto a permeabilidade, apresentou valores que foram de 0,78 a 17 mD. Este comportamento indica que as rochas possuem baixas conectividades entre porosos, de forma que se tem uma elevada perda de carga ao se realizar o fluxo de gás na amostra.

Tabela 2 – Resultados das propriedades petrofísicas das amostras do tipo plugue.

Amostra	Formação	Tipo	D	L	K (mD)	Φ (%)
IL01-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81cm	7,69 cm	17,11	12,56
IL02-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81 cm	7,62 cm	14,04	15,34
IL03-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81 cm	7,62 cm	3,99	20,69
IL04-CO ₂	Indiana	Plugue	3,81 cm	7,62 cm	15,31	16,87
SD02-CO ₂	Silurian	Plugue	3,81 cm	7,39 cm	10,35	15,13
SD03-CO ₂	Silurian	Plugue	3,81 cm	7,46 cm	0,78	11,13

Fonte: Autor

Figura 24 – Relação permeabilidade versus porosidades para as amostras do tipo plugue.



Fonte: Autor

A porosidade, *à priori*, conforme mostrado na Figura 24, não parece haver uma correlação direta com a permeabilidade. No caso das amostras de Indiana Limestone, a permeabilidade diminui, mesmo que a rocha apresente maior porosidade. Isso indica a presença de poros não conectados na matriz, possivelmente em decorrência de aspectos diagenéticos, de forma a manter ou tamponar a porosidade, prejudicando a permeabilidade das rochas, afetando diretamente as propriedades petrofísicas (TELES *et al.*, 2016). As amostras de Silurian, contudo apresentaram melhor tendência estabelecida, ou seja, maior porosidade resultando em uma maior permeabilidade.

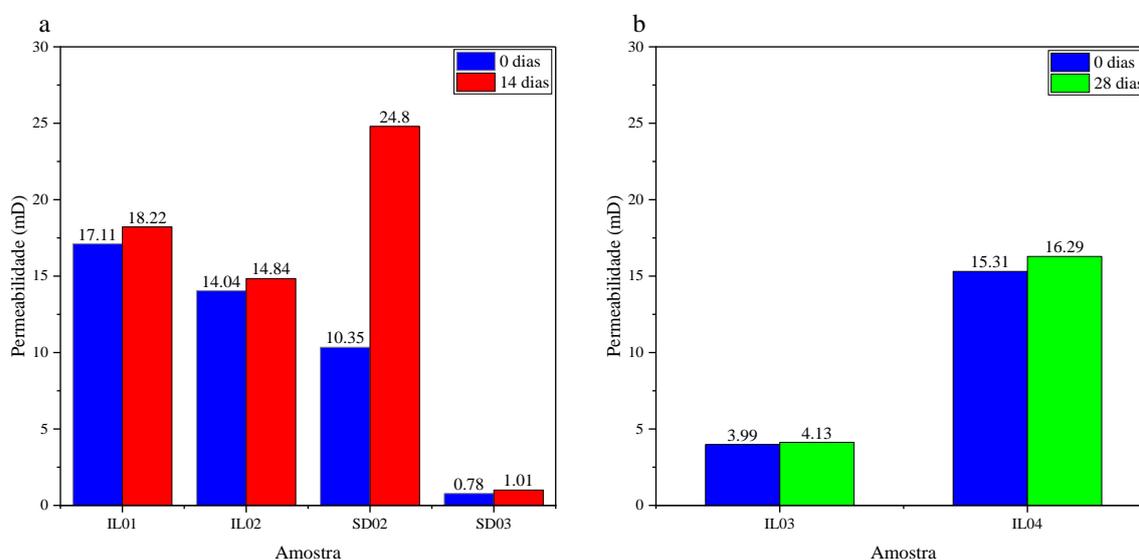
As transformações ocorridas na porosidade e permeabilidade do conjunto de amostras tipo plugue, são atribuídas à dissolução e/ou precipitação, ambos os processos mudam a estrutura dos poros das rochas (WANG *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2022). Essas mudanças são observadas quando as amostras passam por técnicas de medições através de fluxo de um fluido, ou seja, uma variação nos valores das propriedades petrofísicas (TAN *et al.*, 2021; KHATHER *et al.*, 2022)

Outra técnica utilizada no estudo, para notar a modificação na estrutura da rocha, é a microtomografia de raio-X. Em uma análise visual nota-se a presença de poros não visto antes do contato com CO₂. Dados esses salientados pelas técnicas de DRX e FRX, quando foi

possível analisar a progressão de reação do CO₂ e a alteração da morfologia e a composição química das amostras.

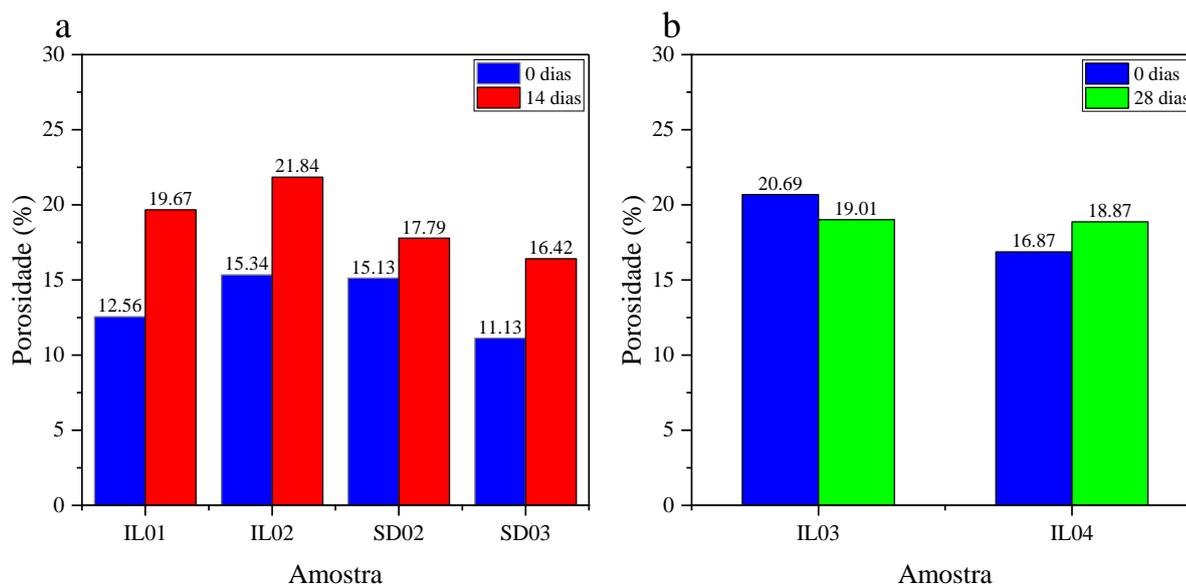
Nas Figura 25 e Figura 26 são apresentados os resultados da petrofísica básica de permeabilidade e porosidade, respectivamente, para o conjunto de amostras tipo plugue (Indiana Limestone e Silurian Dolomite), após o experimento de interação rocha-fluido. Em um panorama geral dos gráficos, é possível notar o aumento dos valores dessas propriedades, isso pode estar ligado a ocorrência de conexão de alguns poroso que antes não eram conectados, uma característica muito observada em experimentos com CO₂ é o aumento na geometria e gargantas de poros de alguns carbonatos, esse efeito causa o aumento na porosidade afetando diretamente a estrutura das rochas e sua permeabilidade (SEYYEDI, *et al.*, 2020).

Figura 25 – Evolução da permeabilidade após contato com CO₂



Fonte: Autor

Figura 26 – Evolução de porosidade após interação rocha-fluido



Fonte: Autor

A Figura 27 e Figura 28 apresentam a variação dos resultados da petrofísica básica (permeabilidade e porosidade) do conjunto de amostras da formação Indiana Limestone - IL, ao longo do teste de interação com CO₂.

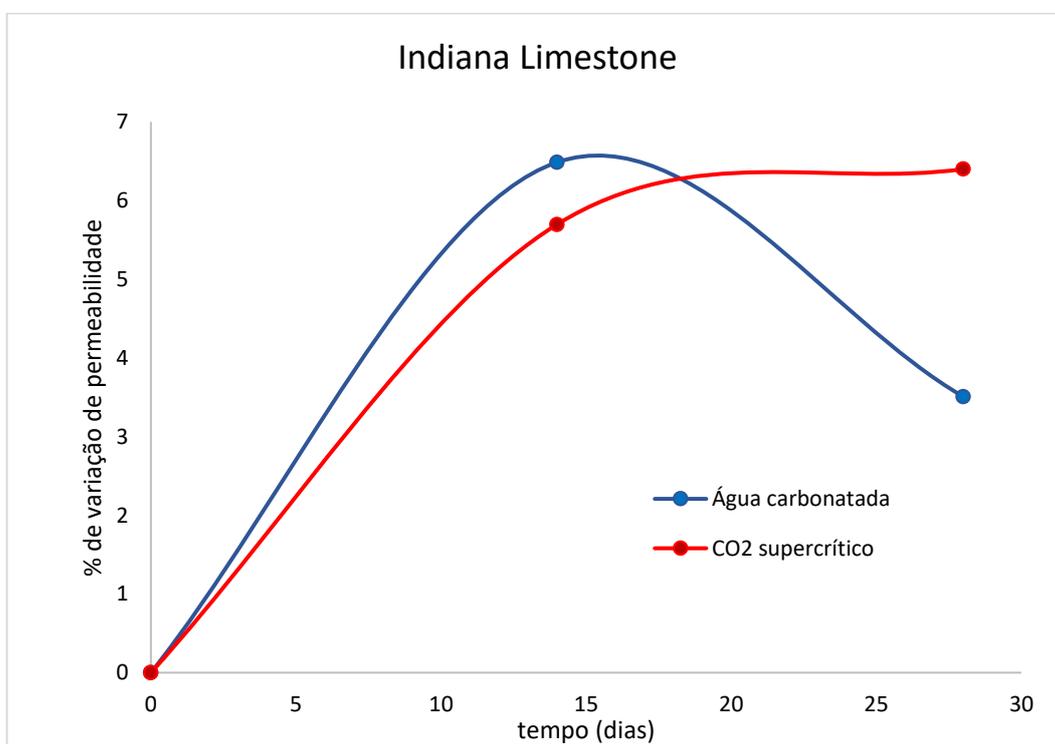
Na Figura 27 nota-se que as amostras apresentaram desempenho similar de valores de permeabilidade quando submetidas ao contato em CO₂ supercrítico e água saturada em 14 dias. A variação da permeabilidade foi de 6,5% para as amostras em água carbonatada e de 5,7% para amostras em CO₂ supercrítico. Porém, após um período de 28 dias, a amostra em contato com CO₂ supercrítico, teve melhor desempenho com ganho de permeabilidade de 6,4%, a amostra submetida em água saturada com CO₂ teve uma variação menor de 3,5%.

As interações ocorridas no início de teste, causam o processo de dissolução mineral nas rochas, por consequência o aumento da permeabilidade, porém ao passar do tempo sob temperatura e pressão, ocorre mudança na composição iônica do meio, levando o sistema passar pelo processo de precipitação (SEYYEDI *et al.*, 2020; KHATHER *et al.*, 2022).

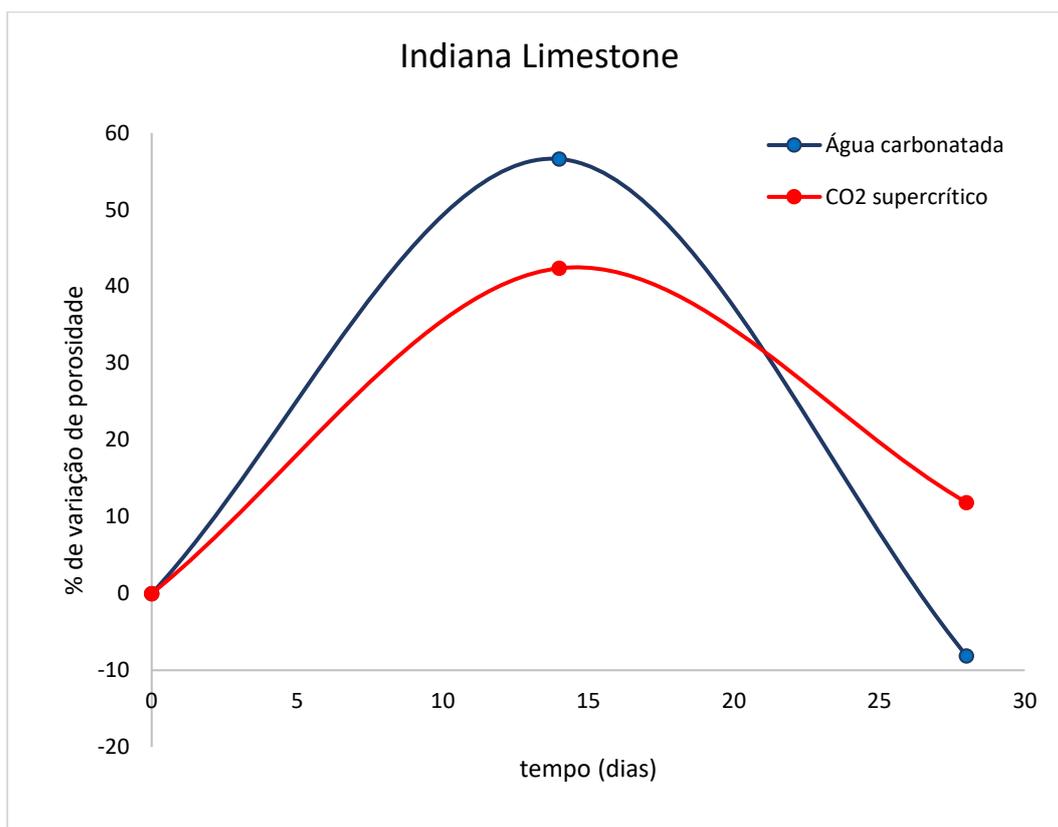
Na Figura 28 é possível observar o aumento da porosidade das amostras, em 14 e 28 dias após o contato com CO₂, a amostra de 14 dias submetida a água saturada teve ganho de 56,6% nos valores de porosidade e a exposta a CO₂ supercrítico obteve um ganho de 42,4%. No entanto, as amostras que ficaram a exposição de 28 dias tiveram desempenhos diferentes, a submetida em água saturada com CO₂ diminuiu o valor de porosidade tendo uma redução de 8,1%. Já a amostra submetida ao CO₂ supercrítico apresentou um ganho de 11,9% em sua

porosidade. A metodologia aplicada ao processo de exposição ao CO₂ das amostras desse estudo, evidência as mudanças ocorridas nos valores dessas propriedades básicas, pois o processo de exposição realizado, ocorreu de maneira mais interfacial da estrutura das rochas, apresentando uma leve dissolução e um possível aumento do número de poros.

Figura 27 – Relação da permeabilidade após a exposição ao CO₂ supercrítico e água saturada

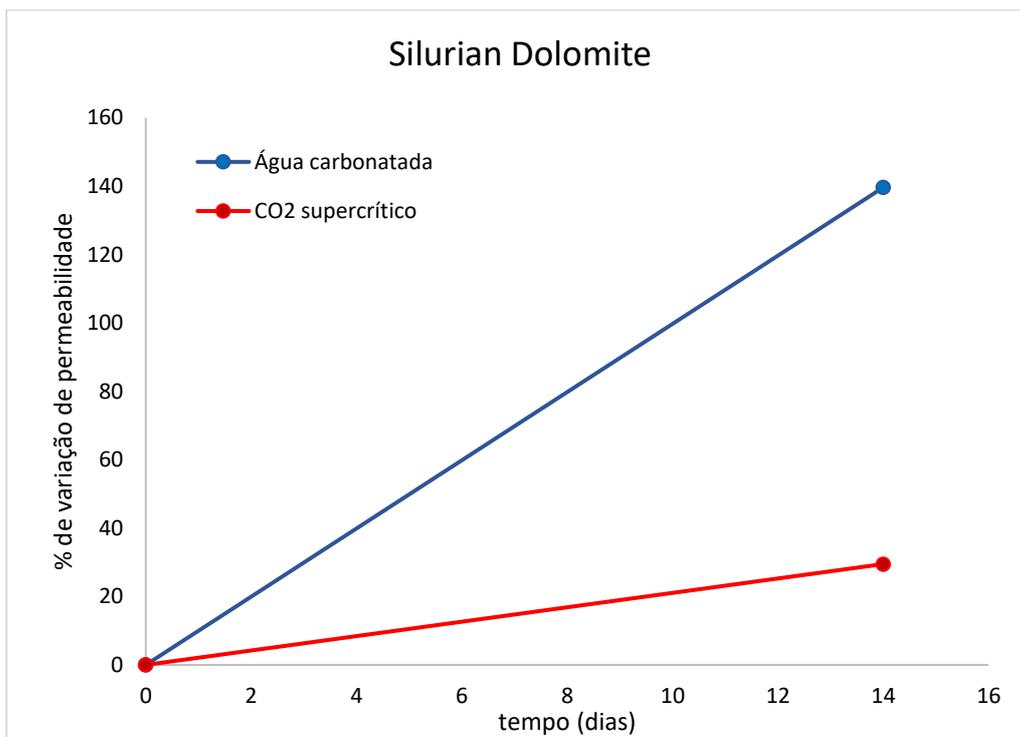


Fonte: Autor

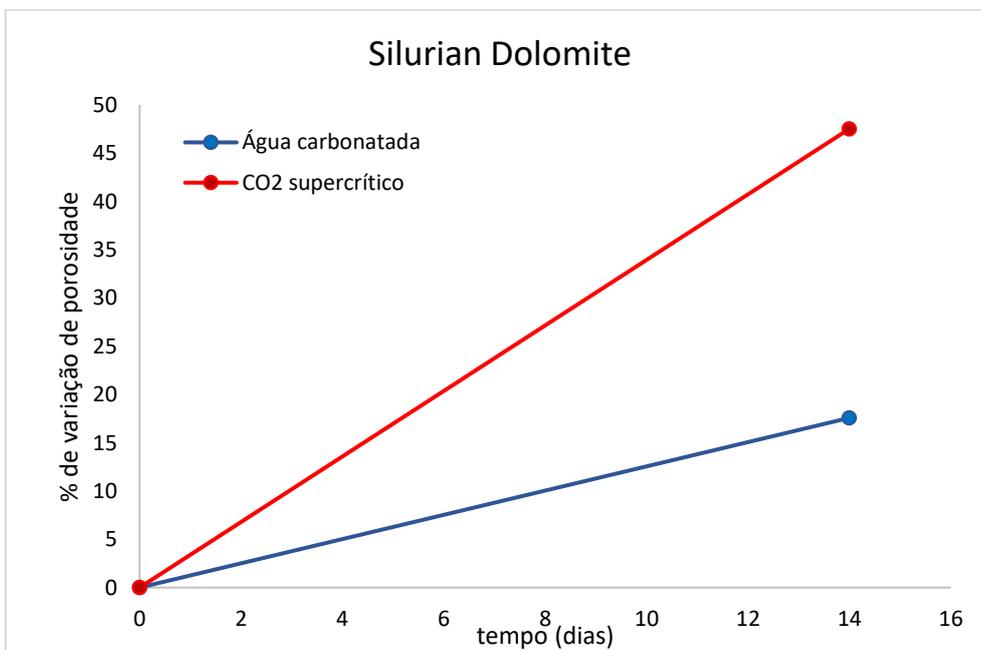
Figura 28 – Variação de porosidade em exposição ao CO₂ supercrítico e água saturada

Fonte: Autor

O comportamento da petrofísica básica das amostras de Silurian dolomite – SD são mostradas nas Figura 29 e Figura 30. Devido o quantitativo de amostras dessa formação, foi possível realizar o teste de interação com CO₂ apenas para o ciclo de 14 dias, quanto a permeabilidade, a amostra que teve contato em água saturada com CO₂ obteve uma evolução de 139,6% em sua permeabilidade e a amostra submetida ao CO₂ supercrítico teve um rendimento menor de apenas 29,5%. Quanto a porosidade, as amostras tiveram uma variação diferente entre si, a amostra em contato com água saturada com CO₂ teve menor desempenho de apenas 17,6% de ganho de porosidade, valor da amostra exposta ao CO₂ supercrítico teve valor mais expressivo com rendimento de 47,5%. Isso implica que, a interação com o CO₂ em estado supercrítico teve melhor desempenho no processo de interação, devido a sua molhabilidade e comportamento em alta pressão e temperatura, tendendo a se deslocar mais entre os espaços porosos das amostras.

Figura 29 – Variação de permeabilidade após contato com CO₂

Fonte: Autor

Figura 30 – Relação de porosidade após o contato CO₂

Fonte: Autor

5.2 Análise da Microtomografia antes e depois da exposição ao CO₂

5.2.1 Amostras em escala poro (miniplugues)

Para a realização do imageamento das amostras, foi utilizado determinados parâmetros. Essas especificações foram realizadas nas amostras antes e depois do processo de interação com CO₂, na Tabela 3 estão distribuídas as informações do microCT do tipo miniplugue.

Tabela 3 – Parâmetros de aquisição das imagens tipo miniplugue

Amostra	Formação	Tipo	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Tempo de exposição (ms)	Nº de imagens	Resolução (µm)
MPIL01	Indiana	Miniplugue	70	90	500	1800	6,389
MPIL02	Indiana	Miniplugue	70	90	500	1800	6,483
MPIL03	Indiana	Miniplugue	70	90	500	1800	6,389
MPIL04	Indiana	Miniplugue	70	90	500	1800	6,389
MPSD05	Silurian	Miniplugue	70	90	500	1900	6,389
MPSD06	Silurian	Miniplugue	70	90	500	1800	6,626
MPSD07	Silurian	Miniplugue	70	90	500	1700	6,300
MPSD08	Silurian	Miniplugue	70	90	500	1900	6,389
MPFP09	Itaitúba	Miniplugue	70	90	500	1800	6,389
MPFP10	Itaitúba	Miniplugue	70	90	500	1800	6,389
MPFP11	Itaitúba	Miniplugue	70	90	500	1900	6,389
MPFP12	Itaitúba	Miniplugue	70	90	500	1700	6,831

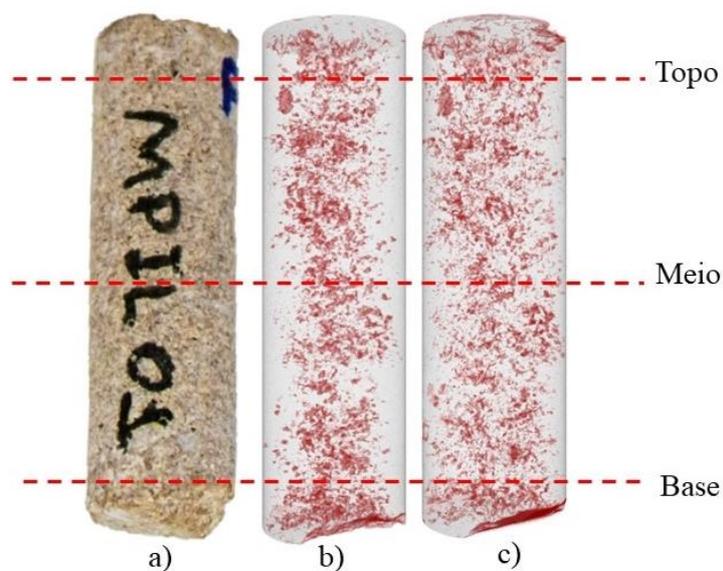
Fonte: Autor

A Figura 31, mostra a microtomografia da amostra MPIL01. As partes em vermelho na Figura 31 - b) em 3D, indicam zonas de menor densidade, que estão relacionadas com uma maior porosidade local. Assim, é possível observar uma porosidade distribuída na área central da amostra de Indiana Limestone antes do processo de interação rocha-fluido. Ainda na imagem mais à direita Figura 31- c), após a exposição ao CO₂ durante um período de 14 dias em meio saturado com água, a porosidade que era concentrada mais no centro da amostra, passou a ser mais bem distribuída nas bordas da amostra.

