

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

TIAGO DE ABREU SIQUEIRA

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

Porto Alegre

2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



**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**

TIAGO DE ABREU SIQUEIRA
QUÍMICO LICENCIADO
MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Janeiro, 2018



**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**

TIAGO DE ABREU SIQUEIRA

QUÍMICO LICENCIADO

MESTRE EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: Prof. Dr. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. JOÃO MARCELO M. KETZER

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Janeiro, 2018

Ficha Catalográfica

S618m Siqueira, Tiago de Abreu

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 / Tiago de Abreu Siqueira . – 2018.

144.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias.

Co-orientador: Prof. Dr. João Marcelo Medina Ketzer.

1. Armazenamento Geológico. 2. EOR. 3. Interações CO₂-Fluído-Rocha. I. Iglesias, Rodrigo Sebastian. II. Ketzer, João Marcelo Medina. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**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**

CANDIDATO: TIAGO DE ABREU SIQUEIRA

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - ORIENTADOR



DR. JOÃO MARCELO DE MEDINA KETZER - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. NORBERTO DANI - DEPARTAMENTO DE GEODESIA - UFRGS



DRA. MARTA KERBER SHÜTZ - FACULDADE DE QUÍMICA - PUCRS



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*“Combati o bom combate, terminei
a corrida, mantive a fé...”
(2 Tm, 4.7)*

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que se manteve firme mesmo diante de tantas dificuldades vividas no período de realização desta tese.

Ao meu irmão, que mesmo com a distância e as dificuldades da vida segue em frente sem medo, vivendo o agora e me ensinando que para ser feliz não precisamos de coisas e sim de pessoas, ao meu guri que trouxe para o mundo a sua filha e que hoje e para sempre será parte de mim. Apesar da distância que nos separa eu sempre estive contigo e assim o farei até o fim dos meus dias.

Ao meu pai, que me ensinou que nunca é tarde para sonhar e que adultos também sonham com um futuro melhor, a ele que me ensinou a perseverar e me manter forte diante das adversidades e a praticar o bem sem esperar retorno, ao homem que me ensinou o significado da palavra “fortaleza”.

À minha mãe que chorando me viu partir, que segurou as lágrimas para me poupar da dor da saudade, a ela que, assim como meu pai, habita o meu coração todos os dias da minha vida, a ela que me ensinou sobre ética, respeito, carinho e confiança, a ela que eu tanto admiro e que amo com todas as forças do meu ser.

À Letícia, minha amada esposa, que hoje é a minha família, que abriu mão da presença da sua família para viver comigo o meu sonho, que acreditou desde o início, que chorou e sorriu comigo... a minha maior incentivadora, a ela que olha nos meus olhos nos meus momentos de fraqueza e diz: “Força, vai dar tudo certo...” e tudo sempre dá certo. A ela que me ensinou sobre o amor, a paciência, e a cumplicidade. A ela que me ensinou a fé.

A todos esses com amor...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof^o Rodrigo S. Iglesias, que me acolheu sob a sua tutela, que acreditou no meu trabalho mesmo sem nunca ter ouvido falar de mim, que me deu a oportunidade de crescer profissionalmente me ensinou muito do que eu sei hoje, agradeço pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao prof^o João Marcelo Ketzer, que me abriu as portas do IPR, que confiou no meu trabalho e me ensinou muito, mesmo que indiretamente, sobre profissionalismo e sobre o estranho mundo da geologia.

Aos amigos do IPR, que compartilham do dia-a-dia da vida no instituto, Letícia, Dudu, Victor Hugo, Raoni, Lennon, Jenifer, Anderson, Júlia, Adolpho, Andressa, Rafael e outros que por ventura eu tenha esquecido de nomear, obrigado pelo companheirismo, a vida fica mais fácil com vocês por perto.

Ao Victor Cescani, que muito colaborou no desenvolvimento da minha tese, que compartilhou das alegrias e frustrações da minha vida acadêmica, e que faz dos meus cafés mais culturais, políticos e filosóficos. Ao amigo que se tornou.

À Paula Bonatto, pelos ensinamentos sobre a língua inglesa e sobre o comportamento humano. A amiga que se tornou.

Às meninas do início da jornada, Juliana Bruxel e Laura Kunz, e a Gabi Quandt que muito colaborou para que esta tese fosse possível e que hoje é uma amiga querida, o meu muito obrigado.

Às amigas Natália Lopes e Cristiane Romio, pelas conversas, desabafos, histórias malucas de perseguição e peripécias felinas, e pelos almoços no campus, hora falantes, hora silenciosos. A amizade que ali surgiu e que perdurará.

Aos velhos amigos, Dagoberto e Felipe Kessler, que mesmo distantes ainda mantém o vínculo e fazem parte da jornada que nunca acaba.

A todos aqueles que participaram direta ou indiretamente da minha jornada, o meu sincero agradecimento, pois sem vocês nada disso seria possível.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	7
AGRADECIMENTOS	8
SUMÁRIO	9
LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	16
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	24
2.1. Objetivos Específicos	24
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1. Pré-Sal	25
3.2. Recuperação de petróleo.....	27
3.2.1. Recuperação térmica	29
3.2.2. Métodos químicos	29
3.2.3. Métodos miscíveis.....	29
3.2.3.1. Injeção de banco de GLP	30
3.2.3.2. Injeção de CO ₂	30
3.2.3.3. Processo EOR-CO ₂ miscível	30
3.3. Armazenamento geológico.....	32
3.3.1. Reservatórios geológicos	34
3.3.2. Tipos de reservatório de petróleo	36
3.3.2.1. Reservatórios turbidíticos (arenitos)	36
3.3.2.2. Reservatórios de rochas carbonáticas	37
3.4. Propriedades do CO ₂	38
3.4.1. Mecanismos de armazenamento de CO ₂	42
3.4.1.1. Aprisionamento físico: Estratigráfico e estrutural	43
3.4.1.2. Aprisionamento físico: Hidrodinâmico	44

	10
3.4.1.3. Aprisionamento químico.....	44
3.5. Minerais carbonáticos.....	45
3.5.1. Reatividade dos minerais carbonáticos.....	45
3.5.2. Influência do pH na dissolução/precipitação	47
3.5.3. Dificuldades experimentais na medida do pH	48
3.6. Interações CO₂-fluido-rocha	48
3.6.1. Reações em sistemas estáticos (batelada).....	49
3.6.2. Reações em fluxo contínuo.....	50
3.6.3. Estudos experimentais.....	51
3.6.4. Caracterização mineral	59
3.6.4.1. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)	59
3.6.4.2. Difração de Raios X (DR-X)	59
3.6.4.3. Determinação da área superficial das amostras	59
3.6.5. Caracterização dos fluidos.....	60
3.6.5.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	60
3.6.5.2. Cromatografia iônica (CI)	60
3.7. Modelagem numérica.....	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1. Definição dos parâmetros experimentais	63
4.2. Amostras utilizadas.....	64
4.3. Caracterização da fase mineral.....	65
4.4. Preparo e caracterização da fase aquosa	66
4.5. Experimentos em batelada	68
4.6. Modelagem numérica.....	71
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
5.1. Caracterização da fase mineral.....	75
5.1.1. DRX	75
5.1.2. MEV/EDS.....	76
5.2. Caracterização da fase aquosa	78
5.2.1. ICP-OES	78
5.2.2. pH	78
5.3. Reações em batelada.....	80

5.3.1. Experimentos da série 1 (rocha calcítica)	80
5.3.2. Experimentos da série 2 (rocha dolomítica).....	86
6. CONCLUSÕES	92
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	94
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
ANEXOS	108
APÊNDICES	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Área de ocorrência de reservatórios de petróleo Pré-Sal nas bacias de Campos e Santos (Ketzer et al. 2015).	25
Figura 2. Localização da camada Pré-Sal (PETROBRAS, 2014b).	26
Figura 3. Representação da classificação dos processos de recuperação de petróleo com os seus respectivos percentuais de recuperação (fonte: O Autor). 28	
Figura 4. Esquema unidimensional do processo de EOR-CO ₂ miscível. Adaptado de (IEA, 2009)	31
Figura 5. Opções para armazenar CO ₂ nas formações geológicas profundas. Adaptado de (IPCC, 2005).	33
Figura 6. Ilustração da porosidade/permeabilidade de um sistema rocha selo-reservatório (THOMAS, 2004).....	35
Figura 7. Esquema demonstrando um reservatório de petróleo com o óleo sendo trapeado através de uma trapa anticlinal (Teixeira et al. 2001).....	36
Figura 8. Variação da densidade do CO ₂ como uma função temperature e pressão, demonstrando o range de densidade que pode ser encontrado em bacias sedimentares.....	38
Figura 9. Diagrama de fase do CO ₂ evidenciado através do ponto vermelho a condição de trabalho dos ensaios apresentados neste trabalho (adaptado de (BACHU, 2002)).	39
Figura 10. Pressão de vapor do CO ₂ como função da temperatura (SPAN; WAGNER, 1996).	39
Figura 11. Variação da viscosidade do CO ₂ como função da temperatura e da pressão (BACHU, S. 2003).	40
Figura 12. Variação da solubilidade do CO ₂ com a salinidade (BACHU; ADAMS, 2003).	41
Figura 13. Variação da solubilidade do CO ₂ em água com a temperatura e pressão (BACHU; ADAMS, 2003).....	41
Figura 14. Principais mecanismos de aprisionamento e suas relações com a segurança no armazenamento. Adaptado de (IEA, 2008).	43

Figura 15. Ilustração do mecanismo de aprisionamento estrutural/estratigráfico (Ketzer et al. 2015)	43
Figura 16. Ilustração do mecanismo de aprisionamento como saturação residual (Ketzer et al. 2015).....	44
Figura 17. Ilustração do mecanismo de aprisionamento químico através de precipitação de minerais carbonáticos (Ketzer et al. 2015).....	45
Figura 18. Especificação do CO ₂ dissolvido como função do pH em uma solução de NaCl 1 M à 60 °C (LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005).	47
Figura 19. Esquema representando o aparato utilizado em experimentos realizados em batelada (Ketzer et al. 2009).	49
Figura 20. Representação esquemática do equipamento usado em estudos de fluxo contínuo de água/salmoura em rochas reservatório.	51
Figura 21. Imagens de microtomografia de raios-x durante a injeção de fluidos, antes da injeção (linha superior) e após a injeção (linha inferior). Experimentos D1, D2 e D3, foram realizados em 10, 6 e 2,5 Mpa, respectivamente. As áreas escuras e cinzentas representam espaços vazios e a matriz sólida, respectivamente.	54
Figura 22. Imagens antes e depois da reação, para amostras calcínicas reagidas em $p\text{CO}_2$ de 3 Mpa (a) e 2 Mpa (b), e 1 Mpa (c) e 0,5 MPa (d) para as amostras margosas.....	56
Figura 23. Fluxograma experimental geral adotado neste estudo.....	63
Figura 24. Composição das amostras minerais utilizadas nos experimentos adquiridas da empresa Kocurec Industries. Sendo as amostras assim denominadas: a) Silurian Dolomite, e amostra b) Indiana Limestone. CaCO ₃ (Carbonato de Cálcio), MgCO ₃ (Carbonato de Magnésio), R-O (óxidos metálicos), e R-Si (Silicatos).....	65
Figura 25. Fluxograma da caracterização das amostras (todas as amostras foram caracterizadas antes e depois dos experimentos).	67
Figura 26. Diagrama esquemático do sistema de reatores utilizados para execução dos experimentos.	68
Figura 27. Sistema de medição de pH adaptado para medidas em atmosfera controlada (Fonte: O Autor).....	70
Figura 28. Representação do sistema modelado para avaliar o comportamento do ácido carbônico na acidificação do meio reacional.	71

Figura 29. Difratoograma da amostra de calcita pré-reação.	75
Figura 30. Difratoograma da amostra de dolomita pré-reação.	76
Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com seus respectivos dados de EDS das reações da série 2. a) 1:30h; b) 3:00h; c) 6:00h e d) 7:00h.	77
Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com seu respectivo espectro de EDS da amostra calcítica.	78
Figura 33. Representação das curvas de dissolução de Ca^{2+} e Mg^{2+} com o pH.	81
Figura 34. Representação da curva teórica de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo (linha vermelha) e os valores reais de Ca^{2+} (triângulos azuis) medidos por ICP-OES.	82
Figura 35. Comparação entre os valores de pH calculados pelo PHREEQC e os valores de pH corrigidos pela Equação 5.3. A zona destacada em amarelo representa a faixa de pH necessária para ocorrer a dissolução mineral.	84
Figura 36. Representação das taxas de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo aplicando a equação de cinética de dissolução 4.12.	85
Figura 37. Variação da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do tempo.	86
Figura 38. Representação da curvas teórica de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo (linha vermelha) e os valores reais de Ca^{2+} medidos através do ICP-OES (losangos azuis).	88
Figura 39. Representação da variação da perda de massa teórica em função do tempo $\Delta m(t)$ e os valores reais de Δm obtidos experimentalmente.	89
Figura 40. Representação das curvas de Ca^{2+} como uma função de Δm e os valores reais de Ca^{2+} obtidos experimentalmente.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Concentração (em ppm) dos íons da solução salina sintética.....	64
Tabela 2. Sais utilizados para o preparo da solução salina de reação e suas características.	67
Tabela 3. Condições experimentais para a primeira série de experimentos realizados em função do tempo.....	69
Tabela 4. Condições experimentais para os experimentos realizados em função do tempo.	70
Tabela 5. Variação do pH ao longo do tempo.	78
Tabela 6. Variação do pH ao longo do tempo.	80
Tabela 7. Resultados obtidos com os experimentos da Série 1, para a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} e a variação do pH em função do tempo.....	80
Tabela 8. Variação da concentração de Ca^{2+} e taxa de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo.	84
Tabela 9. Resultados obtidos com os experimentos da Série 2, para a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH e variação de massa da amostra em relação a massa inicial.	86

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

δ_x	Coeficiente estequiométrico
Δm	Variação de massa
A	Área
a_i	Coeficiente de atividade iônico da espécie i
API	American petroleum institute
As	Área superficial
B.E.T.	Brunauer, Emmett, Teller (método para observar a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida)
bar	Unidade de pressão
C	Concentração
C30	Cadeia carbônica com 30 carbonos
C50	Cadeia carbônica com 50 carbonos
Ca	Cálcio
CI	Cromatografia iônica
CSTR	Continuous stirred tank reactor
d	Derivada total
DR-X	Difração de raios-x
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X
EOR	Enhanced oil recovery
F	Função
F_x	Fluxo molar
g	Massa em gramas
GEE	Gases de efeito estufa
GLP	Gás liquefeito de petróleo
h	Horas
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
K_i	Constante de velocidade
m	Distância em metros
m	Massa
M	Massa molar
m/v	Razão massa/volume

mA	Miliampère
Me	Metal
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mL	Mililitro
MMP	Mínima pressão de miscibilidade
n	Número de mols
N	Número de partículas
OOIP	Original oil in place
ϕ	Porosidade
pCO_2	Pressão parcial de CO_2
pH_{corr}	pH corrigido (refere-se ao pH corrigido pela equação)
pH_{medido}	pH medido (refere-se ao pH medido experimentalmente)
pH_{real}	pH real (refere-se ao pH teórico)
ppm	Partes por milhão
r	Raio da partícula
r	Velocidade da reação
RPM	Rotações por minuto
t	Tempo
TEOR	Thermal enhanced oil recovery
V	Volume
V_p	Volume da partícula
V_s	Volume de sólidos
V_t	Volume total
α_x	Fator de correção do elemento x
ϑ_0	Volume espacial
ρ	Densidade

RESUMO

SIQUEIRA, Tiago de Abreu. **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.** PORTO ALEGRE. 2018. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A captura e armazenamento de dióxido de CO₂ através da injeção em formações geológicas é uma solução tecnológica válida para evitar a emissão de gases de efeito estufa para a atmosfera a partir de grandes fontes industriais. Além disso, é amplamente utilizada na indústria de exploração de petróleo e gás, associada à recuperação avançada de petróleo (EOR). É fato conhecido que a injeção de grandes quantidades de CO₂ em reservatórios geológicos pode conduzir a uma série de alterações devido a interações químicas e físicas com o fluido e os minerais da formação do reservatório. Modelos experimentais e numéricos foram empregados em vários estudos nas últimas décadas, a fim de investigar estes efeitos sobre o ambiente geológico. Até agora, a maior parte destes estudos foram focados em formações siliciclásticas, ao passo que os reservatórios de carbonato, que são conhecidos por serem muito mais reativos quimicamente quando interagindo com CO₂, foram muito menos investigados. Neste estudo, foram realizados experimentos com rochas de composição similar aos carbonatos encontrados nos reservatórios de óleo e gás com o intuito de avaliar as mudanças decorrentes das interações CO₂-fluido-rocha em condições de armazenamento de carbono em escala de reservatório.

Palavras-Chaves: Armazenamento Geológico, EOR, Interações CO₂-fluido-rocha.

ABSTRACT

SIQUEIRA, TIAGO DE ABREU. EXPERIMENTAL AND NUMERICAL MODELING OF THE GEOCHEMISTRY OF CO₂-FLUID-ROCK SYSTEM IN CARBONATE RESERVOIRS IN THE CONTEXT OF CARBON STORAGE AND ENHANCED OIL RECOVERY. PORTO ALEGRE. 2018. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Carbon dioxide capture and storage in geological formations is an interesting technological solution for avoiding the emission of greenhouse gases from large industrial sources to the atmosphere. Also, it is largely employed in the oil & gas exploration industry, for enhanced oil recovery (EOR) operations. It is a known fact that injection of massive amounts of CO₂ into geological reservoirs may lead to a series of alterations due to chemical and physical interactions with the fluid and minerals of the reservoir formation. Experimental and numerical models have been employed in many studies in the past decades, in order to investigate these effects on the geological environment. So far, most of these studies were focused in siliciclastic formations, whereas carbonate reservoirs, which are known to be much more chemically reactive when interacting with CO₂, were less investigated. In this study, experiments were performed with rocks of carbonate composition found in typical oil and gas reservoirs with the purpose of evaluating the changes resulting from CO₂-fluid-rock interactions under geological carbon storage conditions.

Key-words: Geological Storage, EOR, CO₂-rock-water interactions.

1. INTRODUÇÃO

As maiores descobertas de petróleo no Brasil foram feitas recentemente pela Petrobras no intervalo Pré-Sal, localizado entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, notadamente na Bacia de Santos, campos de Tupi, Júpiter e Iara. Uma concentração significativa (10 a 79% vol.) de CO₂ está associada aos hidrocarbonetos produzidos nestes campos (PETROBRAS, 2014a). Com a crescente pressão mundial para redução nas emissões de gases de efeito estufa (GEE) e a recente meta de redução desses gases estabelecida pelo governo brasileiro, as grandes concentrações de CO₂ e outros GEE associados aos hidrocarbonetos a serem produzidos não deverão ser emitidas para atmosfera. O armazenamento geológico deste CO₂ associado ao petróleo ou a sua utilização para recuperação avançada (EOR) é possivelmente a solução mais adequada no momento para evitar estas emissões (KOVSEK; ÇAKICI, 2005; SCHLUMBERGER, 2017a).

A injeção de CO₂ em reservatórios, além de evitar emissões, pode aumentar significativamente a taxa de recuperação de petróleo, através de uma técnica conhecida com recuperação terciária ou avançada de petróleo (EOR, do inglês *Enhanced Oil Recovery*) (GOZALPOUR; REN; TOHIDI, 2005) podendo superar a taxa de recuperação quando comparada a outros métodos (KARIMAIE *et al.*, 2008). A interação geoquímica entre os fluidos originais do reservatório (e.g., água de formação, petróleo) e novos fluidos/gases injetados durante o processo de produção (e.g., CO₂ e água do mar), juntamente com os minerais presentes no reservatório pode, no entanto, causar alterações nas qualidades e propriedades do mesmo (porosidade, permeabilidade, saturação residual das fases, etc.) (CANTUCCI *et al.*, 2009; GAUS, I; AZAROUAL; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, 2005; KETZER, J M *et al.*, 2009; LE GALLO; BILDSTEIN; BROSSE, 1998).

O intervalo do Pré-Sal é caracterizado por um contexto geológico bastante novo para estudos da interação do CO₂ com os minerais e fluídos da formação, já que apresenta reservatórios majoritariamente carbonáticos (dolomita, calcita), sobrepostos por camadas de anidrita, e halita de grande espessura (2000 m) que atuam como rocha selo (IGLESIAS R. S. et al. 2015).

A injeção de CO₂ nestas camadas geológicas provoca a acidificação das soluções intersticiais e as reações geoquímicas decorrentes dessa injeção precisam ser caracterizadas para avaliar o comportamento do reservatório e do selo em curto, médio e longo prazo (WILSON, M.; MONEA, 2004).

Em reservatórios carbonáticos, como os encontrados no Pré-Sal, as alterações decorrentes da injeção de CO₂ são potencialmente mais acentuadas, em razão de apresentarem uma mineralogia mais reativa, particularmente nas condições ácidas geradas pela dissolução de CO₂ na fase aquosa do reservatório. A diminuição de pH ocasionada por esta dissolução tende a solubilizar os minerais carbonáticos rapidamente, assim como silicatos mais reativos (micas, feldspatos). Em geral, a dissolução dos carbonatos não ocorre de forma homogênea, e sim através de *wormholes*, ocasionando oscilações significativas na injetividade (IZGEC *et al.*, 2008a). Diversas propriedades como direção de fluxo, composição da fase aquosa, e temperatura, também afetam fortemente a forma, local e extensão da reatividade de carbonatos em meio ácido, portanto o seu estudo é extremamente dependente do caso (IZGEC *et al.*, 2008a, b; LUQUOT; GOUZE, 2009).

Formações carbonáticas em geral apresentam aquíferos altamente salinos, o que diminui significativamente a solubilidade do CO₂. A elevada salinidade, em conjunto com a desidratação da fase aquosa pelo contato com o CO₂ supercrítico (Kaszuba, Janecky, e Snow 2003), pode ocasionar precipitação de (sulfato de cálcio) CaSO₄ quando há sulfatos presentes ou co-injeção de (dióxido de enxofre) SO₂ próximo à zona de injeção (BRESSAN, 2009; ROSENBAUER; KOKSALAN; PALANDRI, 2005; TABERNER *et al.*, 2009). Este fenômeno pode ser problemático por comprometer a injetividade pela diminuição da permeabilidade. Por outro lado, a precipitação pode ajudar a prevenir vazamentos, ao preencher zonas de fraturas (principalmente na rocha selo), e restringir a dissolução dos carbonatos evitando dano ao reservatório ao recobrir a superfície destes, limitando a reatividade (TABERNER *et*

al., 2009). Portanto, a variabilidade nos efeitos da precipitação requer estudos mais refinados, com foco no reservatório/selo de interesse, que considerem as condições de fluxo e transporte através da formação.

O estudo do comportamento geoquímico do sistema CO₂-rocha-fluido acoplado ao fluxo das fases no reservatório e selo pode ser realizado de forma integrada com métodos experimentais (IZGEC *et al.*, 2008a; KASZUBA, J P; JANECKY; SNOW, 2003; ROSENBAUER; KOKSALAN; PALANDRI, 2005) ou de modelagem numérica (e.g., (ANDRÉ *et al.*, 2007; IZGEC *et al.*, 2008b; LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005; TABERNER *et al.*, 2009).

Os métodos experimentais permitem determinar as reações químicas específicas conforme a composição mineralógica e da fase aquosa, as variações de porosidade e permeabilidade, por medidas diretas ou através de volume de material precipitado/dissolvido, além da localização de canais preferenciais de dissolução e de precipitação no espaço intergranular. Os resultados dos modelos numéricos irão determinar o volume/massa de material precipitado/dissolvido, tempo de reação e o deslocamento no espaço das diferentes fases e frentes de reação (dissolução/precipitação) durante todo o tempo esperado para os processos de injeção e produção do reservatório, e posteriormente, determinando a distribuição das distintas formas de armazenamento (livre, dissolução, mineralização) ao longo do tempo em que o CO₂ permanece armazenado. Através destes resultados poderão ser previstos efeitos sobre a injetividade, possíveis danos causados ao reservatório ao redor de poços de injeção e produção, alterações químicas sobre o selo, entre outros.

Os reservatórios do intervalo do Pré-Sal apresentam propriedades físico-químicas (pressão, temperatura, etc.) singulares, pouco estudadas até o momento. Com isto, faz-se necessário um levantamento e análise dos métodos disponíveis para estudos experimentais e numéricos visando sua aplicabilidade às rochas carbonáticas e formações salinas existentes neste intervalo, identificando quais se aplicam e quais podem ser adaptados para este tipo de estudo. Para a utilização eficaz destes métodos é necessário compilar e organizar os diferentes dados disponíveis como: composição mineralógica das rochas (reservatório e selo), composição química dos fluidos, condições físico-químicas do sistema (temperatura, pressão, pH), qualidade e características do reservatório (profundidade, porosidade, permeabilidade, saturação

de óleo/gás, heterogeneidades), e características da operação de produção, como distribuição de poços injetores/produtores. A qualidade dos resultados obtidos pelos modelos experimentais e numéricos depende em grande parte destes dados e informações.

Para a adequação de modelos numéricos ao estudo do Pré-Sal, alguns parâmetros da cinética de reação (dissolução e precipitação de minerais) devem ser adequados às condições de maior temperatura e pressão nesta zona (PALANDRI; KHARAKA, 2004). Isto requer um levantamento destes dados em literatura, ou, caso necessário, a realização de experimentos de cinética com fases minerais puras nestas condições para a obtenção destes parâmetros.

A alta reatividade dos reservatórios do Pré-Sal exige que os modelos numéricos aplicados no seu estudo incluam necessariamente as interações geoquímicas do sistema. Estudos deste tipo já vem sendo realizados no IPR/PUCRS, utilizando os softwares PHREEQC (PARKHURST; APPELO, 1999) e Geochemists's Workbench (BETHKE, 2008), em simulações estáticas (0D) do sistema CO₂-água-rocha em diversas formações estudadas com potencial para armazenamento de CO₂ (IGLESIAS, R S *et al.*, 2008; IGLESIAS, R S; BRESSAN; KETZER, 2009; KETZER, J M *et al.*, 2009). Para simulações mais completas, modelos que acoplam a geoquímica com o fluxo das diferentes fases (transporte reativo) são recomendáveis.

Assim, o presente trabalho se justifica pela necessidade de uma compreensão maior das possíveis alterações em rochas carbonáticas, similares às encontradas em reservatórios do intervalo do Pré-Sal, causadas pela injeção de CO₂, cujo estudo depende de muitos fatores particulares a cada formação. Desta forma, poderão ser antecipados eventuais problemas ocasionados ao reservatório e aos processos de injeção e produção, assim como assegurar a segurança do armazenamento do CO₂.

A presente tese aborda conceitos relacionados ao Pré-Sal, aos métodos de recuperação de petróleo e armazenamento geológico de CO₂, a reatividade dos minerais carbonáticos e as interações CO₂-fluido-rocha. São apresentados também os resultados dos ensaios experimentais realizados em condições equivalentes as condições de reservatórios reais, e a aplicação de novos modelos matemáticos utilizados na interpretação dos fenômenos de dissolução de minerais carbonáticos no contexto do armazenamento geológico e recuperação avançada de petróleo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal o estudo das interações geoquímicas no sistema CO₂-água-rocha em rochas carbonáticas com composição similar a rochas encontradas em reservatórios de petróleo e aquíferos salinos profundos, utilizando métodos experimentais e modelagem numérica propondo um modelo de interpretação de dados baseado em modelagem matemática no contexto do armazenamento geológico de CO₂.

2.1. Objetivos Específicos

Através deste estudo pretendeu-se avaliar:

- As taxas de dissolução de minerais das amostras selecionadas através de experimentos em batelada;
- A importância de parâmetros como a perda de massa e pH nos processos de dissolução mineral;
- A aplicabilidade de uma metodologia para aquisição e cálculo do pH;
- A correlação entre a variação de perda de massa mineral com a concentração de cálcio em solução através de um modelo matemático;

Pretende-se determinar também as equações que melhor representam o comportamento do sistema reacional através de modelos cinéticos;

- Como as interações CO₂-fluido-rocha atuam no armazenamento geológico de CO₂ e nos processos de recuperação avançada de petróleo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão da literatura com objetivo de contextualizar o tema da pesquisa aos avanços tecnológicos recentes.

