

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

**ANÁLISE DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE ROCHA CARBONÁTICA ARTIFICIAL
CIMENTADA COM CP V – ARI**

AUTORES:

Karinne do Nascimento Vieira

Laís Lopes de Jesus

Analice França Lima Amorim

Leonardo José do Nascimento Guimarães

INSTITUIÇÃO:

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

ANÁLISE DE DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE ROCHA CARBONÁTICA ARTIFICIAL CIMENTADA COM CP V – ARI

Abstract

The synthesis of artificial carbonaceous rocks is a challenge in the research fields of petroleum reservoir engineering and allows better control of structural parameters influencing the mechanical properties. Carbonate rocks are susceptible to rapid and continuous changes such as dissolution, cementation and recrystallization. The porosity and permeability of carbonate reservoirs depend on diagenetic changes that may continue after primary deposition through deep burial and by fracture patterns related to stress field. The pore system in the carbonates is not homogeneous, its porosity is generally secondary. In secondary recovery, the use of acidic fluids is common. Both carbonic gas and acidic fluid in contact with carbonate cause different forms of dissolution that can be governed by chemical kinetics or chemical equilibrium. A cylindrical artificial carbonaceous rock was made with 5 cm diameter and 10 cm high, composed of 95% halimeda (calcareous fragments of marine algae composed basically of calcite), 5% quartz sand and 40% cement (CP cement V-ARI, trace 1: 2.5) on dry mass and 20% water. The rock was characterized by its porosity, uniaxial compressive strength (UCS) and with X-ray diffraction. The acidic fluid used was 10^{-4} mol.L⁻¹ and 10^{-3} mol.L⁻¹ hydrochloric acid. The absolute porosity obtained for the rock was 0.46 and the value of UCS was 4.45 MPa. The permeability value obtained at the end of the dissolution process at pH 3 was approximately 500 mD. The permeability for dissolution at pH 4 was approximately 200 mD. The rate of mass loss was higher in the dissolution with the lower pH due to the acid attack.

Introdução

A utilização de rochas carbonáticas sintéticas tem se tornado uma tendência nos campos de pesquisa da engenharia de reservatório de petróleo. Um dos grandes desafios é a síntese de rochas com características mecânicas próximas às encontradas em rochas carbonáticas naturais. A importância da síntese de rochas artificiais é devido aos custos operacionais para extrair corpos de prova de rochedos naturais, a logística para se obter acesso aos afloramentos e pelo maior controle de parâmetros e repetibilidade das análises das amostras em laboratório.

Melo (2012) fez um estudo experimental e numérico do processo de dissolução em rochas carbonáticas sintéticas fabricadas a partir da halimeda e areia quartzosa, com cimentação feita a partir da carbonatação do Ca(OH)_2 . Oliveira (2016) estudou esta mesma rocha com dimensões menores e encontrou que o pH mais indicado para a dissolução foi o pH 4. Giger et al. (2011) elaboraram uma técnica (CIPs - *Calcite In Situ Precipitation System*) que consiste em transformar meios porosos em rochas carbonáticas através de duas soluções desenvolvidas por eles. Fedrizzi et al. (2014) estudaram as características físicas de rochas sintéticas fabricadas com diferentes proporções de cimento, calcita e quartzo.

Duas propriedades petrofísicas relevantes para o estudo são a permeabilidade e a porosidade do meio rochoso que nas rochas naturais dependem de mudanças diagenéticas que podem continuar após a deposição primária pelo aterramento das camadas, compactação mecânica ou química e por padrões de fratura relacionados com os campos de tensão. O sistema de poros nos carbonatos não é homogêneo, sua porosidade é geralmente secundária (resultante de processos geológicos que ocorreram após a conversão dos sedimentos em rochas), ao contrário dos arenitos que possuem porosidade primária. Além disso, as rochas carbonáticas são suscetíveis a mudanças rápidas e contínuas como a dissolução, cimentação e recrystalização.

Uma definição também importante é a de porosidade absoluta que pode ser calculada a partir das propriedades índice do solo que são medidas em laboratório (densidade dos grãos, massa específica total e umidade) e é a razão entre o volume de vazios de uma rocha e o volume total da mesma. Já a porosidade efetiva é a relação entre os espaços vazios interconectados de uma rocha e o volume total desta. Este é o valor que se deseja descobrir do ponto de vista de engenharia de reservatórios (Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, 2006).

A porosidade geralmente decresce com a profundidade e com a idade das rochas. A faixa de porosidade para sedimentos carbonáticos mais recentes é de aproximadamente 40% a 70%, mas é de 5%-15% para rochas mais antigas (Choquette & Pray, 1970).