A distribuição de porosidade, pode ser mais bem observada nos *slices* de base, centro e topo da amostra, conforme apresentado na Figura 32. É possível notar diversas estruturas granulares que compõe a matriz. Também a ocorrência de diversas regiões com a presença de porosidade decorrente da degradação de microfósseis. O contato com o CO₂ apresentou mudança na estrutura da amostra, os círculos em vermelho, mostram o aparecimento de irregularidades na porosidade, porém visualmente é possível observar que o efeito ocorreu mais nas partes interfaciais da amostra, ou seja, nas margens, visível a observação principalmente

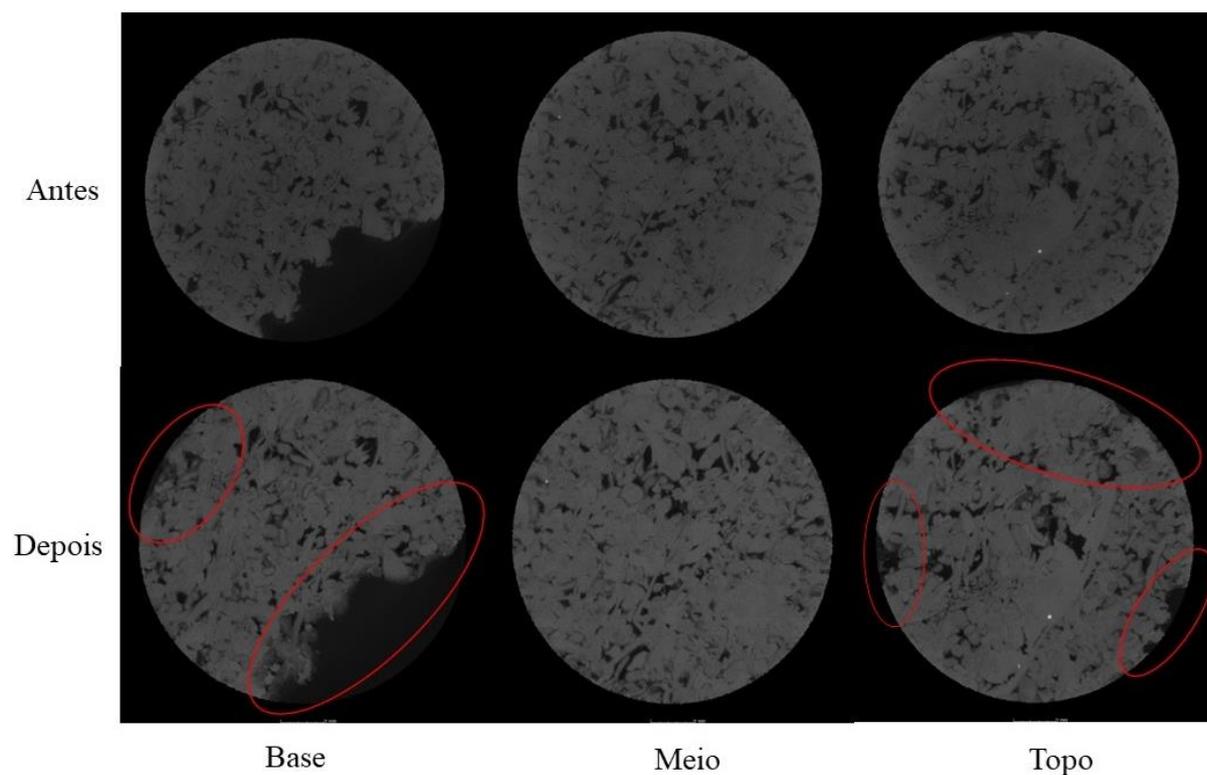
nos *slices* de base e topo, esse processo estar ligado com a dissolução da rocha quando submetida ao contato com o CO₂.

Figura 31 – Imagens do miniplugue MPIL01. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) mi microCT 3D depois.



Fonte: Autor

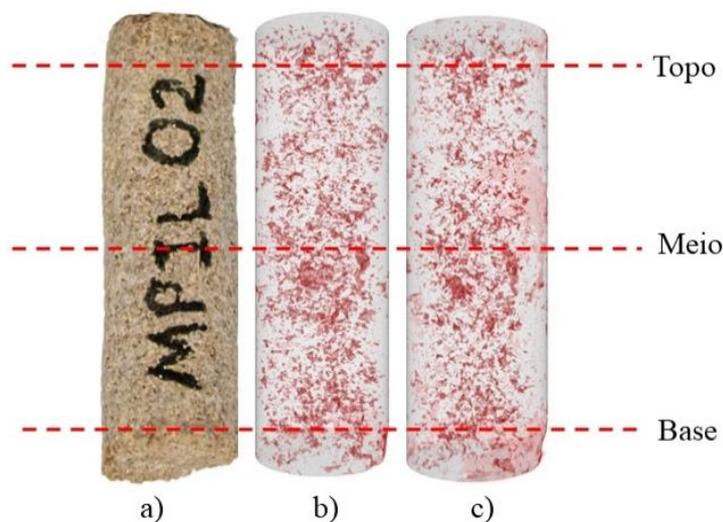
Figura 32 – Imagem do miniplugue MPIL01 *slice* da base, centro e topo da amostra na direção radial.



Fonte: Autor

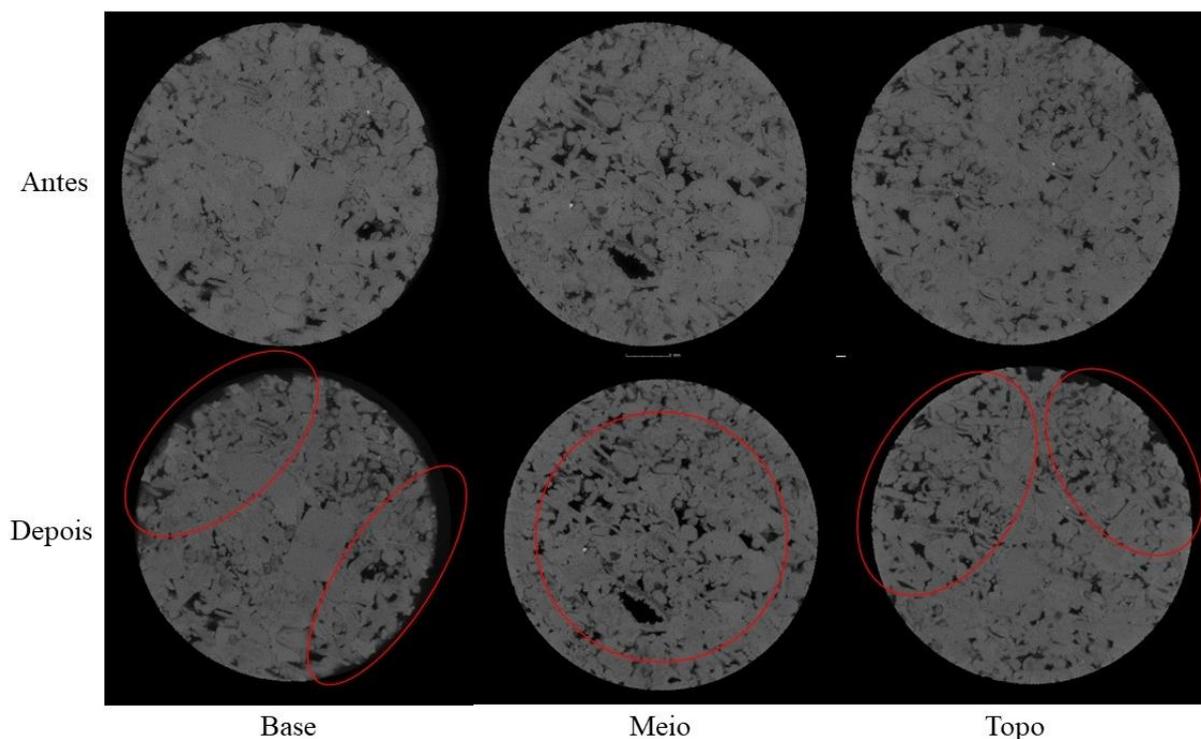
A amostra MPIL02 apresentou a distribuição de porosidade de forma mais homogênea em toda estrutura de sua amostra, antes de passar pelo processo com CO₂, como mostra a Figura 33 - b). Após a exposição ao CO₂ supercrítico em 14 dias, nota-se de forma visual que a porosidade continuou ainda bem distribuída na estrutura da amostra, com modificações em poucos pontos, como mostra a Figura 33 - c). Os *slices* de base, meio e topo, da mesma amostra, podem ser observados na Figura 34 e mostram que a estrutura teve uma pequena mudança, com a presença de mais poros, destacados pelos círculos em vermelho. É notável no *slice* do meio, e no centro da amostra, o aparecimento de mais poros, essa presença caracterizada pelas partes mais escuras. Já as laterais onde o processo de interação com o CO₂ tende a ser mais intenso, visualiza-se o aumento nas larguras dos poros, acentuado com uma leve degradação nos poros existentes, como mostra os círculos em vermelho.

Figura 33 – Imagens do miniplugue MPIL02. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Figura 34 – Imagem do miniplugue MPIL02 *slice* da base, centro e topo da amostra na direção radial.

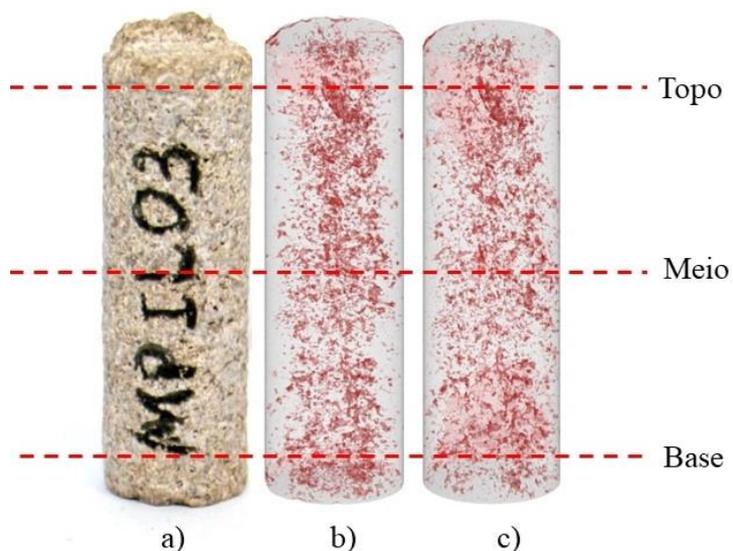


Fonte: Autor

A Figura 35 mostra o resultado da amostra MPIL03, antes e depois de ser exposta ao CO_2 em meio saturado com água, em um período de 28 dias. É notável observar na amostra que tal possui porosidade homogênea e distribuída em toda a estrutura amostral antes do processo de interação rocha-fluido Figura 35 – b).

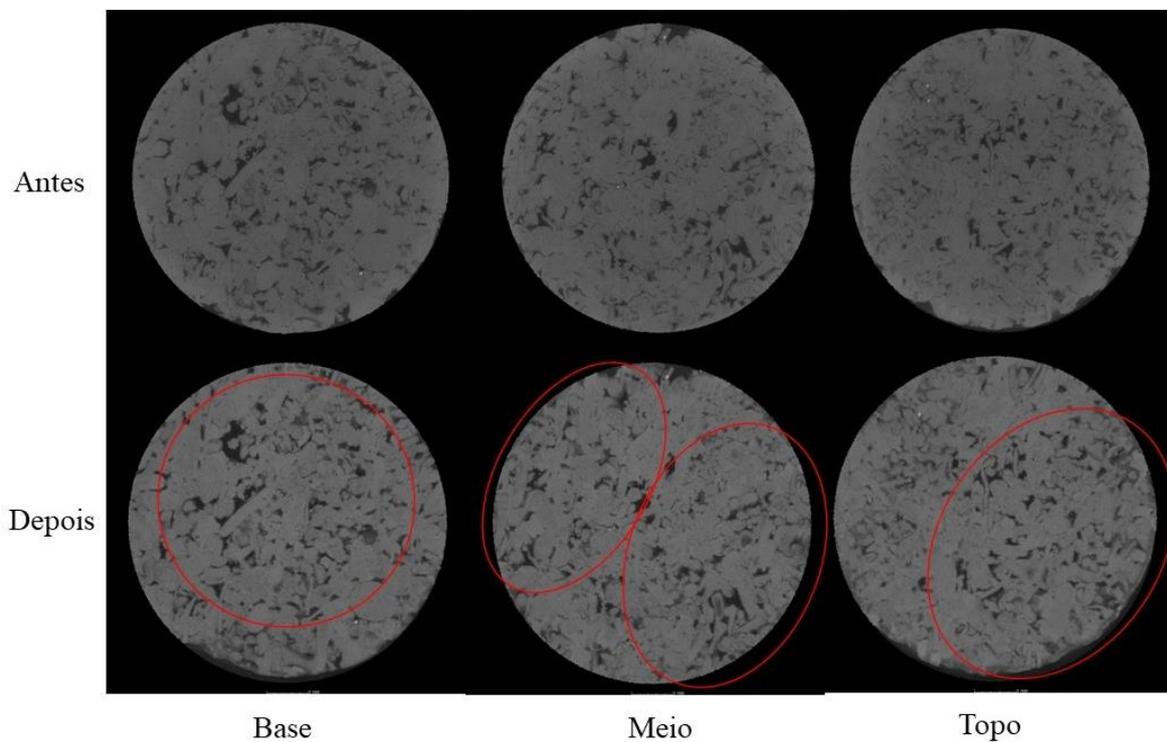
Mesmo depois do processo com CO_2 , Figura 35 - c) em uma análise de forma visual, não é tão perceptível a mudança na estrutura porosa. Contudo quando analisados os *slices*, apresentados pela Figura 36, os círculos em vermelho evidenciam que ocorreu a pequena mudança na estrutura da amostra, é visível o aumento de poros existentes e aparecimentos de outro em pequenas quantidades.

Figura 35 – Imagem do miniplugue MPIL03. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Figura 36 – Imagem do miniplugue MPIL03 *slice* da base, centro e topo da amostra na direção radial

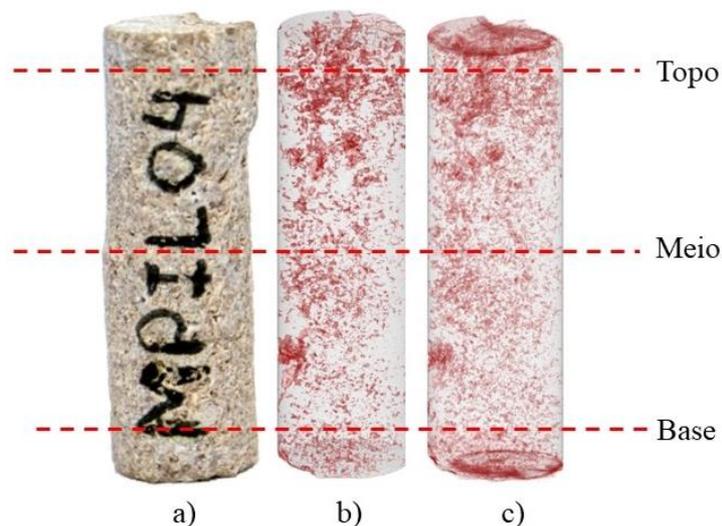


Fonte: Autor

Os resultados visuais obtidos pela amostra MPIL04, representada pela Figura 37, o imageamento antes do processo de exposição ao CO_2 , mostrou que tal amostra tem distribuição de porosidade diversificada, porém com concentração poros maior na parte do topo Figura 37 - b). Após o contato com o CO_2 em 28 dias em meio supercrítico, a amostra sofre modificações

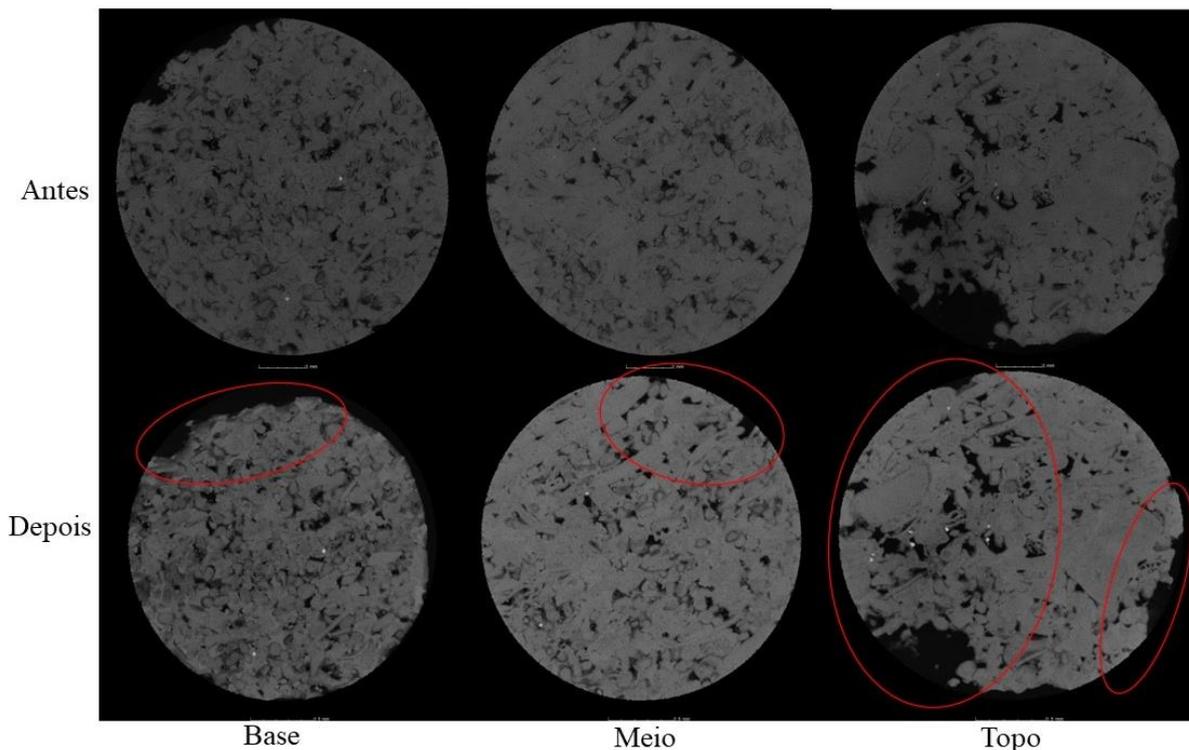
nos poros quando observados Figura 37 - c. Nota-se que a presença da porosidade ficou mais visual, sendo sua concentração ainda maior na parte de topo da amostra, mais também com leve acentuação na base. Quando observados os *slices* Figura 38, nota-se, que ocorreu mudança bem acentuada nas partes de base e topo, os círculos em vermelho apontam a mudança na estrutura da amostra, ocorrendo a dissolução de material em alguns pontos, isso muda a matriz ocorrendo modificações após as reações química ocorridas.

Figura 37 – Imagem do miniplugue MPIL04. a) amostra, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Figura 38 – Imagem do miniplugue MPIL04 *slice* da base, centro e topo da amostra na direção radial.

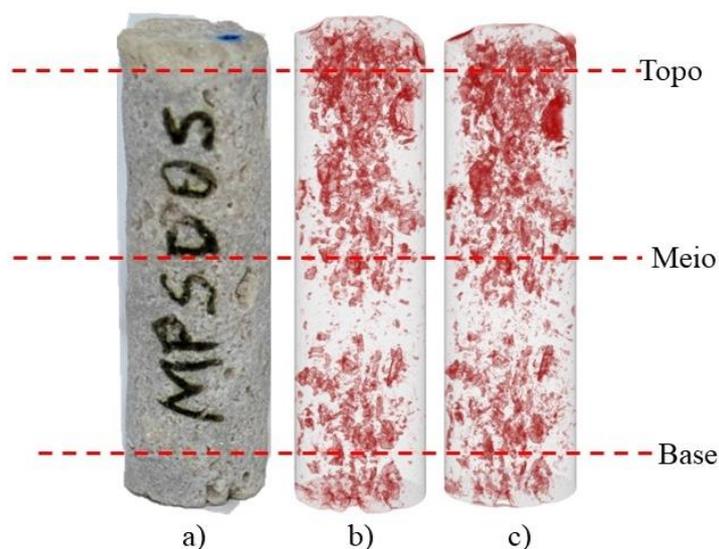


Fonte: Autor

No geral, as amostras miniplugues de Indiana Limestone, tiveram boa interação com a presença do CO₂, em uma análise visual as amostras submetidas a 14 dias tiveram melhor desempenho no processo, as amostra que foram exposta a água saturada com CO₂, apresentaram dissolução nas partes interfaciais de topo e base, em contra partidas as amostras submetidas ao CO₂ supercrítico apresentaram variações em relação as imagens analisadas, a presença de poro ficou mais visível, ocorrência ligada ao processo de dissolução ou conexão de poros antes não conectados, o estado supercrítico do CO₂, tendeu-se a percolar melhor na estrutura porosa da amostra, observação percebida por meio da mudança ocorrida ao longo de base, meio e topo, de todas as amostras analisadas.

A Figura 39, apresenta as imagens de microCT para a amostra MPSD05 da formação Silurian Dolomite antes e após o teste com CO₂. Antes do experimento de interação com CO₂, observa-se uma porosidade com ocorrência de poros maiores. Também é possível notar que há regiões de maiores concentrações de poros, quando comparada a amostra de Indiana Figura 39 - b). Após o teste em água carbonata em 28 dias, a amostra apresentou uma pequena mudança nos poros existentes, aparentando um aumento de tamanho, porém sendo pouco perceptível de forma visual como mostra a Figura 39 - c).

