

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS EM AMOSTRAS DE CALCITA EXPOSTAS AO CO₂

AUTORES:

Felipe Pereira de Souza^{1*}, Glauco Soares Braga², Daniel Nobre Nunes da Silva¹, Cláudio Regis dos Santos Lucas¹, Júlio César de Oliveira Freitas², Pedro Tupã Pandava Aum¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo, Campus Salinópolis, Universidade Federal do Pará (LCPetro/UFPA) ²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (NTCPP/UFRN)

ESTUDO DAS ALTERAÇÕES PETROFÍSICAS EM AMOSTRAS DE CALCITA EXPOSTAS AO CO₂

Resumo

O armazenamento geológico de carbono é uma técnica que visa reduzir as emissões de CO₂ através da captura de CO₂ de grandes fontes pontuais e do seu armazenamento subterrâneo em campos maduros de petróleo e gás ou em aquíferos salinos profundos. As localizações geológicas devem ser cuidadosamente selecionadas, pois a estabilidade geoquímica é um ponto chave devido ao contato do CO₂ com os fluidos do reservatório e da formação rochosa. Essas interações podem levar a mudanças significativas nas propriedades petrofísicas das rochas. Porém, prever esses fenômenos ainda é difícil devido às diversas variáveis envolvidas. Isto evidencia a necessidade de estudos específicos para reduzir as incertezas quanto ao processo de armazenamento geológico. Portanto, neste trabalho avaliamos a variação nas propriedades petrofísicas de rochas carbonáticas expostas ao CO₂. Para os experimentos foram utilizadas amostras da formação Indiana Limestone (IL), predominantemente composta por calcita. As amostras foram caracterizadas utilizando técnicas básicas de petrofísica que foram medidas antes e depois da exposição dos tampões ao CO₂. Para os experimentos de reatividade foi utilizado um reator tipo autoclave, expondo o CO₂ a duas regiões distintas, na forma de água gaseificada (AC) e em estado supercrítico (SC) por 14 e 28 dias. Verificou-se que a exposição das amostras de Indiana ao CO₂ promoveu aumento da porosidade e permeabilidade, confirmando o processo de dissolução. Outro fator observado nos experimentos é que a variação nas propriedades petrofísicas foi mais intensa nos primeiros 14 dias, com aumento menos intenso observado aos 28 dias. Os resultados relatados neste trabalho podem contribuir para mitigar as incertezas associadas ao armazenamento geológico de CO₂ em formações carbonáticas.

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

Abstract

Geological carbon storage is a technique that aims to reduce CO₂ emissions by capturing CO₂ from large point sources and storing it underground in mature oil and gas fields or deep saline aquifers. Geological locations must be carefully selected, as geochemical stability is a key point due to the contact of CO₂ with the fluids in the reservoir and the rock formation. These interactions can lead to significant changes in the petrophysical properties of rocks. However, predicting these phenomena is still difficult due to the various variables involved. This highlights the need for specific studies to reduce uncertainties regarding the geological storage process. Therefore, in this work, we evaluate the variation in the petrophysical properties of carbonate rocks exposed to CO₂. For the experiments, samples from the Indiana Limestone (IL) formation, predominantly composed of calcite, were used. The samples were characterized using basic petrophysics techniques that were measured before and after exposing the plugs to CO₂. For the reactivity experiments, an autoclave-type reactor was used, exposing CO₂ to two distinct regions, in the form of carbonated water (AC) and in a supercritical state (SC) for 14 and 28 days. It was found that the exposure of Indiana samples to CO₂ promoted an increase in porosity and permeability, confirming the dissolution process. Another factor observed in the experiments is that the variation in petrophysical properties was more intense in the first 14 days, with a less intense increase observed at 28 days. The results reported in this work can contribute to mitigating the uncertainties associated with the geological storage of CO₂ in carbonate formations.

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

Introdução

O CCS (*Carbon Capture and Storage*) é uma técnica de neutralização de carbono, que consiste em capturar dióxido de carbono (CO₂) produzido por grandes plantas industriais e posteriormente armazená-lo no subsolo, a fim de reduzir os efeitos adversos ao meio ambiente (Ras *et al.*, 2019; Takht; Ravanchi; Sahebdelfar, 2014). De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), o CCS é a única tecnologia que pode trazer reduções significativas nas emissões de combustíveis fósseis, com o potencial de reduzir a concentração de CO₂ na atmosfera em 13%, necessários para limitar o aquecimento global em até 2 °C até 2050 (Gallo *et al.*, 2021; Valluri *et al.*, 2022).