3.1. Pré-Sal

Em 2007 foi anunciada uma das maiores descobertas de petróleo no Brasil. As reservas encontradas foram estimadas em bilhões de barris de petróleo, em uma região conhecida como camada Pré-Sal, que compreende uma faixa de 800 km de comprimento por 200 km de largura, localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo (Figura 1), onde foram encontrados grandes volumes de óleo leve com características de um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado (KETZER, JOÃO MARCELO *et al.*, 2015).

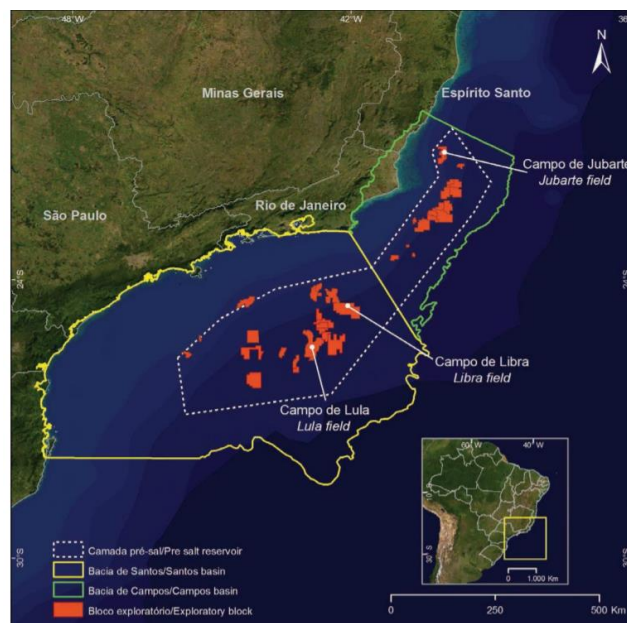


Figura 1. Área de ocorrência de reservatórios de petróleo Pré-Sal nas bacias de Campos e Santos (Ketzer et al. 2015).

O termo Pré-Sal é uma definição geológica que se refere a um conjunto de rochas localizadas num intervalo que se estende abaixo de uma extensa camada de sal depositada durante a separação dos continentes africano e sul-americano. O termo pré é utilizado porque, ao longo do tempo geológico, a deposição dessas rochas aconteceu antes da deposição da camada de sal. A Figura 2 ilustra a camada Pré-Sal.

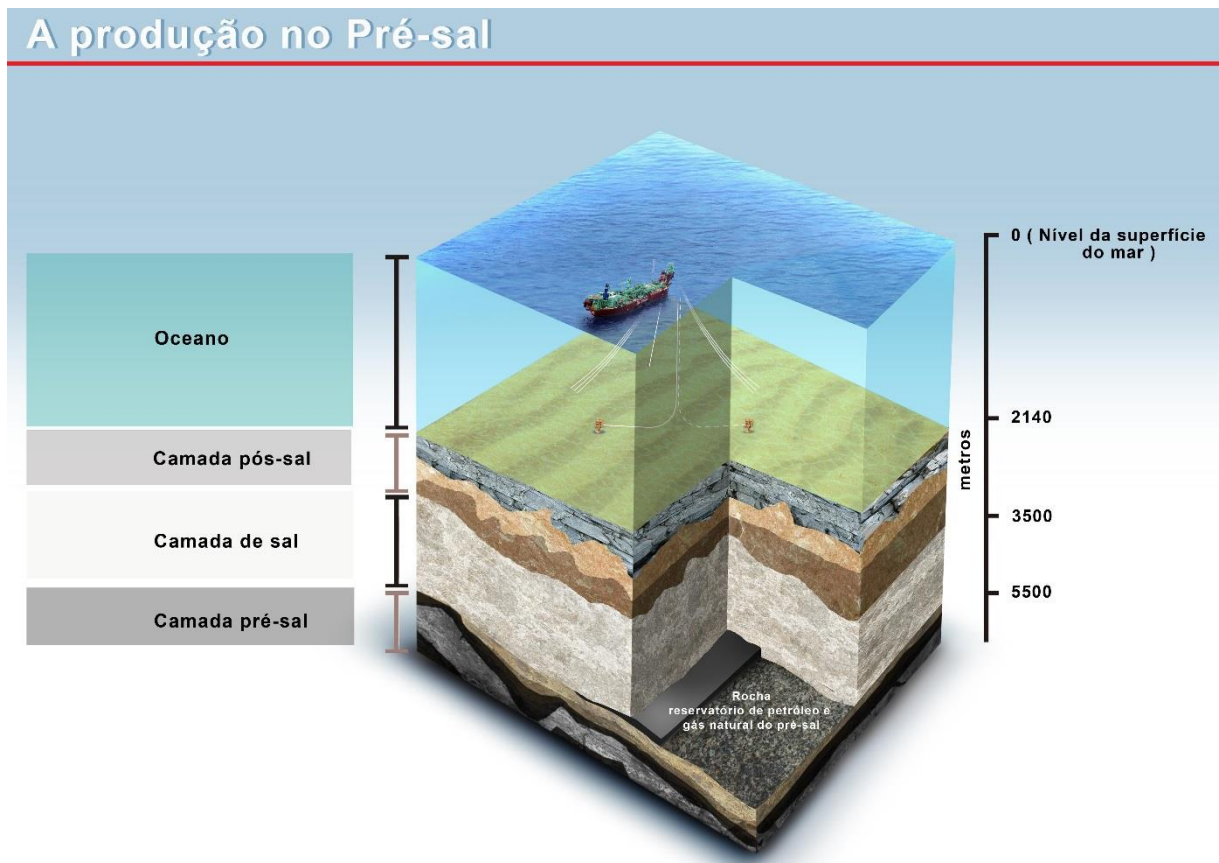


Figura 2. Localização da camada Pré-Sal (PETROBRAS, 2014b).

Os principais desafios na exploração dessa camada são a logística de apoio em alto-mar, como o transporte de materiais, equipamentos e equipes e a instalação de sistemas de ancoragem e de operação em poços. Para se chegar até onde estão situados os reservatórios, em alguns locais é preciso ultrapassar uma lâmina d'água de mais de 2.000 m, uma camada de 1.000 m de sedimentos e outra de 2.000 m de sal. Esses reservatórios estão submetidos a elevadas pressões, geralmente superiores a 550 bar (PETROBRAS, 2014b).

Baseado nos primeiros resultados das perfurações e extrações realizadas foi possível perceber a viabilidade técnica e econômica da exploração das acumulações descobertas. Os estudos técnicos realizados para a exploração no Pré-Sal demonstram o potencial econômico e tecnológico desse tipo de exploração no Brasil. Estes primeiros resultados apontam para volumes altamente significativos, como na acumulação de Tupi na Bacia de Santos que possui um volume recuperável estimado entre 5 e 8 bilhões de barris de óleo equivalente (óleo mais gás) e associado a esse óleo foram encontrados percentuais de 10 a 79% de CO₂ (PETROBRAS, 2014b).

3.2. Recuperação de petróleo

As acumulações de petróleo possuem intrinsecamente certa quantidade de energia denominada energia primária que está diretamente relacionada às condições de temperatura e pressão do reservatório e o volume disponível. Quando inicia o processo de produção ocorre a dissipação dessa energia, causada pela descompressão dos fluidos do reservatório em direção aos poços de produção. As resistências encontradas pelo óleo durante a produção são associadas às forças de viscosidade e capilaridade encontradas no meio poroso do reservatório. A redução da energia primária acarreta, principalmente, na queda da pressão do reservatório e conseqüentemente a redução da produtividade dos poços (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Existem atualmente duas alternativas de ação para reduzir os efeitos nocivos da dissipação da energia primária dos reservatórios de petróleo:

1. Complementá-la com energia secundária através da injeção de fluidos nos poços injetores.
2. Reduzir as resistências viscosas e/ou capilares por meios de métodos especiais.

Em princípio a recuperação primária de petróleo é conduzida pela diferença natural de pressão entre o reservatório e o poço. À medida que a pressão do reservatório decai ao longo do tempo, a taxa na qual o óleo é recuperado diminui. A fim de reestimular a produção de óleo, um fluido (geralmente água) é injetado, através de um processo chamado inundação, objetivando aumentar a pressão do reservatório.

Esse processo é chamado de recuperação secundária. Durante a fase primária a produção de óleos leves é de aproximadamente 25% e de óleos pesados de aproximadamente 5% da estimativa de óleo no local original (OOIP, do inglês *Original Oil In Place*). A produção de óleo secundária irá produzir cerca de 30% do OOIP para óleos leves e 5% no caso de óleos pesados. Isso ainda deixa uma parte significativa do OOIP retido no reservatório, deixando um potencial significativo de 45-90% do OOIP como um alvo para a recuperação avançada ou terciária de petróleo (THOMAS, S., 2008b). A Figura 3 apresenta uma classificação dos processos de recuperação de petróleo e os percentuais de recuperação possíveis para cada etapa.

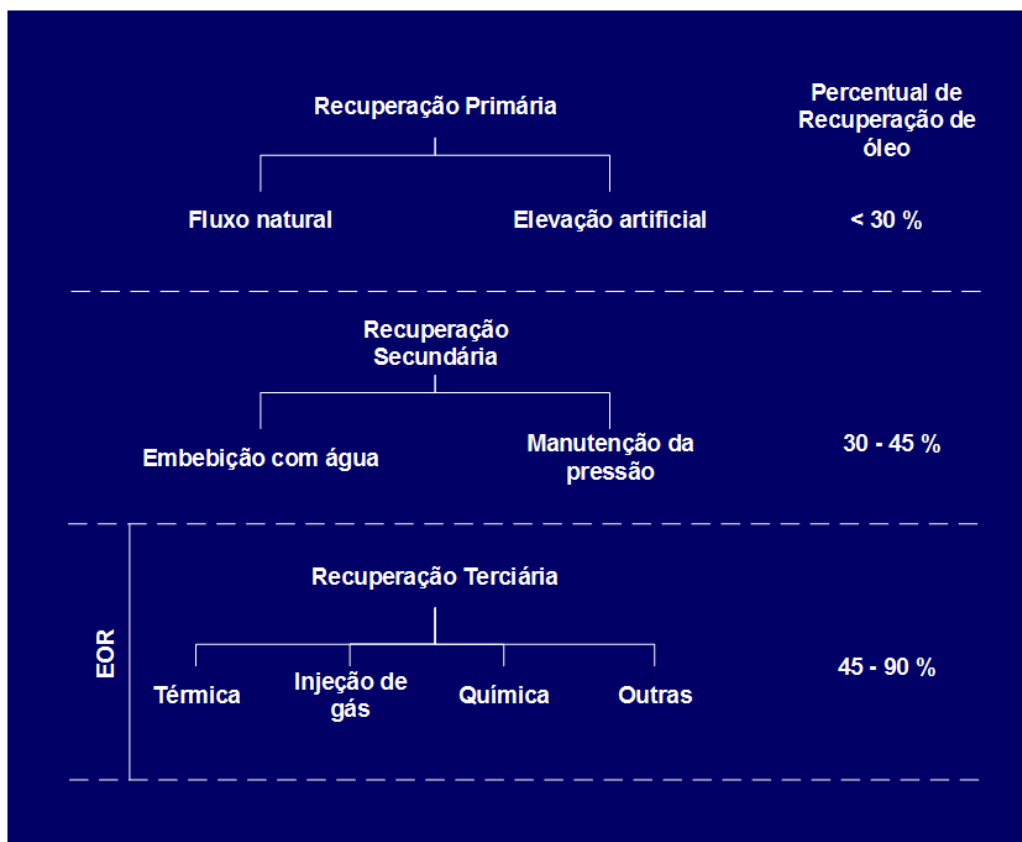


Figura 3. Representação da classificação dos processos de recuperação de petróleo com os seus respectivos percentuais de recuperação (fonte: O Autor).

A recuperação avançada de petróleo também é comumente chamada de recuperação terciária quando ocorre após o processo de injeção de água. A EOR é na verdade um termo genérico que representa uma variedade de técnicas utilizadas para aumentar a produção de petróleo (SCHLUMBERGER, 2017b). As principais técnicas de EOR serão descritas a seguir.

3.2.1. Recuperação térmica

A recuperação térmica de óleo (*TEOR*, do inglês *thermal enhanced oil recovery*) é principalmente aplicada em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, pois foi constatado que a utilização de um processo convencional de recuperação, em poços contendo óleos muito pesados, resulta em uma baixa taxa de recuperação. Essa baixa recuperação se deve principalmente a alta viscosidade do óleo que resulta na dificuldade do mesmo se mover dentro do meio poroso (BRANDT; UNNASCH, 2010).

Existem dois tipos de métodos térmicos, a *injeção de fluidos* aquecidos que compreende a produção de calor na superfície e posteriormente o seu transporte para o interior do reservatório utilizando um fluido, geralmente água, e o processo chamado de combustão *in situ* que consiste na combustão de parte do próprio óleo dentro do reservatório para obtenção de calor. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; THOMAS, J. E., 2004).

3.2.2. Métodos químicos

Os métodos químicos de recuperação consistem basicamente da injeção de substâncias que sejam suscetíveis a interações químicas entre o fluido injetado e o fluido do reservatório, geralmente esses métodos são utilizados em reservatórios que possuem óleos mais viscosos. Dentre os principais fluidos injetados através do método químico destacam-se a injeção de polímeros, de solução surfactante, microemulsão e injeção de solução alcalina. Alguns desses processos podem ainda caracterizar-se como método miscível pelo tipo de interação que ocorre no interior do reservatório (THOMAS, J. E., 2004).

3.2.3. Métodos miscíveis

Os métodos miscíveis de recuperação são processos que visam através da injeção de fluidos miscíveis reduzir ou eliminar as tensões interfaciais do óleo com o fluido injetado, atuando de modo a reduzir as forças capilares e interfaciais que poderiam causar a retenção do óleo no reservatório. Os principais fluidos que podem

ser utilizados nos métodos miscíveis são normalmente o gás liquefeito de petróleo (GLP) e o dióxido de carbono (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

3.2.3.1. *Injeção de banco de GLP*

Este método miscível de recuperação baseia-se na injeção de uma mistura de hidrocarbonetos leves compostos principalmente por etano, propano e butano. Essa mistura apresenta uma característica importante chamada de *miscibilidade ao primeiro contato*, isso significa que a mistura ao entrar em contato com o óleo do reservatório imediatamente se torna miscível reduzindo as tensões interfaciais e facilitando o deslocamento do óleo (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

3.2.3.2. *Injeção de CO₂*

A injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo tem sido usada a mais de 40 anos com o intuito de aumentar a produção de óleo e gás. Ao longo do período de uma operação de EOR com injeção de CO₂, praticamente todo o CO₂ injetado permanece armazenado no reservatório. Esta característica confere ao processo EOR-CO₂ uma vantagem econômica relacionada ao aumento da produção de petróleo, bem como um benefício do ponto de vista ambiental, visto que o armazenamento geológico evita a emissão do CO₂ para a atmosfera (IEA, 2001).

Neste processo, o CO₂ tem uma forte atração pelo óleo, sendo facilmente dissolvido, o que acarreta a vaporização e inchamento do mesmo e consequentemente facilita o seu deslocamento no interior do reservatório. Entretanto, para que ocorra a miscibilidade, existe uma série de aspectos que devem ser favoráveis, como as condições de pressão e temperatura e a composição do óleo (TABER; MARTIN; SERIGHT, 1997).

A injeção de CO₂, além de promover uma alta taxa de recuperação também surge como uma alternativa para o armazenamento geológico de carbono, e essas duas técnicas associadas podem facilmente modificar os índices de emissão de gases de efeito estufa na atmosfera (IEA, 2009).

3.2.3.3. *Processo EOR-CO₂ miscível*

O método EOR-CO₂ miscível tem ganhado destaque nos últimos anos, além da mitigação de impactos ambientais, o CO₂ é um agente de deslocamento único pois possui uma MMP (mínima pressão de miscibilidade, em inglês *minimum miscibility pressure*) relativamente baixa para uma ampla gama de óleos crus (HOLM; JOSENDAL, 1974; IEA, 2007). O processo envolve em geral interações químicas e físicas entre o CO₂ injetado e o óleo presente no reservatório (HOLM; JOSENDAL, 1974). Durante o processo, o CO₂ extrai as frações mais pesadas (C5-C30) do reservatório e desenvolve miscibilidade. O processo é geralmente aplicado para óleos leves e médios (>30° API) em reservatórios rasos e em baixas temperaturas (THOMAS, S., 2008a). A Figura 4 apresenta um esquema unidimensional do processo de EOR-CO₂ miscível.

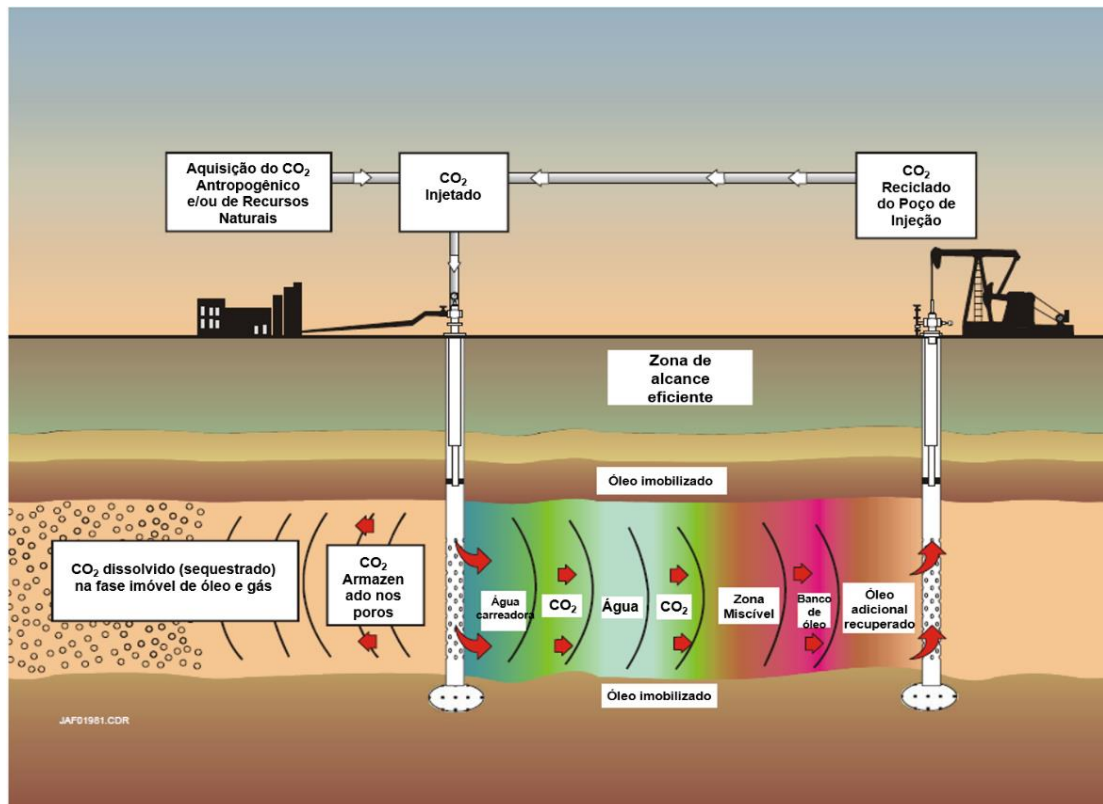


Figura 4. Esquema unidimensional do processo de EOR-CO₂ miscível. Adaptado de (IEA, 2009).

Determinados processos têm sido aplicados e não apresentam um fator de recuperação muito elevado, por isso metodologias alternativas têm sido desenvolvidas, dentre elas destaca-se a injeção alternada de água e gás (WAG, do inglês *Water alternating Gas*) (Figura 4).

Neste processo ocorre uma injeção alternada entre o CO₂ e a água de injeção. Inicialmente o CO₂ injetado tende a interagir com o banco de óleo alterando características como a viscosidade e as tensões superficiais e criando uma zona de miscibilidade óleo/CO₂, alternadamente é injetada a água com o intuito de “forçar” o deslocamento do óleo e promover o deslocamento de parte do óleo residual, antes imóvel. Essas injeções sucessivas e alternadas aumentam a eficiência da extração do petróleo criando uma frente de avanço capaz de alterar as permeabilidades relativas dos fluidos facilitando o deslocamento e a produção do óleo.

3.3. Armazenamento geológico

Além da recuperação avançada de óleo e gás, é possível utilizar a mesma tecnologia para a mitigação de impactos ambientais, promovendo o armazenamento geológico de CO₂ e evitando que este seja emitido para a atmosfera (WHITE, C. M. *et al.*, 2003).

A captura e o armazenamento geológico de CO₂ fornecem uma alternativa para evitar a emissão de CO₂ para a atmosfera através da captura de carbono de fontes estacionárias e da sua injeção em reservatórios geológicos adequados. Considerando que determinadas formações geológicas possuem a capacidade de armazenar óleo e gás naturalmente e por milhares de anos, é possível inferir que essas formações podem servir de reservatório para o CO₂ antropogênico emitido (IPCC, 2005).

O armazenamento geológico foi uma opção de mitigação de impactos ambientais proposta pela primeira vez na década de 70, porém somente após os anos 90 os estudos relacionados a esta técnica começaram a ganhar maior notoriedade, e através dos estudos de (BACHU, S; GUNTER; PERKINS, 1994; BAKLID; KORBOL; OWREN, 1996; GUNTER, WILLIAM D; PERKINS; MCCANN, 1993; HOLLOWAY, 1997; VAN DER MEER, 1992, 1993) o armazenamento geológico de CO₂ passou a ser uma alternativa real e aplicável industrialmente para fins de mitigação de impactos ambientais, tendo seu primeiro projeto executado em 1996 pela Statoil e seus parceiros no campo de gás de Sleipner no Mar do Norte.

O armazenamento geológico de CO₂ pode ser realizado em uma variedade de configurações geológicas em bacias sedimentares. Dentre estas bacias, campos de petróleo, campos de gás depletados, camadas de carvão e aquíferos salinos

profundos são atualmente as principais formações de armazenamento possíveis (Figura 5) (IPCC, 2005).

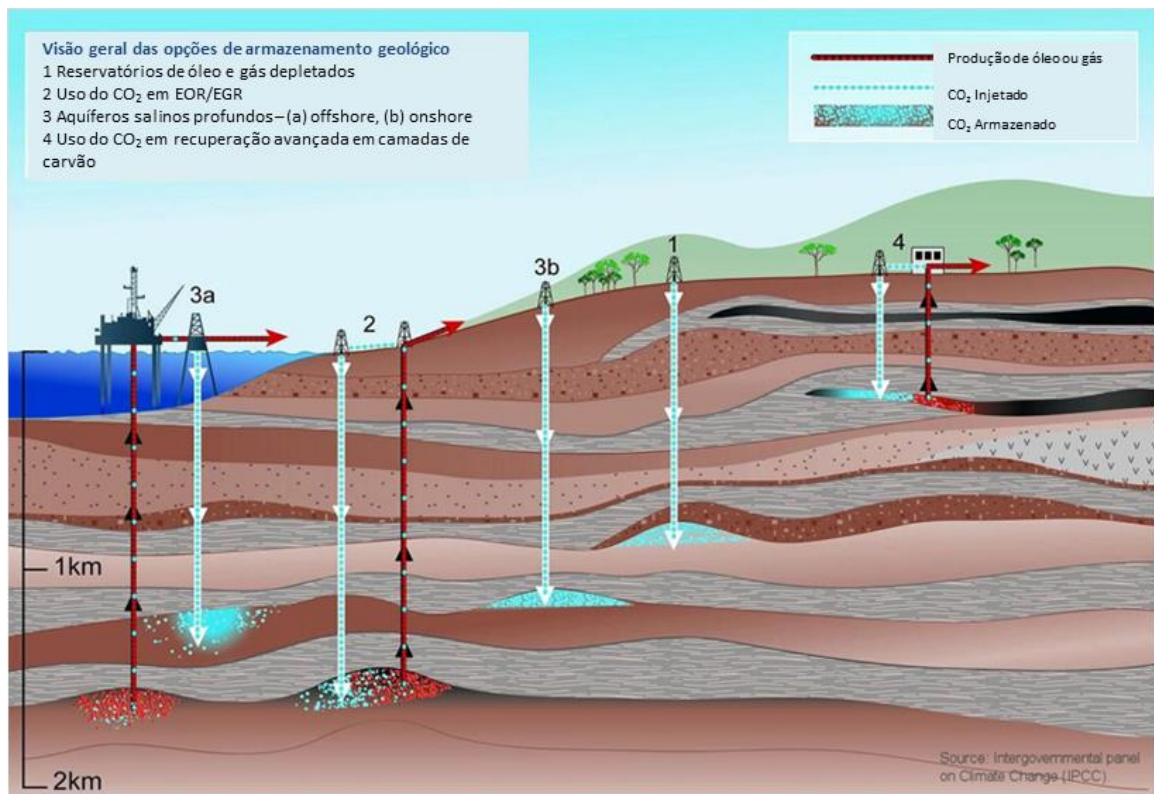


Figura 5. Opções para armazenar CO₂ nas formações geológicas profundas. Adaptado de (IPCC, 2005).

As técnicas de armazenamento geológico que foram aplicadas até o momento são baseadas principalmente no conhecimento e na experiência adquiridos pela indústria de óleo e gás e de armazenamento subterrâneo de gás natural. Embora estas técnicas ofereçam opções razoáveis para o armazenamento de CO₂ em curto prazo, tecnologias avançadas para o armazenamento em formações geológicas podem reduzir significativamente os custos, aumentar a capacidade e melhorar a segurança da injeção de CO₂ (White et al. 2005).

Os fatores a serem considerados para a realização do armazenamento geológico de CO₂ são a eficiência do aprisionamento, o fluxo preferencial, as taxas de fugas, cinética de dissolução de CO₂, cinética de aprisionamento mineral e interações microbianas com CO₂, bem como a influência das mudanças de tensão na rocha capeadora e a integridade do reservatório geológico (BACHU, S; GUNTER; PERKINS, 1994).

3.3.1. Reservatórios geológicos

O petróleo é naturalmente formado a partir da decomposição da matéria orgânica em ambiente quase sem oxigênio, em condições específicas de pressão e temperatura em rochas chamadas de rochas geradoras, e se desloca com o passar do tempo para outra rocha que oferece um tipo de armadilha geológica que mantém o óleo acumulado, esta rocha é chamada de rocha-reservatório (THOMAS, J. E., 2004). Esta rocha pode ser de qualquer natureza, porém para se caracterizar como reservatório é necessário que apresente em seu interior espaços vazios (porosidade), e que esses espaços estejam interconectados, conferindo-lhe a característica de permeabilidade (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

Uma rocha-reservatório é composta por grãos interligados por um material mais fino chamado cimento, entre os grãos existe também um material ainda mais fino chamado matriz. O volume total de uma rocha-reservatório é dado pela soma dos materiais sólidos (grãos, matriz e cimento) e pelo volume dos espaços vazios, esse volume também é chamado de volume poroso. A porosidade de uma rocha pode ser definida por:

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} \quad (3.1)$$

E o volume total da rocha é dado pela soma

$$V_t = V_p + V_s \quad (3.2)$$

onde: ϕ é a porosidade; V_t é o volume total da rocha; V_p é o volume da partícula; e V_s é o volume de sólidos.

Em geral existe uma comunicação entre os poros, porém em virtude da cimentação alguns poros ficam completamente isolados. Sendo assim é determinada como “porosidade absoluta” a razão entre o volume total de poros (conectados ou não) e o volume total da rocha. Já a “porosidade efetiva” é dada pela razão entre o volume dos poros conectados e o volume total da rocha. A porosidade efetiva recebe mais atenção do ponto de vista da engenharia de reservatórios, pois é ela que determina a quantidade máxima de fluidos que podem ser extraídos do sistema

(THOMAS, J. E., 2004). Na Figura 6 é apresentada uma ilustração de um sistema rocha selo-reservatório com a representação de um sistema de poros e de permeabilidade no reservatório.