Figura 39 – Imagem do miniplugue MPSD05. a) Fotografia, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.

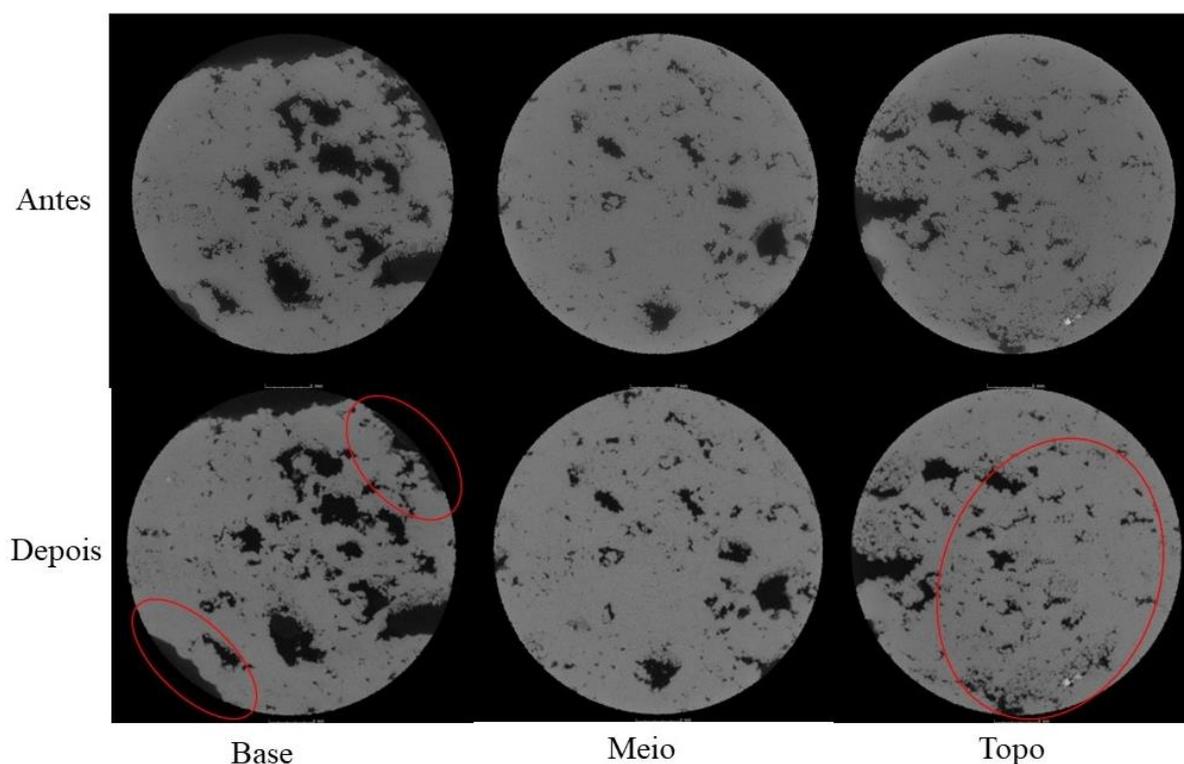


Fonte: Autor

Um aspecto que fica evidente nos *slices* radial antes do teste com CO₂, é apresentado na Figura 40, é que as regiões de matriz se mostram mais contínuas, quando comparada a amostra de Indiana. Contudo, os poros observados ao longo da amostra são maiores e com predominância na região da base. Em termos de comparação confirma-se na análise, que os

slices apresenta poros maiores que os da amostra de Indiana, contudo em número significativamente menor. Os *slices* apresentados na Figura 40 após o contato com CO₂, mostram mudança na matriz da amostra, sendo visível o aumento de poros e dissolução na interface das amostras apresentadas pelos círculos em vermelho, evidenciados nos *slices* de base e topo.

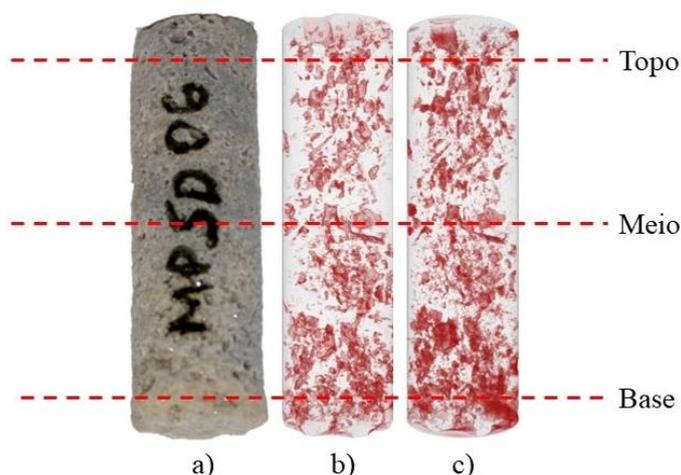
Figura 40 – Imagem do miniplugue MPSD05 representação dos *slices* da base, centro e topo da amostra



Fonte: Autor

Na amostra MPSD06, representada pela Figura 41, é possível notar a porosidade distribuída de forma homogênea em quase toda estrutura, sendo mais predominante na base da amostra (antes do processo em CO₂ Figura 41 - b). Após o processo de interação com CO₂ supercrítico por 28 dias, (Figura 41- c), em uma análise visual, não é possível notar mudança na sua estrutura porosa, apenas uma acentuação nos formatos dos porosos já existentes.

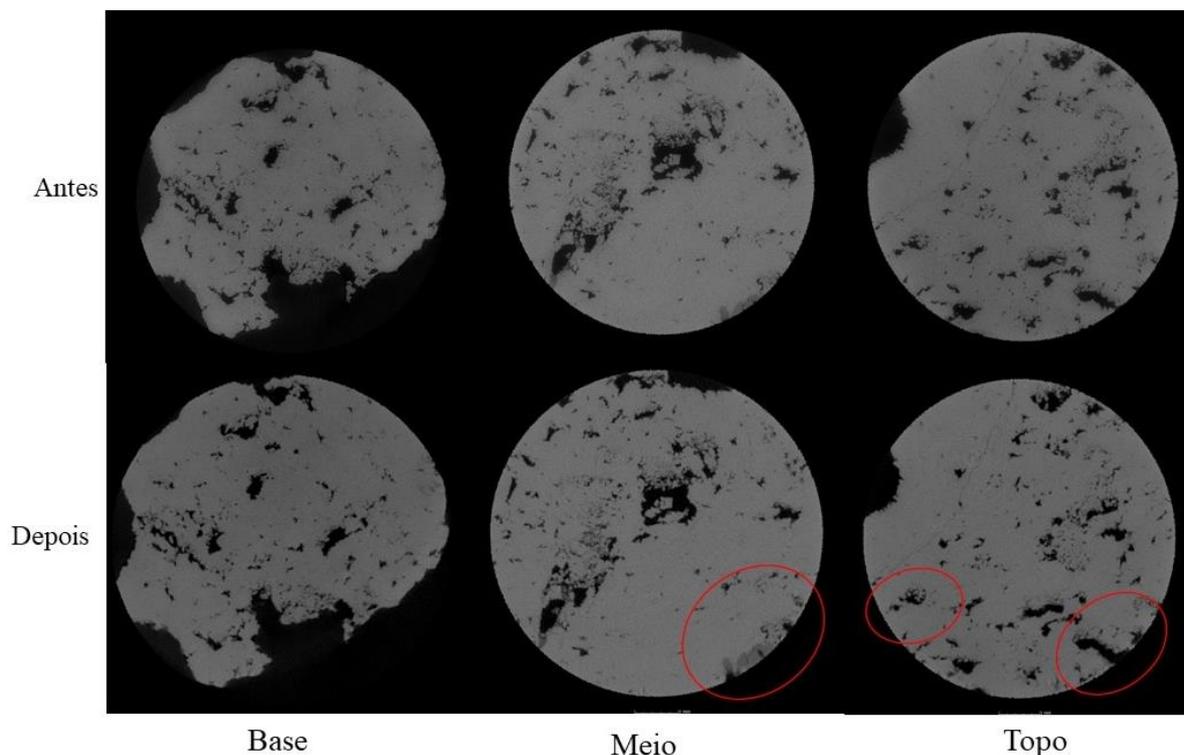
Figura 41 – Imagem do miniplugue MPSD06. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Quanto aos *slices* antes do teste com CO₂, representado pela Figura 42, das posições base, meio e topo da rocha MPSD06, podemos ver uma representação maior da área da matriz da rocha, com presença em alguns pontos de destruição de poros. Após o contato com CO₂, ocorreu mudanças em apenas alguns locais com destaque pelos círculos em vermelho. Os poros que já estavam contidos na amostra tiveram apenas pequenas modificações, como aumento de canais nos poros e degradação da estrutura da rocha, sendo possível visualizar tal mudança nas áreas interfaciais dos *slices* de meio e topo.

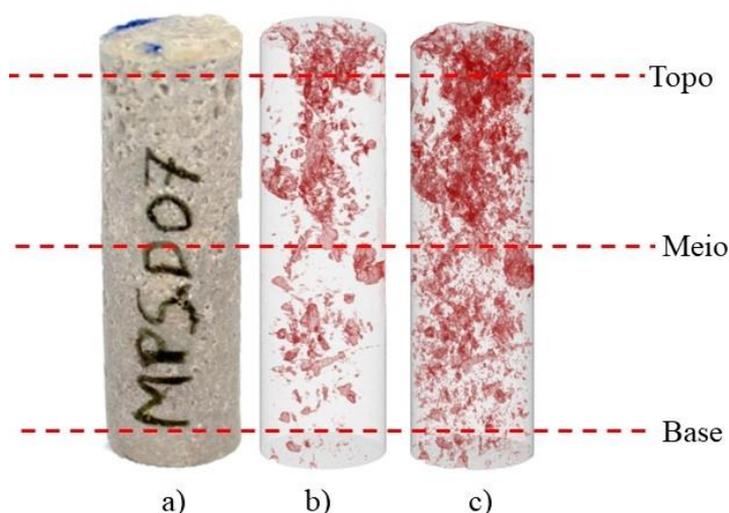
Figura 42 – Imagem do miniplugue MPSD06 representação dos *slices* da base, centro e topo da amostra



Fonte: Autor

As imagens da rocha MPSD07 são apresentadas na Figura 43, antes dos contatos com CO_2 . A imagem em 3D (Figura 43 - b) mostra que existe uma distribuição de poros em maiores tamanhos, porém com uma zona mais porosa visualizada na zona superior. A Figura 43 - c) representa a amostra após o contato com CO_2 em 14 dias em meio saturada com água. Após o teste é visualizado o aumento de concentração de poros em toda a estrutura, com predominância no topo, porém a base, que não contia uma porosidade elevada, apresentou a presença de mais poros.

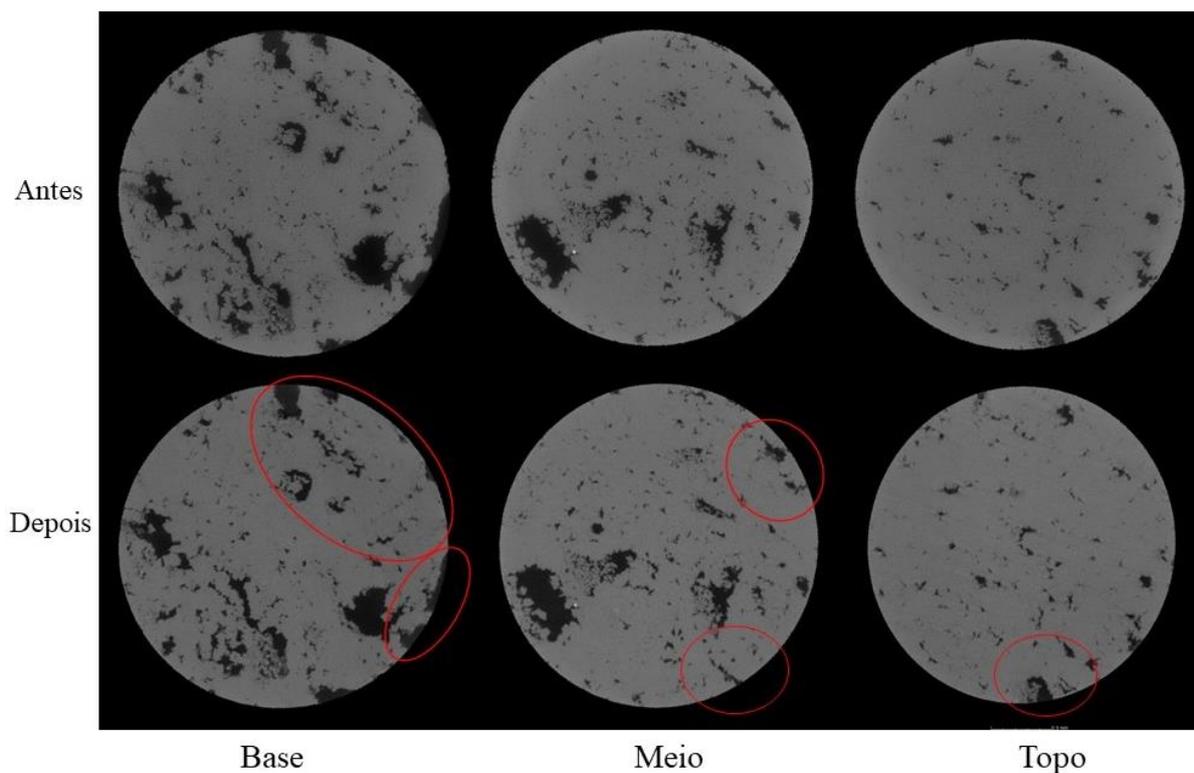
Figura 43 – Imagem do miniplugue MPSD07. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Os *slices* apresentados na Figura 44, mostra a mudança ocorrida no processo de contato com CO_2 . Assim como as demais amostras desse conjunto, é possível visualizar a matriz da amostra mais densa com diversas zonas de poros, os resultados das análises visuais mostraram modificações na estrutura de poros já existente, advindas do processo de dissolução, mais algumas formas desses poros sofreram diminuições nos formatos, principalmente os que estão na parte interfacial da amostra, representados pelos círculos em vermelhos no *slice* de base após o contato com CO_2 . Em uma análise visual é possível dizer que ocorreu a presença de precipitados nestes locais, diminuindo o espaço poroso existente. Porém apenas em análises mais minuciosas é possível afirmar com mais certeza, que ocorreu a presença de outros minerais capazes de tamponar esses espaços de poros, isto decorrente do processo de interação da rocha-fluido.

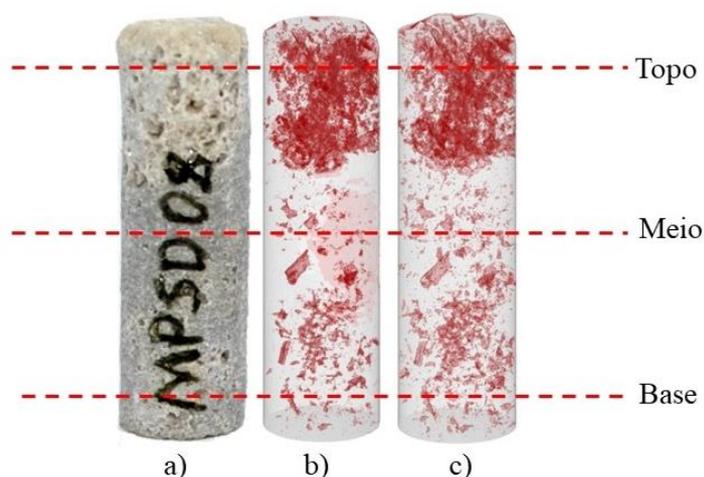
Figura 44 – Imagem do miniplugue MPSD07 representação dos *slices* da base, centro e topo da amostra



Fonte: Autor

A Figura 45 apresenta a imagens e microCT da amostra MPSD08, antes e após, o contato com CO_2 . Observa-se na amostra uma porosidade distribuída em toda sua matriz, sendo o pico mais poroso na extremidade do topo Figura 45 - b), após o contato em meio supercrítico com CO_2 , é possível notar que a porosidade passou a ser mais visível, em toda a amostra, porem com maior incidência ainda na área do topo Figura 45 - c).

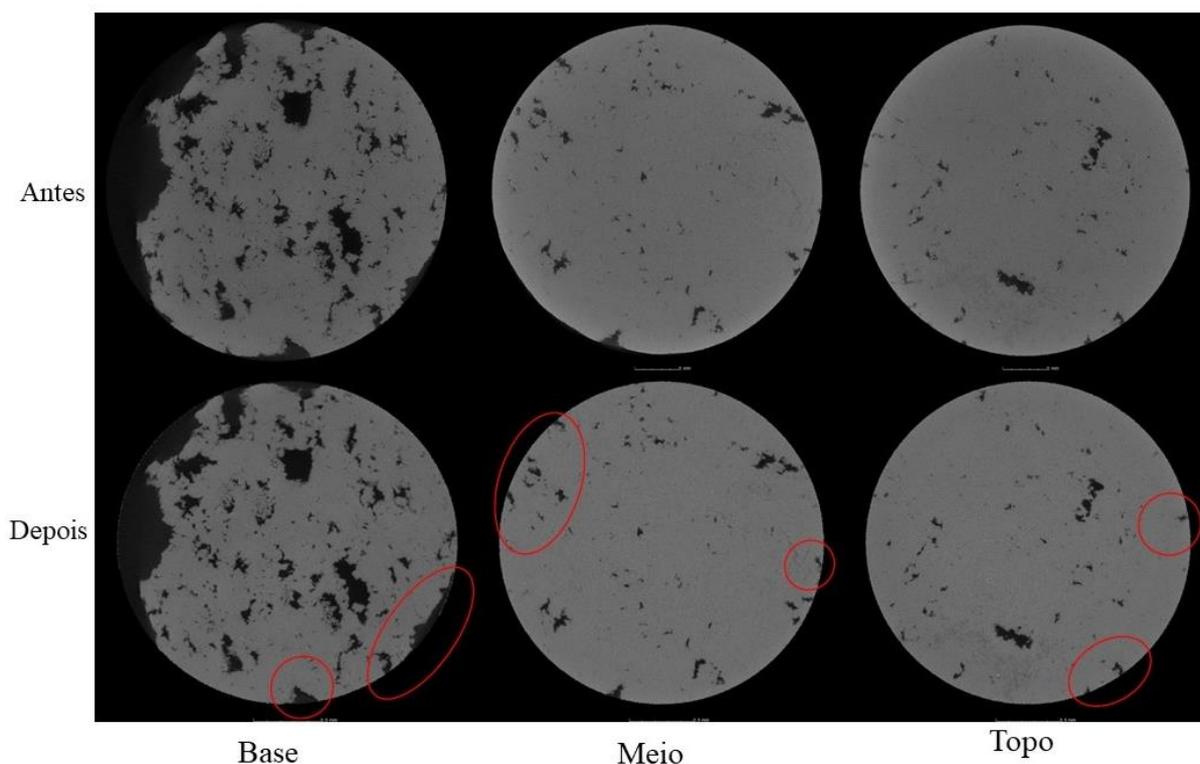
Figura 45 – Imagem do miniplugue MPSD08. a) Fotografia, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Nos *slices* apresentados na Figura 46, nota-se a estrutura da matriz da amostra com poucas zonas de poros, sendo a concentração mais porosa no *slice* da base, os demais *slices* como meio e topo apresentam a matriz da rocha densa com a presença poucos canais de poros, antes do processo em CO₂. É possível observar que os círculos em vermelho da amostra após a interação com CO₂, os *slices* mostram as mudanças ocorrida nos canais de poros já existentes na amostra, o *slice* de base foi o que apresentou a mudança mais notável na análise visual, tendo uma degradação da interface da amostra, os *slices* de meio e topo, apresentaram mais incidência de canais de poros.

Figura 46 – Imagem do miniplugue MPSD08 representação dos *slices* da base, centro e topo da amostra



Fonte: Autor

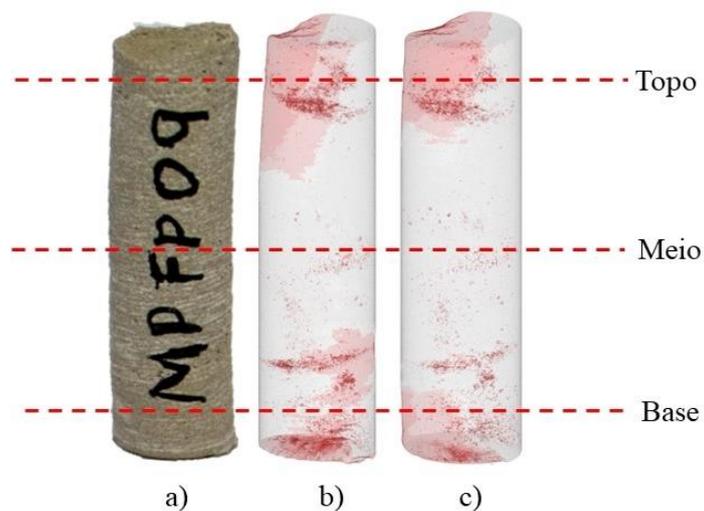
A

Figura 47 apresenta as imagens de microCT para a amostra MPFP09 do carbonato da formação Itaituba, antes e depois, do teste com CO₂. Podemos observar alguns pontos de porosidade, contudo em menor concentração comparado com as amostras de Indiana e Silurian, antes discutidas. A matriz da rocha apresentada mais complexa

Figura 47- b) mostra apenas uma zona com presença porosa nas partes inferiores e superiores da amostra. A imagem em 3D apresentada na

Figura 47 - c), após o teste com CO₂ em meio saturado com água em 28 dias, não apresentou significativa diferença em uma análise visual, permanecendo a distribuição de porosa como antes.