O CO₂ pode ser armazenado em formações geológicas, como aquíferos salinos profundos, sem outra utilidade prática, e reservatórios contendo hidrocarbonetos (Garcia *et al.*, 2022; Spigarelli; Kawatra, 2013). Em particular, o CCS pode ser crucial para o desenvolvimento de alguns dos campos de petróleo, como o “pré-sal” brasileiro, que possuem alta concentração de CO₂ em sua composição, de modo que, juntamente com a produção de petróleo, há geração de um passivo ambiental, onde a reinjeção é uma alternativa para viabilizar esses campos (Gamboa *et al.*, 2019; Zhao; Itakura, 2023). 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 a 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). Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar os impactos da interação rocha-CO₂ tanto em águas carbonatada quanto em estado supercrítico. Os achados observados nesse trabalho podem prover observações 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.

Metodologia

A Figura 1 apresenta o fluxograma geral da metodologia utilizada neste trabalho. Os plugues de rochas carbonáticas escolhidos foram da formação Indiana Limestone (Figura 2), sendo rochas utilizadas como referência na literatura para carbonatos, uma vez que possuem acima de 98% de calcita em sua composição mineralógica. A Tabela 1 apresenta as características gerais das amostras utilizada no estudo. As medições de porosidade e permeabilidade foram adquiridas utilizando um porosímetro e um permeâmetro de gás, ambos fabricados pela DCI Corporation. Ambos os instrumentos estão equipados com *software* de interface para inserir parâmetros centrais, monitorar o experimento e calcular valores de porosidade e permeabilidade. Foram feitas três medições para cada núcleo, e os valores finais de porosidade e permeabilidade são as médias das três medições. Os experimentos de caracterização de

petrofísica básica foram realizados no Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo (LCPetro) da UFPA, localizado no Campus Salinópolis/PA.

Figura 1: Fluxograma da Metodologia.

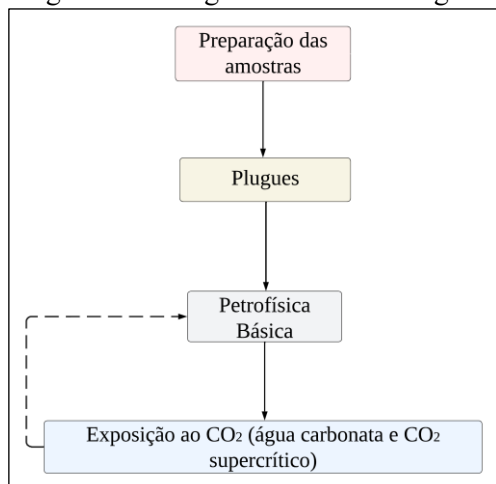


Figura 2: Conjunto de Amostras Indiana estudadas.

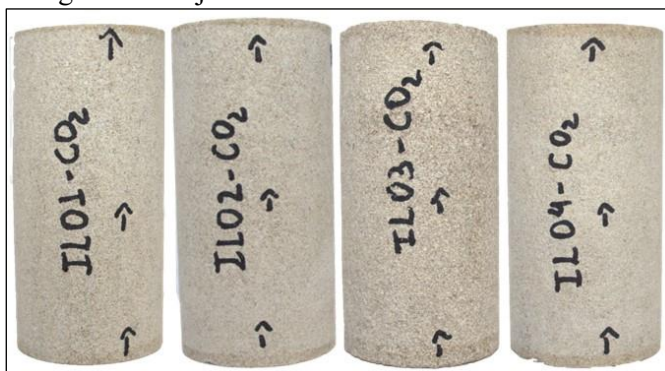


Tabela 1: Lista de amostras utilizadas no presente estudo.