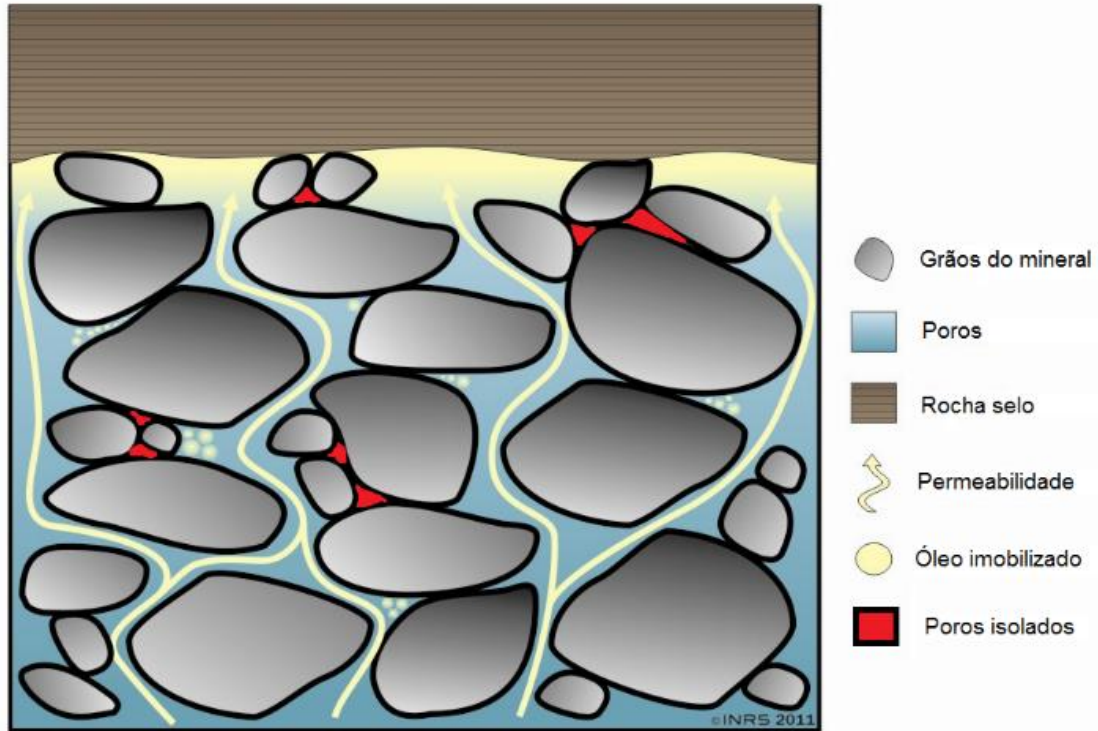


Figura 6. Ilustração da porosidade/permeabilidade de um sistema rocha selo-reservatório (THOMAS, J. E., 2004).

Outro aspecto importante sobre os reservatórios geológicos é a rocha selante, pois é ela que garante a acumulação do óleo no reservatório em virtude da sua baixa permeabilidade fazendo com que exista uma barreira entre o óleo presente no reservatório e o seu escape para a superfície. Além da baixa permeabilidade, outro aspecto da rocha selante determinante na eficiência do aprisionamento do óleo é a sua plasticidade, pois é necessário que haja uma boa plasticidade na rocha selante para que ela, mesmo após ser submetida a esforços de deformações, mantenha a sua integridade e capacidade selante (THOMAS, J. E., 2004). A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo da composição de um sistema de reservatório de petróleo.

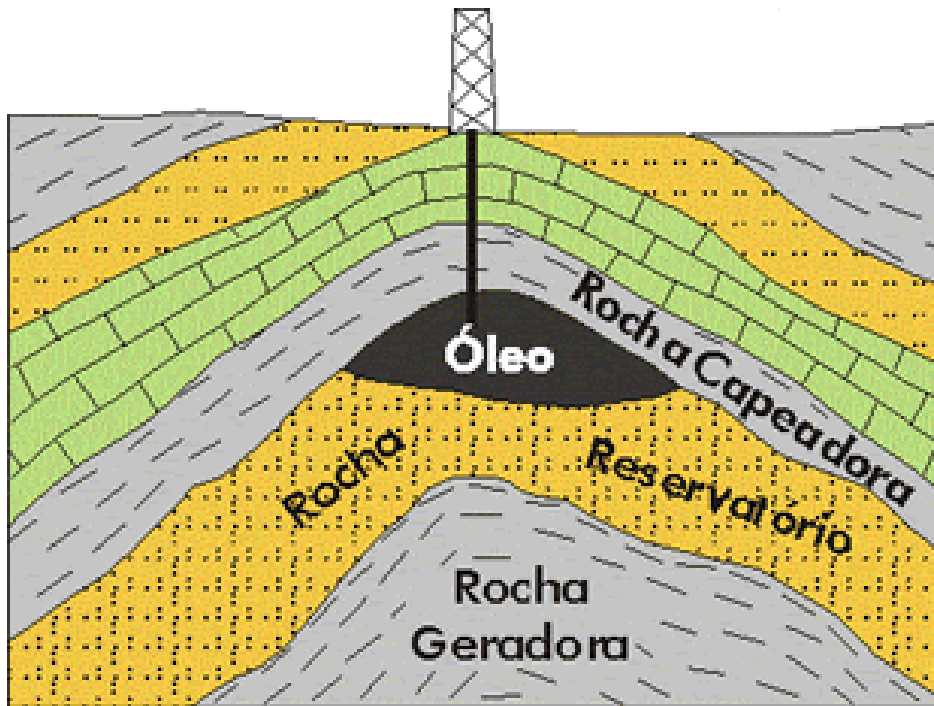


Figura 7. Esquema demonstrando um reservatório de petróleo com o óleo sendo trapeado através de uma trapa anticlinal (Teixeira et al. 2001).

3.3.2. Tipos de reservatório de petróleo

A maioria dos reservatórios geológicos comercialmente explorados são formados por rochas sedimentares, principalmente arenitos e calcários. Entretanto, existem outros tipos de reservatórios que possuem porosidade suficiente para caracterizarem-se como reservatórios importantes (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

3.3.2.1. Reservatórios turbidíticos (arenitos)

Os turbiditos são o tipo de rocha-reservatório mais comum encontrada no mundo, podendo atingir centenas de metros de espessura e grande continuidade lateral. São rochas sedimentares originadas em ambientes sub-aquáticos sujeitos a correntes de turbidez. No Brasil o principal tipo de rocha-reservatório é o turbidito que está presente em aproximadamente 80% dos campos de petróleo (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

3.3.2.2. *Reservatórios de rochas carbonáticas*

Os reservatórios de rochas carbonáticas são essencialmente compostos por calcário e dolomitas. Os reservatórios carbonáticos diferem dos areníticos principalmente em relação à porosidade, sendo os reservatórios carbonáticos mais porosos e permeáveis e também mais passíveis de dissolução (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

A interação entre os fluídos e os minerais presentes no reservatório de petróleo pode ser estudada através da observação das reações químicas destas interações, pois os principais minerais envolvidos nas interações são a calcita e a dolomita que estão predominantes nos reservatórios carbonáticos, sendo estes também os minerais mais reativos do sistema (AHR, 2008a).

A calcita é a forma mais comum do carbonato de cálcio (CaCO_3), apresenta estrutura romboédrica e é a mais estável termodinamicamente. As outras formas de carbonato de cálcio são a aragonita, que tem estrutura ortorrômbica, sendo 1,5 vezes mais solúvel que a calcita, e vaterita, com estrutura hexagonal, sendo 3,7 vezes mais solúvel que a calcita (MORSE; MACKENZIE, 1990a).

A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), muito abundante na natureza e está presente em diversos tipos de reservatórios de petróleo. Mesmo após vários estudos, a sua origem e as suas propriedades em condições subsuperficiais ainda permanecem incógnitas. A principal razão para isso é que sua formação é cineticamente ocultada pela sua estrutura complexa e bem ordenada (MORSE; MACKENZIE, 1990b).

Devido às suas características geoquímicas, os reservatórios carbonáticos apresentam grande potencial para o armazenamento geológico de CO_2 , uma vez que a maioria das reservas mundiais de petróleo (cerca de 60%) são localizadas nesse tipo de rocha sendo, portanto, um alvo de armazenamento interessante quando combinado com EOR (SIQUEIRA, T. A.; IGLESIAS; KETZER, 2017). A injeção de CO_2 nesses reservatórios já está ocorrendo, para fins de EOR, no campo de Lula (Bacia de Santos) utilizando o CO_2 removido das reservas do próprio campo (GCCSI, 2014).

3.4. Propriedades do CO₂

O dióxido de carbono em condições normais de temperatura e pressão encontra-se no estado gasoso, é termodinamicamente muito estável e mais denso do que o ar, sua densidade é de 2,8 kg/cm³ e varia como uma função da temperatura (Figura 8). Segundo Bachu (2003) quanto maior a densidade do CO₂ mais facilmente ele pode ser armazenado como uma fase separada.

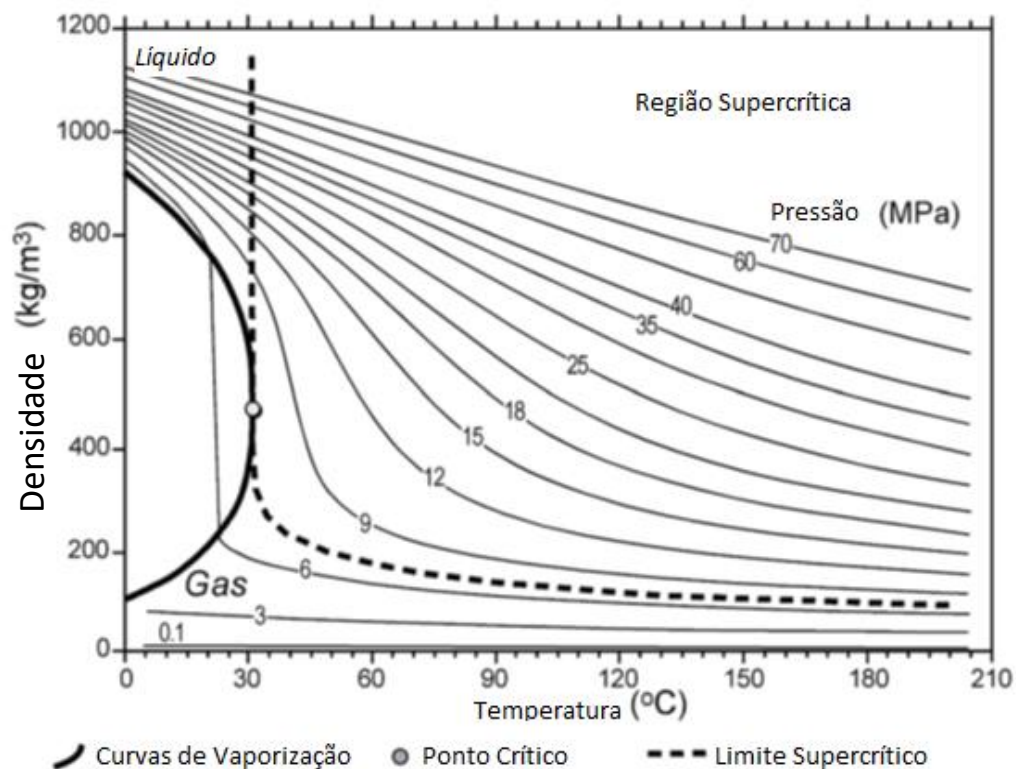


Figura 8. Variação da densidade do CO₂ como uma função da temperatura e pressão, demonstrando faixa de densidade que pode ser encontrada em bacias sedimentares (BACHU, S; ADAMS, 2003).

Em temperaturas maiores do que 31,1 °C e pressões maiores do que 73,8 bar (ponto crítico), o CO₂ encontra-se no estado supercrítico (Figura 9). Esta propriedade torna o CO₂ atrativo para o armazenamento geológico, pois na fase supercrítica o CO₂ se comporta como gás, mas sua densidade é aumentada, chegando a ultrapassar a densidade do CO₂ líquido, o que permite que uma massa muito maior de CO₂ seja armazenada num mesmo volume podendo haver uma otimização do reservatório (BACHU, S, 2000a; IPCC, 2005).

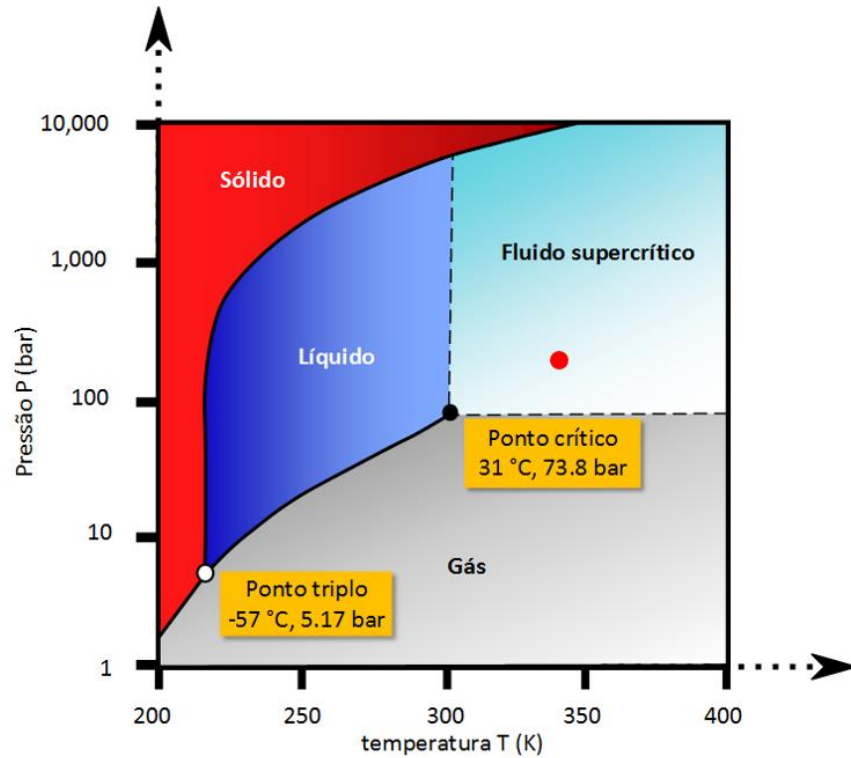


Figura 9. Diagrama de fase do CO₂ evidenciado através do ponto vermelho a condição de trabalho dos ensaios apresentados neste trabalho (Adaptado de (BACHU, S, 2002).

A pressão de vapor do CO₂ aumenta com o aumento da temperatura como observado por (SPAN; WAGNER, 1996) e demonstrado na Figura 10. Na temperatura de 20°C (293,15 K) a pressão de vapor encontra-se em 58,5 bar (8,85 Mpa).

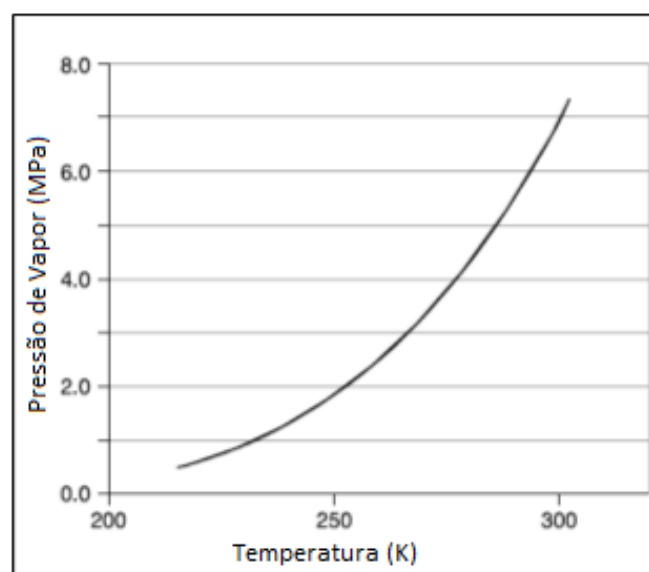


Figura 10. Pressão de vapor do CO₂ como função da temperatura (SPAN; WAGNER, 1996).

Como visto em BACHU (2003), a viscosidade varia como uma função da temperatura e pressão (Figura 11) e na condição de 1 atm (0,10 Mpa) encontra-se em 0,013 mPa.s.

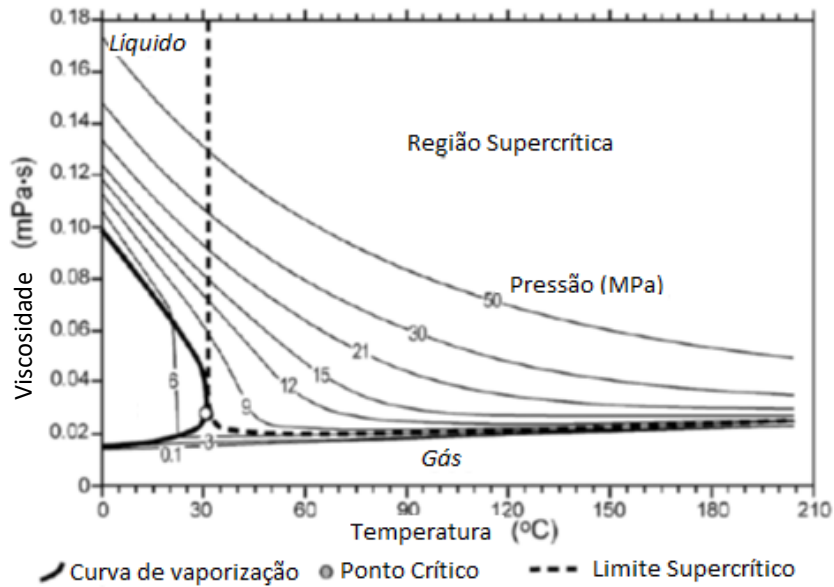


Figura 11. Variação da viscosidade do CO₂ como função da temperatura e da pressão (BACHU, S. 2003).

Partindo do princípio de que as interações geoquímicas que envolvem o armazenamento de carbono ocorrem em fase aquosa, o CO₂ tem de se dissolver primeiro na fase aquosa da formação para que o CO₂ injetado seja capaz de reagir com os minerais da formação (KERVÉVAN; AZAROUAL; DURST, 2005).

Estudos realizados por (BACHU, S, 2000b; BACHU, S; ADAMS, 2003) demonstraram que a solubilidade do CO₂ na fase aquosa aumenta com o aumento da pressão, porém em relação à temperatura apresenta um comportamento anômalo não linear. É observado que até uma temperatura de aproximadamente 80°C a solubilidade diminui e acima dessa temperatura a solubilidade do CO₂ apresenta um comportamento ascendente. Esses fenômenos estão normalmente relacionados as forças de atração intermoleculares entre o CO₂ e os íons disponíveis na solução, sendo diretamente afetados pela salinidade da solução como observado nas Figura 12 e Figura 13.

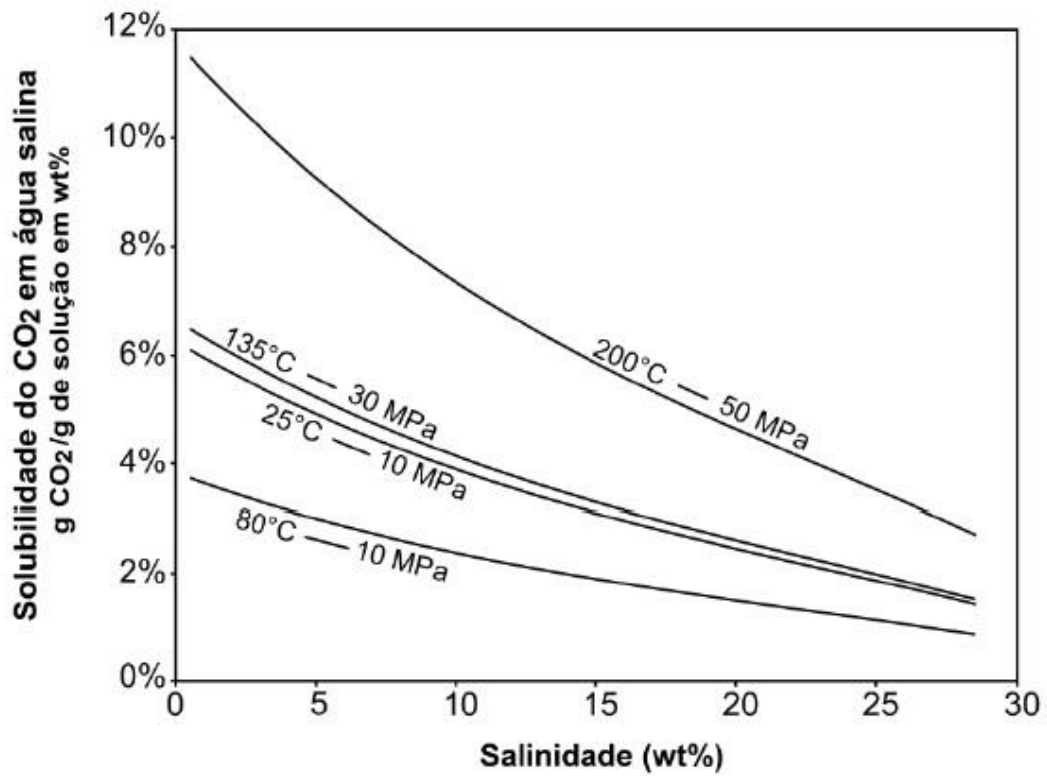


Figura 12. Variação da solubilidade do CO₂ com a salinidade (BACHU, S; ADAMS, 2003).

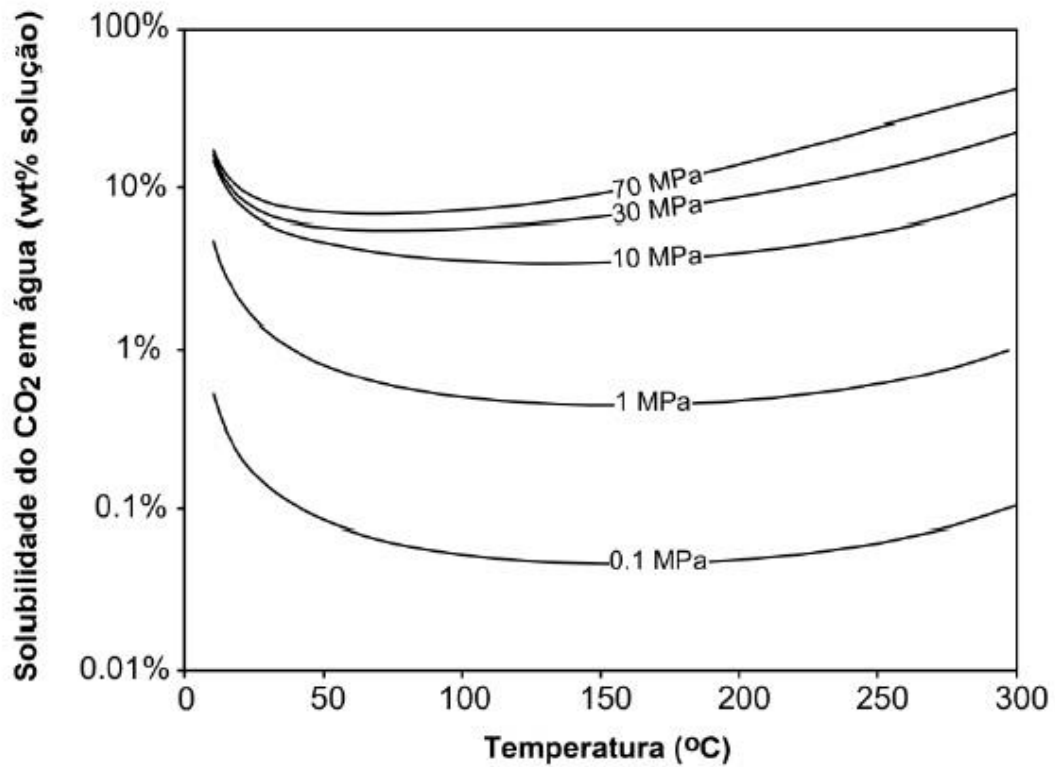


Figura 13. Variação da solubilidade do CO₂ em água com a temperatura e pressão (BACHU, S; ADAMS, 2003).

Ao promover o contato entre o CO₂ e a água observa-se inicialmente um aumento na quantidade de CO₂ dissolvido. O CO₂ dissolvido reage com a água formando ácido carbônico (H₂CO₃). Este ácido se dissocia dando origem posteriormente aos íons bicarbonato (HCO₃⁻). Os íons HCO₃⁻ também sofrem dissociação resultando na formação de íons carbonato (CO₃²⁺) e íons hidrogênio (H⁺) consequentemente reduzindo o pH da água pelo aumento da concentração destes íons em solução (equações 3.3 – 3.6) (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005).



3.4.1. Mecanismos de armazenamento de CO₂

O armazenamento geológico de CO₂ normalmente ocorre em reservatórios geológicos específicos, compostos por uma rocha-reservatório com porosidade e permeabilidade elevadas que forneçam espaço para armazenar o CO₂ e meios para que os fluidos de injeção se movimentem no interior do reservatório. É necessário também que esses reservatórios possuam uma camada de rocha selante de baixa permeabilidade e porosidade para que os fluidos permaneçam aprisionados no interior do reservatório permanentemente, aumentando a segurança do armazenamento (Figura 14) (IEA, 2008). Os principais mecanismos de aprisionamento de CO₂ são o aprisionamento físico e o aprisionamento geoquímico, e serão descritos a seguir.

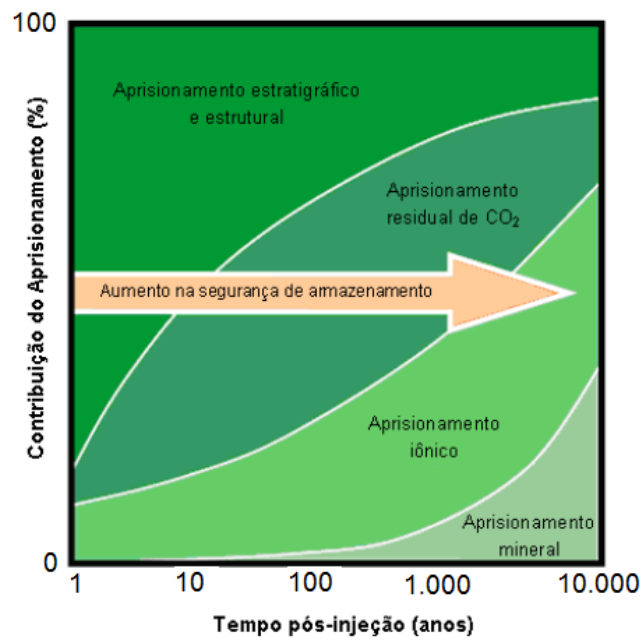


Figura 14. Principais mecanismos de aprisionamento e suas relações com a segurança no armazenamento. Adaptado de (IEA, 2008).

3.4.1.1. *Aprisionamento físico: Estratigráfico e estrutural*

O aprisionamento físico é o principal mecanismo de armazenamento de CO₂ em meios geológicos e ocorre principalmente em reservatórios que possuem uma boa camada selante (Figura 15). Neste tipo de aprisionamento o CO₂ é armazenado em armadilhas estruturais ou estratigráficas ou em uma combinação dos dois (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2014).

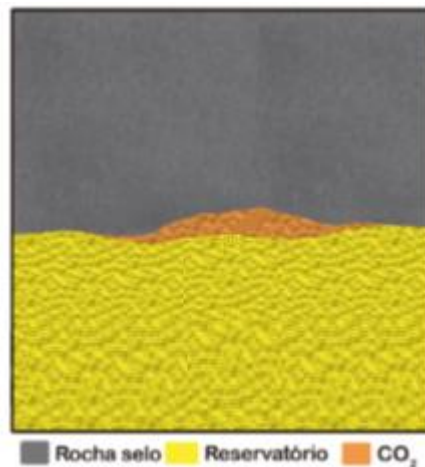


Figura 15. Ilustração do mecanismo de aprisionamento estrutural/estratigráfico (Ketzer et al. 2015)

3.4.1.2. *Aprisionamento físico: Hidrodinâmico*

O aprisionamento hidrodinâmico de CO₂ pode ocorrer em aquíferos salinos que não necessariamente possuem armadilhas fechadas, mas que permitam um deslocamento muito lento em longas distâncias. Quando o CO₂ é injetado nessas formações, ele desloca a água e migra para a parte superior do reservatório em virtude da diferença de densidade. Ao encontrar a rocha selo o CO₂ permanece migrando como uma fase única e acaba sendo aprisionado como saturação residual nos poros da rocha-reservatório (Figura 16) (BACHU, S; GUNTER; PERKINS, 1994).