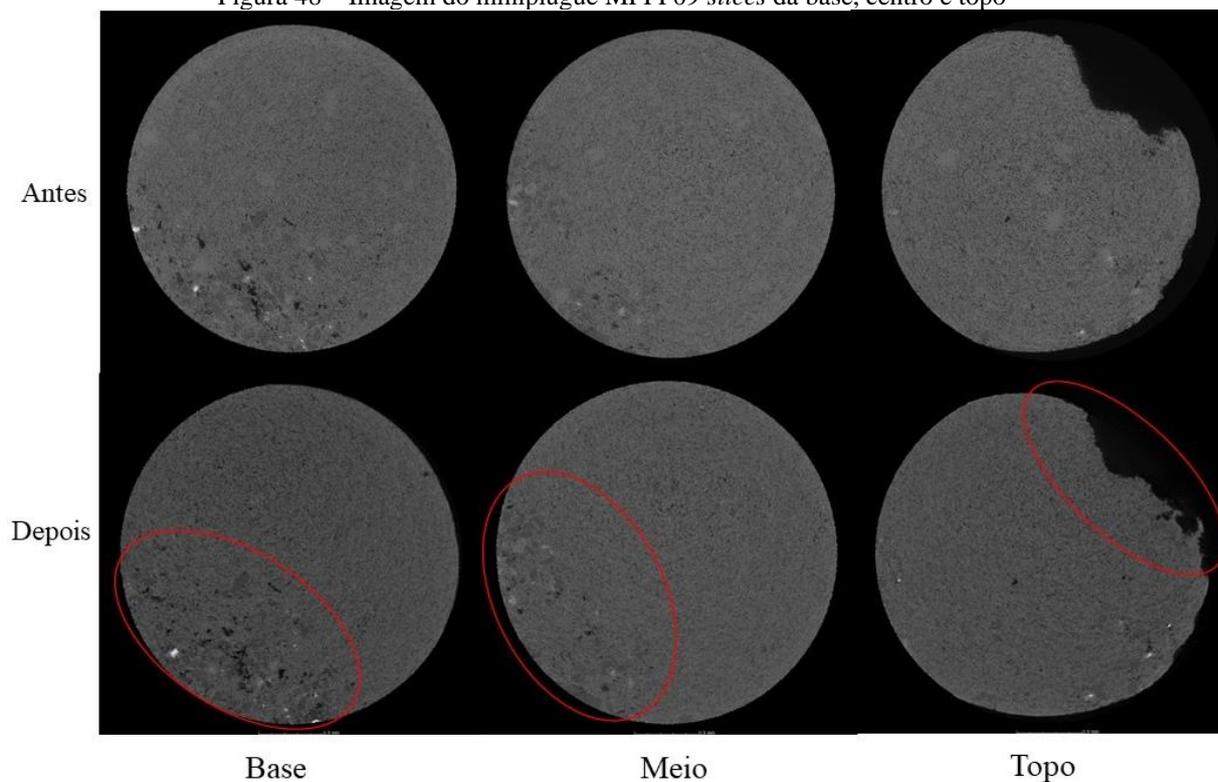
Figura 47 – Imagem do miniplugue MPFP09. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

A Figura 48 mostra os *slices* de base, centro e topo da amostra MPFP09, antes e após, contato com CO₂. A imagem evidencia a baixa porosidade da formação Itaituba. Apenas uma pequena zona porosa é vista na imagem em 3D, após o contato com o fluido de CO₂. Não ocorreu mudança significativa na estrutura da matriz da rocha, nota-se apenas que os poros existentes ficaram mais evidentes, sofrendo degradação na parte do topo. Por ser uma rocha de baixa porosidade, a percolação do fluido de CO₂ talvez tenha tido dificuldade no processo de interação apenas atingindo as partes interfaciais porosas.

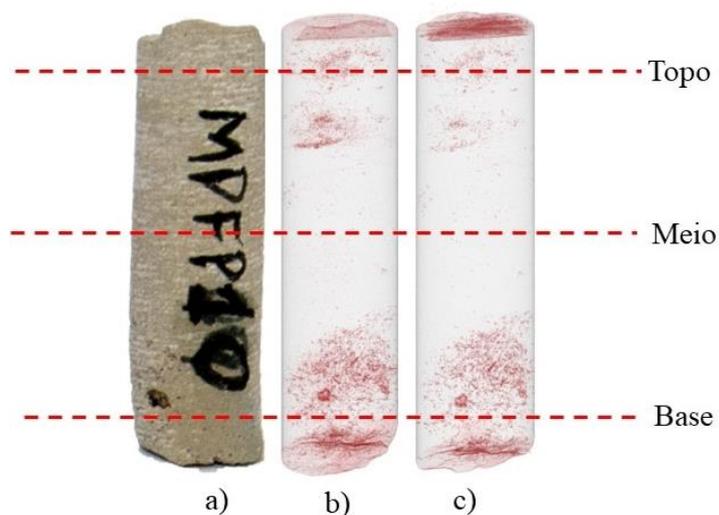
Figura 48 – Imagem do miniplugue MPFP09 slices da base, centro e topo



Fonte: Autor

No resultado da amostra MPFP10 mostrado na Figura 49, é observado uma pequena zona de poros, como pode ser vista na imagem em 3D da Figura 49 - b) com predominância na base, após o contato com CO_2 supercrítico em 28 dias, a amostra não apresentou nenhuma mudança relevante na matriz da sua rocha, permanecendo apenas a zona porosa existente como mostrado na Figura 49 - c).

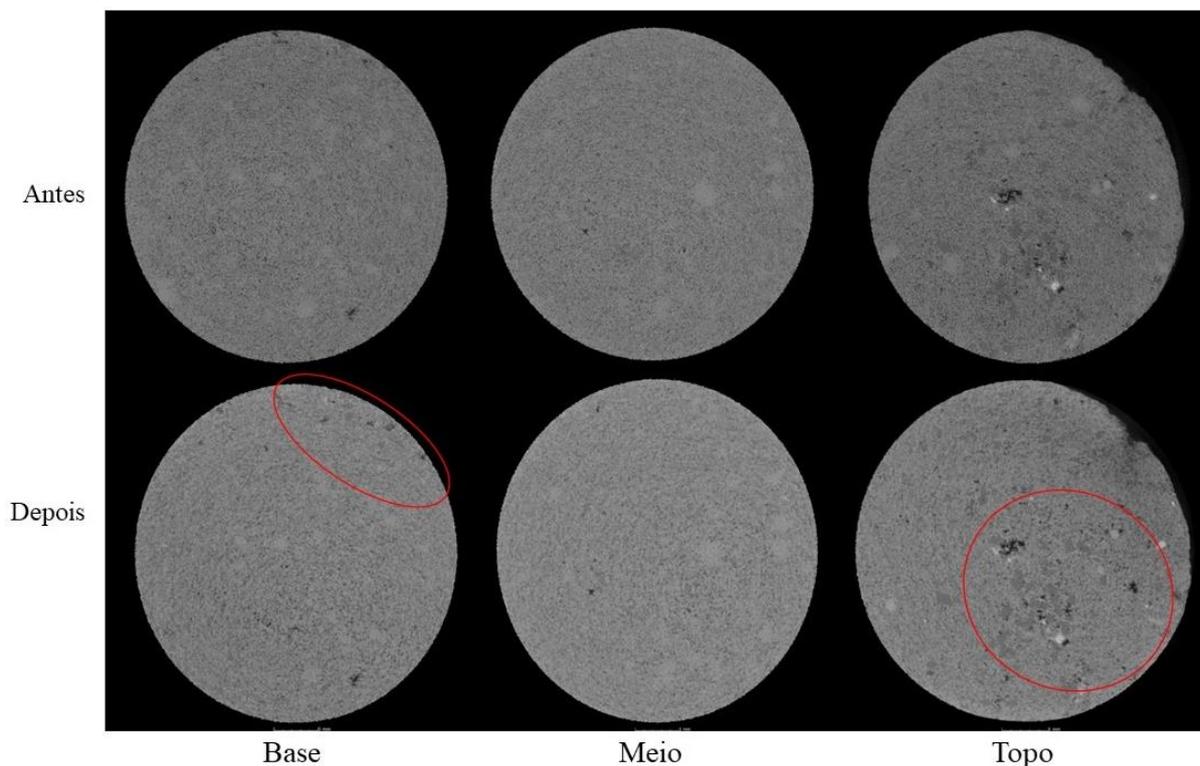
Figura 49 – Imagem do miniplugue MPFP10. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Nos *slices* de base, meio e topo apresentados na Figura 50, nota-se que a matriz dessa amostra é de fato bem densa, com baixíssima presença de poros. Após o teste com CO₂, a matriz da amostra não teve mudança significativa mostrando o aparecimento de pequenos poros em algumas partes, destacados nos círculos em vermelho.

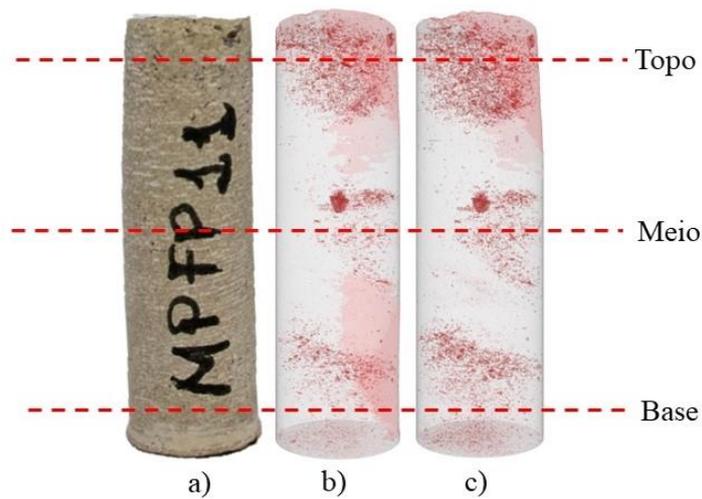
Figura 50 – Imagem do miniplugue MPFP10 *slices* da base, centro e topo



Fonte: Autor

A imagem em 3D da amostra MPFP11 apresentada na Figura 51, entre todas da formação Itaituba, foi a que mais apresentou porosidade em sua matriz. Nota-se a distribuição em zonas da base e meio, com maior predominância na parte do topo Figura 51 - b). Em contato com CO₂, em meio saturado com água em 14 dias, a porosidade apresentou-se parecida como antes, porém com presença mais acentuada, como mostra a Figura 51 - c).

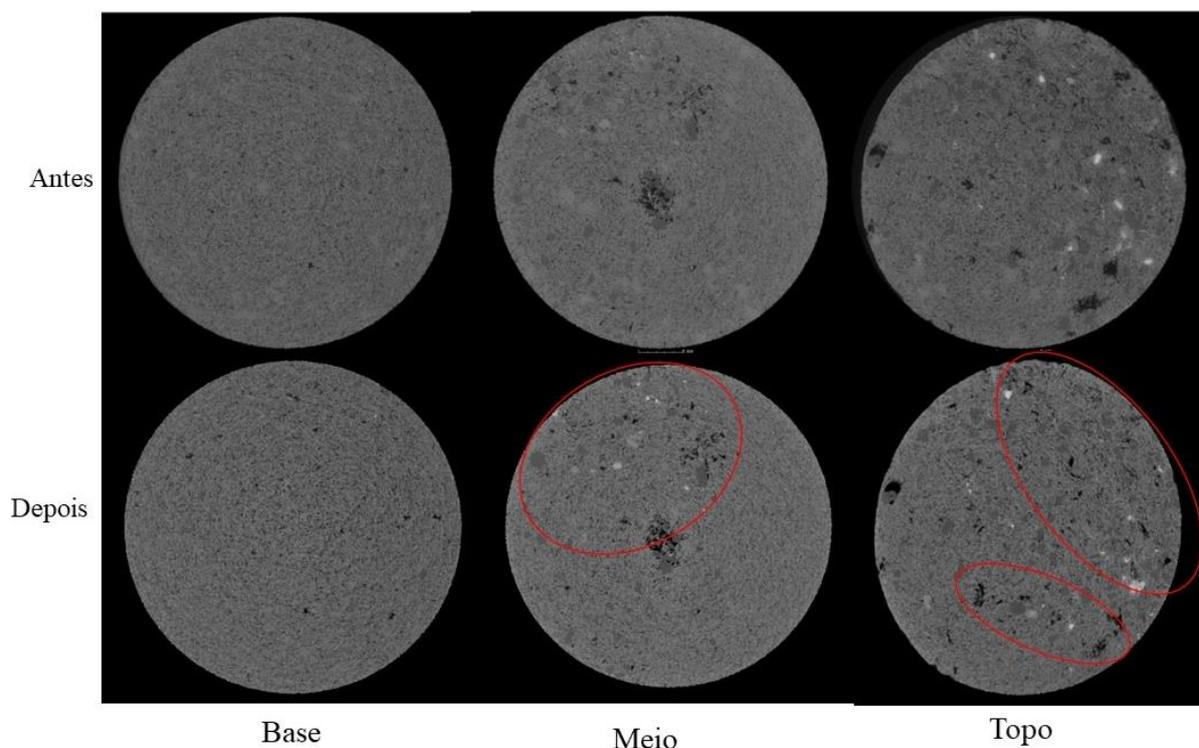
Figura 51 – Imagem do miniplugue MPFP11. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

Os *slices* da amostra visualizados na Figura 52, evidenciam a presença de uma matriz mais densa, com presença de poros em algumas partes, poros esse de tamanho pequenos. Após o contato com CO₂, a matriz da rocha mostrou a presença de poros que antes não eram visíveis, e aumento nos já existentes como como destacado nos círculos em vermelho. A parte representada pela base foi a que menos sofreu interação com o fluido de CO₂, devido à baixa presença de poro consequentemente ocorrendo pequena circulação de fluido em apenas os poros que já existiam.

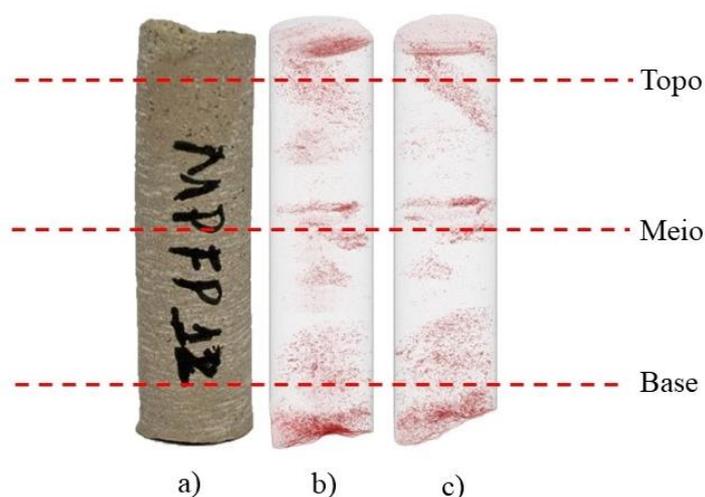
Figura 52 – Imagem do miniplugue MPFP11 slices da base, centro e topo



Fonte: Autor

Na amostra MPFP12 mostrado na Figura 53, é possível visualizar a presença de zonas porosas, poros esses de tamanho pequenos sendo mais distribuídos na zona de topo e base (Figura 53 - b). Depois do teste com CO₂ em meio supercrítico em 14 dias, nota-se de forma visual que a matriz dessa rocha, não apresentou muita mudança na porosidade aparente, apenas apresentando uma leve dispersão de sua porosidade na região de base, como mostra Figura 53-c).

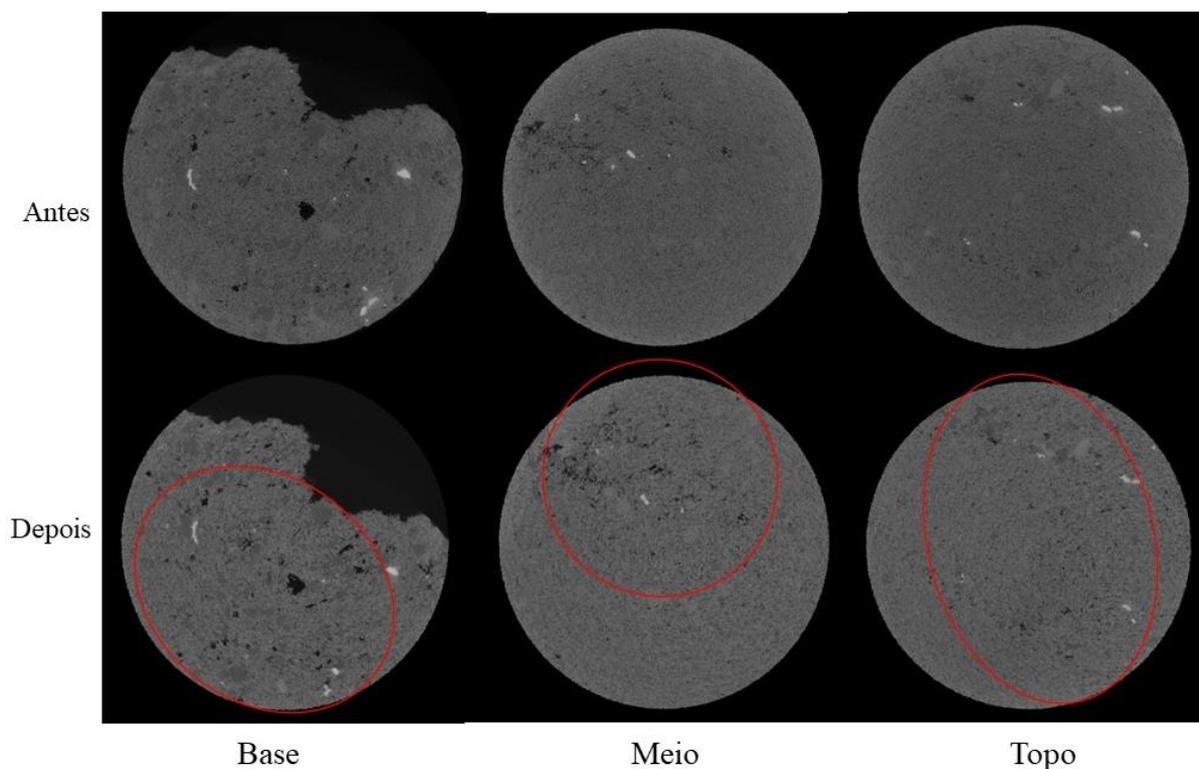
Figura 53 – Imagem do miniplugue MPFP12. a) Foto, b) microCT 3D antes, c) microCT 3D depois.



Fonte: Autor

A imagem da Figura 54, apresenta os *slices* de base, meio e topo para mesma amostra. Antes da presença do CO₂, visualizamos a presença de pequenos poros nas três faces em cores mais escuras, como maior distribuição no *slice* de base. Após o contato com CO₂, podemos visualizar que a matriz da amostra em sua base apresentou maior porosidade local em termos visuais, e alargamento dos poros existente. Essas características também são observadas nos *slices* de meio e topo como mostras os círculos em vermelho.

Figura 54 – Imagem do miniplugue MPFP12 *slices* da base, centro e topo



Fonte: Autor

Contudo em uma comparação entre as amostras de miniplugues para as formações de Indiana, Silurian e carbonato Itaituba, podemos caracterizar visualmente, que as amostras de Indiana possuem melhor distribuição de porosidade, garantido que o contato com CO₂ obtivesse melhor resultados na interação da rocha-fluido. Como visualizados nas imagens o processo com CO₂ em ambos os estados, atingiu as interfaces das indianas nas três zonas de interesse (base, meio e topo), resultando no alargamento dos poros existentes e a visualização de novos, possivelmente resultado do processo de dissolução da calcita.

As amostras de Silurian apesar de apresentarem sua porosidade com poros maiores, mostrou que a interação com CO₂ foi moderada, com mudanças visuais apenas em pequenas frações de sua matriz, assim como a Indiana esse contato ocorreu em ambos os estados do CO₂

e nas zonas de interesse. A formação Itaituba foi a que possuía um volume de poro menos distribuído na matriz da amostra, caracterizando com entre todas a menos permeável, contudo foi a que teve maior interação com CO₂. A presença dos poros após ficou mais destacada. As amostras submetidas em meio saturado com água, apresentou alterações mais pertinentes. Isto está associado devido ser um carbonato com grande presença de argilominerais que ao contato com água, tende sofrer o processo de expansão dos poros.

5.2.2 Amostras em escala plugue (Plugues)

As imagens em escala plugue, possuem resolução espacial maior que as amostras em escala miniplugue. Isto ocorre, pois na técnica, quanto maior a amostra, mais difícil fica de aproximarmos a amostra da fonte, de forma a obtermos resoluções maiores. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados na obtenção das imagens do tipo plugue antes e após o contato com CO₂.

Assim, nestas imagens não é possível ver as estruturas dos poroso de forma detalhada. Contudo, mesmo de forma mais ampla, é possível identificarmos as características observadas nas imagens em escala plugue.

Tabela 4 – Parâmetros de aquisição das imagens tipo Plugue

Amostra	Formação	Tipo	Voltagem (kV)	Corrente (mA)	Tempo de exposição (ms)	Nº de imagens	Resolução (µm)
IL01-CO ₂	Indiana	Miniplugue	140	160	200	1400	43,500
IL02-CO ₂	Indiana	Miniplugue	140	160	200	1400	41,800
IL03-CO ₂	Indiana	Miniplugue	140	160	200	1300	43,693
IL04-CO ₂	Indiana	Miniplugue	140	160	200	1400	43,000
SD02-CO ₂	Silurian	Miniplugue	140	160	200	1400	42,000
SD03-CO ₂	Silurian	Miniplugue	140	160	200	1400	42,000

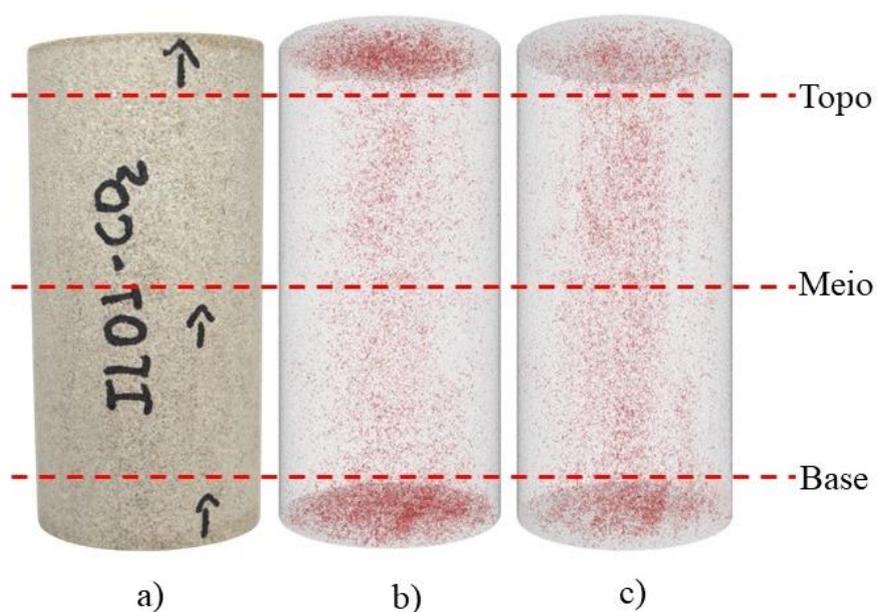
Fonte: Autor

As amostras em escala plugue, tem como objetivo a medição de propriedades petrofísicas, antes e após, a interação das amostras com CO₂. As formações apresentadas com formato de plugues são de Indiana Limestone e Silurian Dolomite. Não foi possível obter amostras do tipo plugue para formação Itaituba, limitando-se apenas em amostras de tipo miniplugue.