A permeabilidade é uma medida da facilidade de passagem do fluido pelo meio poroso. A equação de maior utilização para o estudo do fluxo de fluidos em meios porosos foi proposta por Henry Darcy, em 1856, que calcula a permeabilidade em função da vazão, da área e do gradiente de pressão imposto no meio poroso ((1).

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P}$$

(1)

O gás carbônico pode ser produzido, utilizado na recuperação de petróleo para obtenção de uma energia secundária ou pode ser armazenado em reservatórios geológicos, evitando danos ambientais. Na recuperação secundária também é comum a utilização de fluidos ácidos. Tanto o gás carbônico quanto o fluido ácido em contato com o carbonato causam formas diferentes de dissolução que pode ser governada pela cinética química ou pelo equilíbrio químico. Além do processo de dissolução quando o fluido reativo já está saturado de carbonatos pode ainda haver o processo de precipitação na garganta de poros.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de sintetizar rochas carbonáticas em laboratório utilizando cimento CP V-ARI na sua composição e realizar o ensaio de dissolução para avaliar seu comportamento frente a dissolução com diferentes concentrações de ácido e dessa forma obter um melhor controle de parâmetros estruturais (tamanho de grão, classificação, cimentação) que influenciam nas propriedades mecânicas desse tipo de rocha.

Metodologia

Foi utilizada a proporção dos componentes da rocha com relação cimento/água de 1:2,5 utilizada por Fedrizzi et al. (2014) em um de seus ensaios. A composição da massa seca (MS) da rocha foi de 95% de halimeda e 5% de areia quartzosa. Para a cimentação foram utilizados cimento e água nas quantidades de 40% e 20% da MS, respectivamente, e foi utilizado o cimento CP V – ARI.

Após a mistura a rocha foi colocada em uma célula de compactação e foi submetida a uma pressão de 5 MPa em uma prensa por 24h. Depois disso a rocha foi colocada em uma estufa a 100 °C por 24h e em seguida aumentou-se a temperatura até 300 °C em um gradiente de 12,5 °C/h, com o objetivo de eliminar a água presente. A Tabela 1 mostra as dimensões e densidade dos corpos de prova confeccionados.

Tabela 1: Dimensões dos corpos de prova.

Amostra	Massa (g)	Altura (cm)	Diâmetro (cm)	Densidade (g/cm ³)
A1	295,21	9,70	5,09	1,50
A2	297,18	9,87	5,05	1,50
A3	295,24	9,80	5,09	1,48
A4	292,59	10,20	5,08	1,41
A5	294,90	9,78	5,06	1,50

No ensaio de dissolução, o fluido reativo injetado foi o ácido clorídrico (HCl), com concentração 10^{-3} mol.L⁻¹ (pH 3) e 10^{-4} mol.L⁻¹ (pH 4), e foi realizado em uma célula de dissolução modificada (Figura 1) por Oliveira (2016). O fluido foi injetado no topo da amostra (descendente) com pressão de injeção igual a 100 kPa e pressão de confinamento igual a 150 kPa. O sistema utilizado para medição e controle das pressões foi o Triflex 2-Soil Test. E a permeabilidade da amostra foi encontrada medindo-se a o tempo de percolação de um volume fixo (250 ou 500 mL).



Figura 1: Célula de dissolução.

Para realizar a caracterização das rochas antes e depois da dissolução foram realizados os ensaios de densidade dos grãos (determinação da porosidade absoluta), resistência à compressão uniaxial e difração de raios X (DRX).

Para a determinação da porosidade absoluta utilizou-se a metodologia de determinação de massa específica (ABNT NBR 6508, 1984), que calcula a mesma através da densidade dos grãos da rocha sintética, da massa específica total e da umidade.

O ensaio de resistência à compressão uniaxial foi realizado numa prensa servocontrolada, com anel dinamométrico com capacidade de 5 toneladas e extensômetros axial e lateral. Esse ensaio pode ser do tipo carga controlada ou deformação controlada. No ensaio de deformação controlada, que foi utilizado nesse trabalho, são impostas deformações no corpo de prova, através do movimento ascendente da base da amostra, a uma velocidade constante (0.122 mm/min nesse caso), e o deslocamento no topo é impedido, e dessa forma é possível medir as tensões resultantes (Kalinski, 2011).