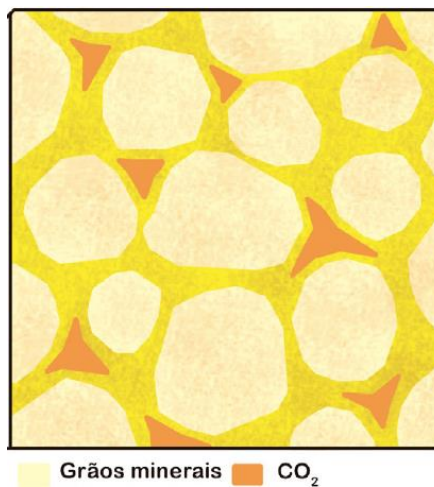


Figura 16. Ilustração do mecanismo de aprisionamento como saturação residual (Ketzer et al. 2015)

3.4.1.3. *Aprisionamento químico*

No aprisionamento químico ocorre a dissolução do CO₂ na água de formação não mais permitindo a formação de uma fase separada, ocasionando o aprisionamento por solubilidade (aprisionamento iônico). Quando ocorre a dissolução do CO₂ na água e a mistura entra em contato com a rocha do reservatório ocorre a formação de espécies iônicas à medida que a rocha vai se dissolvendo acompanhada de um aumento no pH. O aumento no pH associado aos minerais dissolvidos na água pode promover a precipitação desses minerais na forma de carbonatos promovendo o aprisionamento mineral (Figura 17) (WIGAND *et al.*, 2009).

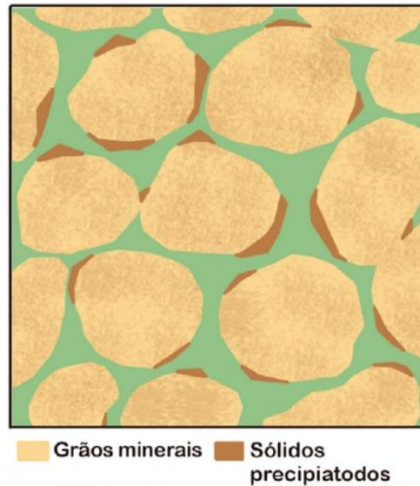


Figura 17. Ilustração do mecanismo de aprisionamento químico através de precipitação de minerais carbonáticos (Ketzer et al. 2015).

3.5. Minerais carbonáticos

Os principais minerais encontrados nas rochas carbonáticas são a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (AHR, 2008b). Estas rochas são depositadas naturalmente em ambientes marinhos, podem se formar pela erosão ou lixiviação e posterior transporte do material carbonático de zonas de dissolução à zonas de precipitação que levam à sedimentação destas rochas em camadas, tais como encontradas na região do Pré-Sal (ACOCELLA; TURRINI, 2010).

3.5.1. Reatividade dos minerais carbonáticos

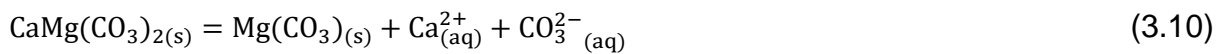
A dissolução de carbonatos metálicos é usualmente descrita por três reações químicas em paralelo as quais ocorrem na interface mineral/água, como descrito a seguir (CHOU; AUSTIN CHANG, 1989; PLUMMER, 1978a).



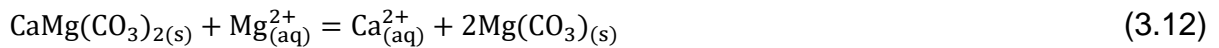
Onde, Me representa um íon metálico bivalente (Ca ou Mg no presente estudo) e k_1 , k_2 e k_3 representam os coeficientes de taxa. PLUMMER (1978) sugere que a

cinética de dissolução da calcita no sistema ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) pode ser dividido em três regimes. No regime 1, representado pela reação (3.7), a dissolução é independente da pressão parcial de CO_2 e, portanto, somente dependente do pH do sistema. No regime 2 a dissolução é dependente tanto da pressão parcial de CO_2 quanto do pH do sistema e é representado pela reação (3.8), enquanto que no regime 3, representado pela reação (3.9), o início da precipitação do cálcio apresenta importante influência além do pH e da pressão parcial de CO_2 .

Para a dolomita, a reação de dissolução na água está representada a seguir.



De forma mais lenta que as reações (3.10) e (3.11), verifica-se,



A diferença de concentração da dolomita na dissolução com relação ao tempo pode ser expressa como:

$$\frac{d\text{Ca}}{dt} = k_1 \cdot a_{\text{H}^+}^n + k_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}^p + k_3 - k_3 \cdot a_{\text{CaMg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.13)$$

De forma similar, (GLEDHILL; MORSE, 2006; MORSE; MACKENZIE, 1990b) já haviam apresentado a equação para a dissolução da calcita como apresentado em (3.14).

$$\frac{d\text{Ca}}{dt} = k_1 \cdot a_{\text{H}^+} + k_2 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_3 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.14)$$

Os valores do expoente n variam de 0,5 até 0,75 para a dolomita (ZHANG et al., 2007), enquanto p é igual a 1 (POKROVSKY et al., 2009). O primeiro termo da equação (3.13) corresponde a protonação da superfície sólida da rocha em $\text{pH} \leq 5$, o segundo termo a interação da superfície com o ácido carbônico em $4 \leq \text{pH} \leq 6$, o terceiro termo tem relação com a superfície de hidratação em $\text{pH} > 6$, e o quarto termo leva em consideração a reação de precipitação (POKROVSKY et al., 2009).

3.5.2. Influência do pH na dissolução/precipitação

A maioria dos autores concordam que o pH, tanto quanto a temperatura, pressão e salinidade, possui correlação com a dissociação de minerais carbonáticos (DILMORE *et al.*, 2008; DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005). Em condições de armazenamento de CO₂, os efeitos do mesmo dissolvido no meio são de segunda ordem de importância quando comparados aos efeitos do pH na dissolução. (POKROVSKY *et al.*, 2009).

Baixos valores de pH tendem a indicar um favorecimento da dissolução (3.14) da dolomita, enquanto pH elevados são associados a precipitação (POKROVSKY; GOLUBEV; SCHOTT, 2005).



Na Figura 18 é apresentada a especiação do CO₂ dissolvido como uma função do pH em meio salino, onde é possível observar as faixas predominantes dos íons em solução que indicam o potencial de dissolução ou precipitação mineral em função do pH e das espécies disponíveis no meio. Em valores de pH elevados observa-se uma maior quantidade de íons CO₃²⁻, que de acordo com a (equação 3.15) promove o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de carbonatos e conseqüentemente a sua precipitação (LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005).

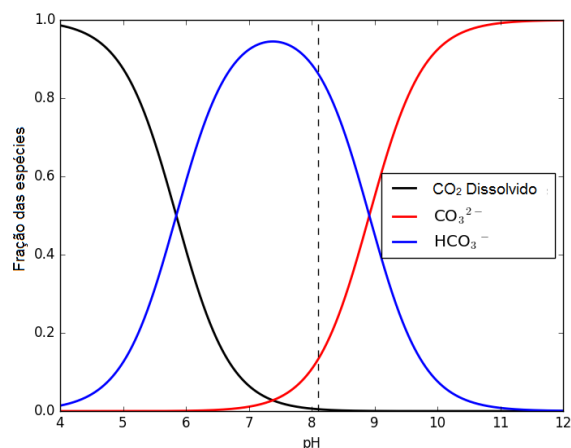


Figura 18. Especiação do CO₂ dissolvido como função do pH em uma solução de NaCl 1 M à 60 °C (LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005).

3.5.3. Dificuldades experimentais na medida do pH

O pH não é apenas um dos mais importantes parâmetros a ser estudado, como também é de difícil medição sob condições de alta pressão (POKROVSKY; SCHOTT, 2001). Parte do problema consiste em se obter medições do pH *in situ*, seguindo as condições de temperatura e pressão do experimento realizado em laboratório, podendo acarretar em distorções dos resultados. A pressão total atua como importante variável na medição do pH, pois os eletrodos de medição do pH utilizados habitualmente não são capazes de resistir as altas pressões das condições experimentais. Mesmo em situações de laboratório altas pressões parciais de CO₂ (*p*CO₂) podem originar resultados que não condizem com os esperados para as condições no reservatório.

Sendo assim, prever o pH da dissociação mineral se torna mais complexo à medida que se afasta das condições normais de temperatura e pressão. Os valores medidos de pH devem ser corrigidos através de modelos matemáticos dada a diferença de pressão existente entre a pressão atmosférica e a pressão do interior do reator no ensaio (Ketzer et al. 2009; Gaus 2010).

3.6. Interações CO₂-fluido-rocha

O estudo da geoquímica das interações entre CO₂-fluido-rocha, em um reservatório para fins de armazenamento geológico e recuperação avançada de petróleo, baseia-se fundamentalmente em experimentos em laboratório e na utilização de ferramentas de modelagem numérica (Kaszuba, Janecky, e Snow 2005; Bateman et al. 2005). Experimentos em laboratório visam simular as interações entre CO₂-fluido-rocha em condições de reservatório, utilizando reatores que possam ser submetidos a pressões e temperaturas similares as encontradas nas formações geológicas com o intuito de compreender como essas interações interferem nos mecanismos de aprisionamento de CO₂. Duas metodologias normalmente são utilizadas: reações em sistemas estáticos (em batelada) ou dinâmicos (com fluxo contínuo de CO₂) (HELLEVANG; PHAM; AAGAARD, 2013).

Uma maneira simples de estudar estas interações é utilizar os princípios de equilíbrio termodinâmico em modelagem numérica, onde o sistema reage

espontaneamente em direção a menor energia livre total. Tais cálculos requerem somente o conhecimento da estabilidade termodinâmica de minerais, compostos orgânicos, soluções aquosas, gases e água, os quais estão disponíveis em extensas bases de dados termodinâmicos (Iglesias, Bressan, e Ketzer 2009).

As simulações numéricas podem ser essencialmente melhoradas se além das interações químicas, utilizar modelos mais robustos que levam em consideração a cinética de dissolução e precipitação dos minerais com a introdução de modelos de leis de velocidade, os efeitos do fluxo das diferentes fases (CO_2 , água, óleo) no reservatório, transporte de calor e massa. Essas simulações que consideram transformações químicas e modelos de fluxo e transporte são chamadas de transporte reativo. Para modelar interações geoquímicas, informações relevantes incluem a composição mineralógica do reservatório, composição físico-química da água de formação (íons, pH, temperatura) e informações hidrológicas do reservatório que irão permitir simulações mais precisas de modelos de transporte reativo (LIN *et al.*, 2008).

3.6.1. Reações em sistemas estáticos (batelada)

Nas reações em batelada, amostras de rocha do reservatório e solução aquosa são adicionadas ao reator que é posteriormente fechado hermeticamente e preenchido com CO_2 até a pressão desejada. Normalmente, estas reações apresentam um aparato experimental semelhante ao da Figura 19 (KETZER, J M *et al.*, 2009).

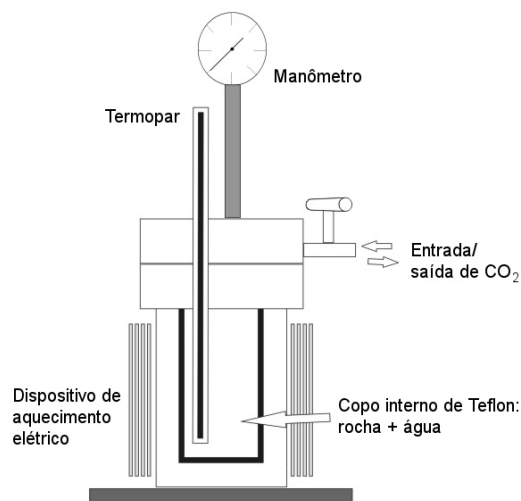


Figura 19. Esquema representando o aparato utilizado em experimentos realizados em batelada (Ketzer *et al.* 2009).

Os reatores podem ser construídos com distintos materiais como aço (POKROVSKY, OLEG S.; GOLUBEV; SCHOTT, 2005), titânio (MITO; XUE; OHSUMI, 2008) ou Hastelloy (uma liga metálica contendo níquel) (PORTIER; ROCHELLE, 2005), sendo essas últimas duas ligas, preferencialmente usadas em meios altamente corrosivos. O aquecimento é realizado com mantas termostatzadas, controladas por termopares, ou colocando todo o sistema em estufas. O sistema é mantido pelo tempo necessário para que sejam observadas alterações significativas, podendo variar desde reações curtas com duração de 24 h (BATEMAN *et al.*, 2005) até reações muito longas, de aproximadamente 5000 h (Iglesias, Bressan, e Ketzer 2009).

Acoplando amostradores ao sistema, é possível coletar alíquotas da fase aquosa para acompanhar experimentos muito longos. Condições mais enérgicas (temperatura e pressão) do que as existentes na formação podem ser utilizadas, de modo a acelerar os processos químicos e diminuir o tempo de reação, embora neste caso a confiabilidade dos resultados possa ser afetada (Iglesias, Bressan, e Ketzer 2009; Ketzer *et al.* 2009). Em experimentos em condições mais reativas do que as encontradas no reservatório (temperatura ou acidez), os resultados devem ser analisados com cautela, uma vez que a cinética de reação de cada mineral presente em uma amostra de rocha é afetada de maneira diferente em temperaturas mais elevadas do que a temperatura real do sistema. É importante para a qualidade e confiabilidade dos resultados que os reagentes sejam bem caracterizados antes e depois de cada experimento. Idealmente para experimentos mais longos, amostras de fluido devem ser coletadas do reator de tempo em tempo e analisadas (DEVIDAL; SCHOTT; DANDURAND, 1997).

3.6.2. Reações em fluxo contínuo

Outra abordagem consiste em experimentos de fluxo contínuo, onde as amostras de rochas e a solução aquosa são submetidas a um fluxo constante de CO₂ pressurizado a uma taxa conhecida, como mostra a Figura 20. Alternativamente, é possível utilizar um fluido reativo preparado previamente contendo a solução salina e o CO₂ em equilíbrio (KETZER, J M *et al.*, 2009; SCHÜTZ *et al.*, 2011), fazendo-o passar pela amostra. As reações de fluxo reproduzem mais fidedignamente as condições iniciais do armazenamento, quando ocorre a injeção e fluxo de CO₂ dentro do reservatório. Durante o processo de armazenamento, com a pluma de CO₂

eventualmente estável em longo prazo, os experimentos de batelada reproduzem estas condições eficazmente, dentro das limitações inerentes ao experimento.

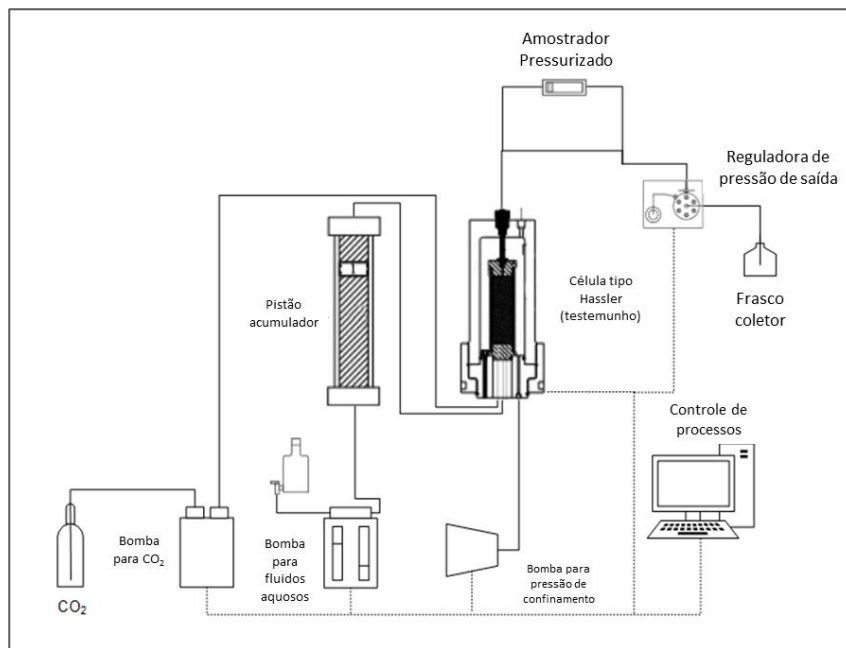


Figura 20. Representação esquemática do equipamento usado em estudos de fluxo contínuo de água/salmoura em rochas reservatório (fonte: O Autor).

Com esta concepção, é possível avaliar a permeabilidade da rocha e suas variações com a dissolução e precipitação de minerais. Por meio de Tomografia Computadorizada (técnica de imagem por Raios-X em 3D) com a resolução adequada, é possível acompanhar as mudanças na porosidade da rocha após ou mesmo durante os experimentos de fluxo, colocando a célula reator no tomógrafo em intervalos de tempo selecionados ou em reatores que contenham tomógrafos acoplados.

Uma vasta gama de modelos experimentais é possível para esse método, modificando as fases fluídas, as taxas de fluxo, o tamanho e a forma da amostra de rocha e a colocação no reator. Essencialmente as técnicas de caracterização empregadas tanto para a solução como para as amostras minerais são as mesmas usadas nos experimentos em batelada (IGLESIAS, R S; BRESSAN; KETZER, 2009).

3.6.3. Estudos experimentais

Dentre os principais estudos relacionados ao sequestro geológico de carbono, destacam-se os estudos realizados por (GUNTER, W D *et al.*, 1997) e (KASZUBA, J

P; JANECKY; SNOW, 2003). Estudos envolvendo o comportamento do CO₂ supercrítico em condições de temperatura e pressão de reservatório, visando compreender a influência das interações CO₂-fluido-rocha e a precipitação de minerais em um sistema que simula o armazenamento geológico em aquífero salino, vêm sendo realizados e aprimorados ao longo dos anos. Vários estudos importantes foram realizados com o intuito de compreender as reações que ocorrem durante a injeção do CO₂ em reservatórios geológicos utilizando uma abordagem experimental semelhante à adotada por GUNTER et al. 1997 e KASZUBA et al. 2003.

A maioria dos estudos anteriores investigou reservatórios siliciclásticos e, mais recentemente, os reservatórios carbonáticos começaram a receber mais atenção. O fato de os estudos com carbonatos só ganharem notoriedade nos últimos anos não surpreende, pois as formações carbonáticas são mais suscetíveis a alterações quando em contato com o CO₂ em meio aquoso em comparação com os reservatórios siliciclásticos, que não apresentam uma variação significativa em um curto período de tempo (GAUS, IRINA, 2010; HUQ *et al.*, 2015; KETZER, J M *et al.*, 2009; LUHMANN *et al.*, 2014; LUQUOT; GOUZE, 2009).

O procedimento experimental adotado na maioria dos experimentos relacionados consiste em preparar uma solução salina sintética simulando a água de injeção (Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005), medir o pH da solução salina, posteriormente e durante os experimentos (Kaszuba, Janecky *et al.*, 2003; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005) e analisar por Difração de Raios-X (DR-X) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e/ou microscopia ótica a composição do reservatório e/ou as amostras utilizadas nos ensaios (Kaszuba, Janecky *et al.*, 2003; Druckenmiller e Maroto-Valer, 2005; Yu, Liu *et al.*, 2012).

A seguir são apresentados os estudos experimentais mais relevantes sobre as interações CO₂-fluido-rocha em reservatórios carbonáticos.

GUNTER e colaboradores (1997) realizaram estudos de modelagem geoquímica visando prever o comportamento do CO₂ armazenado em aquífero salino. Os experimentos realizados a 105 °C e 90 bar durante um mês mostraram muito pouco das reações geoquímicas nesta escala de tempo, as reações ocorridas foram devido as rápidas reações dos minerais carbonáticos. Pelo modelo geoquímico PATHARC.94 foi previsto que para as reações atingirem o equilíbrio levaria entre 6-40 anos.

Os experimentos e a modelagem geoquímica indicaram que as reações de aprisionamento de CO₂ são lentas, na ordem de dezenas a centenas de anos, porém suficientemente rápidas para aprisionar o CO₂ de maneira eficaz. A respeito da preocupação com a precipitação do carbonato mineral e diminuição da permeabilidade do aquífero, observou-se que o processo de dissolução é predominante nas regiões próximas ao poço de injeção provocando aumento na porosidade e permeabilidade do reservatório. A precipitação ocorrerá em um período maior de tempo e distante do poço de injeção. GUNTER e colaboradores concluíram que no período de milhares de anos essas reações geoquímicas podem capturar e armazenar mais de 90% do CO₂ injetado.

No estudo realizado por KASZUBA e colaboradores (2003), os resultados mostraram que além do decréscimo do pH ocorre a precipitação de magnesita e outros carbonatos e silicatos minerais em função da dessecação da fase aquosa (dissolução de água no CO₂ supercrítico). Este foi um dos primeiros estudos realizados para avaliar o potencial das interações geoquímicas em várias fases para o aprisionamento de carbono. YU e colaboradores (2012) apontam que a dissolução de carbonatos ocorre em pH ácido, e sua precipitação ocorre com a elevação do pH e a dessecação da fase aquosa, e a dissolução do CO₂ na água ocorre logo após a injeção, promovendo um decréscimo de pH para aproximadamente 4,5 em virtude da formação de ácido carbônico, sendo a dissolução dependente da pressão de injeção e da concentração da solução salina (Portier e Rochelle, 2005).

Um dos primeiros trabalhos experimentais dedicado a estudos sobre a injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos, foi publicado por (LUQUOT; GOUZE, 2009), onde foi realizado um estudo sobre o comportamento dos reservatórios calcários da formação Mondeville (Bacia de Paris, França) interagindo com o CO₂ injetado, através de uma série de quatro experimentos de fluxo contínuo. Os experimentos visaram simular a transferência de massa que ocorre próximo e a distâncias crescentes do poço de injeção.

Os padrões esperados de dissolução da rocha controlada pela composição do fluido de injeção podem ser observados nas imagens de microtomografia de raios X (Figura 21). No experimento D1, com a maior pressão de CO₂ (10 MPa), ocorreu aumento da porosidade e a formação de *wormholes* (caminhos preferenciais) localizados próximos da entrada dos fluidos. O experimento D2 (6 MPa) mostrou padrões de dissolução localizados, mas distribuídos de forma mais difusa a através e

ao longo da amostra. Por outro lado, observa-se uma alteração homogênea de porosidade ao longo da amostra para o experimento D3, a uma pressão menor (2,5 MPa), com padrões de dissolução uniformemente distribuídos e sem caminhos de fluxo preferenciais visíveis.

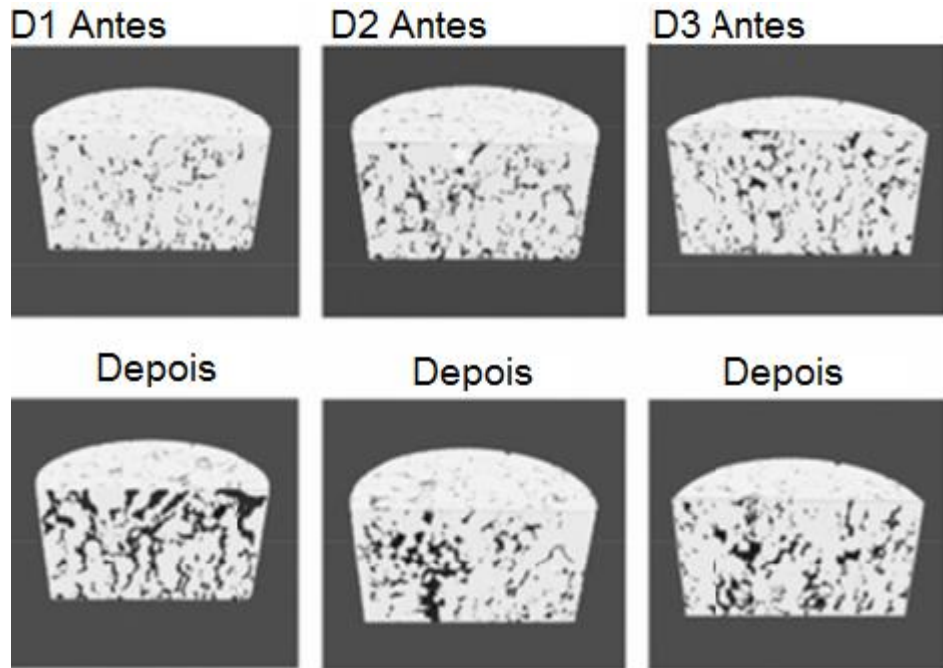


Figura 21. Imagens de microtomografia de raios-x durante a injeção de fluidos, antes da injeção (linha superior) e após a injeção (linha inferior). Experimentos D1, D2 e D3, foram realizados em 10, 6 e 2,5 MPa, respectivamente. As áreas escuras e cinzentas representam espaços vazios e a matriz sólida, respectivamente (LUQUOT; GOUZE, 2009).

Observou-se que os processos de dissolução e precipitação nessas amostras de carbonato não ocorrem uniformemente próximo aos locais de injeção, porém a maiores distâncias do ponto de injeção, as reações de dissolução e precipitação adquirem maior estabilidade tendendo ao equilíbrio.

WANG et al. (2013) realizou uma série de experimentos em condições de reservatório com o objetivo de avaliar a importância da reatividade de uma rocha dolomítica em água saturada com CO₂ supercrítico para fins de CCS e EOR. Esses experimentos foram realizados com a reação da dolomita com água saturada com CO₂ supercrítico a 55 °C e 110 °C, temperaturas características de um reservatório no Sudoeste de Wyoming, e 25 MPa. Alguns experimentos foram conduzidos a 220 °C e 25 MPa para acelerar as taxas de reação.

Os resultados deste estudo indicam que a dolomita não reage com o CO₂ supercrítico anidro. No entanto, quando foi reagido com a solução saturada com CO₂ foi possível observar a precipitação de minerais de carbonato. Observou-se que a temperatura e o tempo de reação podem controlar a composição, a morfologia e a extensão da formação de novos minerais de carbonato.

Os autores argumentam que a dissolução mineral e a re-precipitação podem alterar a estrutura porosa do reservatório, afetando a dinâmica do contato da interface entre as fases, impactando a permeabilidade relativa e a pressão capilar dentro do reservatório. As mudanças nessas propriedades podem influenciar a eficiência dos mecanismos físicos de armazenamento de dióxido de carbono, a sua injetividade e as taxas de produção de óleo em processos de EOR.

Um estudo conduzido por SMITH e colaboradores publicado em 2013 foi realizado com o objetivo de avaliar a reatividade do reservatório com o CO₂ injetado no projeto Weyburn-Midale no Canadá. Através de técnicas de caracterização avançadas, foram analisados os efeitos da concentração de CO₂ dissolvido em água em amostras de carbonato (margoso e calcítico). Os experimentos foram conduzidos com o objetivo de simular condições do reservatório, usando uma pressão de confinamento de 24,8 MPa e temperatura de 60 °C. O CO₂ foi injetado a uma taxa constante de 0,05 ML.min⁻¹.

A comparação entre as microtomografias de raios-X das amostras de carbonato margoso antes e depois da reação com salmoura rica em CO₂ (11-50 h de tempo de reação) mostrou um padrão de dissolução homogênea (Figura 22 (c) e (d)). A maior parte da dissolução mineral foi observada na região do ponto de entrada da amostra (em um intervalo de alguns milímetros).

Após a reação, a dissolução das amostras calcíticas foi localizada em canais ou *wormholes* que abrangem todo o comprimento do testemunho (Figura 22 (a) e (b)). As imagens de microtomografia após a reação mostraram que um canal preferencial dominante pode transportar a maior parte do fluido no final de cada experimento.