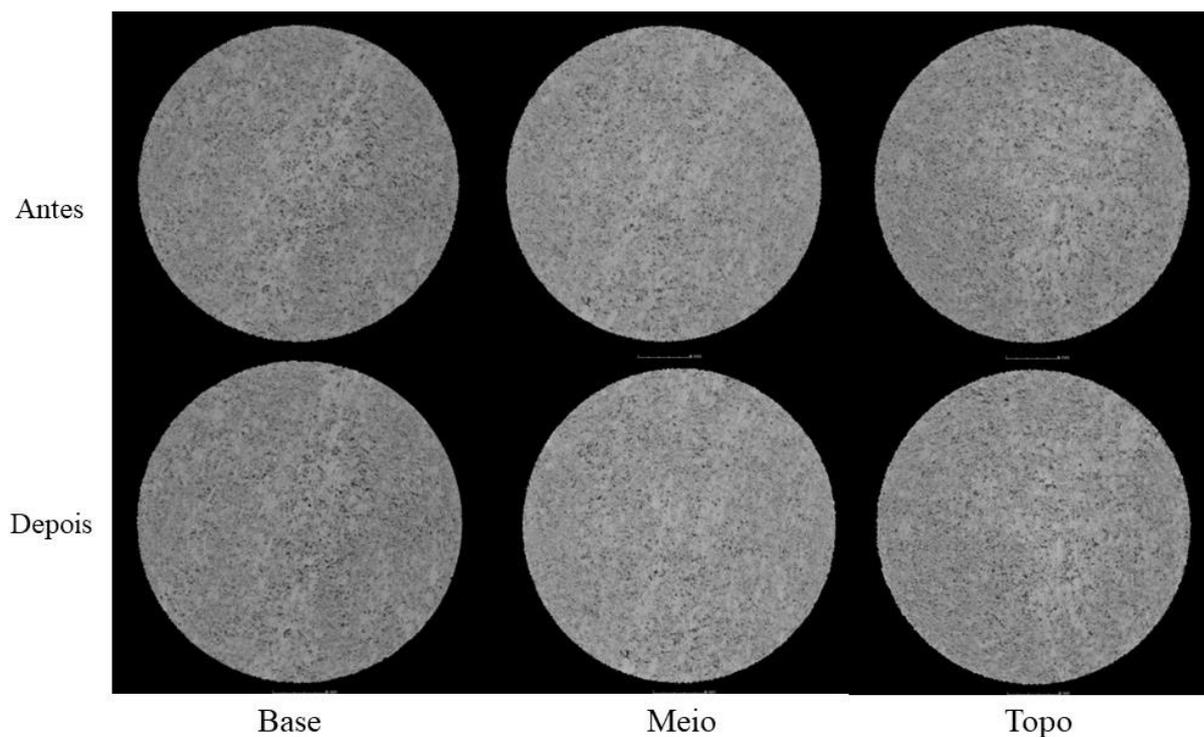
Na amostra IL01 a Formação Indiana Limestone, é possível observar a distribuição de pequenos poros ao longo da estrutura da matriz como mostra a Figura 55 - b). Após a ser exposta ao CO₂ em 14 dias em meio saturado com água, nota-se de forma visual que, a amostra continuou com distribuição de sua porosidade na área central da matriz a Figura 55 - c). Apesar

de não ser perceptível mudança na estrutura da amostra, os valores de petrofísica básica evidenciaram o aumento nas propriedades de porosidade e permeabilidade. A Figura 56 apresenta os *slices* de base, meio e topo para mesma amostra. É possível observar que a tonalidade de cinza claro representa a matriz da rocha, e o tom de cinza escuro quase preto, representam os poros contido. A amostra antes do contato com CO_2 apresentou em sua matriz, a distribuição de poros em ambas as extremidades de base, meio e topo, distribuídos de forma homogênea. Após o teste com CO_2 , apresentou de forma mais visual a porosidade da amostra, sendo notável a presença de mais pontos em pretos distribuídos nas três áreas de interesse analisadas.

Figura 55 – Imagem do plugue IL01: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois.



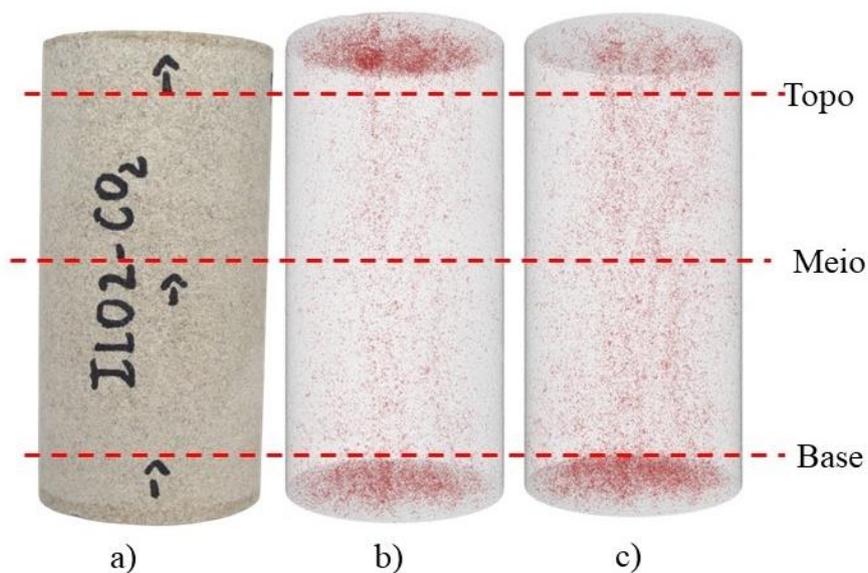
Fonte: Autor

Figura 56 – Imagem do plugue IL01 (*slices* antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo)

Fonte: Autor

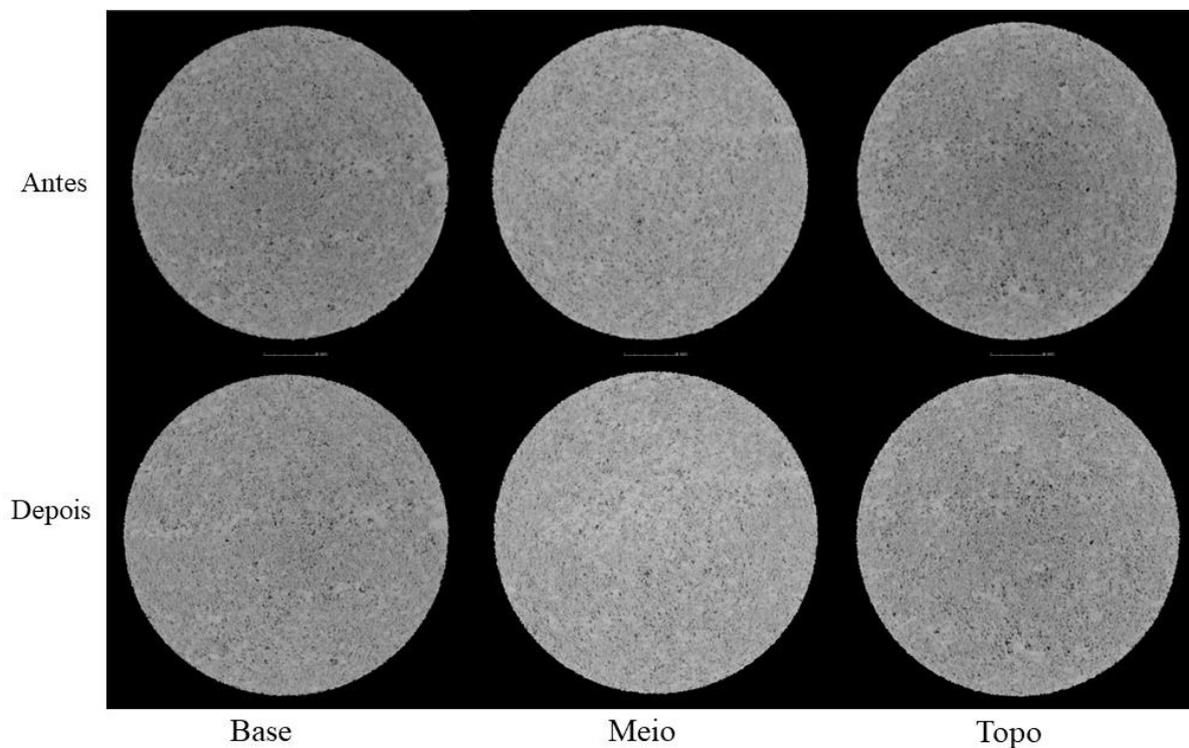
As características apresentadas pela amostra IL02 são observadas na Figura 57, antes de passar pelo processo com CO₂, verificamos uma porosidade aparente distribuída através das zonas em vermelho, que vão de sua base até o topo Figura 57 - b). Após o processo de exposição ao CO₂ em 14 dias em meio supercrítico, a amostra apresentou aumento de distribuição de poros, sendo melhor visível na estrutura da imagem em 3D Figura 57 - c). A análise visual dos *slices* de base, meio e topo Figura 58, antes da interação com CO₂ verificamos a distribuição de pequenos poros ao longo da matriz da amostra. As áreas analisadas após o contato com CO₂, aparentemente de forma visual não se nota mudança na estrutura da amostra, permanecendo muito parecida com antes.

Figura 57 – Imagem do plugue IL02: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).



Fonte: Autor

Figura 58 – Imagem do plugue IL02 (slices antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo)

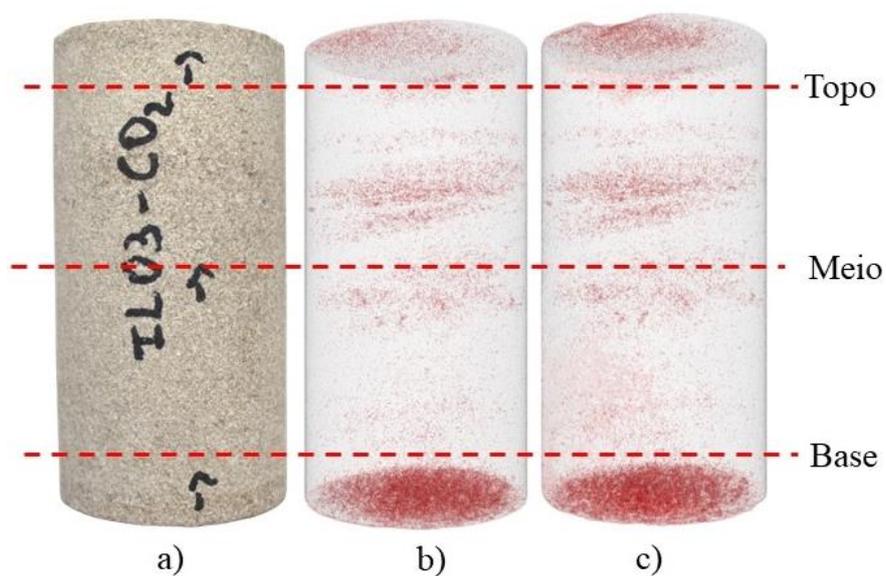


Fonte: Autor

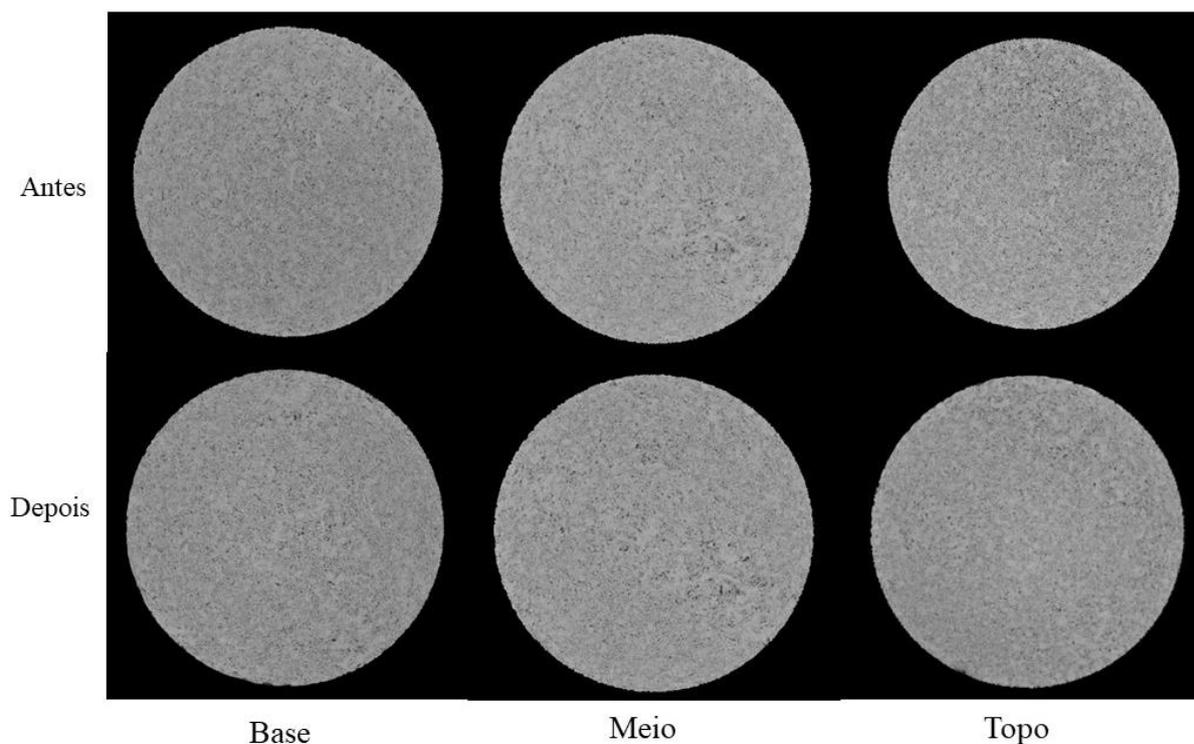
A Figura 59 apresenta a amostra IL03, nota-se a presença de uma porosidade distribuída na estrutura, a incidência dos micrósoros ocorre principalmente da base, sendo visto também ao centro um pico maior, do que os poros encontrados no topo Figura 59 - b). O processo em que a amostra foi exposta ao CO₂, durou 28 dias em meio saturado com água, podemos

visualizar que a incidência porosa pode ser notada em quase toda amostra, que os locais que antes possuíam poros, passaram a ter regiões mais notáveis, principalmente nas regiões que vai do meio até a base Figura 59 - c). A observação na Figura 60, nos *slices* de base, meio e topo, por meio visual da imagens, nota-se a semelhança entre ambas, se consideradas quase idênticas, ou seja, não sendo possível fazer afirmação de diferença entre a imagens de antes e depois do processo de interação com CO₂.

Figura 59 – Imagem do plugue IL03: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).



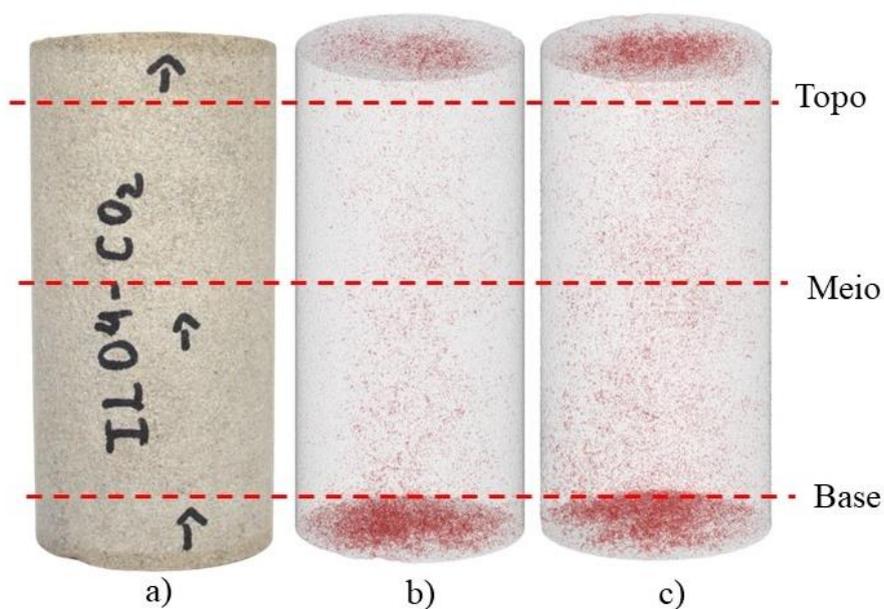
Fonte: Autor

Figura 60 – Imagem do plugue IL03 (*slices* antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo)

Fonte: Autor

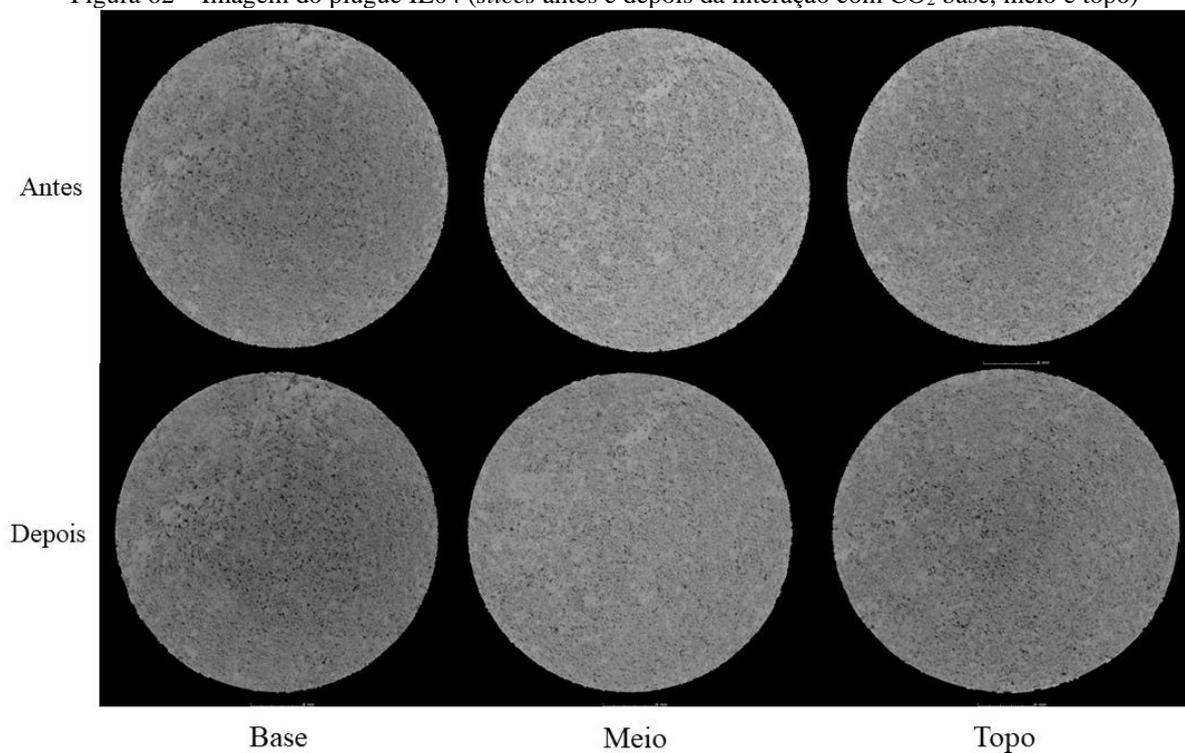
Para a amostra IL04 apresentada pela Figura 61, podemos visualizar que ocorre a presença de poros na região mais central no sentido longitudinal, com incidência mais visível na parte da base, característica observadas nas outras amostras de Indiana antes do processo com CO₂ Figura 61- b). Durante o processo em 28 dias em meio supercrítico ao CO₂, a amostra apresentou maior distribuição dos poros, sendo possível notar a distribuição em toda estrutura da matriz, contudo sendo melhor evidente na área da base e topo Figura 61- c). Quanto aos *slices* mostrados na Figura 62, assim como a imagem em 3D, podemos notar a presença de poros bem distribuídos na estrutura da matriz, sendo possível visualizar nas três áreas de interesse de base, meio e topo, após o contato com CO₂, observa-se nas imagens a presença de mais poros expostos, em tonalidades de cinza mais escuro(preto). Essa diferença é notável principalmente nos *slices* de base e topo.

Figura 61 – Imagem do plugue IL04: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).