O DRX permite determinar a composição mineralógica do corpo de prova. O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da UFPE. As análises foram realizadas pelo método do pó no equipamento *Bruker D2 PHASER*, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300$ W), radiação Cu-K $\alpha = 1,54060$ Å e usando detector Bruker-AXS -Lynxeye. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 80°, com passo do goniômetro de 0,02019° e rotação constante da amostra de 10 rpm. A abertura da fenda primária foi de 0,4 mm, a faca utilizada foi de 3 mm e o tempo de contagem por

passo de 0,5 segundo. As amostras foram indexadas usando o aplicativo DIFFRAC.EVA com o banco de dados COD (REV 89244 20131011).

Na Tabela 2 está organizado, de forma simplificada, a finalidade dos corpos de prova confeccionados.

Tabela 2: Análises realizadas nos corpos de prova.

Amostra	Análises
A1	Resistência e porosidade
A2	Dissolução, resistência
A3	Resistência
A4	DRX
A5	Dissolução e porosidade

Resultados e Discussão

DRX

A análise de DRX foi realizada na rocha A4. Os minerais presentes, identificados no banco de dados foram o quartzo, a portlandita, a aragonita e a calcita. No processo de dissolução ácida os minerais de maior importância serão a aragonita e a calcita, ambos são carbonatos de cálcio, mas com estruturas mineralógicas diferentes. A Figura 2 mostra os picos que correspondem aos valores (espaçamentos) dos minerais em Å (ângstrons) que são obtidos através da escala 2θ na base do difratograma.

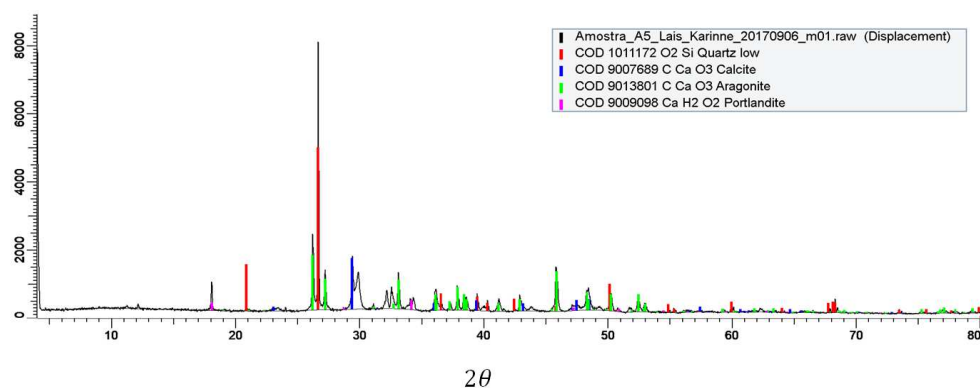


Figura 2: Análise de DRX da amostra 4 - antes da dissolução.

Da análise do DRX pode-se observar a presença maior de picos da aragonita do que da calcita, indicando que essa forma do carbonato de cálcio é melhor representada no corpo de prova.

Permeabilidade

O ensaio de dissolução com HCl de pH 4 foi realizado com a rocha A2 e o ensaio com pH 3 com a rocha A5. A evolução da permeabilidade em relação ao aumento de volumes porosos injetados está representada na curva da Figura 3.

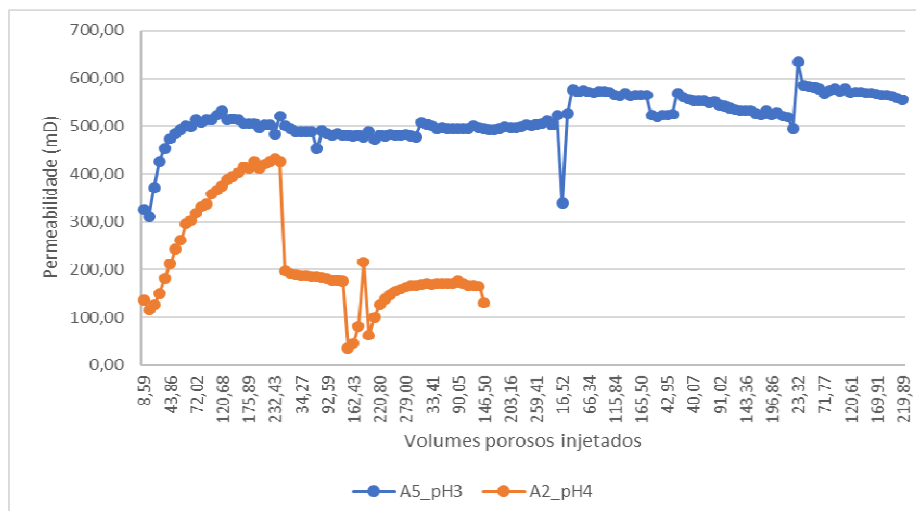


Figura 3: Permeabilidade x VP para as amostras 2 e 5.