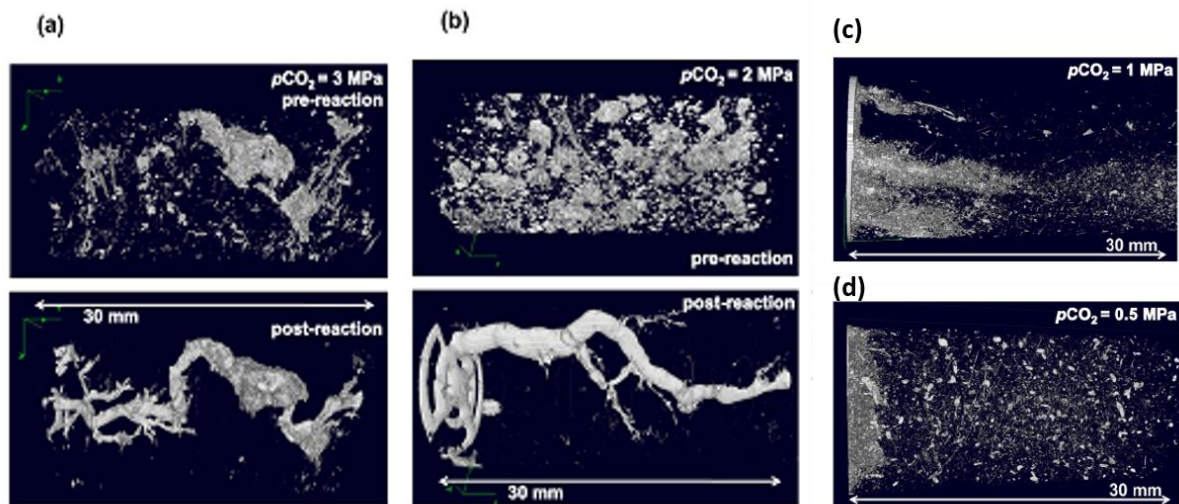


Figura 22. Imagens antes e depois da reação, para amostras calcíticas reagidas em $p\text{CO}_2$ de 3 MPa (a) e 2 MPa (b), e 1 MPa (c) e 0,5 MPa (d) para as amostras margosas (SMITH *et al.*, 2013).

O comportamento observado na dissolução dos carbonatos em ambas as amostras se encaixa nas expressões de taxas de reação gerais, ligando a dissolução à termodinâmica. Além disso, a constante da taxa de dissolução da calcita foi 17 vezes maior que a taxa de dissolução da dolomita durante as reações. Constatou-se que as taxas de transferência de massa da calcita foram aproximadamente duas vezes mais rápidas do que as taxas de transferência de massa da dolomita.

Observou-se neste estudo que a heterogeneidade dos espaços porosos dessas rochas carbonáticas exerceu uma forte influência sobre o tipo de dissolução, resultando em uma relação entre a porosidade e a permeabilidade. A distribuição do espaço poroso mais homogêneo levou a frentes de dissolução estáveis, causando apenas pequenas mudanças na permeabilidade.

Essas observações sugerem especificamente que a formulação da taxa de dissolução cinética de carbonato não requer uma dependência adicional de pH ou $p\text{CO}_2$, e pode ser aplicável quando a variação do pH é relativamente baixa (SMITH *et al.*, 2013).

Um estudo conduzido por (ELKHOURY; AMELI; DETWILER, 2013) verificou a dissolução e a deformação em rochas carbonáticas fraturadas, causadas pelo fluxo de salmoura rica em CO_2 sob condições de reservatório. As amostras de rocha utilizadas nestes experimentos foram obtidas a partir da formação de Midale inferior do campo de Weyburn no Canadá. Os experimentos foram realizados em pressões

próximas a 14 MPa de pressão de poro, 60 °C e taxas de fluxo variando de 0,1 mL/min a 20 mL/min.

Os autores observaram que a presença de fraturas não altera significativamente o processo de formação de caminhos preferenciais. Os resultados mostraram que em fluxos elevados, a dissolução do meio poroso resulta em um padrão de crescimento ramificado, enquanto a presença de uma fratura preexistente fornece um caminho de fluxo preferencial que cresce uniformemente sem indicação de ramificação na matriz porosa.

Em um estudo publicado em 2014, LUQUOT e colaboradores realizaram uma série de experimentos de transporte reativo reproduzindo condições de reservatório (100 °C e 12 MPa), injetando salmoura rica em CO₂ em amostras de rocha calcária oolítica (99% de calcita) (LUQUOT; RODRIGUEZ; GOUZE, 2014). Com o objetivo de entender os regimes de dissolução próximos e longe do poço de injeção, experimentos foram realizadas a diferentes pressões parciais de CO₂ (variando de 0,034 MPa a 3,4 MPa). Os resultados foram avaliados combinando técnicas de imagem de microtomografia de raios-x e análise da geometria da rede de poros obtida a partir das imagens.

A análise dos resultados mostra uma dependência do padrão de dissolução com taxa de injeção de CO₂, que está ligada à acidez média. Taxas de injeção mais elevadas (meios mais ácidos) induzem dissolução localizada em caminhos preferenciais, enquanto taxas mais baixas resultam em dissolução mais homogênea.

Ao quantificar as mudanças na conectividade dos poros através da análise da estrutura da matriz porosa, os autores observaram que taxas de injeção mais elevadas aumentam o número de ramificações pontuais na matriz porosa após o experimento de dissolução, o que significa um crescimento de caminhos de fluxo preferencial, aumentando a conectividade e a permeabilidade. Essas alterações podem favorecer o deslocamento de CO₂ perto do poço de injeção, onde a pressão parcial é maior. No entanto, observou-se que, a uma distância maior do poço de injeção, a diminuição da permeabilidade e o aumento da porosidade ocorrem simultaneamente devido ao acúmulo de partículas microporosas produzidas pela dissolução mineral e possivelmente pelo deslocamento destas partículas até a garganta dos poros.

Uma contribuição importante para o estudo da cinética de dissolução dos minerais carbonáticos foi dada por (POKROVSKY, OLEG S. *et al.*, 2009). Eles investigaram o efeito da temperatura na taxa de dissolução de calcita, dolomita e

magnesita longe do equilíbrio, em soluções ligeiramente ácidas. Para os três minerais, o efeito de $p\text{CO}_2$ foi observado como sendo de segunda ordem de importância em relação ao pH e à concentração de íons carbonato e bicarbonato. Observou-se que o efeito da $p\text{CO}_2$ e de temperaturas entre 60 a 100 °C torna-se insignificante para a taxa de dissolução de calcita (MONTES-HERNANDEZ; FINDLING; RENARD, 2016).

Nas condições avaliadas, as principais variáveis observadas foram as concentrações de íons de carbonato e bicarbonato dissolvido, o pH elevado e o efeito inibidor do CO_2 . Dolomita e magnesita apresentaram um fator de inibição da dissolução do CO_2 em pH 5-6 sendo aproximadamente dez vezes maior que a inibição da calcita. Em pH ácidos e próximos a neutralidade, as taxas de dissolução medidas a 150 °C são iguais ou inferiores às medidas a 100 °C e a 60 °C (POKROVSKY, OLEG S. *et al.*, 2009).

Em pH superior a 5, o CO_2 dissolvido se transformará predominantemente em íons bicarbonato que atuará como um inibidor de dissolução, e pode ser por isso que a estabilidade do reservatório foi maior do que o esperado neste estudo (KASZUBA, JOHN P; JANECKY, 2009; MARCON; KASZUBA, 2015). Portanto, os resultados obtidos pelos autores sugerem uma boa eficiência para o armazenamento geológico em rochas sedimentares carbonáticas. As seguintes condições ideais para o armazenamento de CO_2 são recomendadas pelos autores: (i) reservatórios de carbonato de dolomita ou magnesita, especialmente longe da frente de injeção de CO_2 ; (ii) presença de calcita próximo ao poço de injeção, de modo a proporcionar uma elevada concentração de HCO_3^- e pH superior a 5; (iii) temperatura entre 100 °C a 150 °C; e (iv) pressão parcial de CO_2 de 50 atm ou superior (POKROVSKY, OLEG S *et al.*, 2009).

No entanto, de acordo com (PENG *et al.*, 2015) e (WUNSCH *et al.*, 2013), a dissolução promovida pelo CO_2 pode desempenhar um papel significativo na cinética das taxas de dissolução da calcita em temperaturas de 50 °C a 100 °C e pressões parciais de CO_2 de 60 a 138 bar. Observou-se que as taxas de dissolução da calcita no sistema $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ aumentaram com o aumento da pressão parcial de CO_2 (WUNSCH *et al.*, 2013). É importante observar que o sistema experimental projetado especificamente por (PENG *et al.*, 2015) para essas experiências é diferente e foi usado para eliminar a resistência à transferência de massa e para acessar as taxas de reação sob regime reativo de superfície controlada em condições distantes do

equilíbrio (PENG *et al.*, 2015; POKROVSKY, O S; GOLUBEV; SCHOTT, 2005; WUNSCH *et al.*, 2013).

A injeção de CO₂ em reservatórios carbonáticos tem recebido cada vez mais atenção, uma vez que novas tecnologias e métodos estão disponíveis para investigar seus efeitos sobre esses reservatórios, que são mais suscetíveis a alterações devido à alta reatividade química de minerais de carbonato em meios aquosos ricos em CO₂.

Esta compilação dos principais estudos publicados relacionados à pesquisa de interações CO₂-fluido-rocha em reservatórios de carbonato apresenta uma variedade de modelos experimentais. O número de estudos com foco nesse tipo particular de reservatório é limitado, demonstrando que ainda há uma grande demanda por novas investigações.

3.6.4. Caracterização mineral

3.6.4.1. *Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS)*

As análises das amostras de rocha podem ser feitas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (MEV/EDS), técnica que permite visualizar em escala micrométrica as fases minerais da amostra, em alguns casos determinar hábitos e ordem de cristalização. Acoplado ao EDS (sistema de energia dispersiva), o MEV permite obter uma análise química semi-quantitativa do material observado, auxiliando na identificação das fases presentes.

3.6.4.2. *Difração de Raios X (DR-X)*

A difração de raios X (DR-X) permite obter uma identificação mineral da rocha de estudo através da caracterização de sua estrutura cristalina. Esta análise preferencialmente deve ser realizada antes e após os experimentos, para que seja possível visualizar as fases minerais existentes antes e depois da reação, além da dissolução de constituintes (ESPINOZA; KIM; SANTAMARINA, 2011).

3.6.4.3. *Determinação da área superficial das amostras*

A área superficial de uma amostra sólida pode ser determinada experimentalmente através das isotermas de B.E.T. (IGLESIAS, R S; BRESSAN; KETZER, 2009). Porém na ausência do equipamento necessário para a realização deste tipo de análise é possível definir a área superficial aplicando equações de granulometria de sistemas particulados como a equação apresentada em 3.16:

$$A_s = N \cdot 4\pi(r)^2 \quad (3.16)$$

Onde, A_s = área superficial, N = número de partículas e $4\pi(r)^2$ = área superficial de uma esfera. A obtenção da equação representada será descrita em detalhes na Seção 4.3.

3.6.5. Caracterização dos fluidos

A caracterização da fase aquosa é geralmente realizada através de técnicas de análise de água padrão tais como medidas de pH, cromatografia iônica (IC), ou espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a quantificação de íons. Estas análises que permitem quantificar os principais íons em solução devem ser realizadas antes e depois dos experimentos, possibilitando identificar a presença ou variações na quantidade de elementos devido à dissolução e a precipitação de minerais durante a reação (TSANG *et al.*, 2007).

3.6.5.1. *Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)*

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica multielementar, rápida e sensível que pode ser aplicada para a determinação de metais em amostras de solução salina aquosa com o intuito de identificar os produtos de dissolução mineral após os experimentos de interação CO₂-fluido-rocha.

3.6.5.2. *Cromatografia iônica (CI)*

A análise de cromatografia iônica permite identificar os ânions em solução, antes e após os experimentos, complementando a análise de ICP-OES na caracterização das soluções salinas.

3.7. Modelagem numérica

A modelagem numérica desempenha um papel muito importante na investigação das interações entre o CO₂ e o reservatório e é uma ferramenta necessária para compreender as consequências do armazenamento geológico de CO₂ a longo prazo, dado que as alterações em alguns minerais podem ser extremamente lentas limitando a viabilidade de simulações em laboratório (YU *et al.*, 2012).

As reações químicas decorrentes das interações CO₂-água-rocha podem também desempenhar um papel importante nessas simulações, especialmente se tratando de reservatórios carbonáticos ou ricos em carbonato, que se dissolvem rapidamente com aumento da acidez da solução salina pela dissolução do CO₂. A dissolução rápida pode beneficiar a injetividade do CO₂ através do aumento da porosidade e da permeabilidade, porém uma extensiva dissolução de cimento carbonático pode ser um risco uma vez que pode induzir fraturas e ativar falhas no reservatório e na rocha capeadora (KASZUBA, JOHN P.; JANECKY; SNOW, 2005). Outro efeito conhecido é a dessecação da solução salina causada pela absorção de água da fase aquosa pelo CO₂ supercrítico. Em reservatórios altamente salinos, pode causar precipitação imediata de sais como halita (NaCl) ou anidrita (CaSO₄), afetando a injetividade pelo entupimento dos poros (XU *et al.*, 2010).

Assim, as ferramentas de simulação geoquímicas podem ser utilizadas para modelar a dissolução de minerais e possíveis processos de precipitação. Modelos deste tipo determinam a distribuição de espécies iônicas na fase aquosa (denominada *especiação*), e o equilíbrio entre sólido (minerais), líquido (fluido da formação) e gás (CO₂). Algumas informações importantes podem ser obtidas desta forma, tais como a solubilidade do CO₂ na fase aquosa, as espécies iônicas presentes em solução no equilíbrio, e o índice de saturação (tendência a precipitação ou dissolução) para cada mineral.

Dados mais confiáveis podem ser obtidos considerando-se a cinética de dissolução e precipitação dos minerais em presença da fase aquosa saturada em CO₂.

Neste caso, introduz-se no modelo leis de velocidade dos processos de dissolução e precipitação que permitem determinar a evolução das quantidades presentes de cada fase mineral, além de possível precipitação de novos minerais no reservatório em escala de tempo geológico (STEEFEL; DEPAOLO; LICHTNER, 2005). Uma das dificuldades para a modelagem cinética consiste na obtenção de dados nas condições reais de reservatório (alta temperatura e pressão). Grande parte dos dados existentes na literatura é obtida em condições ambiente e em alguns casos, extrapolados. Experimentos de cinética de dissolução de minerais em alta pressão são de difícil execução.

Para modelar interações geoquímicas, informações relevantes para as simulações incluem a composição mineralógica do reservatório e composição físico-química da água da formação (íons em solução, pH, temperatura). Propriedades hidrogeológicas do reservatório como porosidade, permeabilidade e velocidade de fluxo também são necessárias para os modelos de transporte reativo.

Uma grande variedade de códigos numéricos foi usada em estudos de simulação aplicados ao armazenamento geológico de CO₂. O PHREEQC, desenvolvido pelo Serviço Geológico dos E.U.A. (U.S. Geological Survey) está entre os mais utilizados (ESPINOZA; KIM; SANTAMARINA, 2011). Esse código numérico é capaz de executar os cálculos de equilíbrio termodinâmico, tanto na fase aquosa quanto com a inclusão de minerais e da fase gasosa, dados cinéticos de dissolução e precipitação mineral podem ser adicionados para complementar os modelos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada neste estudo segue o fluxograma geral apresentado na Figura 23:

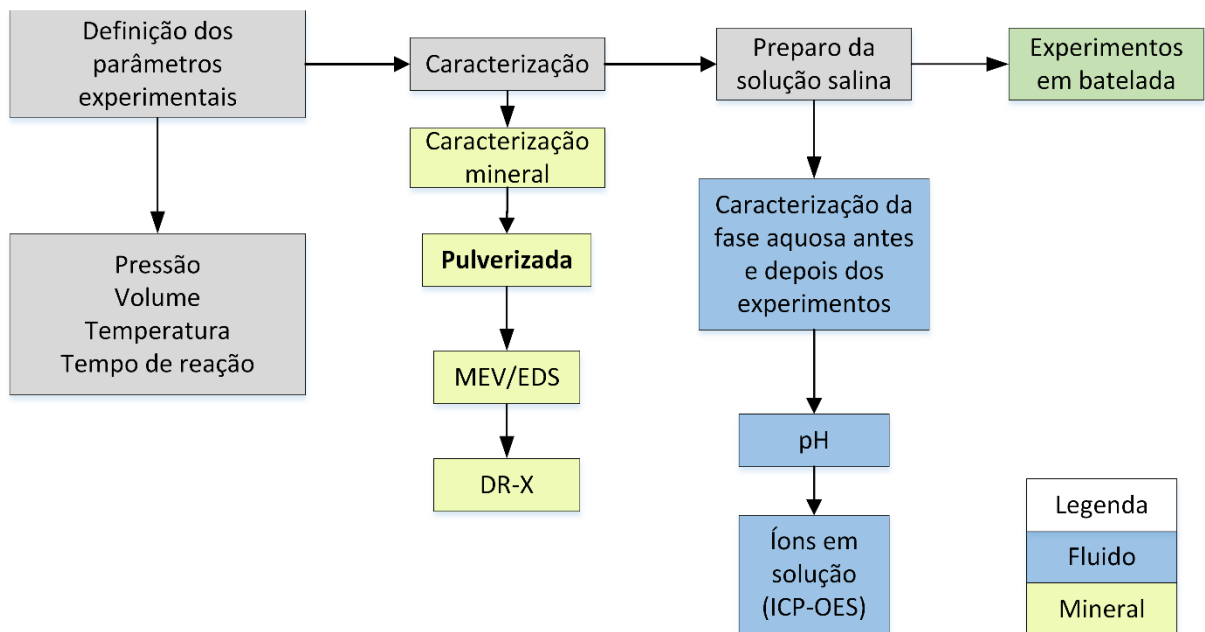


Figura 23. Fluxograma experimental geral adotado neste estudo.

4.1. Definição dos parâmetros experimentais

De acordo com o fluxograma geral da Figura 23 o primeiro estágio da execução da metodologia consistiu na definição dos parâmetros experimentais de pressão, volume, temperatura, tipo de reação e tempo de reação. Todos os parâmetros citados foram selecionados de acordo com o objetivo de compreender as interações geoquímicas em ambientes similares aos reservatórios do Pré-Sal, aliado a necessidade de elucidar os mecanismos que regem as interações CO₂-fluido-rocha no contexto do armazenamento geológico de CO₂.

Foi determinada a temperatura de 60 °C baseada no gradiente geotérmico de um poço de petróleo real do Pré-Sal, correspondente a temperatura encontrada no poço de interesse. O volume utilizado nos ensaios foi estabelecido levando em consideração a limitação dos reatores disponíveis, sendo adotada a razão massa/volume de 1g/15 mL de solução salina, aplicada a todos os experimentos para fins de cálculo. A pressão selecionada foi de 250 bar, pois a diferença na solubilidade do CO₂ a uma pressão de 250 bar e 60 °C não apresenta uma diferença significativa quando comparada a uma pressão de 550 bar (BACHU, S; ADAMS, 2003), correspondente a uma condição padrão do Pré-Sal na mesma temperatura.

Os experimentos foram realizados em solução salina sintética, representando a água do mar, de concentração descrita na Tabela 1, com o intuito de comparar o comportamento dos minerais quando em contato com os fluidos que potencialmente podem ser injetados durante os processos de armazenamento geológico de CO₂ e principalmente de recuperação avançada de petróleo. A água selecionada corresponde a uma água do mar coletada próxima ao poço de injeção de interesse e replicada artificialmente em laboratório para a realização dos experimentos. É salientada a importância do uso da água do mar, pois espera-se que para os processos de recuperação avançada de petróleo offshore ou em regiões perto do mar, seja utilizada a própria água do mar.

Tabela 1. Concentração (em ppm) dos íons da solução salina sintética.

Íon em solução	Concentração (ppm)
Na ⁺	11.400,0
K ⁺	442,0
Ca ²⁺	74,0
Mg ²⁺	7,0
HCO ₃ ⁻	65,0
Cl ⁻	18.280,0

4.2. Amostras utilizadas

Para a realização dos experimentos foram utilizadas amostras de rochas carbonáticas comerciais de diferentes composições adquiridas da Kocurek Industries INC. como indicado na Figura 24. As amostras foram selecionadas com o intuito de

representar a fração carbonática das rochas reservatório encontradas na região do Pré-Sal.

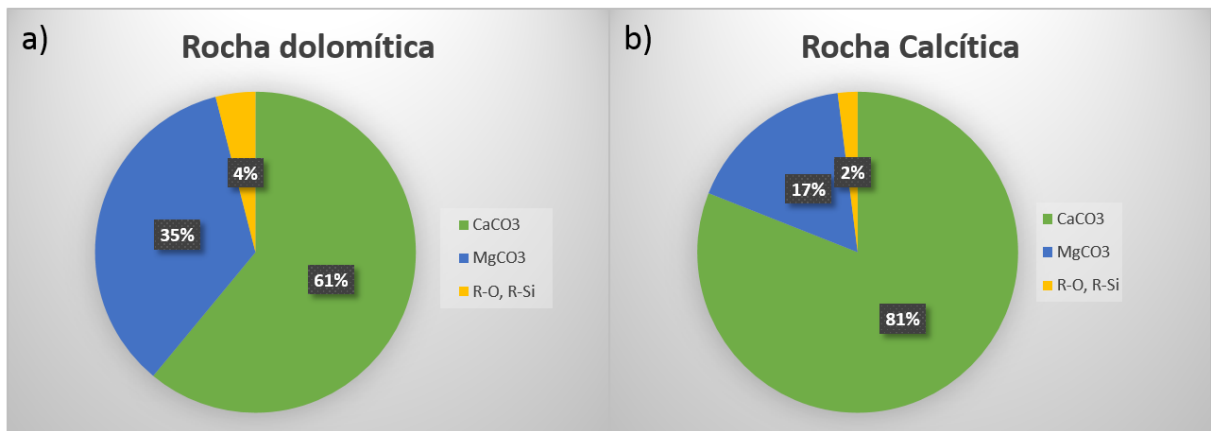


Figura 24. Composição das amostras minerais utilizadas nos experimentos e adquiridas da empresa Kocurec Industries. Sendo as amostras assim denominadas: a) Silurian Dolomite e b) Indiana Limestone. CaCO₃ (carbonato de cálcio), MgCO₃ (carbonato de magnésio), R-O (óxidos metálicos), e R-Si (silicatos).

4.3. Caracterização da fase mineral

As amostras foram caracterizadas previamente aos experimentos por análises de difração de raios-X (DR-X) com o intuito de identificar através do retículo cristalino as fases constituintes da amostra. Foram realizadas análises pós-reação que estão disponíveis no apêndice 1 e 2.

Para a análise de DR-X as amostras de rocha foram maceradas e peneiradas em malha de 270 mesh, sendo o material passante colocado em uma lamina de vidro e analisado em um difratômetro Bruker D8 Advance, com radiação K α em tubo de cobre operando com tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e varredura de 2 θ de 3° a 70° e tempo de contagem de 0,3s no Laboratório de Sedimentologia e Petrologia (LASEPE) do IPR.

As amostras carbonáticas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (FEG/MEV) para determinação da composição química aproximada dos constituintes utilizando a técnica de MEV/EDS. As análises foram realizadas através do uso de um microscópio eletrônico modelo Inspect F50, FEI, associado ao uso de espectrometria de raios X por energia dispersa (EDS, do

inglês *energy dispersive X-ray spectrometer*) no Laboratório Central de Microscopia e Microanálises (LabCEMM) da PUCRS.

A área superficial das amostras pode ser determinada através das isotermas de B.E.T (FOGLER, 2002; HILL; ROOT, 2007; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993), porém quando não é possível realizar a análise através de um equipamento, a área superficial pode ser obtida através da utilização de equações de granulometria de sistemas particulados como descrito a seguir.

Conhecendo a densidade (Equação 4.1) do mineral de interesse, define-se o volume (v) associado a uma certa quantidade de massa (m) utilizada no experimento. Consideram-se as partículas como esferas perfeitas, o volume da partícula (V_p) é uma função do raio da partícula (r_p) conforme a Equação 4.2.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (4.1)$$

$$V_p = \frac{4}{3}\pi(r_p)^3 \quad (4.2)$$

Aplicando a definição de diâmetro volumétrico, chega-se ao número de partículas (N) necessárias para que a igualdade seja verdadeira, conforme Equação 4.3.

$$V = N \cdot V_p \quad (4.3)$$

Para calcular a área superficial da amostra, multiplica-se o valor da área de uma partícula, uma vez que sua equação só depende do diâmetro da partícula, e multiplica-se pelo N encontrado conforme Equação 4.4.

$$A_s = N \cdot 4\pi(r)^2 \quad (4.4)$$

4.4. Preparo e caracterização da fase aquosa

Para a realização dos experimentos foi preparada uma solução salina sintética correspondente a água do mar com a composição química conhecida. O preparo das soluções salinas foi realizado de maneira simples, pela simples dissolução dos sais em água mili-Q. As soluções foram preparadas e caracterizadas previamente às reações, podendo ser armazenadas em refrigeração por um período de até 6 meses.

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 2 juntamente com suas respectivas características e quantidades usadas para o preparo.

Tabela 2. Sais utilizados para o preparo de 2 L da solução salina e suas características.

Sal	Massa (g)	P.M.	% Pureza	Fabricante
NaCl	57,8832	58,44 g/mol	99,5	Fmaia
KCl	1,6855	75,55 g/mol	99,5	Merck
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,5495	147,014 g/mol	99,0	Merck
MgCl ₂ .6H ₂ O	1,1919	203,30 g/mol	99,0	Merck
NaHCO ₃	0,1849	84,0046 g/mol	99,7	Merck

As soluções preparadas foram analisadas por ICP-OES para determinar a sua concentração exata. A análise de ICP-OES, uma das mais importantes técnicas para avaliar a dissolução de cátions em solução, foi realizada antes e depois dos experimentos utilizando um equipamento da marca Perkin Elmer®, modelo DV-7000DV. As amostras foram diluídas 1000x em água deionizada e foram analisados os principais metais passíveis de alteração no sistema, cálcio, magnésio, sódio, potássio.

Além da determinação das concentrações de cátions e ânions em solução, o pH foi medido, antes e após as reações, com o intuito de observar o efeito da dissolução do CO₂ na solução salina e sua influência no pH do meio, e conseqüentemente nas alterações mineralógicas da rocha. Para realizar essas análises foi utilizado um pHmetro da marca Metrohm modelo 913 portátil. Para as análises os eletrodos foram calibrados e as leituras realizadas em atmosfera controlada e em condições de pressão ambiente pela imersão do eletrodo na amostra de solução salina. A Figura 25 apresenta um fluxograma simplificado para a caracterização das amostras sólidas (rochas carbonáticas) e amostra líquida (solução salina).

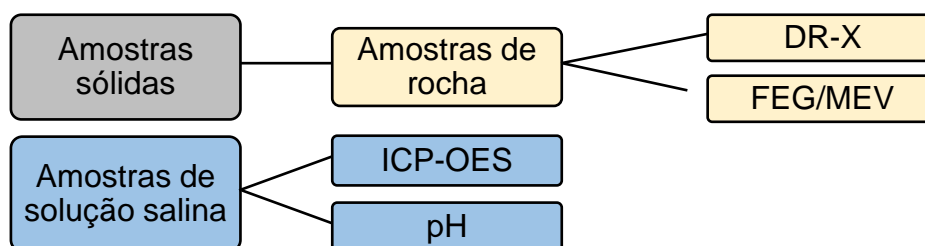


Figura 25. Fluxograma da caracterização das amostras (todas as amostras foram caracterizadas antes e depois dos experimentos).

4.5. Experimentos em batelada

Os experimentos em batelada foram divididos em 2 séries. A **série 1** corresponde aos ensaios realizados à pressão de 250 bar, 60 °C de temperatura e amostragem da solução salina ao longo do tempo respeitando os tempos pré-estabelecidos na Tabela 3, sendo usada nesse experimento a rocha calcítica (Indiana Limestone) apresentada na Figura 24b. Nos experimentos da **série 2** foram realizadas amostragens em tempos diferentes correspondentes a Tabela 4, e a rocha utilizada foi a rocha dolomítica (Figura 24a).