Fonte: Autor

Figura 62 – Imagem do plugue IL04 (*slices* antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo)

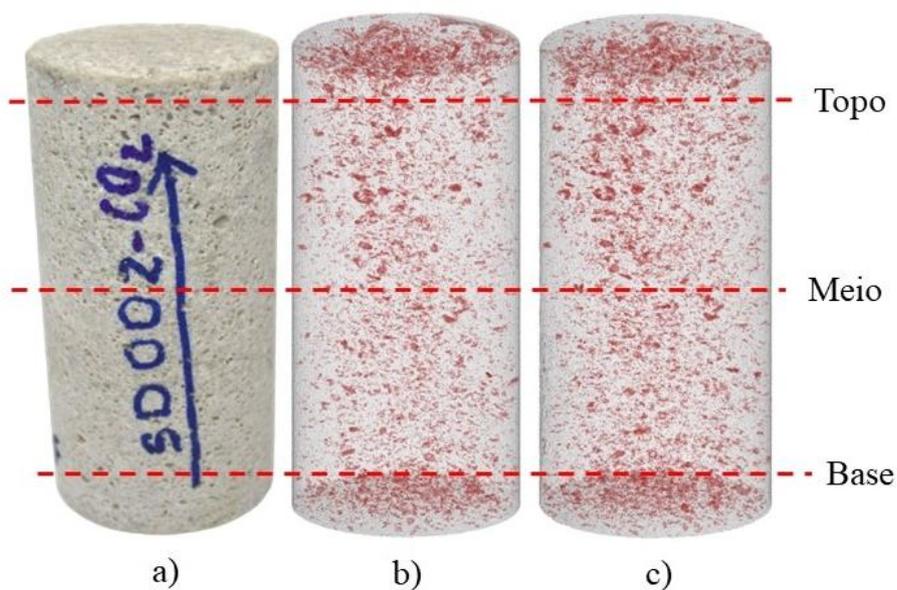


Fonte: Autor

A amostra SD002 de Silurian Dolomite apresentada na Figura 63, mostra a distribuição de poros com tamanhos maiores, antes do processo de interação com fluido de CO₂, podemos visualizar a presença distribuída em toda a estrutura da matriz Figura 63 - b). Após o contato com CO₂ em 14 dias e meio saturado com água, a amostra continuou um comportamento

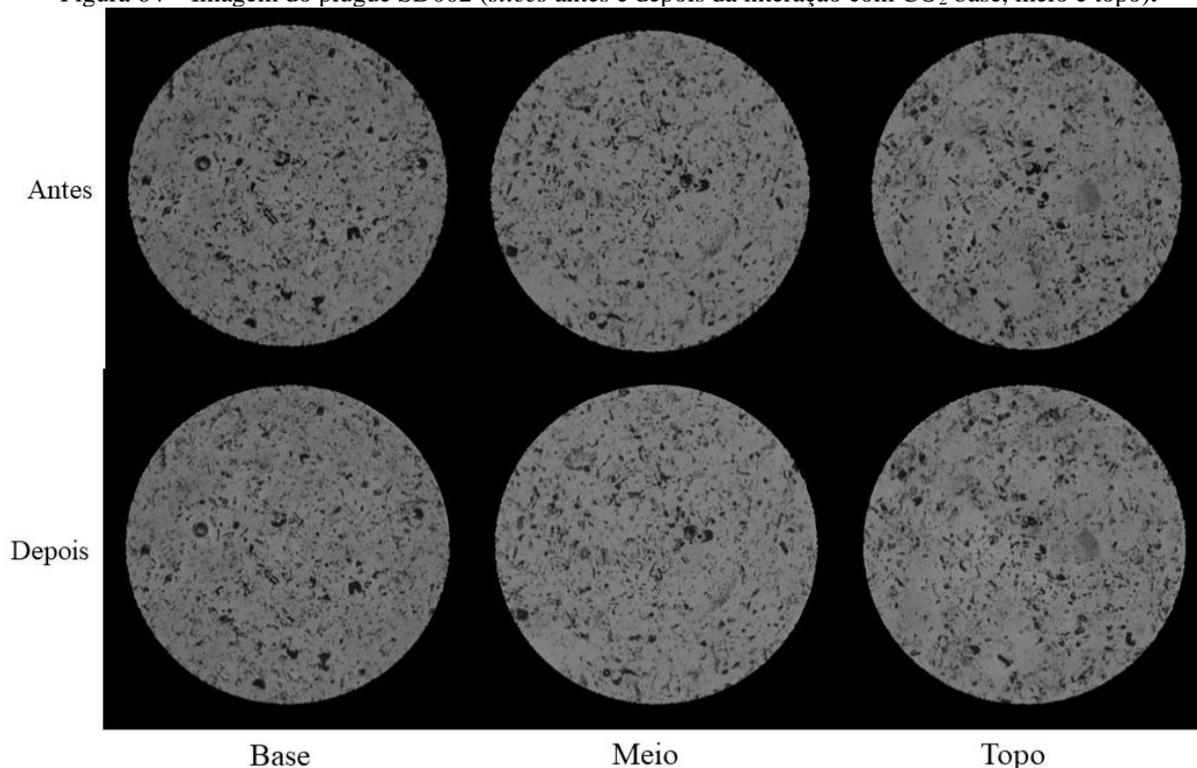
poroso bem parecido como antes, mais com a presença bem maior de poros e sendo melhor visualizados distribuído de forma bem homogênea na matriz da amostra Figura 63 - c). Os *slices* mostrado na Figura 64, apresentam para o conjunto de imagem antes de interação com CO_2 , a presença de poro grandes e pequenos em tons mais escuro, bem distribuídos ao longo da estrutura da matriz, apresentando uma homogeneidade nas três partes analisadas. Nota-se que após o teste em CO_2 , a diferença de forma visual da amostra sendo quase imperceptível as modificações ocorridas.

Figura 63 – Imagem do plugue SD002: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).



Fonte: Autor

Figura 64 – Imagem do plugue SD002 (*slices* antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo).



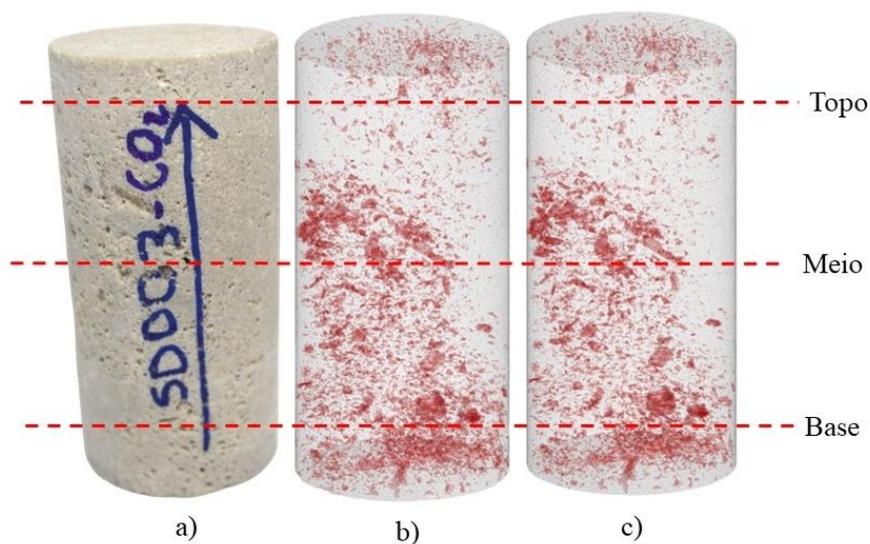
Fonte: Autor

Na Figura 65 é visualizada a amostra SD003, assim como a análise da amostra anterior, observa-se a distribuição de micro e macro poros em sua estrutura, a incidência desses poros de maiores dimensões pode ser vistos da área que abrangem o meio da amostra até sua base como mostra a Figura 65- b). Quando passou pelo contato em CO₂ supercrítico em 14 dias, é possível visualizar que a imagem em 3D Figura 65- c), não apresentou mudança de grande relevância nos espaços porosos contidos na estrutura. A imagem visualizada na Figura 66, apresenta os *slices* de base, meio e topo para antes e depois do contato com CO₂. Na imagem é observado que a matriz da amostra possui espaços poroso bem grande, contudo, é observado esse fato apenas nos *slices* de base e meio, sem possível visualizar no *slice de* topo apenas a presença de poros de menores dimensões. Após o contato ao CO₂, os poros ainda apresentaram dimensões bem parecidas com a anteriores, só que os considerados macros poros quando bem observado, pode-se notar um processo de mudança em sua característica, a perda de material da matriz ou a dissolução de minerais.

Em termos gerais de análise visual das amostras do tipo plugue, mostrou que a interação de ambas as formações, foram positivas no processo de interação com CO₂, porém por se tratar de uma escala de imagens maior, não se tem uma visualização melhor e detalha da estrutura da amostra e suas cavidades porosas, visualizado em algumas imagens a quase não mudança após

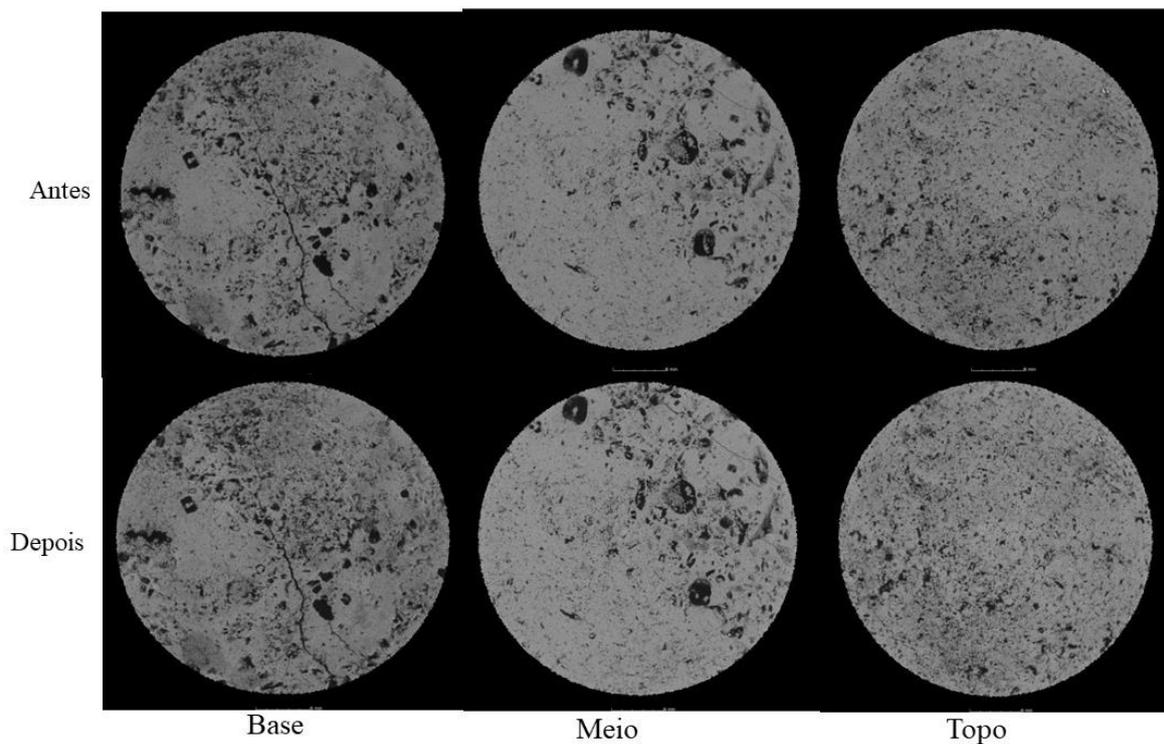
o teste em CO₂. Porém os valores de aumento obtidos nas propriedades de petrofísica básica com porosidade e permeabilidade, enfatizam que a matriz das rochas sofreu mudanças significativas. A porosidade e permeabilidade das amostras aumentaram, possivelmente devido à dissolução da fase dolomita, enquanto a estrutura da rocha não sofreu alterações significativas.

Figura 65 – Imagem do plugue SD003: a) amostra, b) microCT 3D antes c) microCT 3D depois).



Fonte: Autor

Figura 66 – Imagem do plugue SD003 (*slices* antes e depois da interação com CO₂ base, meio e topo).



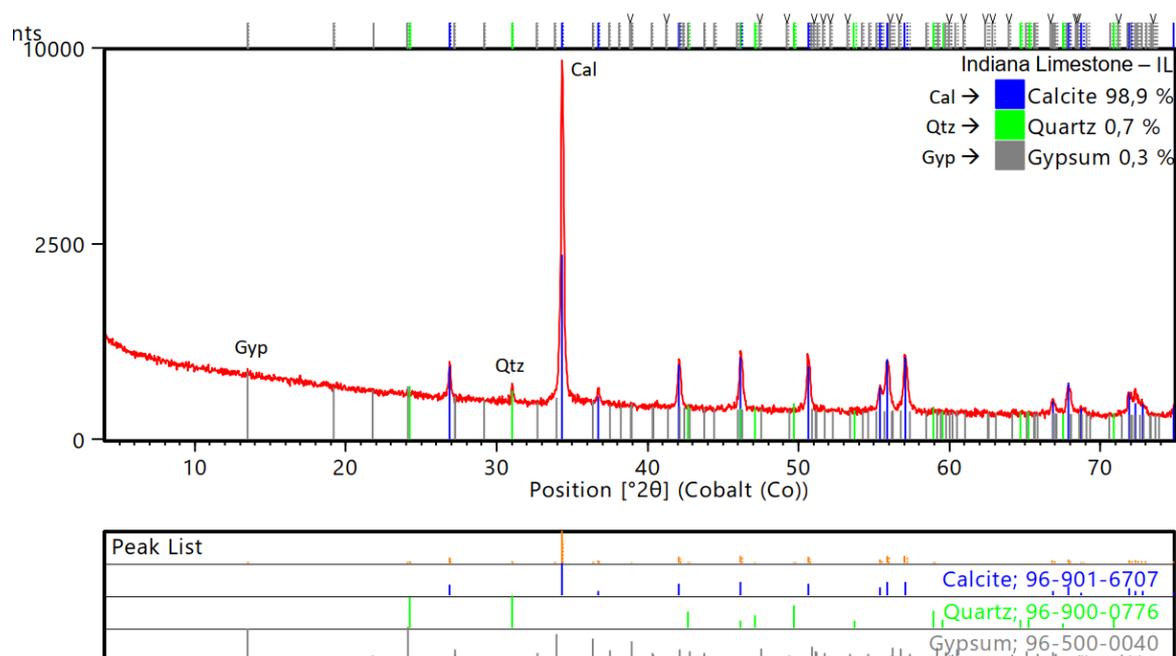
Fonte: Autor

5.3 Caracterização Mineral por DRX e FRX

5.3.1 Resultados da análise química da amostra Indiana Limestone, antes e depois, da interação com CO₂

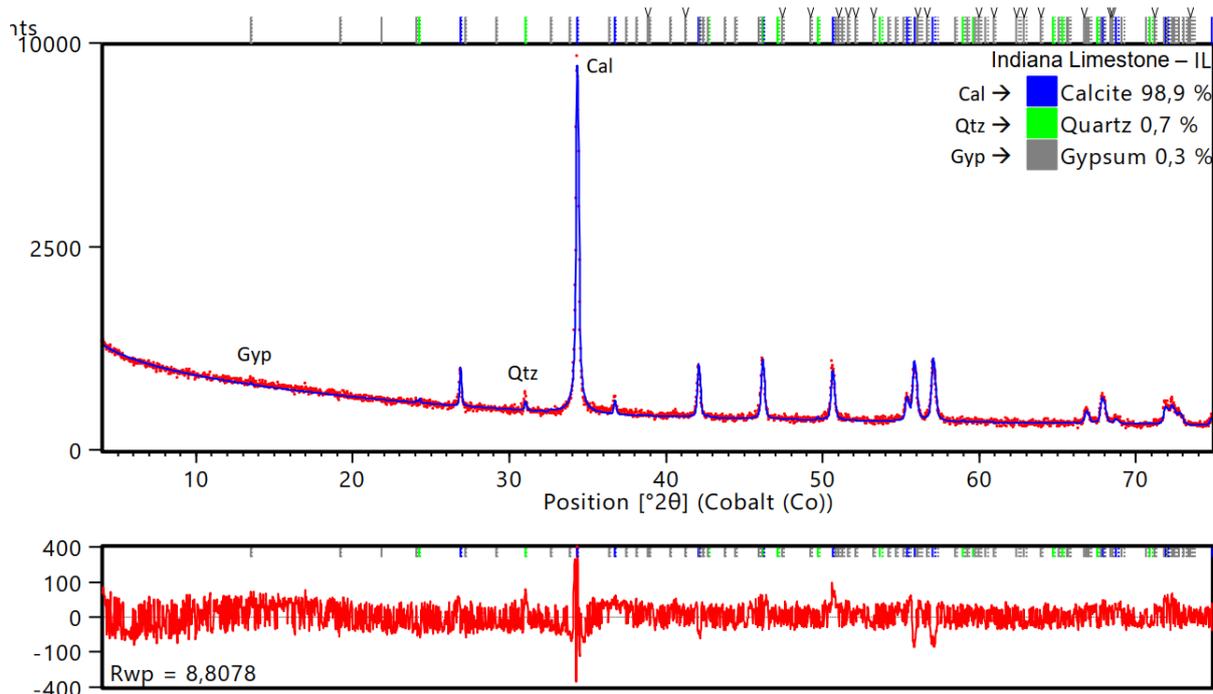
Os difratogramas para as amostras de Indiana podem ser observados nas figuras seguintes. A primeira Figura 67 corresponde a identificação de fases e as respectivas fichas COD utilizadas, além do resultado da análise quantitativa de fases (AQF) pelo Método de Rietveld. Já a segunda Figura 68 com a representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld. É possível observar a predominância de calcita devido à presença de maior intensidade de pico, apresentando cerca de 98,9% desse mineral na amostra, outros minerais também foram encontrados na composição da amostra como quartzo e gipsita, apresentando 0,7 e 0,3% respectivamente, esses, porém apresentaram picos de menores intensidades, a amostra IL é considerada quase uma calcita pura devido à presença em maior quantidade desse mineral.

Figura 67 – Difratograma de Raios-X da amostra IL – Indiana Limestone.



Fonte: Autor

Figura 68 – Difratoograma com a representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.



Fonte: Autor

Na Tabela 5 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra IL, estão apresentados os resultados da análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) da amostra IL e a comparação com os resultados dos cálculos estequiométricos a partir do resultado da AQP por DRX. Os resultados apresentados como LOI (*Loss on Ignition*) ou, simplesmente, Perda ao Fogo, não são instrumentais (FRX), mas realizados por gravimetria, referentes a perda por calcinação em mufla, a 1000° C, por 2 horas.

Tabela 5 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra IL.

	FRX (%)	Rietveld	Calcita Teórica
CaO	55,42	55,08	56,03
LOI	43,49	43,57	43,97
SiO₂	0,41	0,49	-
MgO	0,40	0,40	-
SO₃	0,26	0,17	-
Fe₂O₃	0,12	-	-

Fonte: Autor

No caso de carbonatos, esse resultado está relacionado, majoritariamente, a perda de CO₂, mas dependendo da mineralogia da amostra, como em argilominerais, pode estar relacionado a perda de H₂O, desidroxilação, dentre outros.

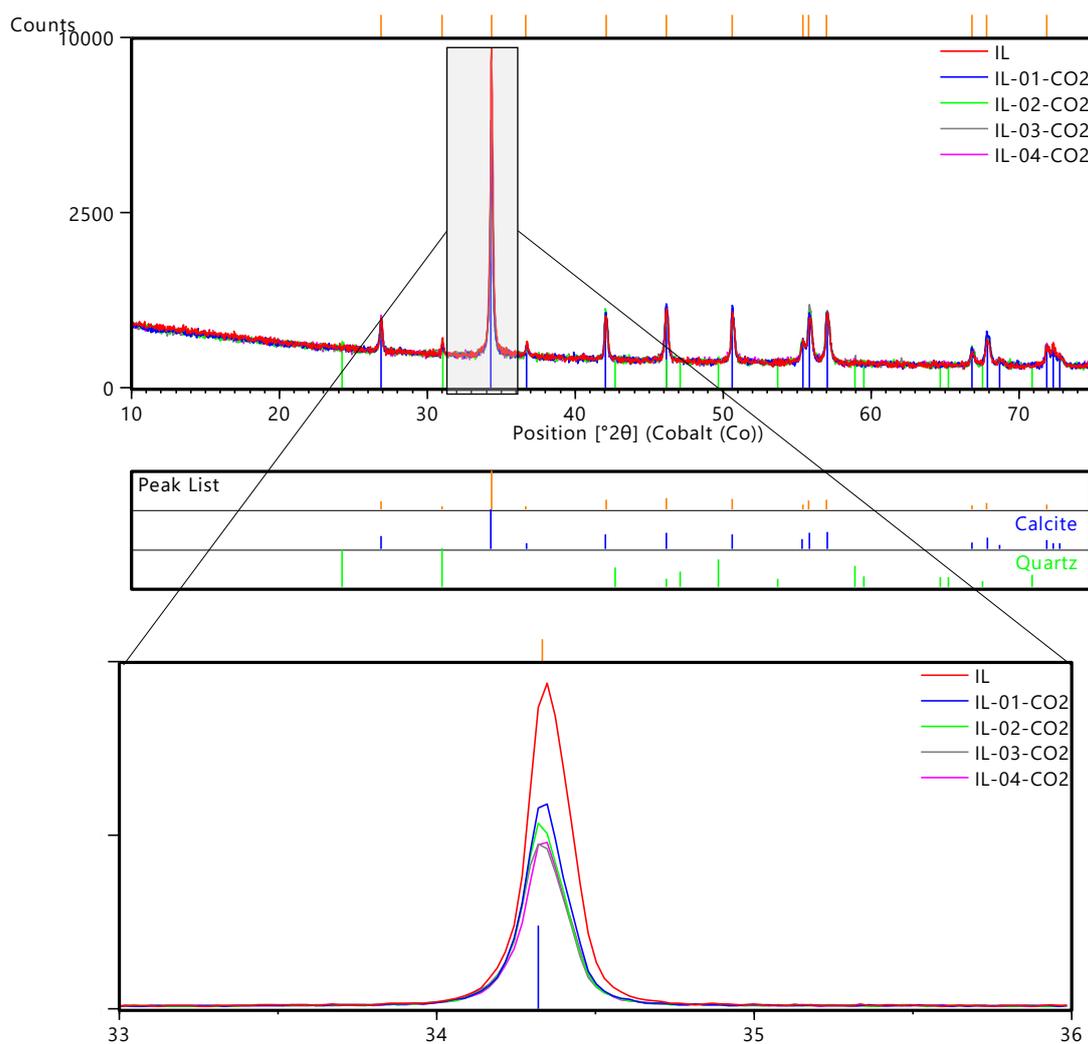
A coluna denominada como “Rietveld” é a composição normativa (estequiométrica) da decomposição em óxidos do resultado obtido pela AQP. Como a amostra é constituída majoritariamente por calcita, a comparação é relativamente simples, e os resultados muito próximos, inclusive da composição química teórica da calcita.

O valor obtido de MgO (0,40%) por FRX foi considerado como presente na estrutura da calcita, cuja fórmula obtida foi: $(Ca_{0,99}Mg_{0,01})CO_3$, após o refinamento do fator de ocupação da posição atômica do Ca com a substituição do Mg.

O valor de SiO_2 (0,41%) e SO_3 (0,26%) obtidos estão relacionados a pequenas quantidades de quartzo e gipso, respectivamente, presentes na amostra e identificados por DRX. A quantidade de Fe_2O_3 identificada é muito pequena e não foi possível associá-la a uma fase na DRX (e.g., goethita ou hematita), podendo até mesmo estar presente na estrutura da calcita.

A Figura 69 mostra o difratograma das amostras de Indiana-IL do tipo plugue após o teste de interação rocha- CO_2 , é possível observar que o teor de calcita teve uma redução ao longo do teste de interação rocha- CO_2 , as amostras expostas a 14 dias, como a IL01- CO_2 em água carbonatada e IL02- CO_2 em CO_2 supercrítico, ocorreram redução nos teores da calcita, sobre saindo com maior redução a amostras que foi submetida ao CO_2 supercrítico. Já as análises das amostras IL03- CO_2 e IL04- CO_2 ambas expostas a 28 dias em água carbonatada e CO_2 supercrítico respectivamente, tiveram maior redução nos teores de calcita compara comas de 14 dias, feito esse notados por meio da análise dos picos de menor intensidade. É possível notar, quanto mais tempo as amostras tiverem em contato com CO_2 , passaram por reações químicas, principalmente o processo de dissolução, que diminui os teores de calcita presente nas amostras.