Observa-se que os valores de permeabilidade são maiores com a dissolução com uma solução de pH menor (A5 – pH 3) porque o ácido é responsável por uma dissolução mais severa do corpo de prova. O valor de permeabilidade obtido ao final do processo de dissolução da amostra 5 foi de aproximadamente 500 mD. Já a permeabilidade obtida para a amostra 2 foi de aproximadamente 200 mD. Observa-se também que a permeabilidade do ensaio com pH 3 obteve crescimento constante enquanto que o de pH 4 vai aumentando mais rapidamente. Na Tabela 3 encontram-se os dados de permeabilidade inicial, final e máxima, e os valores de taxa de perda de massa (T_m) para efeito de comparação entre as duas concentrações de ácido utilizadas.

Tabela 3: Comparação dos ensaios de dissolução segundo a permeabilidade.

Amostra	Permeabilidade inicial (mD)	Permeabilidade final (mD)	Permeabilidade máxima (mD)	T_m (g/h)
A2 (pH 4)	136	132	431	1,07
A5 (pH 3)	327	555	634	1,48

A taxa de perda de massa é maior na dissolução com o pH menor, devido ao rápido ataque do ácido ao carbonato. Com as informações da Tabela 3 e da Figura 3 observa-se que a permeabilidade aumenta ao longo do ensaio e diminui novamente, esse fato deve ser causado pela reprecipitação dos minerais durante as pausas ocorridas no ensaio, para reposição da solução.

Porosidade absoluta

A porosidade absoluta obtida para a rocha artificial estudada pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: Índice de vazios e porosidade absoluta.

	Amostra	Índice de vazios	Porosidade (%)
Antes	A1	0,87	46,51
Após	A3	0,81	44,90

É possível notar uma redução de 3,25% na porosidade absoluta após a dissolução. Espera-se que a porosidade efetiva aumente após o processo de dissolução, porém não foi possível obter a porosidade efetiva dos corpos de prova, assim a redução da porosidade absoluta não foi significativa do ponto de vista da dissolução.

Resistência à compressão simples

A Figura 4 mostra o comportamento da curva tensão x deformação dos corpos de prova antes da dissolução.

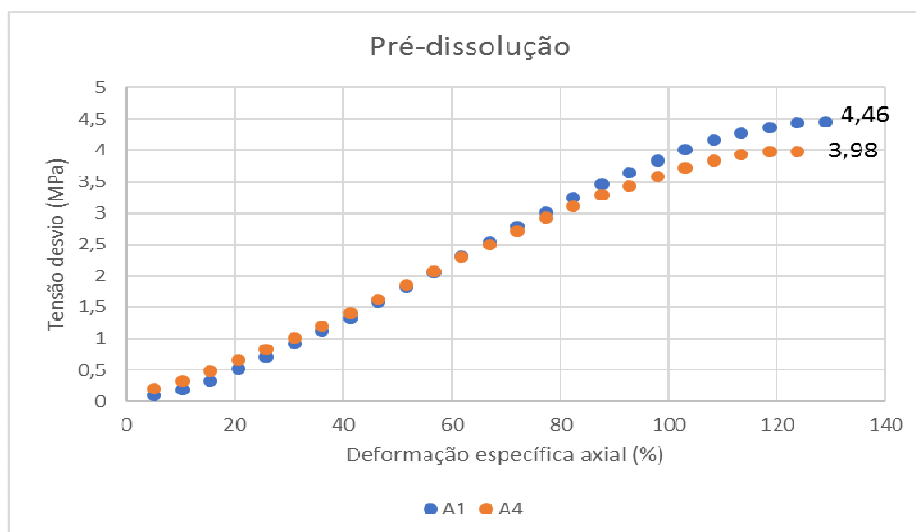


Figura 4: Curva tensão x deformação para os corpos de prova antes da dissolução.

A tensão de ruptura média para as amostras antes do ensaio de dissolução foi de 4,22 MPa. Esse valor de resistência é encontrado em rochas carbonáticas brandas. A Figura 5 mostra a curva obtida a partir do ensaio de resistência à compressão uniaxial após a dissolução da amostra 2.