Os experimentos realizados na Série 1 foram conduzidos em autoclaves de Hastelloy C-276® de 100 mL fabricadas pela Parr Instrument Company. As autoclaves possuem medidores de pressão e controladores de temperatura acoplados a mantas termostalizadas (Figura 26).

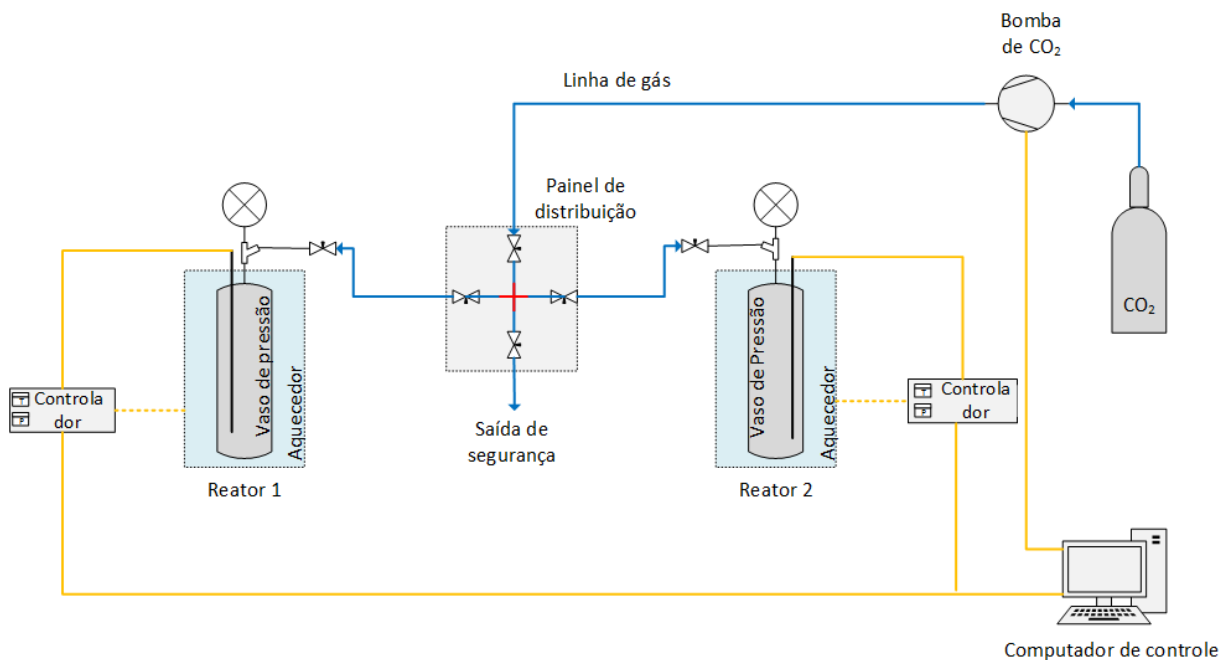


Figura 26. Diagrama esquemático do sistema de reatores utilizados para execução dos experimentos.

A solução salina foi preparada no laboratório conforme a Tabela 1, reproduzindo a composição da água do mar. Foram colocados 4g de rocha pulverizada e 60mL da solução no reator mantendo a razão de 1g/15mL e posteriormente aplicada uma pressão constante de CO₂ de 250 bar, sob uma

temperatura de 60 °C e agitação mecânica de 200 RPM (Tabela 3). Foi adotada uma técnica de medição de pH com controle de atmosfera, descrita a seguir.

Tabela 3. Condições experimentais para a primeira série de experimentos realizados em função do tempo.

Ref.	Tempo (h)	Pressão de CO ₂	Razão $m_{\text{rocha}}/V_{\text{solução}}$
CL-01	0,50		
CL-02	1,00		
CL-03	1,50		
CL-04	2,00		
CL-05	2,50		
CL-06	3,00		
CL-07	3,50		
CL-08	4,00		
CL-09	5,00		
CL-10	22,00		
CL-11	24,00		
CL-12	28,00		
CL-13	94,00	250 bar	1g/15 mL
CL-14	97,00		
CL-15	100,00		
CL-16	118,00		
CL-17	121,00		
CL-18	124,00		
CL-19	142,00		
CL-20	145,00		
CL-21	148,00		
CL-22	166,00		
CL-23	169,00		
CL-24	172,00		
CL-25	195,00		

A metodologia de medição do pH foi adaptada para o uso nos reatores disponíveis no IPR. Para garantir a predominância da atmosfera saturada de CO₂ foi construído um sistema adaptado (Figura 27) que permite injetar o CO₂ através de uma purga no primeiro tubo à esquerda na Figura 27 contendo 3,5 mL de ácido nítrico 0,4 % a fim de garantir a estabilidade do pH da solução amostrada e a fixação do CO₂ no meio. Para que não haja retorno de ar atmosférico para o tudo de coleta, foi adaptado

um segundo tubo que contém água no seu interior por onde o CO₂ é borbulhado extraíndo o ar da água e saturando a atmosfera do tubo com CO₂ e impedindo o retorno do ar. Um terceiro tubo é adaptado na sequência por onde o excesso de CO₂ é purgado e mergulhado em uma solução alcalina para fixação do CO₂ na forma de carbonato impedindo que o mesmo seja emitido para a atmosfera.

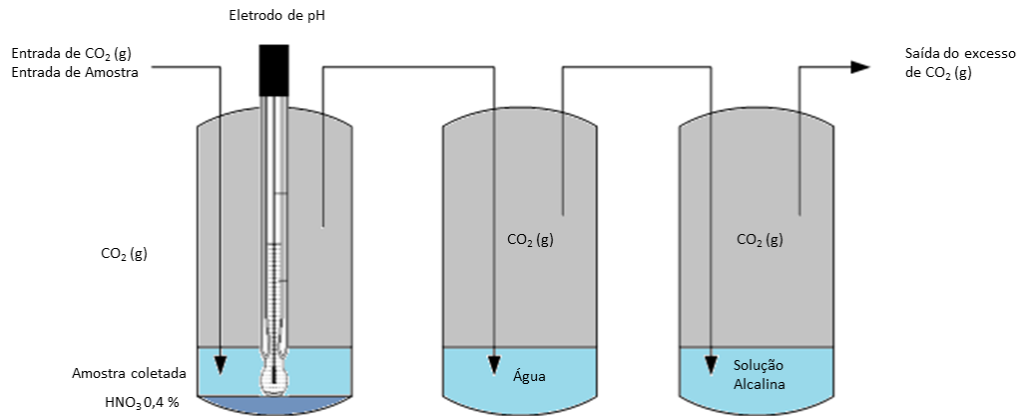


Figura 27. Sistema de medição de pH adaptado para medidas em atmosfera controlada (Fonte: O Autor).

A segunda série de experimentos consistiu da aplicação das mesmas condições experimentais da série 1 ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $P = 250\text{ bar}$) com amostragens em tempos pré-determinados, conforme Tabela 4. Porém, como não foi possível realizar amostragens durante os experimentos devido à configuração dos reatores, realizou-se ensaios com intervalo de tempo de 0,5 h, ou seja, para cada tempo de reação foi realizado um experimento, independente nas mesmas condições das reações anteriores.

Tabela 4. Condições experimentais para os experimentos realizados em função do tempo.

Experimento	Tempo (h)	Pressão CO ₂	Razão $m_{\text{rocha}}/V_{\text{solução}}$
DO-01	1,0	250 bar	1g/15 mL
DO-02	1,5		
DO-03	2,0		
DO-04	2,5		
DO-05	3,0		
DO-06	3,5		
DO-07	4,0		
DO-08	4,5		

DO-09	5,0
DO-10	5,5
DO-11	6,0
DO-12	6,5
DO-13	7,0

4.6. Modelagem numérica

Para a realização da modelagem numérica fez-se uso do software de simulação geoquímica PHREEQC, que é normalmente utilizado para a simulação de equilíbrio termodinâmico em fase aquosa (especiação) e entre fases distintas (líquido-gás, gás-sólido e líquido-sólido), e cinética dos processos com leis de velocidade customizáveis.

Para compreender os efeitos da acidificação do meio reacional por CO_2 , realizou-se simulações à uma temperatura constante de 60°C e sob a pressão de 250 bar em CO_2 puro. A concentração da solução salina adotada está descrita na Tabela 1, utilizando-se um volume de 60mL para as simulações. O reator simulado possui um volume de 100 mL onde a rocha dolomítica é depositada.

A representação do sistema proposto pode ser visualizada na Figura 28.

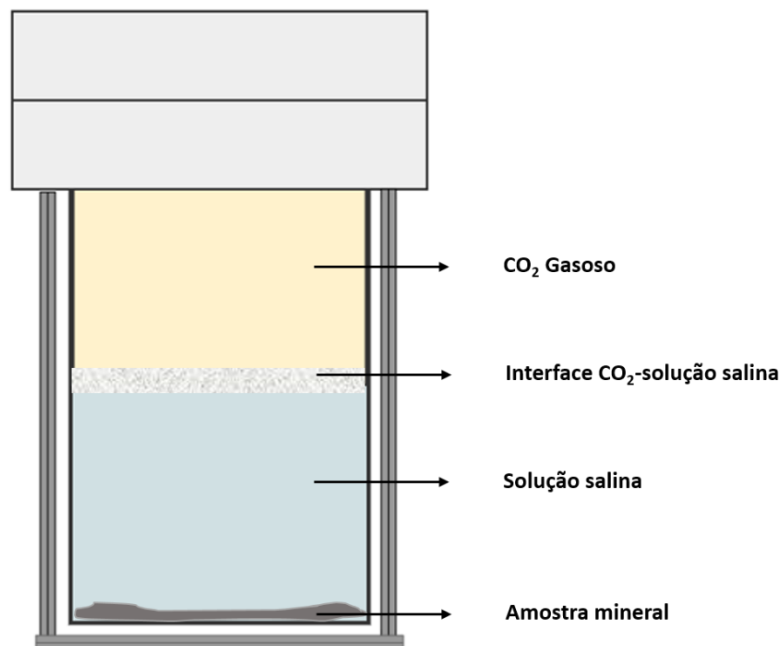


Figura 28. Representação do sistema modelado para avaliar o comportamento do ácido carbônico na acidificação do meio reacional.

Através desta simulação é possível obter os valores da quantidade de hidrogênio livre, bem como os valores de pH nas diferentes etapas do processo e prever o comportamento do sistema referente a dissolução e precipitação mineral.

Para a obtenção da equação cinética a partir do balanço molar global, assume-se o uso de um reator cilíndrico operando sob condição de estado estacionário, sendo que a Equação 4.5 que descreve o sistema está representada a seguir:

$$\dot{n}_e - \dot{n}_s = \frac{dn}{dt} \quad (4.5)$$

Onde n é o número de mols, t é o tempo e os sub-índices “e” e “s” representam a entrada e saída de mols no balanço do sistema, respectivamente.

Uma vez que a variação do número de mols no sistema é resultado de uma reação química, considera-se o balanço de massa, e como a geometria do reator é cilíndrica, torna-se mais conveniente expressar a diferencial por unidade de área (FOGLER, 2002), sendo:

$$(F_x + dF_x)_{sai} = (F_x)_{entra} + r_x dA_x \quad (4.6)$$

Onde F_x é o fluxo molar da espécie química em questão, r_x é a taxa molar da reação e A é a área superficial do sólido. A Equação 4.7 é resultado do balanço da equação 4.6,

$$dF_x = r_x dA_x \quad (4.7)$$

Se a reação for expressa em termos de conversão, calcula-se o fluxo molar pela Equação 4.8;

$$F_x = F_{x0}(1 - X) \quad (4.8)$$

Onde X representa a conversão e F_{x0} o fluxo inicial. Quando combinados os resultados das Equações 4.7 e 4.8, chega-se na equação 4.9:

$$\frac{dA_x}{F_{x0}} = \frac{dX_x}{-r_x} \quad (4.9)$$

Sabendo que o fluxo molar pode ser escrito como o produto da concentração (C) pelo volume espacial (ϑ_0), integra-se a Equação 4.10 não mais pela conversão, mas pela diferença de concentração.

$$\frac{A_x}{\vartheta_0} = \int_{C_e}^{C_s} \frac{dC_x}{-r_x} \quad (4.10)$$

A solução da Equação 4.10 é aplicada a reatores cilíndricos, com a característica de reatores chamados *Continuous Stirred Tank Reactor* (CSTR), ou reatores de mistura instantânea. As características deste tipo de consideração podem ser conferidas em (HELLMANN, 1994). Resolvendo-se a equação 4.10 de forma a evidenciar a velocidade da reação, chega-se a Equação 4.11, onde é aplicada uma correção decorrente do coeficiente estequiométrico do elemento (δ_x), que por se tratar de uma reação química, se faz necessária.

$$r = \frac{(C_{x\text{sai}} - C_{x\text{entra}})\vartheta_0}{\delta_x A_x} \quad (4.11)$$

Como as reações químicas que ocorrem em um reator cilíndrico não são constantes ao longo de seu comprimento, uma vez que a própria concentração varia, a velocidade da reação também varia. Ainda, pode-se supor que em diferentes pontos do reator as afinidades químicas e o grau de mistura não sejam os mesmos, o que resultaria em erros se aplicado ao conceito de um reator de misturas ideais. Todavia, o tamanho reduzido de grãos do mineral, o conhecimento de que a dissolução do mineral é lenta e a presença de agitação aumenta a turbulência, o sistema fica mais próximo da idealidade (HELLMANN, 1994). Outros estudos sobre o uso de reatores de misturas para investigar a cinética de minerais podem ser vistos em (GOLUBEV; POKROVSKY; SCHOTT, 2005).

Considerando ainda o balanço de massa apresentado na Equação 4.11, e que a única reação que ocorre é a de dissolução do mineral, a diferença de mols do mineral liberado na solução pode ser entendida como uma diferença de massa da amostra. Apesar de ser um valor de difícil medição, em teoria a equação da velocidade da reação pode ser definida em função da perda de massa, conforme apresentado por (POKROVSKY, O S; GOLUBEV; SCHOTT, 2005). A equação é mostrada em 4.12:

$$r = \frac{\Delta m}{MtA} \quad (4.12)$$

Onde M é a massa molar do mineral, t o tempo associado a medição de perda de massa, Δm é a variação da massa e A é a área superficial da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização da fase mineral

5.1.1. DRX

A análise de DRX foi realizada com o intuito de caracterizar as amostras minerais utilizadas neste estudo quanto a composição mineral. Os sinais característicos (em vermelho) da amostra de calcita podem ser observados na Figura 29 na região de 3,035 Å, 2,285 Å e 2,095 Å.

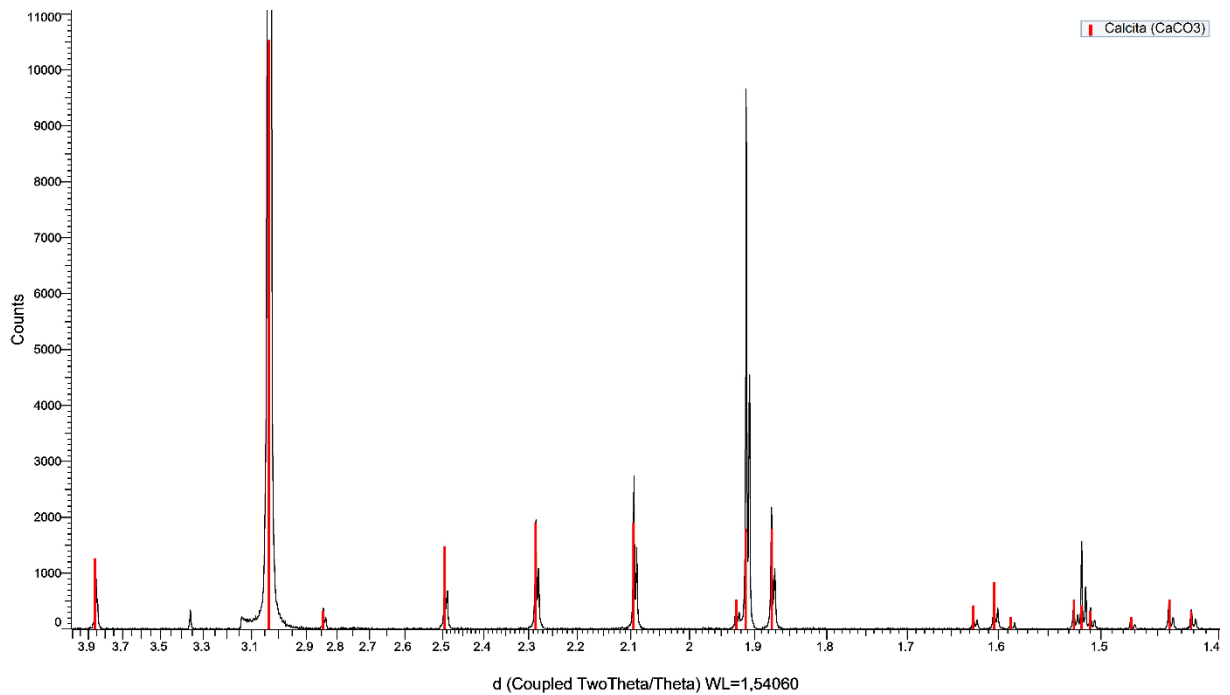


Figura 29. Difratograma da amostra de calcita pré-reação.

O sinal principal característico de dolomita (CaMg(CO₃)₂) pode ser observado em 2,881 Å na Figura 30. Outros sinais característicos podem ser observados em 1,785 Å e 2,190 Å (Figura 30).

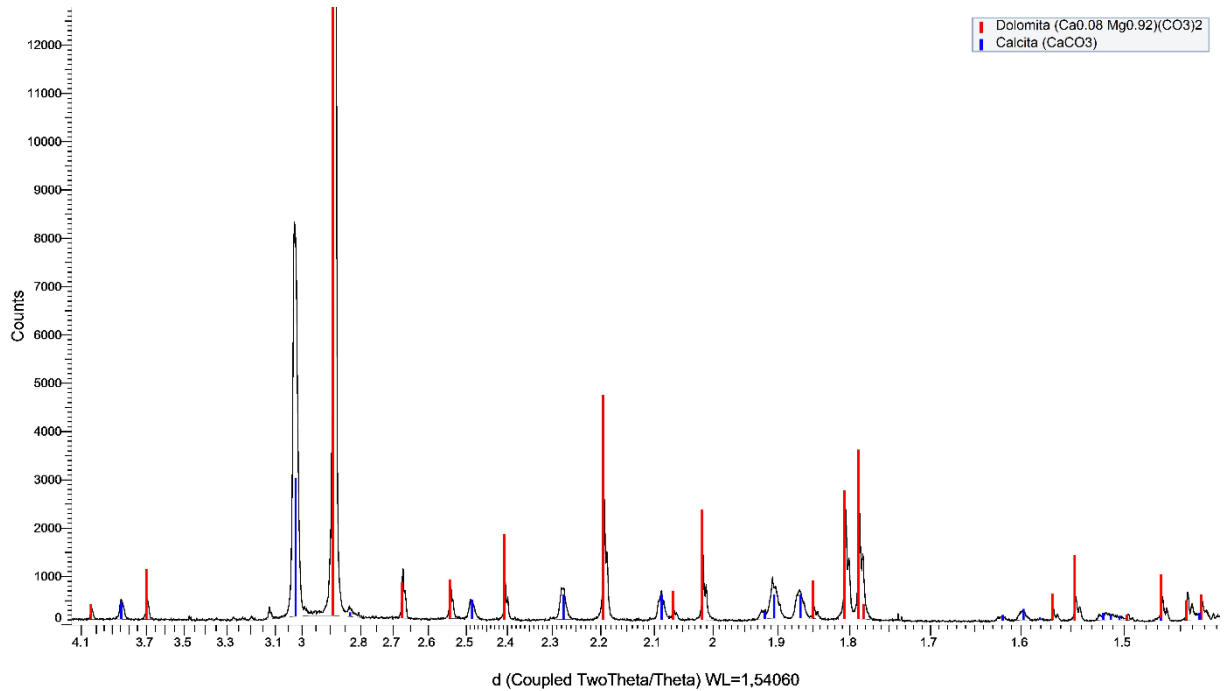


Figura 30. Difratoograma da amostra de dolomita pré-reação.

Os difratogramas pós-reação podem ser vistos nos Apêndice 1 e Apêndice 2.

5.1.2. MEV/EDS

Com o intuito de identificar a composição química e a morfologia das amostras de rocha utilizadas nos experimentos, realizou-se análises de MEV/EDS (Figura 31 e 32). Os gráficos de EDS na Figura 31 confirmam uma rocha dolomítica com ausência de ferro. Na Figura 31 (d) observa-se aparentemente um sinal de dissolução mineral, sugerindo, pelos dados de EDS, ser composta em sua maioria de calcita que possivelmente é proveniente da fase calcita encontrada no mineral de partida.

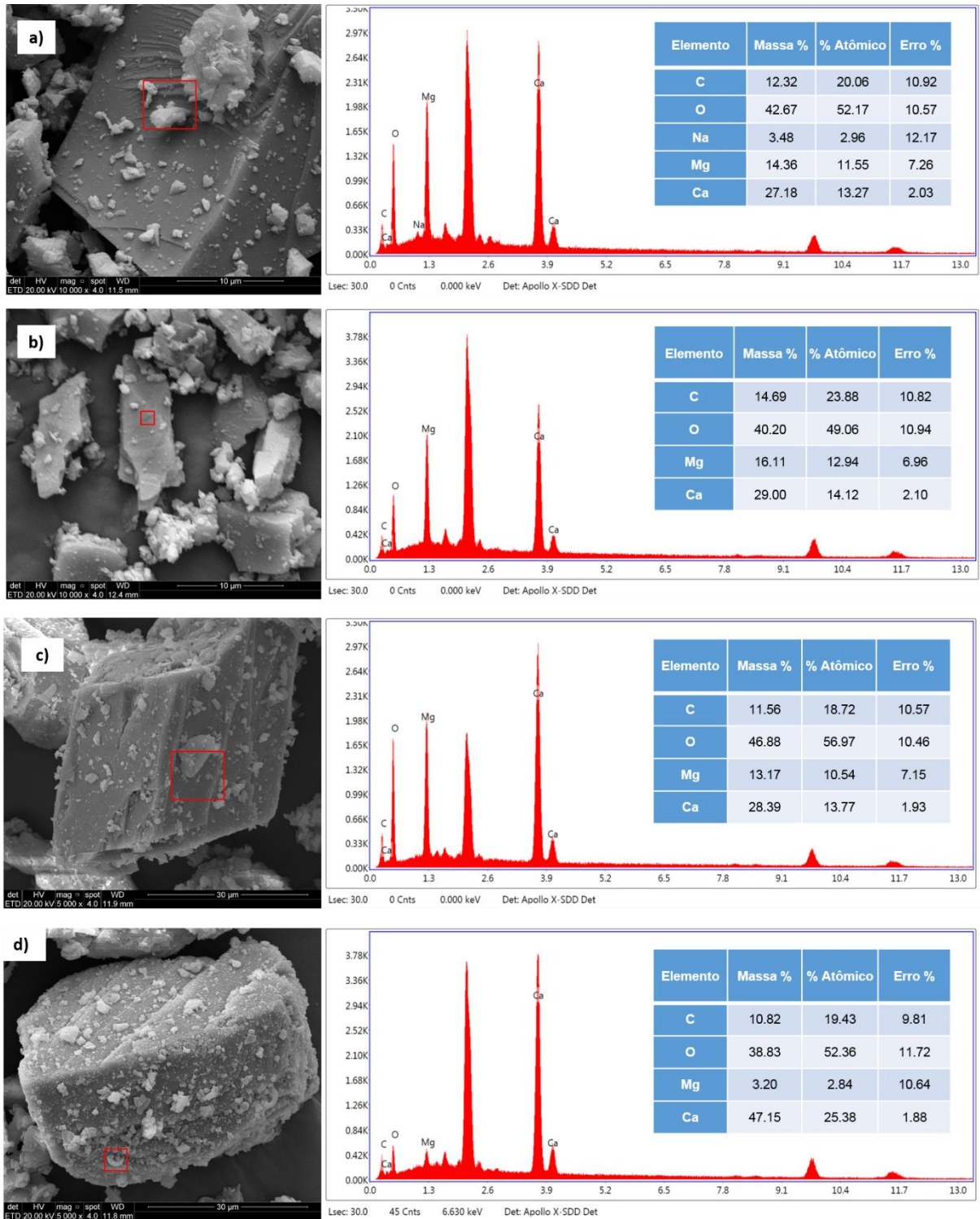


Figura 31. Imagens de microscopia eletrônica de varredura com seus respectivos dados de EDS das reações da série 2. a) 1h e 30min; b) 3h; c) 6h e d) 7h.

A amostra de calcita foi somente caracterizada previamente a reação (Figura 32), pois em virtude das amostragens realizadas ao longo do tempo não foi possível recuperar e coletar material sólido suficiente para análises posteriores de MEV-EDS.

Cabe ressaltar que as reações são de dissolução e que as mudanças texturais na escala dos experimentos são de difícil visualização.

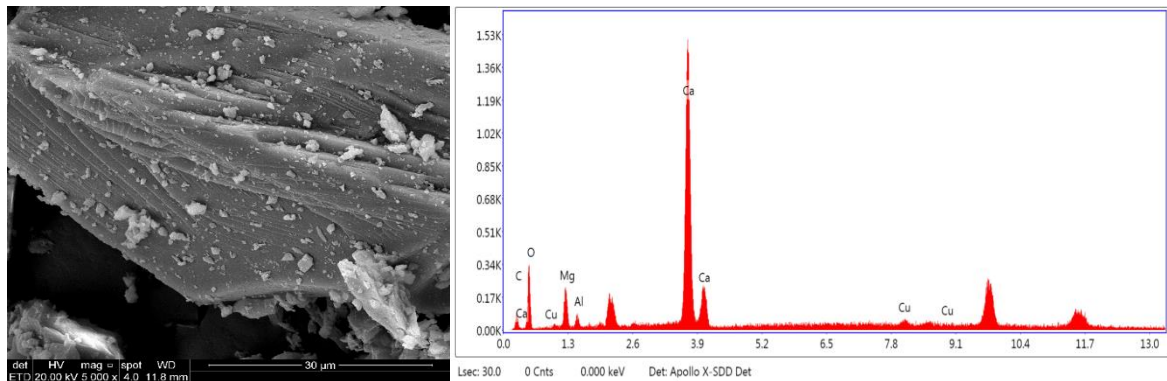


Figura 32. Imagem de microscopia eletrônica de varredura com seu respectivo espectro de EDS da amostra calcítica pré-reação.

5.2. Caracterização da fase aquosa

5.2.1. ICP-OES

As análises de ICP-OES apresentadas na Tabela 7 e na Tabela 9 foram realizadas após os experimentos e evidenciaram mudanças na composição da água em relação a composição inicial. Essas variações na concentração podem ser atribuídas aos processos de dissolução mineral que ocorreram nas rochas durante as reações e são detalhadas nas seções 5.3.1 e 5.3.2.

5.2.2. pH

As medidas de pH nos experimentos da Série 1 foram realizadas em intervalos de tempo pré-determinados apresentados na Tabela 5. A metodologia para a medição do pH nessa série de experimentos seguiu o esquema descrito na Figura 27.

Tabela 5. Variação do pH ao longo do tempo para os experimentos da Série 1.

Experimento	Tempo (h)	pH
CL-01	0,5	6,12
CL-02	1,0	6,18
CL-03	1,5	6,3

CL-04	2,0	6,27
CL-05	2,5	6,31
CL-06	3,0	6,18
CL-07	3,5	6,4
CL-08	4,0	6,33
CL-09	5,0	6,3
CL-10	22	6,35
CL-11	24	6,33
CL-12	28	6,3
CL-13	94	6,24
CL-14	97	6,29
CL-15	100	6,31
CL-16	118	6,33
CL-17	121	6,35
CL-18	124	6,33
CL-19	142	6,3
CL-20	145	6,32
CL-21	148	6,37
CL-22	166	6,28
CL-23	169	6,33
CL-24	172	6,35
CL-25	195	6,34

É possível notar que os valores de pH da Série 1 não condizem com os valores necessários para que haja uma dissolução mineral da rocha carbonáticas, não justificando a variação na concentração de Ca^{2+} na solução após a reação. Conforme a literatura, a dissolução de minerais carbonáticos em meio aquoso na presença de CO_2 ocorre na faixa de pH entre 3,8 a 4,5 (POKROVSKY, OLEG S. *et al.*, 2009; POKROVSKY, OLEG S.; GOLUBEV; SCHOTT, 2005).