Figura 69 – Pico principal de calcita das amostras IL's, após a interação Rocha-CO₂



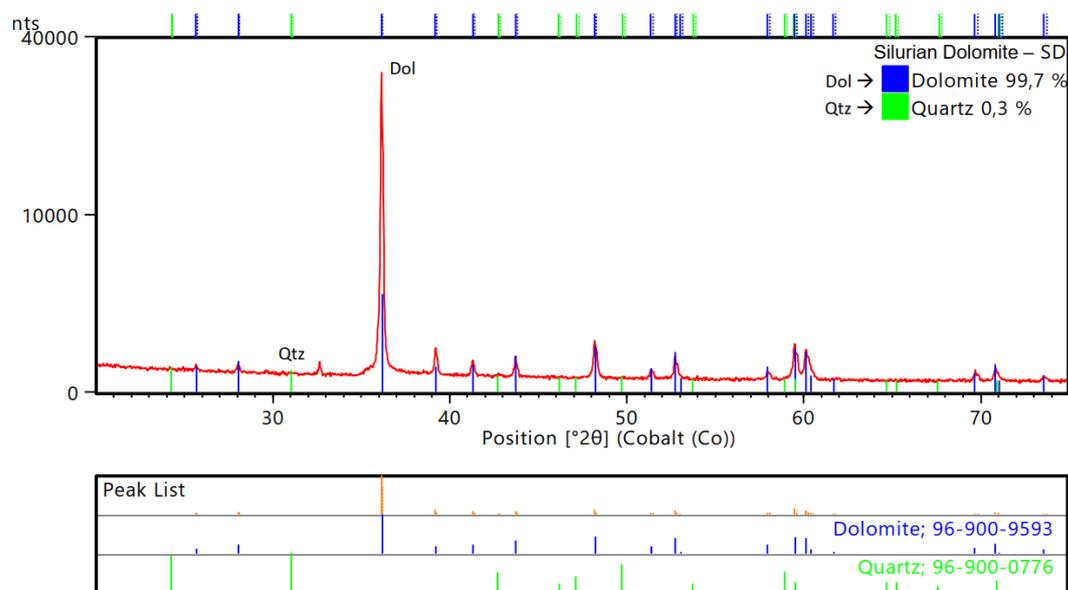
Fonte: Autor

5.3.2 Resultados da análise química da amostra Silurian Dolomite antes e depois da interação com CO₂

Assim como nas amostras de IL, os resultados para as amostras SD – Silurian Dolomite foram assinalados apenas os picos principais de cada mineral identificado, nas Figura 70 e Figura 71 é possível observar os gráficos de caracterização mineralógica da amostra SD, essa amostra apresentou a predominância de 99,7% de dolomita, isso é evidenciado devido a presença de maior intensidade de picos para esse mineral, também foi identificado a presença de quartzo na composição da amostra apresentando apenas 0,3%, com picos de menores

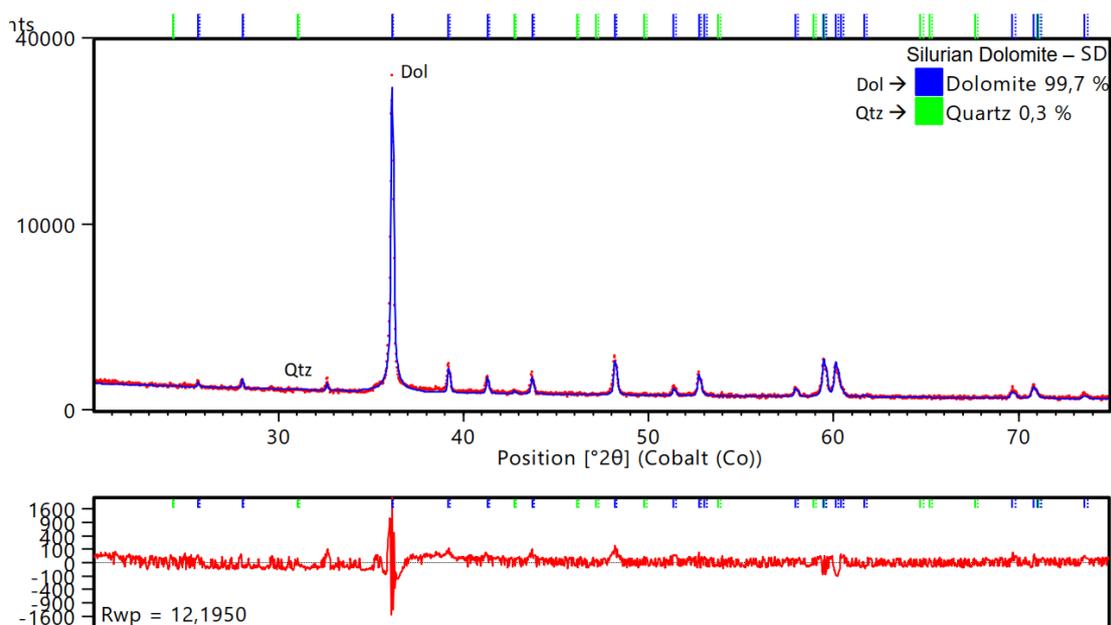
intensidades, sendo a amostra SD considerada dolomita pura devido à presença desse mineral em maior abundância na amostra.

Figura 70 – Difratoograma de Raios-X da amostra SD – Silurian Dolomite



Fonte: Autor

Figura 71 – Difratoograma com representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.



Fonte: Autor

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) da amostra SD – Silurian Dolomite e a comparação com os

resultados cálculos estequiométricos a partir do resultado da AQF por DRX. A discussão é semelhante à realizada anteriormente para o IL – Indiana Limestone. Neste caso, como a amostra é dominada por dolomita, os resultados da análise química por FRX com o resultado da composição normativa (estequiométrica) pelo Método de Rietveld, são muito próximos e semelhantes composição química teórica da calcita. O valor obtido de MgO (0,40%) por FRX foi considerado como presente na estrutura da calcita, cuja fórmula obtida foi $\text{Ca}(\text{Mg}_{0,992}\text{Fe}_{0,008})(\text{CO}_3)_2$, após o refinamento do fator de ocupação da posição atômica do Fe com a substituição do Mg.

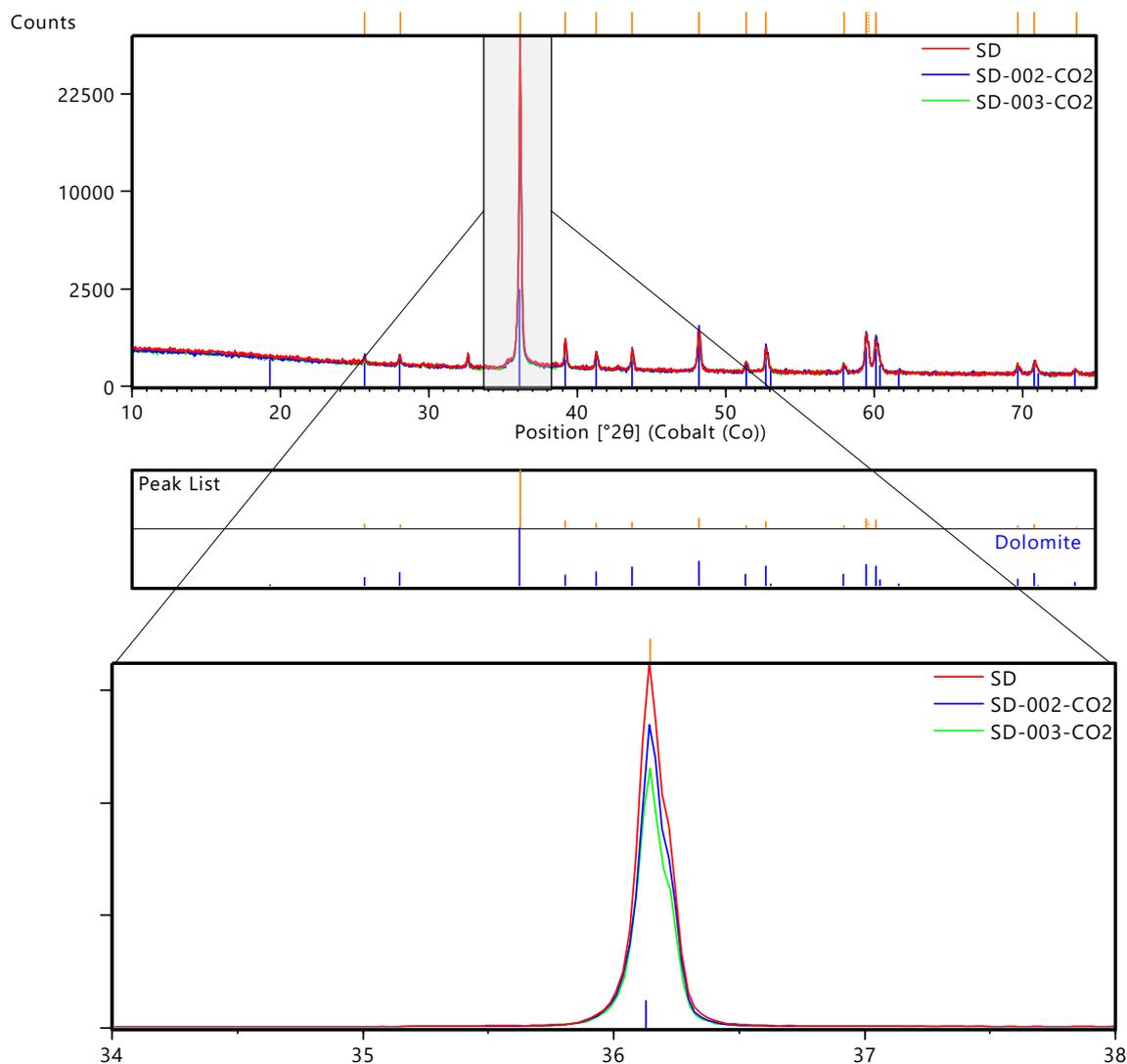
Tabela 6 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra SD.

	FRX (%)	Rietveld	Calcita Teórica
CaO	29,96	30,29	30,41
LOI	48,40	47,55	47,73
SiO₂	0,22	0,15	-
MgO	21,23	21,55	21,86
Fe₂O₃	0,21	0,43	-

Fonte: Autor

O difratograma mostrado na Figura 72, apresenta as amostras de Silurian-SD do tipo plugue, é possível observar nesta formação que o teor da dolomita teve uma redução ao longo do teste de interação rocha-CO₂, as amostras foram expostas a 14 dias, com a SD002-CO₂ em água carbonatada e SD003-CO₂ em CO₂ supercrítico, é possível notar por meio da incidência dos picos que a amostra exposta ao CO₂ supercrítico teve redução mais relevante no processo de interação. O processo de dissolução da fase dolomita ocorreu em ambas as duas amostras. A analogia do processo foi possível apenas em 14 dias de interação, devido ao quantitativo de amostras.

Figura 72 – Pico principal de dolomita das amostras SD's, após a interação Rocha-CO₂



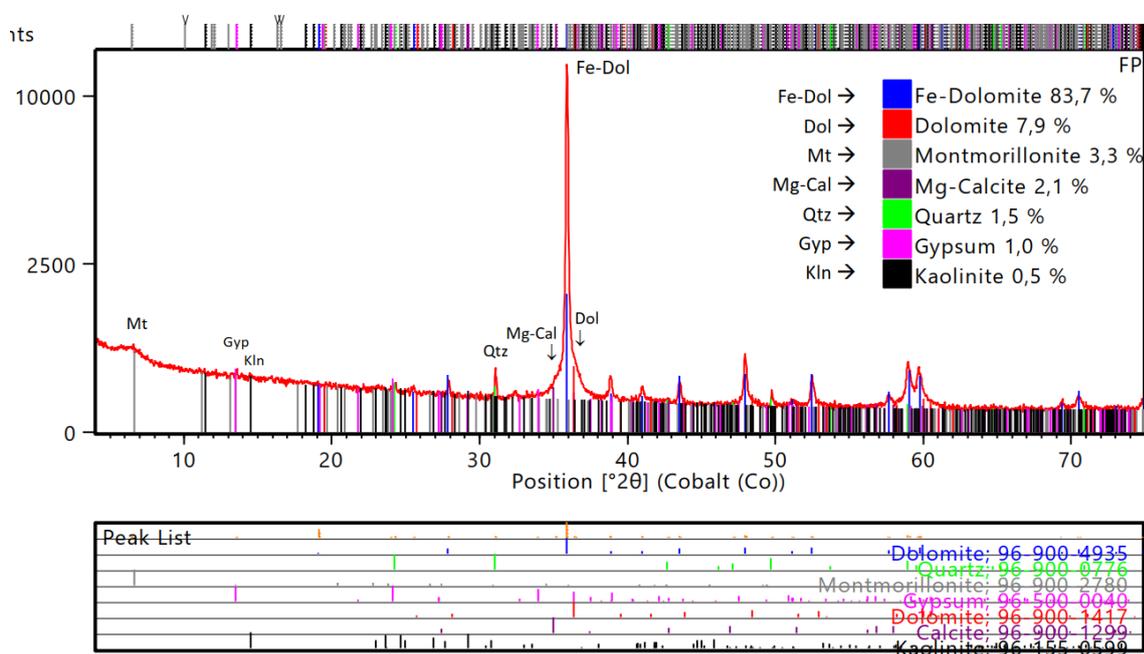
Fonte: Autor

5.3.3 Resultados da análise química da amostra Formação Itaituba antes e depois da interação com CO₂

Nas Figura 73 e Figura 74, foram assinalados os picos principais de cada mineral identificado na caracterização mineralógica da amostra FP – Formação Itaituba, assim como na amostra SD, é possível observar na intensidade maior nos picos analisados, a predominância de uma dolomita ferrosa cerca de 83,7%, a presença de ferro na matriz da dolomita, é advindo do processo de diagênese, pois ocorre o transporte de fluidos diagenéticos carregados com a presença de ferro (Fe) e manganês (Mg), um componente muito comum em cristais de

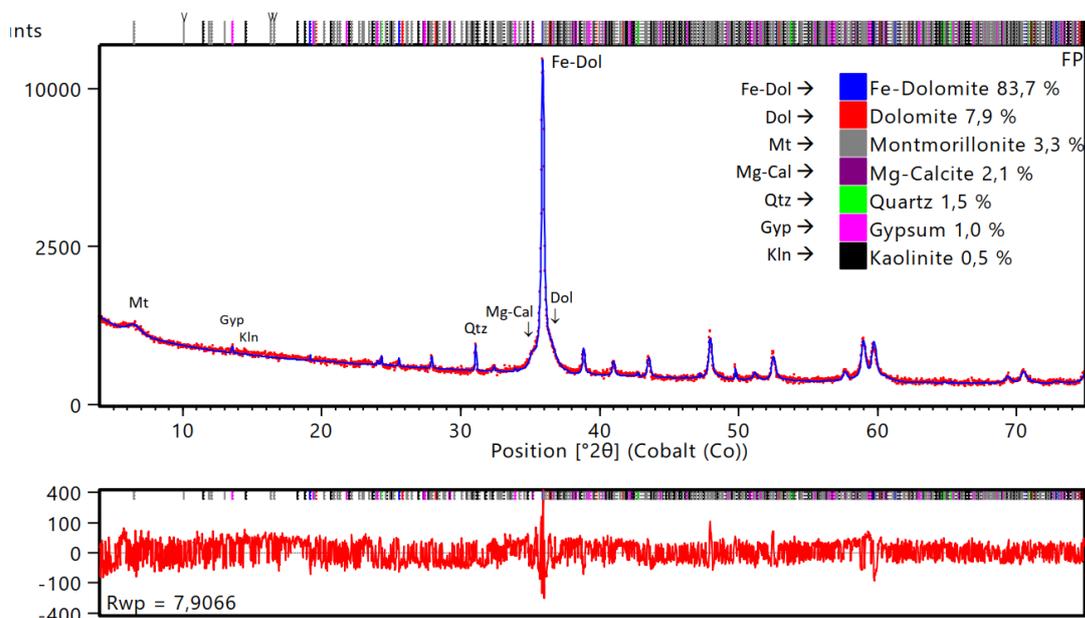
dolomitas é o ferro ferroso (Fe^{+2}) por ser considerado como um substituto natural do magnésio em processo de dolomitização (BOGGS, 2009). A presença do mineral de dolomita foi de 7,9%, outros minerais também foram encontrados na composição da amostra como montmorilonita 3,3%, Mg-calcita 2,1%, quartzo 1,5%, gipsita 1% e caulinita 0,5%, porém a presença desses minerais ocorreu em picos de menores intensidades.

Figura 73 – Difratoograma de Raios-X da amostra FP – Formação Itaituba



Fonte: Autor

Figura 74 – Difratoograma com a representação gráfica do refinamento pelo Método de Rietveld.



Fonte: Autor

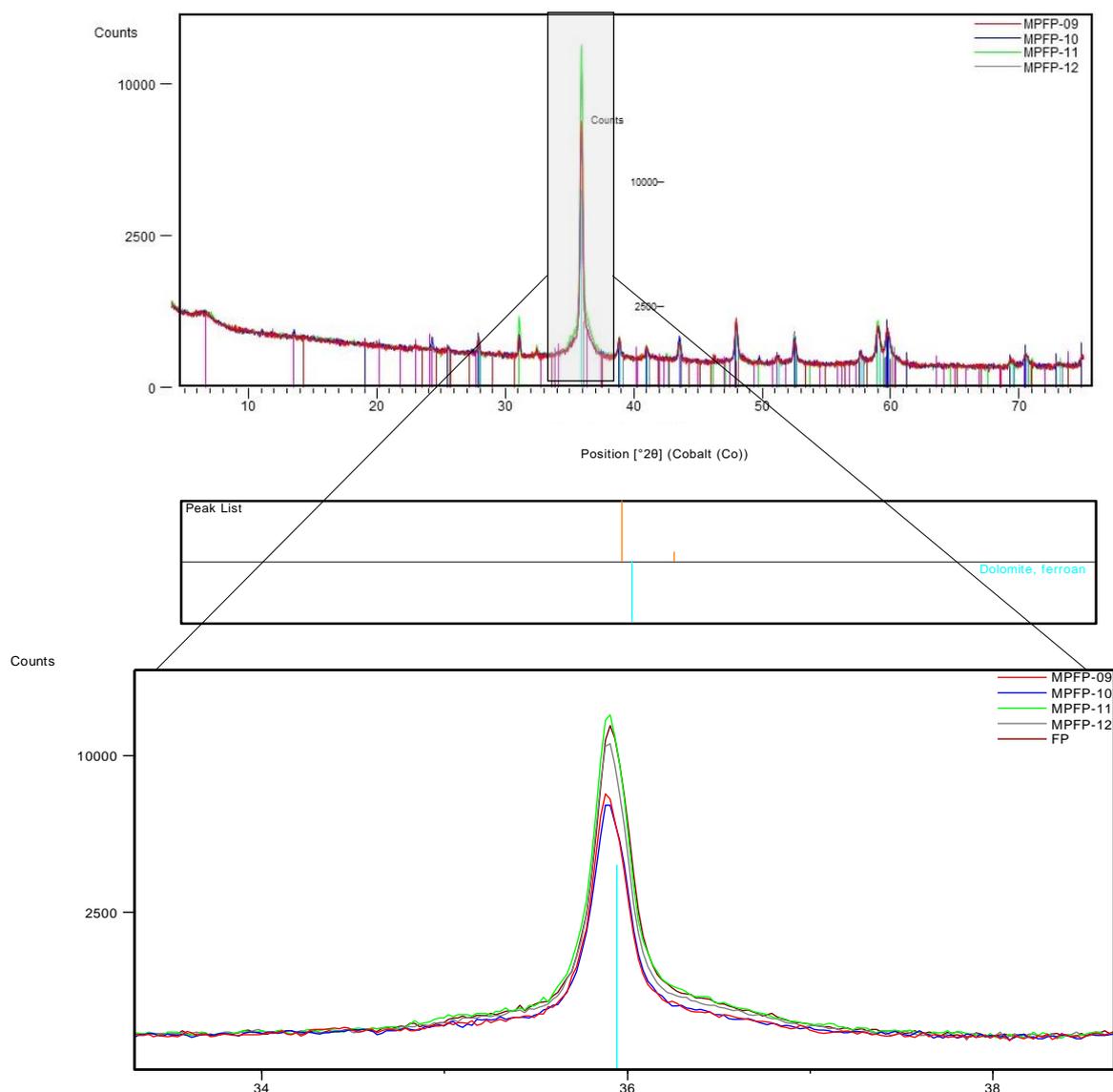
Na Tabela 7 estão apresentados os resultados da análise química por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) da amostra FP – Formação Itaituba e a comparação com os resultados cálculos estequiométricos a partir do resultado da AQF por DRX. A discussão é semelhante à realizada anteriormente para as amostras o IL e SD. Neste caso, a amostra é dominada por dolomita ferrosa, os resultados da análise química por FRX com o resultado da composição normativa (estequiométrica) pelo Método de Rietveld, são muito próximos e semelhantes composição química teórica da calcita.

Tabela 7 – Comparação entre os resultados FRX e DRX da amostra FP.

	FRX (%)	Rietveld	Calcita Teórica
CaO	29,96	29,29	30,41
LOI	42,11	44,35	47,73
SiO₂	7,44	3,39	-
MgO	16,66	19,19	21,86
Fe₂O₃	1,23	1,56	-
SO₃	0,68	0,47	-
Al₂O₃	1,67	1,09	-
P₂O₅	0,11	-	-
K₂O	0,14	-	-

Fonte: Autor

Assim como nas análises realizadas para as amostras de Indiana e Silurian, os resultados apresentados na Figura 75 mostraram que, as amostras da Formação Itaituba no processo de interação rocha-CO₂, sendo MPFP11 em água carbonatada e MPFP12 em CO₂ supercrítico, ocorreram redução nos teores da calcita ferrosa, no tempo de 14 dias de exposição, com isso foi possível observar que redução ocorreu na amostra que foi submetida ao CO₂ supercrítico. Porém em 28 dias em contato com água carbonatada e CO₂ supercrítico as amostras MPFP09 e MPFP10 respectivamente, nota-se o decaimento dos teores da dolomita ferrosa em ambas as amostras quando comparadas com a amostra antes ao teste, sendo possível notar a dissolução desse mineral, contudo a maior intensidade de redução ocorreu na amostra exposta ao CO₂ supercrítico.

Figura 75 – Pico principal de dolomita ferrosa das amostras MPFP's após a interação Rocha-CO₂

Fonte: Autor

Os resultados apresentados pela DRX corroboram com os valores encontrados na petrofísica básica das amostras tipo plugues analisadas, após a interação de Rocha-CO₂. Apresentaram aumento nas propriedades de permeabilidade e porosidade, validando que o processo de dissolução, conectou poros existentes ou aumentou as gargantas de poros, melhorando o fluxo do fluido no momento do processo. Assim nota-se que as amostras para as três formações analisadas exposta a 28 dias em meio supercrítico, tiveram melhores reações quanto ao processo de dissolução.