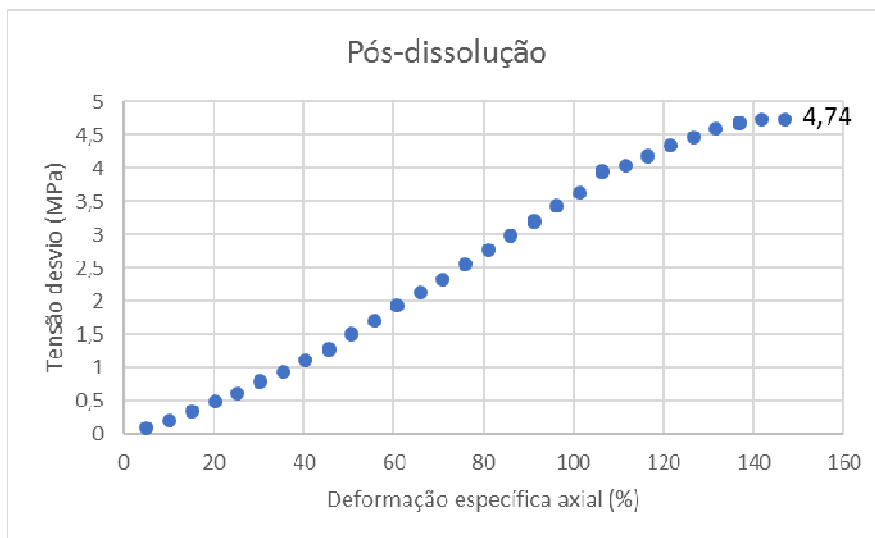


Figura 5: Curva tensão x deformação para o corpo de prova após o ensaio de dissolução.

É possível notar que a resistência obtida após a dissolução foi maior que a resistência da rocha antes da dissolução. Isso pode ser explicado pelo tempo de cura a que o corpo de prova com cimento foi submetido. Como foram em tempos de cura diferentes, não foi possível encontrar uma relação entre este resultado com o processo de dissolução. A Figura 6 mostra o corpo de prova antes e após a dissolução.



Figura 6: Corpos de prova a) antes e b) após a dissolução.

Da Figura 6 é possível perceber que a amostra não se fragmenta após a dissolução, porém é possível observar a formação de caminhos preferenciais devido ao ataque do ácido e consequentemente tem-se uma dissolução que não é completamente uniforme.

Conclusões

A metodologia utilizada foi satisfatória para a produção da rocha carbonática artificial. O ensaio de resistência à compressão uniaxial mostrou que a síntese da rocha carbonática produziu uma rocha branda. O DRX indicou a presença de aragonita, calcita, quartzo e portlandita.

A percolação com o ácido clorídrico foi responsável pelo processo de dissolução, sendo o menor pH o que mais aumentou a permeabilidade da rocha. A permeabilidade máxima encontrada foi

de 431mD para a dissolução com o pH 4 e 555 mD para a dissolução com o pH 3. A taxa de perda de massa também foi maior na dissolução com o pH menor, devido ao ataque ácido.

Agradecimentos

À FACEPE pelo apoio financeiro, à todos que compõem o LMCG e GRS, à Laís pelo apoio no trabalho e parceria, à minha co-orientadora Analice Amorim e ao meu orientador Leonardo Guimarães.

Referências Bibliográficas

- ABNT NBR 6508. (1984). Grãos de solos que passam na peneira de 4,8 mm - Determinação da massa específica. *Grãos de Solos Que Passam Na Peneira de 4,8 Mm - Determinação Da Massa Específica*.
- Choquette, P. W., & Pray, L. C. (1970). Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *The American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 54, 207–250. <https://doi.org/10.1306/5D25C98B-16C1-11D7-8645000102C1865D>
- Fedrizzi, R. M. ., Ceia, M. ., & Misságia, R. (2014). Synthesis and physical characterization of artificial carbonate rocks, 3030–3034.
- Giger, S. B., Clennell, M. B., Harbers, C., Clark, P., Ricchetti, M., Ter Heege, J. H., ... Orlic, B. (2011). Design, operation and validation of a new fluid-sealed direct shear apparatus capable of monitoring fault-related fluid flow to large displacements. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 48(7), 1160–1172. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2011.09.005>
- Kalinski, M. E. (2011). *Soil Mechanics Lab manual*.
- Melo, L. M. P. (2012). *Análise numérico-experimental de rochas carbonáticas sintéticas submetidas à injeção de um fluido reativo*. Universidade Federal de Pernambuco.
- Oliveira, A. D. (2016). *Análise das alterações físico-químicas decorrentes de ensaios de dissolução em rochas carbonáticas sintéticas*. Universidade Federal de Pernambuco.
- Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. (2006). *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*.