Na Série 2 de experimentos os valores de pH apresentados na Tabela 6 evidenciaram também uma variação pequena, apresentando valores fora dos valores necessários para que ocorra a dissolução mineral. Deste modo sugere-se a aplicação de uma correção no pH.

Tabela 6. Variação do pH ao longo do tempo para os experimentos da Série 2.

Experimento	Tempo (h)	pH
DO-01	1	6,94
DO-02	1,5	7,98
DO-03	2	7,87
DO-04	2,5	6,45
DO-05	3,5	6,48
DO-06	5	7,74
DO-07	6	6,31
DO-08	7	6,34
DO-09	15	7,84

5.3. Reações em batelada

5.3.1. Experimentos da série 1 (rocha calcítica)

Na primeira série de experimentos foi observado que a taxa de dissolução de carbonatos sugere um comportamento padrão dependente do valor de pH e conseqüentemente da pressão e temperatura do meio em ordens diferentes de importância. Os resultados experimentais são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados obtidos com os experimentos da Série 1 para a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} e a variação do pH em função do tempo.

Experimento	Tempo (h)	pH	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)
CL-01	0,50	6,12	776	120
CL-02	1,00	6,18	800	136
CL-03	1,50	6,3	880	132
CL-04	2,00	6,27	840	132
CL-05	2,50	6,31	920	136
CL-06	3,00	6,18	960	140
CL-07	3,50	6,4	948	136
CL-08	4,00	6,33	968	132
CL-09	5,00	6,3	1044	124
CL-10	22,00	6,35	1060	136
CL-11	24,00	6,33	1040	144

CL-12	28,00	6,3	1120	132
CL-13	94,00	6,24	1204	124
CL-14	97,00	6,29	1212	120
CL-15	100,00	6,31	1188	132
CL-16	118,00	6,33	1224	136
CL-17	121,00	6,35	1284	140
CL-18	124,00	6,33	1252	132
CL-19	142,00	6,3	1268	136
CL-20	145,00	6,32	1284	147,6
CL-21	148,00	6,37	1292	136
CL-22	166,00	6,28	1280	140
CL-23	169,00	6,33	1288	144
CL-24	172,00	6,35	1392	140
CL-25	195,0	6,34	1252	132

Na Figura 33 são apresentadas as curvas de dissolução mineral da rocha calcítica conforme dados da Tabela 7. Essas curvas representam a variação das concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do tempo com seus respectivos valores de pH.

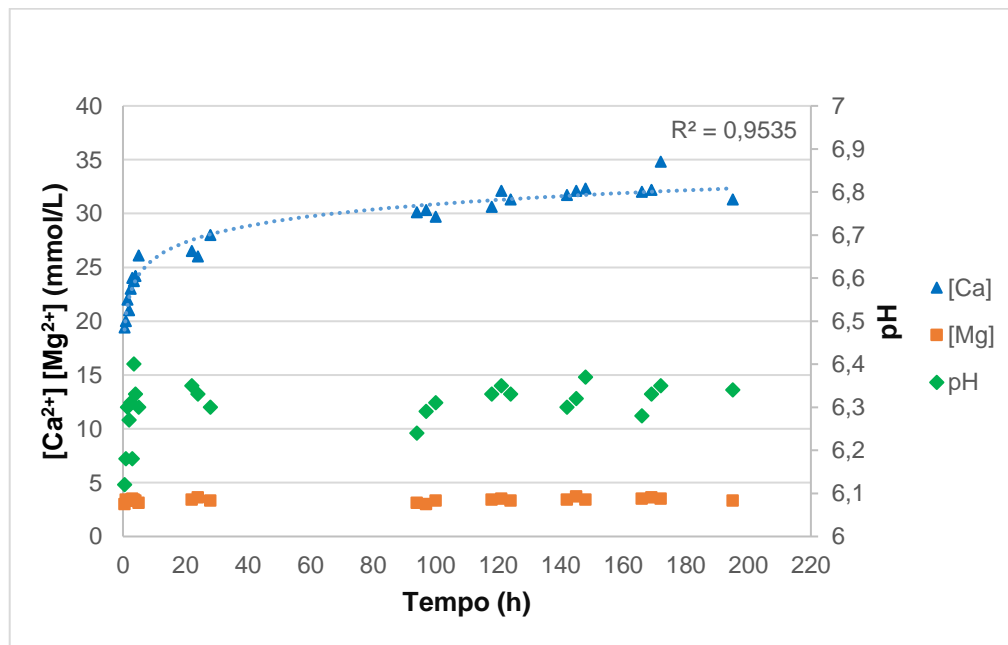


Figura 33. Representação das curvas de dissolução de Ca^{2+} e Mg^{2+} com o pH em função do tempo para os experimentos da Série 1.

De acordo com o gráfico da Figura 33 é possível notar que a concentração de Ca^{2+} varia ao longo do tempo nas condições experimentais de 250 bar e 60 °C, observa-se que a reação de dissolução acontece rapidamente nas primeiras 6 horas apresentando um comportamento altamente reativo como visto em (DUAN; SUN,

2003). Por outro lado a concentração de Mg^{2+} teve uma sutil variação permanecendo em equilíbrio na maior parte do tempo de reação, como também já descrito na literatura em (DUAN *et al.*, 2006; SOREIDE; WHITSON, 1992).

Avaliando o comportamento do cálcio como uma função do tempo, pode-se representar matematicamente através da Equação 5.1.

$$Ca^{2+}(t) = a \cdot t^b + c \quad (5.1)$$

Os coeficientes associados são $a=762,5923$, $b=0,086369$, $c=66,96003$ e t representa o tempo medido em horas. Para calcular os valores de a , b e c foi utilizado o método dos mínimos quadrados e a representação do ajuste pode ser visualizada na Figura 34. O R^2 associado ao ajuste foi de 0,971922.

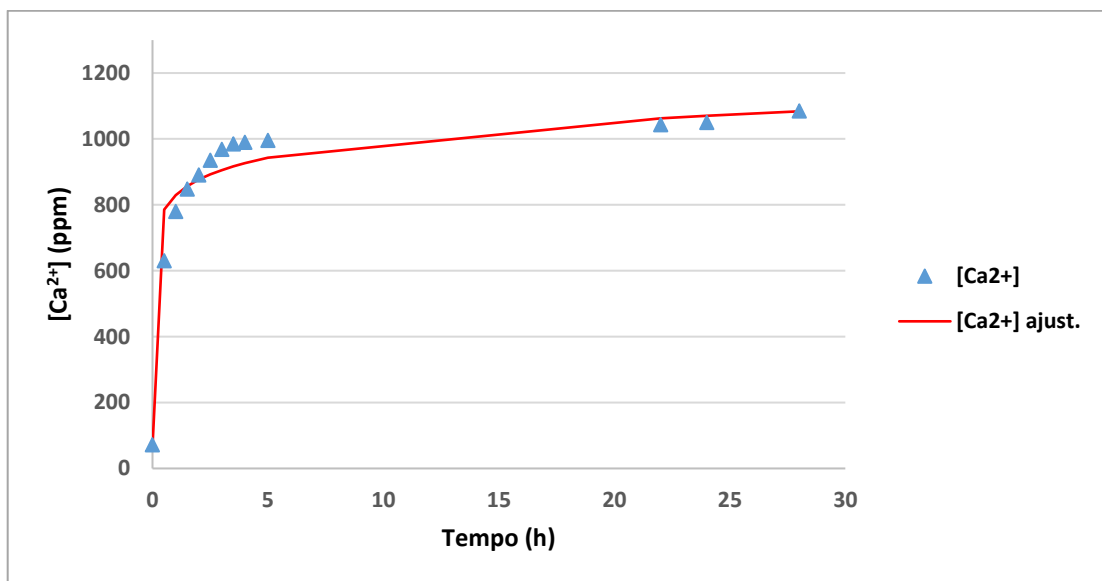


Figura 34. Representação da curva teórica de dissolução de Ca^{2+} (linha vermelha) em função do tempo e os valores reais de Ca^{2+} (triângulos azuis) medidos por ICP-OES.

O ajuste da curva teórica aos dados experimentais resultou em um valor de R^2 satisfatório mostrando a aplicabilidade da equação proposta para a avaliação do comportamento do Ca^{2+} no sistema reacional.

As reações de dissolução de minerais carbonáticos possuem faixas específicas de pH para ocorrer, não sendo possível que ocorram nos valores de pH medidos, indicando que estes valores medidos em condições de temperatura e pressão ambiente, não podem substituir os valores reais de pH esperados para as condições

de temperatura e pressão aplicadas nos experimentos sem que haja a aplicação de um fator de correção.

Para efetuar a correção do pH, definiu-se a média dos valores registrados, o que resultou em um pH médio de $6,30 \pm 0,75$. A variação entre os valores de pH apresenta uma diferença de 45,7% na quantidade de hidrogênio livre em solução, calculado por $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. Devido a esta diferença é proposta uma correção linear para o pH medido a temperatura de 60°C e sob a pressão de 250 bar. Esta correção pode ser entendida como válida em situações de baixas pressões e baixas temperaturas (DRUCKENMILLER; MAROTO-VALER, 2005). O fator de correção proposto ainda se limita às condições de águas com baixa salinidade como apresentado por (POKROVSKY, OLEG S; SCHOTT, 2001). Dessa forma, a Equação 5.2 representa uma forma de corrigir o valor obtido fora das condições de temperatura e pressão dos experimentos.

$$pH_{real} \cdot \alpha = pH_{med} \quad (5.2)$$

Onde o pH_{real} é o valor médio obtido da literatura, α é o fator de correção aplicado e pH_{med} é o pH medido experimentalmente, originando a equação de correção apresentada abaixo:

$$pH_{corr} = 0,75 \cdot pH_{med} \quad (5.3)$$

Onde pH_{corr} representa o valor após o ajuste do pH medido, pH_{med} representa o valor do pH obtido nas condições normais de temperatura e pressão e 0,75 uma constante calculada a partir dos resultados medidos comparados com o valor esperado a partir de dados da literatura (POKROVSKY, OLEG S.; GOLUBEV; SCHOTT, 2005).

Observou-se que o pH medido com o uso da técnica de controle de atmosfera, também apresentou um desvio nos seus valores sendo necessária a aplicação de uma correção. Com a aplicação da correção do valor de pH, sugerido pela Equação 5.3, é possível observar na representação da Figura 35 que os valores encontrados estão dentro da faixa de pH necessária para que ocorra a dissolução mineral e justifique o aumento na concentração de Ca^{2+} em solução observado experimentalmente.

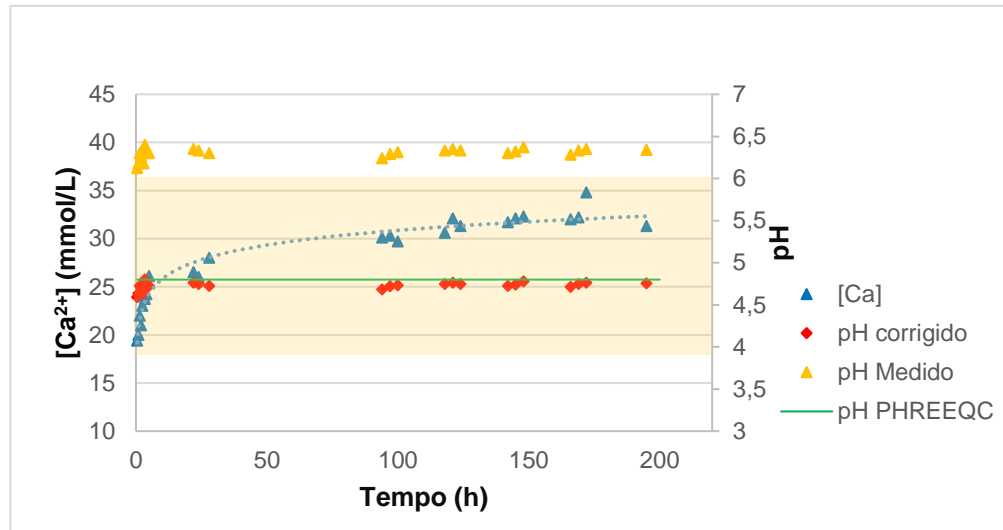


Figura 35. Comparação entre os valores de pH calculados pelo PHREEQC e os valores de pH corrigidos pela Equação 5.3. A zona destacada em amarelo representa a faixa de pH necessária para ocorrer a dissolução mineral.

Nota-se pelo padrão das curvas de concentração de Ca^{2+} e pH obtidos, que as mesmas são de boa qualidade, sugestivamente em virtude da adaptação do sistema de amostragem e medição do pH. Sugere-se que as medições de pH realizadas em atmosfera de CO_2 e meio ácido facilitaram a fixação do pH e mantiveram o meio ácido similar ao que se espera ser observado dentro do reator obtendo valores mais precisos, ainda que sob uma condição de pressão diferente da pressão do meio reacional.

Para a obtenção da cinética de dissolução do Ca^{2+} foi aplicada a Equação 4.12 resultando nos dados de taxa de dissolução apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Variação da concentração de Ca^{2+} e taxa de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo.

Experimento	Tempo (h)	Ca^{2+} (mmol/L)	Taxa de dissolução ($\text{mol/m}^2\text{s}^1$)
CL-01	0,50	19,4	0
CL-02	1,00	20,0	2,9E-07
CL-03	1,50	22,0	1,8E-07
CL-04	2,00	21,0	1,3E-07
CL-05	2,50	23,0	1,02E-07
CL-06	3,00	24,0	8,61E-08
CL-07	3,50	23,7	7,43E-08
CL-08	4,00	24,2	6,47E-08
CL-09	5,00	26,1	5,7E-08
CL-10	22,00	26,5	4,58E-08

CL-11	24,00	26,0	1,09E-08
CL-12	28,00	28,0	1,01E-08
CL-13	94,00	30,1	8,92E-09
CL-14	97,00	30,3	2,85E-09
CL-15	100,00	29,7	2,81E-09
CL-16	118,00	30,6	2,72E-09
CL-17	121,00	32,1	2,34E-09
CL-18	124,00	31,3	2,34E-09
CL-19	142,00	31,7	2,29E-09
CL-20	145,00	32,1	2E-09
CL-21	148,00	32,3	1,95E-09
CL-22	166,00	32,0	1,93E-09
CL-23	169,00	32,2	1,75E-09
CL-24	172,00	34,8	1,7E-09
CL-25	195,0	31,3	1,73E-09

A partir dos dados da Tabela 8, avaliou-se a cinética da reação de dissolução de Ca^{2+} resultando no gráfico da Figura 36.

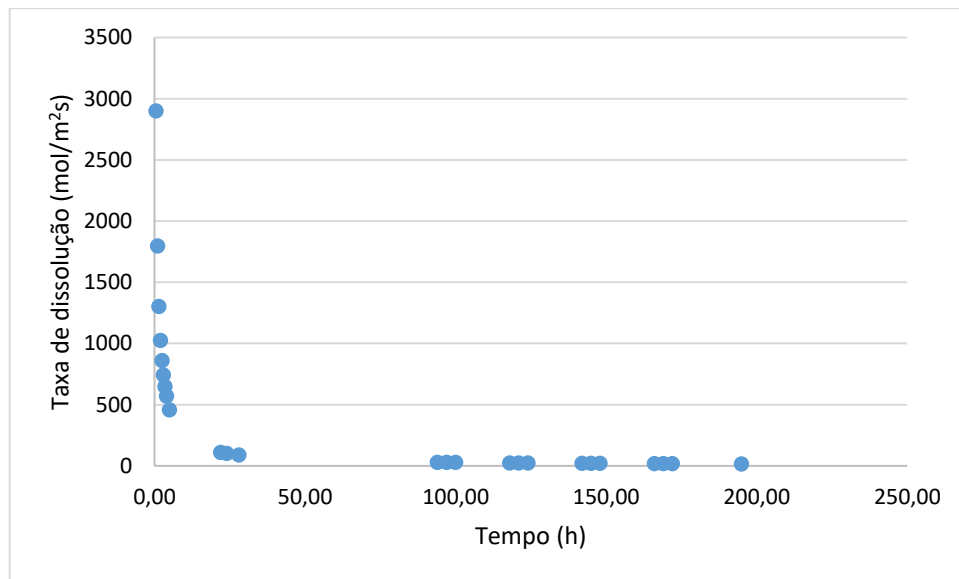


Figura 36. Representação das taxas de dissolução de Ca^{2+} em função do tempo aplicando a Equação 4.2 de cinética de dissolução.

A Figura 36 apresenta uma alta taxa de dissolução de Ca^{2+} devido a influência inicial de fenômenos de transporte como a advecção e a difusão, principalmente ao fenômeno de advecção dado que a agitação ocorre a alta rotação e, após a influência inicial desses fenômenos, a reação passa a ser controlada

sumariamente pela velocidade com que as reações químicas ocorrem na superfície do mineral.

5.3.2. Experimentos da série 2 (rocha dolomítica)

Os resultados dos experimentos da Série 2 (250 bar, 60 °C, sem agitação) são apresentados na Tabela 9. Com os valores de Δm realizou-se uma tentativa de avaliar o comportamento do sistema através da variação de perda de massa em função da dissolução dos minerais.

Tabela 9. Resultados obtidos com os experimentos da Série 2 para a concentração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , pH e variação de massa da amostra em relação a massa inicial em função do tempo.

Experimento	Tempo (h)	pH	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	Δm
DO-01	1	6,94	242,19	70,64	0,286
DO-02	1,5	7,98	245,59	99,58	0,258
DO-03	2	7,87	242,99	74,58	0,221
DO-04	2,5	6,45	510,73	130,66	0,243
DO-05	3,5	6,48	435,99	102,18	0,244
DO-06	5	7,74	597,07	142,52	0,155
DO-07	6	6,31	565,59	138,64	0,264
DO-08	7	6,34	768,19	101,88	0,222
DO-09	15	7,84	677,99	129,94	0,128

A Figura 37 apresenta a variação da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} ao longo do tempo, representando a dissolução da rocha dolomítica.

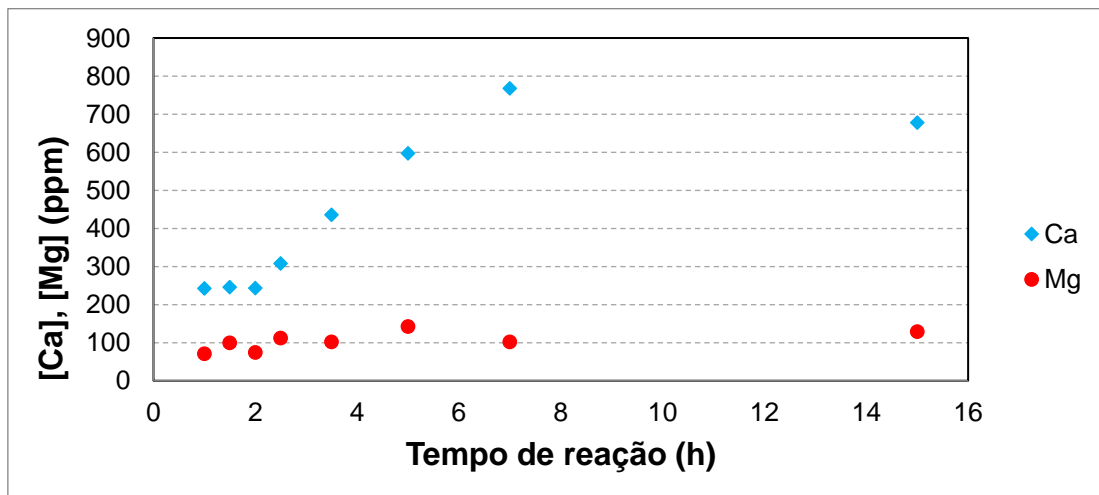


Figura 37. Variação da concentração de Ca^{2+} e Mg^{2+} em função do tempo.

Nota-se que nas primeiras horas (três pontos iniciais), quase não há dissolução. A ausência de dissolução indica que a acidificação da solução que ocorre na superfície do líquido ainda não atingiu o fundo do reator onde está a amostra do mineral. A ausência de agitação também interfere no tempo de reação visto que sem a agitação é necessário que haja um deslocamento do CO_2 e a sua conversão em H_2CO_3 ao longo do reator até o ponto onde se encontra a amostra reativa. Os principais modelos matemáticos não consideram a existência desse tempo “morto”, pois consideram que a solução já está em equilíbrio com o mineral.

A presença de Mg^{2+} causa instabilidade nas curvas de dissolução da dolomita devido a atuação dessa espécie como inibidor de cálcio e promotor da precipitação, junto com o HCO_3^- . Isso se deve ao fato da dissolução da dolomita ser controlada pela protonação/hidrólise dos sítios de MgCO_3 (LAGNEAU; PIPART; CATALETTE, 2005). O magnésio apresenta uma cinética de dissolução mais lenta e menores variações na concentração tornando mais difícil a interpretação dos resultados; levando isso em consideração os resultados são apresentados em função da concentração de Ca^{2+} .

O comportamento do cálcio em solução como uma função do tempo obteve uma melhor representação com uma modificação na equação *Hyperbola Saturation Growth*. A Equação que foi obtida para o ajuste aos dados (Equação 5.4) é uma equação exponencial modificada e está representada a seguir:

$$Ca^{2+}(t) = d \cdot \left(\frac{a \cdot t}{b + t} \right)^n \quad (5.4)$$

Os coeficientes associados são $a=5,76181$, $b=0,3669$, $n=4,82889$, $d=0,16688$ e t representa o tempo medido em horas. A curva de ajuste dos dados pode ser visualizada na Figura 38, resultando em um $R^2=0,8588$.

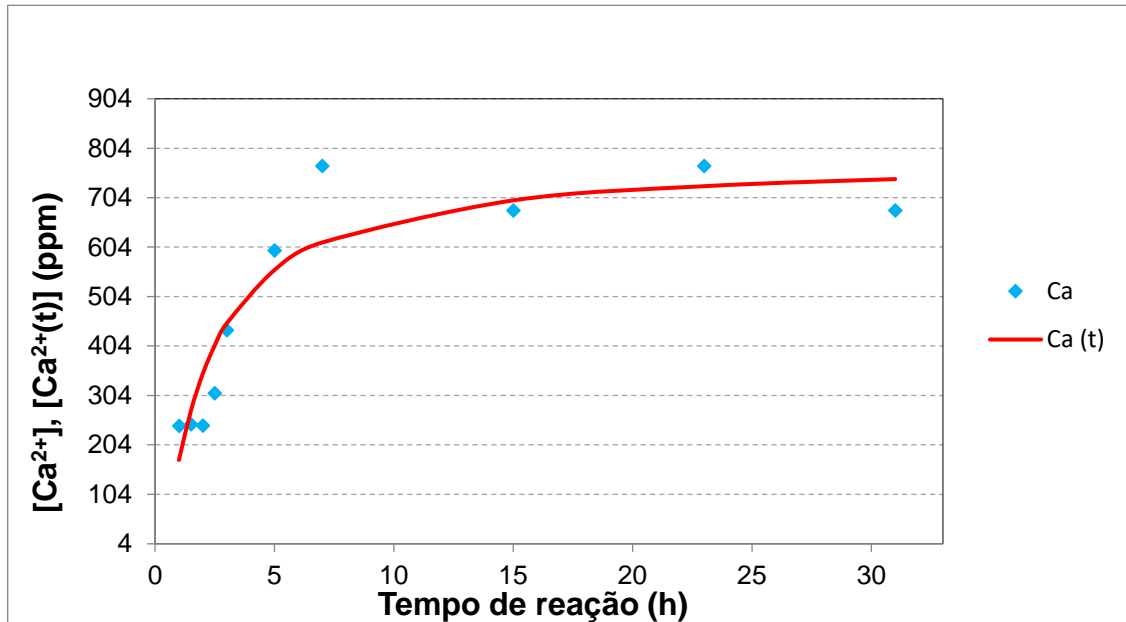


Figura 38. Representação da curva teórica de dissolução de Ca^{2+} (linha vermelha) em função do tempo e os valores reais de Ca^{2+} (losangos azuis) medidos por ICP-OES.

O valor encontrado para o R^2 e o tipo de curva ajustada aos dados experimentais apresentam uma boa concordância com os modelos propostos. Os pontos observados mais distantes da linha teórica da concentração de cálcio podem ser atribuídos a erros experimentais na amostragem da solução, visto que a coleta da solução ocorre após a despressurização e ao resfriamento do sistema reacional, fatores que se não forem controlados adequadamente podem interferir na concentração da solução.

Os dados experimentais ainda permitem relacionar a quantidade de Ca^{2+} com a variação de massa da amostra sólida. A curva da perda de massa dos experimentos segue um formato inverso ao apresentado na Figura 38. Plotando a variação perda de massa (Δm) em função do tempo (Figura 39), obteve-se um melhor ajuste dos dados com uma função exponencial modificada, representada pela Equação 5.5:

$$\Delta m(t) = a \cdot b \frac{c}{(t+d)^{n+e}} \quad (5.5)$$

Onde $a=0,1675$, $b=13,3739$, $c=4,84305$, $d=1,6663$, $n=3,12083$ e $e=0,01697$. O R^2 associado a este ajuste foi de $0,7567$. Considerando que a medida da variação de massa, pode estar sujeita a erros experimentais, deve ser avaliada com cautela.

Os principais erros experimentais associados às variações de perda de massa podem estar relacionados à precisão da balança, visto que a variação da massa é muito pequena em relação a massa inicial. Outro procedimento experimental que pode interferir na variação da massa é a filtragem, tendo em vista que parte do material filtrado pode ficar retido no filtro. No entanto mesmo com esses erros experimentais associados é possível perceber uma tendência no comportamento do Ca^{2+} com relação a perda de massa (Figura 39).

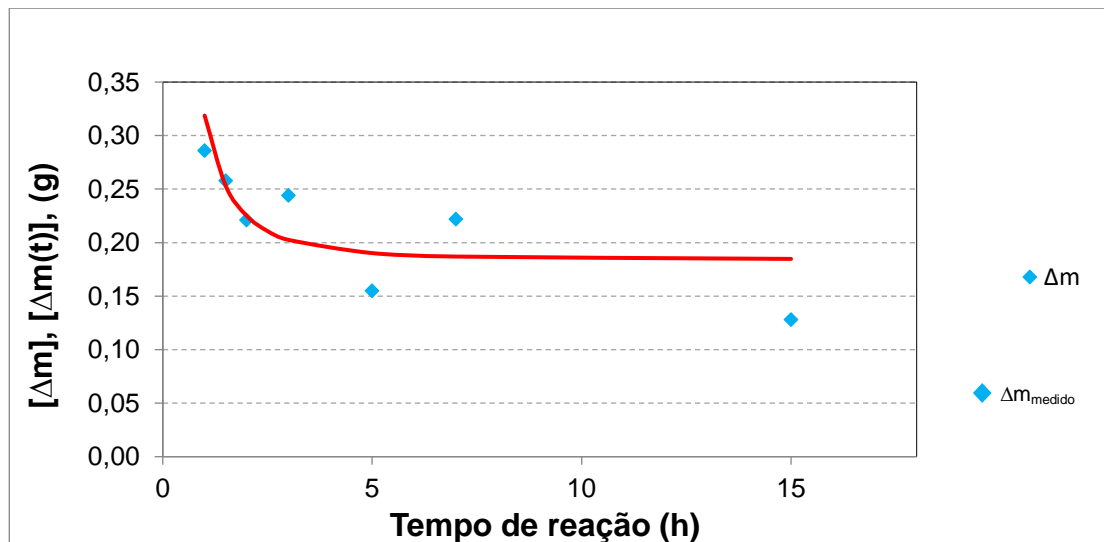


Figura 39. Representação da variação da perda de massa teórica em função do tempo $\Delta m(t)$ (linha vermelha) e os valores reais de Δm (losangos azuis) obtidos experimentalmente.