6. CONCLUSÃO

Com objetivo de investigar o comportamento de interação de rochas carbonáticas-CO₂, utilizou-se um autoclave com parâmetros de controle de temperatura e pressão. As amostras utilizadas foram de três formações distintas: Indiana Limestone, Silurian Dolomite e Formação de Carbonato Itaituba. Para atingir os objetivos foram realizadas diversas análises, como microtomografia de Raio-X, petrografia básica, análise mineralógica (DRX) e elementar química (FRX) das amostras selecionadas.

As análises utilizadas nos permitem chegar as seguintes conclusões:

- As amostras Indiana Limestone apresentaram poros distribuídos, com ocorrências de grãos na forma de estruturas variadas na matriz e presença de porosidade secundária.
- As amostras de Silurian apresentaram matriz mais densa, com poros maiores, chegando a serem caracterizados como vugs.
- A formação Itaituba apresentou a matriz mais densa entre todas, sendo considerada uma rocha de baixíssima permeabilidade/porosidade. Para a formação Itaituba não se obteve a caracterização da petrofísica básica em decorrência do limite operacional do equipamento.
- Quanto as análises de petrografia foram possíveis constatar que, o processo de interação com CO₂, ocorreu a dissolução/ou expansão de canais porosos, sendo detectado no aumento dos valores de permeabilidade e porosidade das amostras tipo plugue.
- As análises visuais de microtomografia apresentaram para as amostras tipo miniplugues, que todas as formações tiveram modificações na matriz de sua estrutura, para ambos os estados do CO₂.
- As amostras tipo plugues não foi possível visualizar a diferença entre o antes e depois do processo com CO₂, quando analisadas visualmente.
- A caracterização mineral por DRX e FRX apresentaram resultado positivos quanto a composição mineralógica das amostras utilizadas, comprovando que são carbonatos calcítico e dolomítico.
- Após a exposição ao CO₂, as amostras de Indiana, Silurian e Formação Itaituba apresentaram redução nos teores de calcita e dolomita.

- Os resultados observados nessa dissertação podem prover insights importantes relativos ao armazenamento geológico de dióxido de carbono, em rochas carbonáticas, especificamente no entendimento e previsão de como a interação rocha-CO₂ afeta as propriedades petrofísica das rochas.

REFERÊNCIAS

ARTAXO, Paulo. As três emergências que nossa sociedade enfrenta: saúde, biodiversidade e mudanças climáticas. *Estudos Avançados*, v. 34, p. 53-66, 2020.

AZIN, R., MEHRABI, N., OSFOURI, S., & ASGARI, M. (2015). Experimental Study of CO₂ – Saline Aquifer-Carbonate Rock Interaction during CO₂ Sequestration. *Procedia Earth and Planetary Science*, 15, 413–420.

BACHU, S. Screening and ranking of sedimentary basins for sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change. *Environmental Geology*, NULL, v. 44, n. 3, p. 277–289, 2003.

BACHU, S., BRULOTTE, M., GROBE, M., & STEWART, S. Suitability of the alberta subsurface for carbon-dioxide sequestration in geological media. Calgary, Canada: Alberta Energy and Utilities Board. 2000.

BACHU, S.; ADAMS, J. J. **Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change**: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Conversion and management* 44.20: 3151-3175, 2003.

BARBOSA, Iderval Alves. **Fluxo de fluido através de um meio poroso fractal desordenado. Análise das tensões de cisalhamento e efeito de escala na estimativa das forças viscosas**. 2015. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

BOCANEGRA, R. R. N. (2017). Investigation of dissolution effects on dolomite porous media under carbonated water injection (Doctoral dissertation, Master dissertation. University of Campinas. Campinas, SP, Brazil).

BOGGS, Sam. Jr. *Petrology of Sedimentary Rocks*. 2ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 600p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2020: ano-base 2019. Rio de Janeiro, 2020.

BRITANNICA, The Editors of Encyclopaedia. "gas reservoir". *Encyclopedia Britannica*, 14 Aug. 2019, <https://www.britannica.com/science/gas-reservoir>. Accessed 23 November 2022.

CARROLL, S., HAO, Y., SMITH, M., & SHOLOKHOVA, Y. (2013). Development of scaling parameters to describe CO₂-rock interactions within Weyburn-Midale carbonate flow units. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 16, S185-S193.

CHEN, S., ZHANG, D., KANG, Q. (2003): Simulation of dissolution and precipitation in porous media. In: *Journal of Geophysical Research*, v. 108, NO. (B10), 2505.

COSTA, B. L. de S., Freitas, J. C. de O., Santos, P. H. S., Melo, D. M. de A., Araujo, R. G. da S., & Oliveira, Y. H. de. (2018). Carbonation in oil well Portland cement: Influence of hydration time prior to contact with CO₂. *Construction and Building Materials*, 159, 252–260.

COSTA, B. L. de S., Freitas, J. C. de O., Santos, P. H. S., Melo, D. M. de A., Araujo, R. G. da S., & Oliveira, Y. H. de. (2018). Carbonation in oil well Portland cement: Influence of hydration time prior to contact with CO₂. *Construction and Building Materials*, 159, 252–260.

COSTA, B. L. de S., Freitas, J. C. de O., Santos, P. H. S., Melo, D. M. de A., & Oliveira, Y. H. de. (2017). Effects of carbon dioxide in Portland cement: A relation between static sedimentation and carbonation. *Construction and Building Materials*, 150, 450–458.

COSTA, B. L. S., FREITAS, J. C. O., ARAUJO, R. G. S., OLIVEIRA, Y. H., SANTIAGO, R. C., & OLIVEIRA, F. S. (2021). Analysis of different oil well cement slurry formulations exposed to a CO₂-rich environment. *Journal of CO₂ Utilization*, 51, 101636.

COSTA, B. L. S., Freitas, J. C. O., Araujo, R. G. S., Oliveira, Y. H., Santiago, R. C., & Oliveira, F. S. (2021). Analysis of different oil well cement slurry formulations exposed to a CO₂-rich environment. *Journal of CO₂ Utilization*, 51, 101636.

COSTA, Isabella Vaz Leal. Análise do potencial técnico do sequestro geológico de CO₂ no setor de petróleo no Brasil. 2009. Tese de Doutorado. Tese de Mestrado. Programa de Planejamento Energético–PPE/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 95p.

SILVA, P. A. S., Afonso, J. W. L., Soares, J. L., & Nogueira, A. C. R. (2015). Pennsylvanian mixed platform deposits of the Amazonas Basin, Uruará Region, state of Pará. *Geologia USP - Serie Cientifica*, 15(2), 79–98.

DAKE, L. P. *Fundamentos de Engenharia de Reservatórios*, 1^a ed., editora Campos, 2014.

CAMPOS DA COSTA, A. C. P. P., MACAMBIRA, M. J. B., DA SILVA, P. A. S., PEREIRA, E., & NOGUEIRA, A. C. R. (2021). Paleoenvironment, chemostratigraphy, and age of Pennsylvanian carbonate platform succession of the Amazonas basin, northern Brazil, Uruará region. *Journal of South American Earth Sciences*, 108, 103192.

DE CASTRO, S., COOPER, M., 2019. *Fundamentos de Micromorfologia*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 240.

DE SENA COSTA, B. L., de OLIVEIRA FREITAS, J. C., SILVA SANTOS, P. H., GOMES DA SILVA ARAÚJO, R., DOS SANTOS OLIVEIRA, J. F., & DE ARAÚJO MELO, D. M. (2018). Study of carbonation in a class G Portland cement matrix at supercritical and saturated environments. *Construction and Building Materials*, 180, 308–319.

DEGEN, T., SADKI, M., BRON, E., KÖNIG, U., NÉNERT, G. 2014. The HighScore suite. *Powder Diffraction*, 29 (S2): 13-18.

DRUCKENMILLER, M. L., & MAROTO-VALER, M. M. (2005). Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Processing Technology*, 86(14-15), 1599–1614.

FAMOORI, F., AZIN, R., OSFOURI, S., & ARYA, N. (2021). Experimental investigation of the geochemical and mineralogical interaction between CO₂ and carbonate: Evaluation of CO₂ sequestration in dolomite-calcite formations. *Energy and Climate Change*, 2, 100029.

FRANÇA, A. C. **Análise de parâmetros adimensionais num escoamento em meio poroso visando a deformação de elementos cerâmicos.** 2006. 126 f. Tese (doutorado). Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2006.

FRANÇA, A.C. **Escoamento em Meios Porosos; Uma Análise Teórica e Experimental dos Efeitos dos Esforços Capilares Provocados por Percolação de Água em Elementos de Alvenaria.** 2000. 65f. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica – Transmissão e conversão de Energia) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, UNESP, Guaratingueta, 2000.

FRANCIS, F. O. **Hidráulica de Meios Permeáveis; Escoamento em Meios Porosos.** Rio de Janeiro: Interciências, 1980. 169p.

FREDD, C. N., & SCOTT FOGLER, H. (1998). The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions. *Chemical Engineering Science*, 53(22), 3863–3874.

FREDD, C. N.; MILLER, M. J. **Validation of Carbonate Matrix Stimulation Models.** Lafayette, Louisiana: SPE International Symposium on Formation Damage Control, 2000.

FRIEDMANN S.J. Geological carbon dioxide sequestration. *Elements* 3: p. 179-184,2007.

GALE, J. (2004). Geological storage of CO₂: What do we know, where are the gaps and what more needs to be done? *Energy*, Elsevier, vol. 29(9-10), p. 1329–1338.

GALINA, N. R. Captura de dióxido de carbono (CO₂) em processos de carbonatação mineral. 2021.

GAUS, I. (2010). Role and impact of CO₂–rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(1), 73–89.

GIODA, A. Comparação dos níveis de poluentes emitidos pelos diferentes combustíveis utilizados para cocção e sua influência no aquecimento global. *Química Nova*, v. 41, p. 839-848, 2018.

GRADES, Z. E. (2005). Application of Reactive Fluid Transport Modeling to Hydrothermal Systems., Phd Thesis, Geosciences Department, Johannes Gutenberg- University Mainz, Mainz.

GRAŽULIS, S.; CHATEIGNER, D.; DOWNS, R. T.; YOKOCHI, A. F. T.; QUIRÓS OLOZÁBAL, M.; LUTTEROTTI, L.; MANAKOVA, E.; BUTKUS, J.; MOECK, P., LE BAIL, A. 2009. Crystallography Open Database an open-access collection of crystal structures, *Journal of Applied Crystallography*, 42: 726 729.

HOLLOWAY, S. Storage of fossil fuel-derived carbon dioxide beneath the surface of the Earth. *Annual Review of Energy and Environment* 26: p. 145-166, 2001.

IGLESIAS, R. S., KETZER, J. M., MARASCHIN, A. J., & SBRISSA, G. (2018). Characterization and modeling of CO₂ -water-rock interactions in Hygiene Sandstones (Upper Cretaceous), Denver Basin, aimed for carbon dioxide geological storage. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8(4), 781–795.

IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press, Cambridge. Preparado pelo Grupo de Trabalho III do IPCC, 2005.

IPCC (2007). Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Preparado pelo Grupo de trabalho 3 do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, L.) Cambridge University Press, Cambridge, UK, 442 pp.

IPCC (2018) Summary for Policymakers. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, 32 pp.

IPCC, 2022: Mudanças Climáticas 2022: Mitigação das Mudanças Climáticas. Contribuição do Grupo de Trabalho III para o Sexto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas [PR Shukla, J. Skea, R. Slade, A. Al Khourdajie, R. Van Diemen, D. McCollum, M. Pathak, S. Some, P. Vyas, R. Fradera, M. Belkacemi, A. Hasija, G. Lisboa, S. Luz, J. Malley, (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido e Nova York, NY, EUA.

JUNIOR, A. S. L. *et al.* Gases estufa e aquecimento global: uma proposta de ensino de polaridade de ligações com base na pedagogia histórico-crítica. *Scientia Naturalis*, v. 3, n. 3, 2021.

KETZER, J. M. MEDINA *et al.* Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO₂ = Brazilian atlas of CO₂ capture and geological storage—Porto Alegre: EDIPUCRS, 2016.

KETZER, J. M., IGLESIAS, R. S., & EINLOFT, S. (2015). Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage. *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, 1–40.

KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. *Handbook of Climate Change Mitigation*. New York, NY: Springer USA, 2011.

KHATHER, M., Saeedi, A., Myers, M. B., Giwelli, A., & Esteban, L. (2022). Impacts of Limestone Vertical Permeability Heterogeneity on Fluid–Rock Interaction During CCS. *Transport in Porous Media*, 142(3), 435-451.

KHATHER, M., YEKEEN, N., AL-YASERI, A., AL-MUKAINAH, H., GIWELLI, A., & SAEEDI, A. (2022). The impact of *wormhole* generation in carbonate reservoirs on CO₂-WAG oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 212, 110354.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Elsevier Ltd, 2014.

LIMA, V. Armazenamento geológico de CO₂ em aquíferos salinos: reatividade química em selos e rochas reservatório da bacia do Paraná. 2010. 156 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.2010.

LIMA, V. EINLOFT, S., KETZER, J. M., JULLIEN, M., BILDSTEIN, O., & PETRONIN, J.-C. (2011). CO₂ Geological storage in saline aquifers: Paraná Basin caprock and reservoir chemical reactivity. *Energy Procedia*, 4, 5377–5384.

LUCAS, C. R. S. **Desenvolvimento de sistemas microemulsionados retardados para aplicação na estimulação ácida em reservatórios carbonáticos.** 2020. 173f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

LUQMAN K. ABIDOYE, KAMAL J. KHUDAIDA & DIGANTA B. Das (2015) Geological Carbon Sequestration in the Context of Two-Phase Flow in Porous Media: A Review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45:11, 1105-1147.

MEDINA, P. L. N. Uma abordagem da teoria dos jogos para ratear os benefícios oriundos da injeção de gás rico em CO₂ nos reservatórios do pré-sal. Dissertação de Mestrado. Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MELO, L. M. P. (2012). **Análise numérico-experimental de rochas carbonáticas sintéticas submetidas à injeção de um fluido reativo.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, Brasil. 77 p.

MIRANDA, J. L.; MOURA, L. C.; de FERREIRA, de H. B. P.; ABREU, T. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. *Revista Virtual de Química*, 2018, 10, 6, 1915-1946. MONTICELI, I. S; VASCONCELOS, R. C. A. Captura de CO₂: viabilidade, aplicações e relevância ambiental. 2021. 65f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) -Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia, Niterói, 2021.

NUNEZ, R. *et al.* Investigation of dissolution effects on dolomite porous media under carbonated water injection CWI. In: **Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference**. OnePetro, 2017.

NUNEZ, R., Vaz, R. G., KOROISHI, E. T., VARGAS, J. A., and O. V. TREVISAN. "Investigation of Dissolution Effects on Dolomite Porous Media under Carbonated Water Injection CWI." Paper presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, November 2017.

OLIVEIRA, G. S. SILVA, N. F. & HENRIQUES, R., Mudanças climáticas: ensino fundamental e médio. MEC/SEB; MCT; AEB: FBMC; INPE. Brasília, 2009. 348 p. --: il. – (Coleção Explorando o ensino; v. 13).

OLIVEIRA, R. S. Propriedades de escala no escoamento de fluido em meio poroso modelado por empacotamento Apoloniano. 2009. 88f. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal da Bahia. Instituto de Física.

OLIVEIRA, T.; SANTOS, T. D.; FORTI, TIAGO L. D. **SIMULADOR TRIDIMENSIONAL PARA PROJETO DE OPERAÇÕES DE ACIDIFICAÇÃO**. In: ENAHPE - Encontro Nacional de Hidráulica de Poços de Petróleo e Gás, 2013, Teresópolis. Anais do ENAHPE, 2013.

OTT, H., & OEDAI, S. (2015). Wormhole formation and compact dissolution in single-and two-phase CO₂-brine injections. *Geophysical research letters*, 42(7), 2270-2276.

PANGA, M. K. R., ZIAUDDIN, M., & BALAKOTAIAH, V. (2005). **Two-scale continuum model for simulation of wormholes in carbonate acidization**. *AICHE Journal*, 51(12).

PAULA, R. T.; ROCHA, G. C. Caracterização Física e Mineralógica de Materiais Intempéricos na Área Urbana de Juiz de Fora–MG, através de Análise Macroscópica, Difrátômetro de Raios-X (DRX) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 14, n. 03, p. 1787-1804, 2021.

PELISSARI, M. R. **Avaliação de reservatórios potenciais para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina**. 2021. Dissertação (Mestrado em Tecnologia da Energia) - Instituto de Energia e Ambiente, University of São Paulo, São Paulo, 2021.

PELISSARI, M. R.; TASSINARI, C. C. G. Possibilidades para armazenamento geológico de CO₂ emitido pelo complexo termelétrico Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brasil. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference. V.20, n.2020, p. 554-555, 1 dez. 2020.

PEREIRA, N. S. **Interações CO₂-fluido-rocha aplicadas à injeção de fluidos em reservatórios do pré-sal**. 2021. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

PIRAJNO, F. Water and hydrothermal fluids on Earth. In: *Hydrothermal processes and mineral systems*. Australia: Springer, 2009. p. 1-71.

PIRES NETO, D. L. Estudo do comportamento da rocha reservatório em presença de CO₂ e solução salina para fins de armazenamento geológico. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2014.

PRUESS, K., GARCÍA, J. Multiphase flow dynamics during CO₂ disposal into saline aquifers. *Env Geol* 42, 282–295 (2002).

RABIU, K. O., HAN, L., & BHUSAN DAS, D. (2017). CO₂ Trapping in the Context of Geological Carbon Sequestration. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, p.461–475.

RODRIGUES, R. D. **Modelagem Numérica da Injeção de CO₂ em aquífero salino, objetivando avaliar o aprisionamento mineral**. 2017. Tese de Doutorado. PUC-Rio.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. D. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Interciência, 2006.

SANTOS DA SILVA, P. A., RODRIGUES NOGUEIRA, A. C., SOARES, J. L., BANDEIRA, J., SCOMAZZON, A. K., NASCIMENTO, S., MOUTINHO, L. P., & DIAS, S. K.

(2022). Pennsylvanian mixed siliciclastic-carbonate deposits of the Amazonas basin, North of Brazil: The record of an epicontinental sea in Western Gondwana. *Journal of South American Earth Sciences*, 114.

SANTOS, A. S. Influência dos fatores experimentais no aumento da reatividade de um serpentinito na etapa de dissolução ácida do processo de carbonatação mineral. 2021.

SARALA, P.; KOSKINEN, H., 2018. Application of the portable X-Ray Diffraction (XRD) analyser. *Surficial Geological Exploration* 70, 58-68.

SEYYEDI, M., GIWELLI, A., WHITE, C., ESTEBAN, L., VERRALL, M., & CLENNELL, B. (2020). Effects of geochemical reactions on multi-phase flow in porous media during CO₂ injection. *Fuel*, 269, 117421.

SEYYEDI, M., Mahmud, H. K. B., Verrall, M., Giwelli, A., Esteban, L., Ghasemiziarani, M., & Clennell, B. (2020). Pore structure changes occur during CO₂ injection into carbonate reservoirs. *Scientific reports*, 10(1), 3624.

SHEIKHOLESLAMI, M. (2019). Darcy Model for Nanofluid Flow in a Porous Media by Means of CVFEM. Application of Control Volume Based Finite Element Method (CVFEM) for Nanofluid Flow and Heat Transfer, 441–482.

SHI, K. *et al.* Spatiotemporal variations of CO₂ emissions and their impact factors in China: A comparative analysis between the provincial and prefectural levels. *Applied Energy*, v. 233–234, n. March 2018, p. 170–181, 2019.

SILVA, P. A. S. (2014). Paleoambiente e diagênese da formação Itaituba, carbonífero da bacia do Amazonas, com base em testemunho de sondagem, região de Uruará, Pará [Dissertação de Mestrado]. Universidade Federal do Pará, 1-91.

SILVA, R. W. & LIMA, P. B. Causas do Aquecimento Global: Antropogênica versus Natural. *Terra e Didática*. 5(1): 42-49, 2009.

SIQUEIRA, T.A. Modelagem experimental e numérica da geoquímica do sistema CO₂-Fluido-Rocha em reservatórios carbonáticos no contexto do armazenamento de carbono e recuperação avançada de petróleo. 2018.

SOLOMON, S. Criteria for Intermediate Storage of Carbon Dioxide in Geological Formations. **BELLONA**, 1 out. 2006.

SOUSA PINTO, C. **Curso básico de mecânica dos solos em 16 aulas**. Segunda edição. São Paulo: Oficina de textos, 2000.

SOUZA, J. S. (2021). Revisão bibliográfica das principais tecnologias de captura do CO₂.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*. [S.l: s.n.]. 2013.

SUN, Y., DAI, C., YU, Z., & XIN, Y. (2021). The carbonic acid-rock reaction in feldspar/dolomite-rich tight sand and its impact on CO₂-water relative permeability during geological carbon storage. *Chemical Geology*, 584, 120527.

TAN, Q., You, L., Kang, Y., Zhang, X., & Meng, S. (2020). Changes in pore structures and porosity-permeability evolution of saline-lacustrine carbonate reservoir triggered by fresh water-rock reaction. *Journal of Hydrology*, 580, 124375.

THOMAS, J. E.; TROGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S., BARRAGAN, R.V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TORRES, L. F. R.; ARAÚJO, M. V. D. S.; AMARAL, M. S.; SOUZA, F. P. de; SILVA, D. N. N. da; AUM, P. T. P. Efeito dos Gases nas Correlações de Estimativa de Permeabilidade. Em: Anais do 11º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2022. Galoá, 2022.

VIEIRA, M. R. S. *et al.* O futuro das energias renováveis e os acordos ambientais como mitigação da mudança climática e a possibilidade de compensação por emissões evitadas. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 14, p. e25101421558, 25 out. 2021.

WANG, J., Zhao, Y., An, Z., & Shabani, A. (2022). CO₂ storage in carbonate rocks: An experimental and geochemical modeling study. *Journal of Geochemical Exploration*, 234, 106942.

WANG, K., Xu, T., Wang, F., & Tian, H. (2016). Experimental study of CO₂-brine-rock interaction during CO₂ sequestration in deep coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 154, 265-274.

XIAO, T., KWEON, H., MCPHERSON, B., & DEO, M. (2017). Wormhole Generations in Indiana limestone with CO₂ intrusion: Numerical simulations based on core flooding experiments. *Energy & Fuels*, 31(11), 12487-12499.