Amostras	Formação	Tipo	Diâmetro (cm) x Comprimento (cm)	Tempo em Exposição	Estado físico do CO ₂
IL01	Indiana	Plugue	3,81 x 7,69	14	Água Carbonatada (CO ₂ gasoso)
IL02			3,81 x 7,62	14	CO ₂ Supercrítico
IL03			3,81 x 7,62	28	Água Carbonatada (CO ₂ gasoso)
IL04			3,81 x 7,62	28	CO ₂ Supercrítico

Para determinar a carbonatação, as amostras foram divididas em dois conjuntos, onde uma parte foi exposta ao CO₂ supercrítico (amostras IL02 e IL04), enquanto a outra submersa em água saturada com CO₂ (amostras IL01 e IL03). O tempo de exposição foi de 14 e 28 dias em autoclave da marca Top Industrie, que possui um conjunto de controles de parâmetros que auxiliam nas condições de teste. Para o experimento, o CO₂ é injetado na autoclave a uma temperatura de 60 °C e pressão de 2000 psi (13,78 MPa), permanecendo nesses parâmetros durante todo período do teste. Os experimentos de interação rocha-fluido foram realizados no Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN, localizado em Natal/RN.

Resultados e Discussão

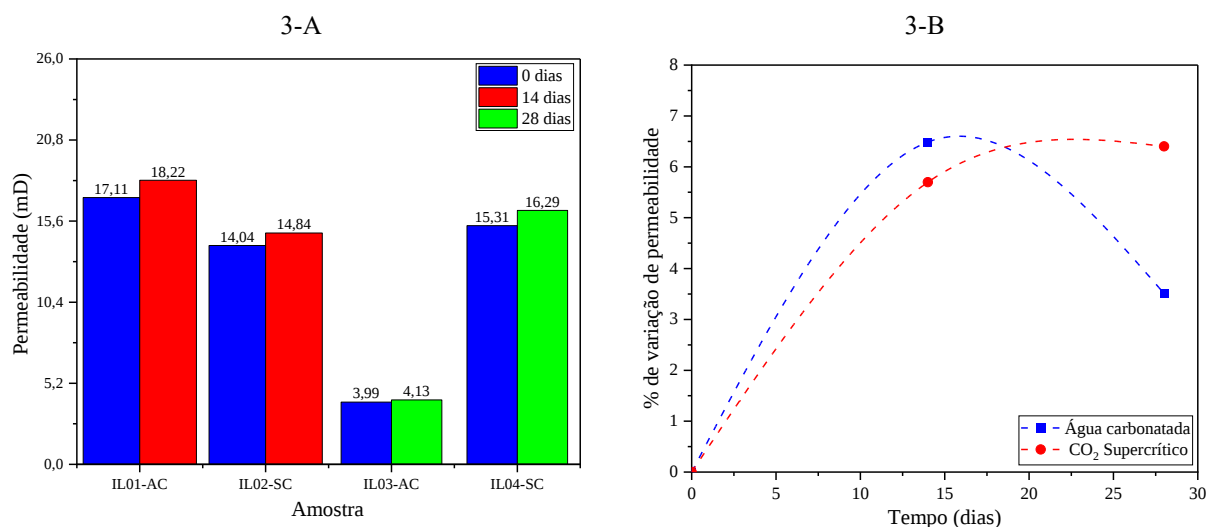
Na Figura 3-A e Figura 4-A são apresentados os resultados da petrofísica básica de permeabilidade e porosidade, respectivamente, para o conjunto de amostras, após o experimento de interação rocha-fluido. Em um panorama geral dos gráficos, é possível notar o aumento dos valores

dessas propriedades, isso pode estar ligado a ocorrência de conexão de alguns poros 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, resultados que corroboram com o trabalho de Seyyedi *et al.* (2020).

A Figura 3-B apresenta os gráficos que ilustram a variação percentual da permeabilidade em função do tempo de exposição. É perceptível que a permeabilidade aumenta inicialmente durante os primeiros 14 dias e posteriormente mostra uma redução na magnitude do aumento. Este comportamento se reflete nas medições de permeabilidade, onde é possível observar que o estado supercrítico apresenta um acréscimo gradual de variação na permeabilidade entre 14 dias e 28 dias. Por outro lado, no caso da água carbonatada, ocorre uma diminuição da permeabilidade para este mesmo período. No entanto, um aumento geral na permeabilidade é observado em todas as amostras.

Ainda na Figura 3-B, 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%, enquanto a amostra submetida em água saturada com CO₂ teve uma variação menor de apenas 3,5%.

Figura 2: Evolução da permeabilidade após contato com CO₂.



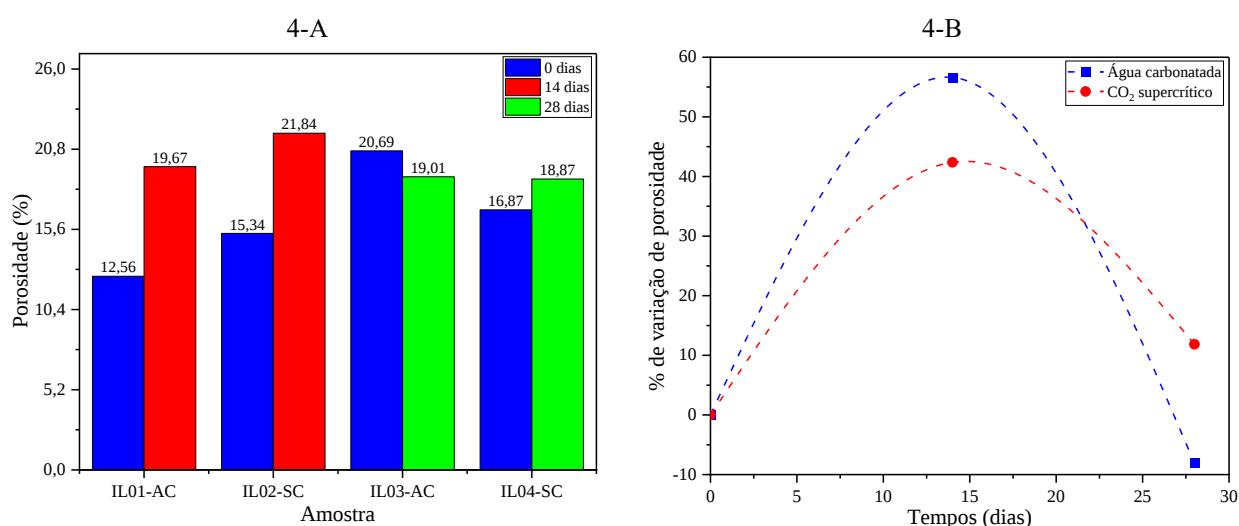
Na Figura 4-A são apresentadas as alterações de porosidade após 14 e 28 dias de exposição ao CO₂. É evidente que a porosidade de todas as amostras aumentou após a exposição ao CO₂, independentemente de estar em água carbonatada ou em estado supercrítico. Esta mudança sugere a potencial dissolução da matriz carbonática. Em contrapartida, apenas no caso da amostra IL 03

observou-se uma variação relativamente baixa na porosidade, indicando pouca variação nas características petrofísicas.

Uma observação importante aqui é que a variação entre a porosidade inicial e a porosidade final ao longo de 28 dias parece ser menos significativa em comparação com a exposição de 14 dias. Isto pode ser atribuído a diferentes características petrofísicas iniciais, mineralização ou um processo potencialmente prejudicial após 14 dias de exposição

Para o aumento da porosidade das amostras apresentado na Figura 4-B, para 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, de modo que aquela submetida em água saturada com CO₂ diminuiu o valor de porosidade em 8,1%, enquanto a amostra submetida ao CO₂ supercrítico apresentou um ganho de 11,9% em sua porosidade.

Figura 3: Evolução de porosidade após interação com CO₂



Fonte: Autor

As transformações ocorridas na porosidade e permeabilidade do conjunto de amostras são atribuídas à dissolução e/ou expansão dos canais porosos, visto que ambos os processos mudam a estrutura dos poros das rochas. Ademais, os trabalhos de Wang *et al.* (2022) e Wang *et al.* (2016) descrevem achados como deste trabalho, o que suporta os resultados encontrados. Essas mudanças são observadas quando as amostras passam por técnicas de medição através de fluxo de um fluido, ou seja, uma variação nos valores das propriedades petrofísicas (Tang *et al.*, 2021).

Em geral, os resultados experimentais dos núcleos indicam que a exposição ao CO₂ pode impactar significativamente a porosidade e a permeabilidade das rochas carbonáticas, uma vez que a permeabilidade está tipicamente correlacionada com a porosidade, sendo que geralmente espera-se que

um aumento na porosidade resulte num aumento direto da permeabilidade. As mudanças observadas sugerem potencial dissolução e alteração da matriz rochosa, o que pode ter implicações no comportamento do fluxo de fluidos em reservatórios subterrâneos (Seyyedi *et al.*, 2020; Tang *et al.*, 2021).

Em termos percentuais, observa-se uma variação muito maior na porosidade em relação à permeabilidade. Isto provavelmente se deve à natureza da permeabilidade, pois está diretamente relacionada à conectividade entre os poros da rocha. Além disso, é importante destacar que a exposição ao CO₂ foi conduzida em condições estáticas, o que significa que o ataque de CO₂ ocorreu principalmente na superfície da rocha, preservando a conectividade geral, resultados parecidos com trabalhos reportados na literatura (Wang *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2016).

Conclusões

As análises utilizadas permitem chegar as seguintes conclusões:

- Quanto as análises de petrofísica, foi possível constatar que, no processo de interação com CO₂, ocorreu a dissolução/ou expansão de canais porosos, sendo detectado um aumento dos valores de permeabilidade e porosidade das amostras.
- As amostras submetidas ao CO₂ entre 0 e 14 dias obtiveram maior interação, em contrapartida as de 28 dias obtiveram menor variação com relação aos 14 dias.
- A água carbonatada teve a maior variação em percentual do que o CO₂ supercrítico.
- Os resultados apresentados mostram a complexidade do processo de armazenamento geológico de carbono e auxiliam no entendimento e previsão dos mecanismos de interação rocha-CO₂. É importante destacar a necessidade de estudos complementares, bem como o estudo com formações geológicas regionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Infraestrutura dos Laboratório: Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo (LCPETRO/UFGA) – Campus Salinópolis e o Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN.

Referências Bibliográficas

Gallo, A., Pereira, E. G., Fossa, A., Hylton-Edwards, H., Muinzer, T., Dos Santo, E. M., Dybwad, C., & Liaw, C. Towards the International Standardization of Carbon Dioxide Capture, Transportation, Utilization and Storage (CCUS) Technologies: Current Challenges and Future Directions. *Journal of Sustainable Development Law and Policy (The)*, 12(2), (2021). 157–189. <https://doi.org/10.4314/jsdlp.v12i2.2>

Gamboa, L., Ferraz, A., Baptista, R., & Neto, E. V. S. Geotectonic Controls on CO₂ Formation and Distribution Processes in the Brazilian Pre-Salt Basins. *Geosciences*, 9(6), (2019). 252. <https://doi.org/10.3390/geosciences9060252>

Garcia, J. A., Villen-Guzman, M., Rodriguez-Maroto, J. M., & Paz-Garcia, J. M. Technical analysis of CO₂ capture pathways and technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(5), (2022). 108470. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108470>

Ras, K., Van de Vijver, R., Galvita, V. V., Marin, G. B., & Van Geem, K. M. Carbon capture and utilization in the steel industry: challenges and opportunities for chemical engineering. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 26, (2019); 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.09.001>

Seyyedi, M., Giwelli, A., White, C., Esteban, L., Verrall, M., & Clennell, B. Effects of geochemical reactions on multi-phase flow in porous media during CO₂ injection. *Fuel*, 269, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117421>

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*. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul 2018.

Spigarelli, B. P., & Kawatra, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization*, 1, 69–87(2013). <https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2013.03.002>

Takht Ravanchi, M., & Sahebdehfar, S. Carbon dioxide capture and utilization in petrochemical industry: potentials and challenges. *Applied Petrochemical Research*, 4(1), 63–77(2014). <https://doi.org/10.1007/s13203-014-0050-5>

Tang, Y., Hu, S., He, Y., Wang, Y., Wan, X., Cui, S., & Long, K. Experiment on CO₂-brine-rock interaction during CO₂ injection and storage in gas reservoirs with aquifer. *Chemical Engineering Journal*, (2021). 413. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127567>

Wang, J., Zhao, Y., An, Z., & Shabani, A. CO₂ storage in carbonate rocks: An experimental and geochemical modeling study. *Journal of Geochemical Exploration*, (2022), 234. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2021.106942>

Wang, K., Xu, T., Wang, F., & Tian, H. Experimental study of CO₂-brine-rock interaction during CO₂ sequestration in deep coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 154–155, (2016). 265–274. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.01.010>

Valluri, S., Claremboux, V., & Kawatra, S. Opportunities and challenges in CO₂ utilization. *Journal of Environmental Sciences*, 113, (2022), 322–344. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.05.043>

Zhao, Y., & Itakura, K. A State-of-the-Art Review on Technology for Carbon Utilization and Storage. *Energies*, (2023), 16(10), 3992. <https://doi.org/10.3390/en16103992>