Após avaliar o comportamento do Ca^{2+} e do Δm como uma função do tempo, realizou-se uma análise da variação da massa para determinar a quantidade cálcio. Para isso, determinou-se a variação em porcentagem da perda de massa em relação a massa inicial ($\Delta m\%$), conforme a Equação 5.6:

$$\Delta m\% = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Nesse formato, m_0 representa a massa inicial usada no experimento e Δm a variação de perda de massa associada. Correlacionando a variação da perda de

massa com a variação na concentração de Ca^{2+} foi possível encontrar um modelo que potencialmente pode prever a dissolução do cálcio baseada na variação da perda de massa. A decisão de usar a variante em porcentagem ajuda a padronizar os resultados, uma vez que o eixo de perda de massa varia de 0 a 100%. A Equação abaixo representada foi uma equação exponencial modificada.

$$Ca^{2+} = a \cdot b^{d \cdot \left(\frac{c}{(\Delta m + e)^f} + g \right)^n} \quad (5.7)$$

As constantes usadas na Equação (5.7) foram calculadas usando o método dos mínimos quadráticos. Onde $a=194,2327$, $b=10$, $c=845,5472$, $d=2,5472$, $e=0,0032$, $f=5,4727$, $g=0,0009$ e $n=0,9219$. Foi calculado um R^2 de 0,9703 para o modelo. A comparação gráfica entre a curva obtida com os dados reais e a curva ajustada pode ser observada na Figura 40.

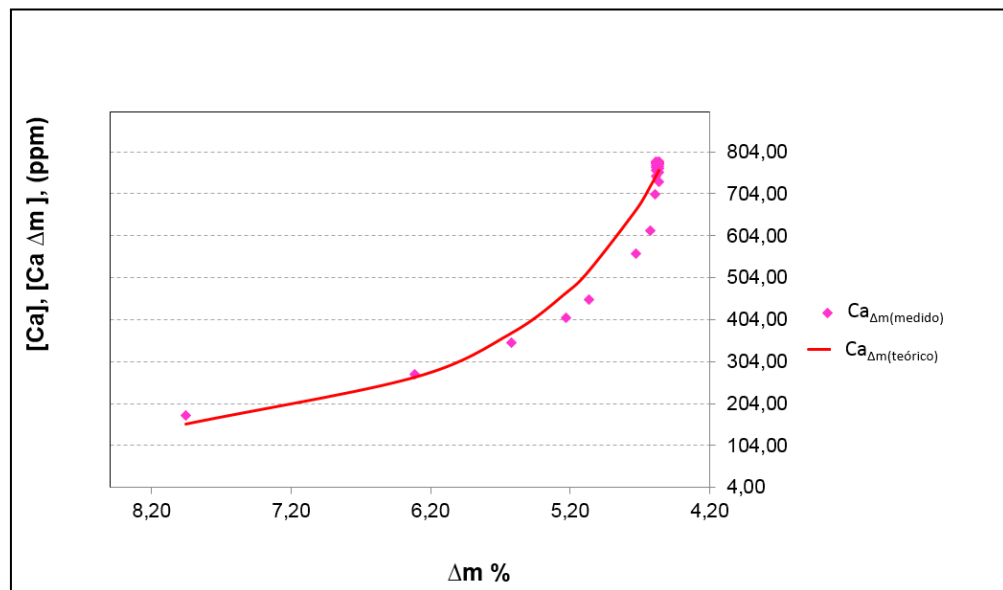


Figura 40. Representação das curvas de Ca^{2+} como uma função de Δm e os valores reais de Ca^{2+} obtidos experimentalmente.

É possível observar na Figura 40 que a relação entre a perda de massa teórica percentual e os valores medidos de variação de massa de Ca^{2+} apresentaram uma boa concordância, sugerindo que a correlação entre os parâmetros pode ser usada para avaliar complementarmente o comportamento do cálcio em solução. Sugere-se avaliar a perda de massa como um parâmetro complementar aos processos de

dissolução de minerais em condições de reservatório, visto que quando a dissolução mineral for muito baixa os valores experimentais obtidos estão próximos do limite de detecção das balanças analíticas.

Cabe salientar as dificuldades experimentais encontradas em várias etapas das metodologias aplicadas. Dentre as dificuldades destaca-se a medição do pH e a obtenção de um valor coerente com as condições de realização dos experimentos, tendo em vista que ao despressurizar o reator existe uma tendência natural do CO₂ dissolvido se desprender da solução em função da diferença de pressão, ocasionando uma variação no pH e conseqüentemente uma variação na concentração dos íons em solução dificultando a sua aferição.

Outro aspecto relevante observado foi a medição da perda de massa nos experimentos realizados com a rocha dolomítica, pois com a coleta do material sólido ao final de cada reação o erro associado ao experimento aumenta em virtude da possível perda de massa no processo de filtração.

A ausência de agitação mecânica nessa série de experimentos ocorreu devido à falta de disponibilidade de reatores com tal capacidade, porém observou-se que apesar de ser detectado um tempo morto no início da reação, em decorrência dos efeitos de difusão, a reação ocorreu dentro da faixa de tempo prevista na modelagem, evidenciada pelo ajuste das curvas de dissolução de Ca²⁺.

6. CONCLUSÕES

Nos experimentos da Série 1 é possível observar que nas condições reacionais aplicadas a calcita, o pH representa um fator determinante para a compreensão das interações CO₂-fluido-rocha e a metodologia para aquisição dos dados desempenha um papel fundamental na qualidade dos resultados. O fato de não ser possível analisar o pH *in situ* justifica a necessidade de se corrigir o valor de pH obtido experimentalmente através de uma equação que representa a variação dos valores de pH medidos em comparação com os valores de pH teóricos obtidos da literatura.

A técnica adaptada para a medição do pH e a correção aplicada apresentaram resultados significativos, considerando que a aplicação da técnica de amostragem resultou em ganhos de qualidade no resultado das análises químicas da solução aquosa, foi possível observar que os dados gerados com a técnica se apresentaram mais confiáveis e originaram curvas com maior qualidade, sugerindo que a metodologia desenvolvida auxilia na correção de erros experimentais e facilita a interpretação dos resultados obtidos além de corrigir os valores de pH de difícil aquisição.

Observou-se que a dissolução mineral ocorreu majoritariamente nas primeiras 6 h de reação corroborando com os estudos de (BACHU, S; ADAMS, 2003). Com os resultados obtidos avaliou-se o comportamento do Ca²⁺ como uma função do tempo originando uma equação que representa esse comportamento, e assim foi possível comparar os dados obtidos experimentalmente com as curvas teóricas ajustadas aos dados experimentais obtendo um valor de R² de 0,971922, considerado satisfatório para esse tipo de dado experimental.

Para os experimentos da Série 2 realizados com a rocha dolomítica, além da equação para o ajuste das curvas, houve uma tentativa de correlacionar a variação de perda de massa de amostra com a variação da concentração de íons de Ca²⁺ em solução. Os ajustes das curvas obtidas para os dados apresentaram um R² de 0,7567, esse valor de R² ainda não é considerado satisfatório, porém, devido ao potencial de correção dos erros experimentais detectados, é possível se chegar em resultados mais satisfatórios demonstrando a aplicabilidade dessa equação para o ajuste das curvas.

Após avaliar o comportamento do Ca^{2+} e da variação da perda de massa em função do tempo, foi possível encontrar um modelo que pode prever a dissolução do cálcio baseado na variação de perda de massa em porcentagem, obtendo um R^2 de 0,9703, apresentando uma boa concordância entre os dados obtidos e os dados calculados, sugerindo que o modelo pode ser utilizado complementarmente para avaliar os processos de dissolução mineral, essa relação percentual padroniza as variações encontradas e possibilita a aplicação dessas equações para qualquer tipo de carbonato contendo cálcio.

Do ponto de vista do armazenamento geológico de CO_2 a compreensão das interações CO_2 -fluido-rocha é fundamental para a avaliação da possibilidade de implementação do armazenamento geológico em reservatório carbonáticos. Como observado experimentalmente, os reservatórios carbonáticos são altamente reativos e a dissolução ocorre nas primeiras horas de reação, o contato entre a solução salina rica em CO_2 e a rocha do reservatório promove um ambiente reativo que deve ser controlado para que as condições de injeção em um reservatório não comprometam a integridade estrutural do mesmo. Conhecer as taxas de dissolução de carbonatos se mostra essencial, tendo em vista que esses são os minerais que primeiro irão reagir no meio e são eles que determinam alguns dos parâmetros de injeção nos reservatórios para fins de armazenamento geológico.

A recuperação avançada de petróleo no contexto de reservatórios característicos do Pré-Sal requer estudos minuciosos em virtude da complexidade da sua composição mineralógica e estrutural. É sabido que os reservatórios do Pré-Sal são constituídos de minerais carbonáticos e argilominerais magnesianos, sendo assim, compreender como esses carbonatos se comportam em contato com os fluidos de injeção ajuda a prever possíveis alterações que possam interferir na produção de petróleo e na integridade do reservatório. Além disso, considerando que a dissolução de carbonatos em contato com uma solução salina pode ocorrer rapidamente, conhecer as taxas de dissolução pode servir como parâmetro de avaliação do potencial de recuperação de petróleo.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como complementação desse estudo segue abaixo uma breve descrição das propostas para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios com medidas de pH *in situ* em condições de pressão elevadas: estes ensaios possibilitariam determinar exatamente o pH onde as principais reações de dissolução de carbonatos ocorrem nas mais variadas condições de pressão e temperatura;
- Avaliar como os parâmetros salinidade, pressão e temperatura influenciam no comportamento dos sistemas reacionais no contexto do armazenamento geológico de carbono em reservatórios carbonáticos;
- Realizar experimentos em fluxo contínuo visando compreender os mecanismos que regem a dissolução de minerais carbonáticos nos processos de injeção de CO₂.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOCELLA, A.; TURRINI, D. *Travertino di Siena*. 1. Ed. ed. Siena: Alinea Editrice, 2010.

AHR, W. M. Summary: Geology of Carbonate Reservoirs. *Geology of Carbonate Reservoirs*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2008a. p. 200–254. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9780470370650.ch8>>.

AHR, W. M. Summary: Geology of Carbonate Reservoirs. *Geology of Carbonate Reservoirs*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2008b. p. 200–254.

ANDRÉ, L. *et al.* Numerical modeling of fluid–rock chemical interactions at the supercritical CO₂–liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 6, p. 1782–1797, jun. 2007.

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. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, Cited References Count:35, v. 41, p. 953–970, 2000.

BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: road map for site selection using the transform of the geological space into the CO₂ phase space. *Energy Conversion and Management*, Cited References Count:16, v. 43, p. 87–102, 2002.

BACHU, S. THE TRANSFORM OF THE GEOLOGICAL SPACE INTO THE CO₂-PHASE SPACE: A STEP TOWARD THE IDENTIFICATION OF CO₂ STORAGE CAPACITY OF SEDIMENTARY BASINS. 2000b, Cairns, Australia: [s.n.], 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*, Cited References Count:44, v. 44, p. 3151–3175, 2003.

BACHU, S.; GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H. Aquifer Disposal of CO₂ - Hydrodynamic and Mineral Trapping. *Energy Conversion and Management*, v. 35, p. 269–279, 1994.

BAKLID, A.; KORBOL, R.; OWREN, G. Sleipner vest CO₂ disposal – CO₂ injection into a shallow underground aquifer. 1996, Denver, Colorado: [s.n.], 1996.

BATEMAN, K. *et al.* Large-Scale Column Experiment: Study of CO₂, Porewater, Rock Reactions and Model Test Case. *Oil & Gas Science and Technology*, 10.2516/ogst:2005010, v. 60, p. 161–175, 2005.

BETHKE, C. M. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. New York ET - 2: Cambridge University Press, 2008.

BRANDT, A. R.; UNNASCH, S. Energy Intensity and Greenhouse Gas Emissions from Thermal Enhanced Oil Recovery. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 8, p. 4581–4589, 19 ago. 2010.

BRESSAN, L. W. *Geoquímica e integridade mineralógica de reservatórios de campo de Buracica para armazenamento geológico de CO₂*. 2009. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CANTUCCI, B. *et al.* Geochemical modeling of CO₂ storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study. *Chemical Geology*, v. 265, p. 181–197, 2009.

CHOU, K.-C.; AUSTIN CHANG, Y. A Study of Ternary Geometrical Models. *Berichte*

der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, v. 93, n. 6, p. 735–741, 1 jun. 1989.

DEVIDAL, J.-L.; SCHOTT, J.; DANDURAND, J.-L. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150°C, 40 bars, and pH 2, 6.8, and 7.8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi: DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00352-9, v. 61, p. 5165–5186, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V66-3SWR3M1-1/2/7ba482fafed5a171fe7974c9a6864003>>.

DILMORE, R. *et al.* Sequestration of CO₂ in mixtures of bauxite residue and saline wastewater. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 1, p. 343–353, 2008.

DRUCKENMILLER, M. L.; MAROTO-VALER, M. M. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Processing Technology*, doi: DOI: 10.1016/j.fuproc.2005.01.007, v. 86, p. 1599–1614, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG3-4FM01F7-2/2/313143f25d587b19ecc54769de34e76b>>.

DUAN, Z. *et al.* An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻. *Marine Chemistry*, v. 98, n. 2–4, p. 131–139, 2006.

DUAN, Z.; SUN, R. An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, v. 193, p. 257–271, 2003.

ELKHOURY, J. E.; AMELI, P.; DETWILER, R. L. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 16, p. S203–S215, 2013.

ESPINOZA, D. N.; KIM, S. H.; SANTAMARINA, J. C. *CO₂ geological storage - Geotechnical implications*. *KSCCE Journal of Civil Engineering*. [S.l.: s.n.], 2011

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3. ed. [S.l.]: LTC, 2002.

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

GAUS, I.; AZAROUAL, M.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I. Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chemical Geology*, v. 217, p. 319–337, 2005.

GCCSI. *Petrobras Lula Oil Field CCS Project*. Disponível em: <<http://www.globalccsinstitute.com/project/petrobras-lula-oil-field-ccs-project>>.

GLEDHILL, D. K.; MORSE, J. W. Calcite solubility in Na-Ca-Mg-Cl brines. *Chemical Geology*, v. 233, p. 249–256, 2006.

GLOBAL CCS INSTITUTE. *The Global Status of CCS. February 2014*. . [S.l: s.n.], 2014.

GOLUBEV, S. V.; POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J. Experimental determination of the effect of dissolved CO₂ on the dissolution kinetics of Mg and Ca silicates at 25 degrees C. *Chemical Geology*, v. 217, p. 227–238, 2005.

GOZALPOUR, F.; REN, S. R.; TOHIDI, B. CO₂ EOR and storage in oil reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, v. 60, p. 537–546, 2005.

GUNTER, W. D. *et al.* Deep coalbed methane in Alberta, Canada: A fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions. *Energy Conversion and Management*, v. 38, Supple, p. S217–S222, 1997.

GUNTER, W. D.; PERKINS, E. H.; MCCANN, T. J. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: Reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, v. 34, p. 941–948, nov. 1993.

HELLEVANG, H.; PHAM, V. T. H.; AAGAARD, P. Kinetic modelling of CO₂-water-rock interactions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 15, p. 3–15, jul.

2013.

HELLMANN, R. The albite-water system: Part I. The kinetics of dissolution as a function of pH at 100, 200 and 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 2, p. 595–611, 1994.

HILL, C. G.; ROOT, T. W. *AN INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING KINETICS & REACTOR DESIGN*. 2. ed. [S.l: s.n.], 2007. v. 62.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, doi: DOI: 10.1016/S0196-8904(96)00268-3, v. 38, p. S193–S198, 1997.

HOLM, L. W.; JOSENDAL, V. A. MECHANISMS OF OIL DISPLACEMENT BY CARBON DIOXIDE. *JPT, Journal of Petroleum Technology*, v. 26, 1974.

HUQ, F. *et al.* Flow-through experiments on water–rock interactions in a sandstone caused by CO₂ injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions. *Applied Geochemistry*, v. 58, p. 136–146, jul. 2015.

IEA. *Capturing CO₂*. (D. Adams, Davidson, & J., Org.). Paris: IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2007.

IEA. CO₂ STORAGE IN DEPLETED OILFIELDS: GLOBAL APPLICATION CRITERIA FOR CARBON DIOXIDE ENHANCED OIL RECOVERY INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. 2009.

IEA. *Energy Technology Perspectives: Scenarios and Strategies to 2050*. . Paris: [s.n.], 2008.

IEA. *Putting Carbon back into the ground*. (J. Davidson, P. Freud, & A. Smith, Org.). [S.l.]: IEA Greenhouse Gas R&D Programme, 2001.

IGLESIAS, R. S. *et al.* Carbon capture and geological storage in Brazil: an overview.

Greenhouse Gases: Science and Technology, v. 5, n. 2, p. 119–130, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ghg.1476>>.

IGLESIAS, R. S. *et al.* EXPERIMENTAL AND MODELING STUDIES ON MINERAL CARBONATION IN THE RIO BONITO AQUIFER, PARANÁ BASIN, BRAZIL. 2008, Rome (Italy): [s.n.], 2008. p. 433–437.

IGLESIAS, R. S.; BRESSAN, L. W.; KETZER, J. M. Armazenamento geológico de carbono em aquíferos salinos e campos de petróleo: geoquímica do sistema CO₂-água-rocha através de experimentos e modelagem numérica. In: ZILLOTTO, M. A. (Org.). *Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil*. Curitiba: [s.n.], 2009. p. 203–217.

IPCC. *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. (B. Metz et al., Org.). New York, USA: Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.

IZGEC, O. *et al.* CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. *Transport in Porous Media*, v. 72, p. 1–24, 2008a.

IZGEC, O. *et al.* CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations II: Comparison of numerical simulations to experiments. *Transport in Porous Media*, v. 73, p. 57–74, 2008b.

KARIMAIE, H. *et al.* Secondary and tertiary gas injection in fractured carbonate rock: Experimental study. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 62, p. 45–51, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VDW-4T2S8S6-1/2/2a96452acc465669648972d2615eed7>>.

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R. Geochemical Impacts of Sequestering Carbon Dioxide in Brine Formations. *Carbon Sequestration and Its Role in the Global Carbon Cycle*. [S.l.]: American Geophysical Union, 2009. p. 239–247. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1029/2006GM000353>>.

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Carbon dioxide reaction processes

in a model brine aquifer at 200 degrees C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 1065–1080, 2003.

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chemical Geology*, NULL, v. 217, n. 3–4, p. 277–293, 2005.

KERVÉVAN, C.; AZAROUAL, M.; DURST, P. Improvement of the calculation accuracy of acid gas solubility in deep reservoir brines: Application to the geological storage of CO₂. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, v. 60, p. 357–379, 2005.

KETZER, J. M. *et al.* (Org.). *Brazilian Atlas of CO₂ Capture and Geological Storage*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2015.

KETZER, J. M. *et al.* Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 24, p. 760–767, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VDG-4VCH6VV-1/2/086dca8c49236e594d034f96d9ab0742>>.

KOVSCHEK, A. R.; ÇAKICI, M. D. Geologic storage of carbon dioxide and enhanced oil recovery. II. Cooptimization of storage and recovery. *Energy Conversion and Management*, doi: DOI: 10.1016/j.enconman.2004.09.009, v. 46, p. 1941–1956, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4DR1MHD-8/2/db1824ffaa8213e825ba7de0c157825f>>.

LAGNEAU, V.; PIPART, A.; CATALETTE, H. Reactive transport modelling of CO₂ sequestration in deep saline aquifers. *Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole*, v. 60, p. 231–247, 2005.

LE GALLO, Y.; BILDSTEIN, O.; BROSSE, E. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions.

Journal of Hydrology, doi: DOI: 10.1016/S0022-1694(98)00183-8, v. 209, p. 366–388, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V6C-3VXY4R-N/2/b3ff220c1589b7cb20dd7e8c31331ad7>>.

LIN, H. *et al.* Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 7, p. 2307–2315, 22 abr. 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-007-2029-4>>.

LUHMANN, A. J. *et al.* Experimental dissolution of dolomite by CO₂-charged brine at 100°C and 150bar: Evolution of porosity, permeability, and reactive surface area. *Chemical Geology*, v. 380, p. 145–160, jul. 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254114002241>>.

LUQUOT, L.; GOUZE, P. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chemical Geology*, v. 265, p. 148–159, 2009.

LUQUOT, L.; RODRIGUEZ, O.; GOUZE, P. Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes. *Transport in Porous Media*, v. 101, n. 3, p. 507–532, 13 fev. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11242-013-0257-4>>.

MARCON, V.; KASZUBA, J. P. Carbon dioxide–brine–rock interactions in a carbonate reservoir capped by shale: Experimental insights regarding the evolution of trace metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 168, p. 22–42, 2015.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill, 1993.

MITO, S.; XUE, Z.; OHSUMI, T. Case study of geochemical reactions at the Nagaoka CO₂ injection site, Japan. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, doi: DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.04.007, v. 2, p. 309–318, 2008.

MONTES-HERNANDEZ, G.; FINDLING, N.; RENARD, F. Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. *Applied Geochemistry*, v. 73, p. 169–177, 2016.

MORSE, J. W.; MACKENZIE, F. T. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. [S.l.]: Elsevier, 1990.

PALANDRI, J. L.; KHARAKA, Y. K. *A COMPILATION OF RATE PARAMETERS OF WATER-MINERAL INTERACTION FOR APPLICATION TO GEOCHEMICAL MODELING*. . Menlo Park, CA: U.S. Geological Survey, 2004.

PARKHURST, D. L.; APPELO, C. A. J. *User's guide to PHREEQC (version 2)—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. . [S.l.]: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, 1999.

PENG, C. *et al.* Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373)K and pressures up to 13.8MPa. *Chemical Geology*, v. 403, p. 74–85, 2015.

PETROBRAS. *Pré-Sal*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/pre-sal/>>.

PLUMMER, D. T. *An introduction to practical biochemistry*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1978.

POKROVSKY, O. S. *et al.* Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150°C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, NULL, v. 260, n. 3–4, p. 317–329, jul. 2009.

POKROVSKY, O. S. *et al.* Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, v. 265, p. 20–32, 2009.

POKROVSKY, O. S.; GOLUBEV, S. V.; SCHOTT, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology*, v. 217, n. 3–4 SPEC. ISS., p. 239–255, 2005.

POKROVSKY, O. S.; GOLUBEV, S. V.; SCHOTT, J. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chemical Geology*, v. 217, p. 239–255, 2005.

POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J. KINETICS AND MECHANISM OF DOLOMITE DISSOLUTION IN NEUTRAL TO ALKALINE SOLUTIONS REVISITED. v. 301, n. September, p. 597–626, 2001.

PORTIER, S.; ROCHELLE, C. Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 degrees C and from 1 to 300 bar - Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chemical Geology*, v. 217, p. 187–199, 2005.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. DE S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. [S.l.]: Interciência, 2006.

ROSENBAUER, R. J.; KOKSALAN, T.; PALANDRI, J. L. Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1581–1597, 2005.

SCHLUMBERGER. *Enhanced Oil Recovery*. Disponível em: <http://www.slb.com/services/technical_challenges/enhanced_oil_recovery.aspx>.

SCHÜTZ, M. K. *et al.* Effect of time on the carbonation reaction of saline aquifers with controlled pH. *Energy Procedia*, v. 4, p. 4546–4551, 2011.

SIQUEIRA, T. A.; IGLESIAS, R. S.; KETZER, J. M. Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs - a review of CO₂-water-rock interaction studies. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 8 jun. 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/ghg.1693>>.

SMITH, M. M. *et al.* CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part I: Characterization and experiments. *Advances in Water Resources*, v. 62, n. C, p. 370–387, 2013.

SOREIDE, I.; WHITSON, C. H. Peng-Robinson predictions for hydrocarbons, CO₂, N₂, and H₂ S with pure water and NaCl brine. *Fluid Phase Equilibria*, v. 77, n. C, p. 217–240, 1992.

SPAN, R.; WAGNER, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 25, n. 6, p. 1509–1596, nov. 1996. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555991>>.

STEEFEL, C. I.; DEPAOLO, D. J.; LICHTNER, P. C. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 240, p. 539–558, 2005.

TABER, J. J.; MARTIN, F. D.; SERIGHT, R. S. EOR Screening Criteria Revisited—Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects. *Soc. Pet. Eng. Res. Eng.*, p. 9, 1997.

TABERNER, C. *et al.* *Injection of Supercritical CO₂ into Deep Saline Carbonate Formations, Predictions from Geochemical Modeling.* (S. of P. Engineers, Org.) *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*. Amsterdam, Netherlands: [s.n.].

TEIXEIRA, W. *et al.* *Decifrando a terra.* Oficina Textos, 2001.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo.* 2ª Edição ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

THOMAS, S. Enhanced Oil Recovery - An Overview. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, v. 63, n. 1, p. 9–19, jan. 2008.

TSANG, C.-F. *et al.* Modeling to Understand and Simulate Physico-chemical

Processes of CO₂ Geological Storage. In: WILSON, E. J.; GERARD, D. (Org.). . *Carbon Capture and Sequestration - Integrating Technology, Monitoring and Regulation*. [S.l.]: Blackwell Publishing, 2007. p. 35–72.

VAN DER MEER, L. G. H. Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in the Netherlands. *Energy Conversion and Management*, v. 33, n. 5–8, p. 611–618, maio 1992.

VAN DER MEER, L. G. H. The conditions limiting CO₂ storage in aquifers. *Energy Conversion and Management*, v. 34, n. 9–11, p. 959–966, set. 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0196890493900429>>.

WANG, X. *et al.* Reactivity of dolomite in water-saturated supercritical carbon dioxide: Significance for carbon capture and storage and for enhanced oil and gas recovery. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 564–573, 2013.

WHITE, C. M. *et al.* Separation and capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations--coalbeds and deep saline aquifers. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, v. 53, n. 6, p. 645–715, jun. 2003.

WHITE, S. P. *et al.* Simulation of reactive transport of injected CO₂ on the Colorado Plateau, Utah, USA. *Chemical Geology*, v. 217, p. 387–405, 2005.

WIGAND, M. *et al.* Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chemical Geology*, v. 265, p. 122–133, 2009.

WILSON, M.; MONEA, M. *IEA GHG Weyburn CO₂ Monitoring & Storage Project Summary Report 2000–2004*. . Regina, Canada: Petroleum Technology Research Centre, 2004.

WUNSCH, A. *et al.* Metal release from dolomites at high partial-pressures of CO₂. *Applied Geochemistry*, v. 38, p. 33–47, 2013.

XU, T. *et al.* Reactive transport modeling to study changes in water chemistry induced

by CO₂ injection at the Frio-I Brine Pilot. *Chemical Geology*, v. 271, p. 153–164, 2010.

YU, Z. *et al.* An experimental study of CO₂–brine–rock interaction at in situ pressure–temperature reservoir conditions. *Chemical Geology*, v. 326–327, p. 88–101, 2012.

ZHANG, R. *et al.* Dissolution Kinetics of Dolomite in Water at Elevated Temperatures. *Aquatic Geochemistry*, v. 13, n. 4, p. 309–338, 27 nov. 2007.

ANEXOS

ANEXO 1. Artigo publicado ao decorrer da execução da tese.

Review



Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs – a review of CO₂-water-rock interaction studies

Tiago A. Siqueira, Rodrigo S. Iglesias and J. Marcelo Ketzer, Institute of Petroleum and Natural Resources (IPR), Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS), Porto Alegre – RS, Brazil

Abstract: Carbon dioxide injection in geological formations is currently a common procedure in several reservoirs worldwide. More recently, it has been considered a permanent storage solution, avoiding emission to the atmosphere from large industrial sources. Also, it is largely employed in the oil & gas exploration industry, for enhanced oil recovery (EOR) operations. However, it is a known fact that injection of large amounts of CO₂ into geological reservoirs may lead to a series of alterations due to chemical and physical interactions with minerals and fluids, especially in carbonate or carbonate-rich reservoirs. Experimental and numerical models have been employed in many studies in the past, to investigate these effects on the geological environment. So far, most of these studies focused on siliciclastic formations, whereas carbonate reservoirs, which are known to be much more chemically reactive when interacting with CO₂, were much less investigated. We present a review of experimental and numerical models that have been employed for studying CO₂-water-rock interactions, and their application to the investigation of the impact in carbonate reservoir quality and integrity caused by the injection of carbon dioxide. © 2017 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd.

Keywords: water-rock interactions; carbon dioxide; carbonate reservoir; carbon capture and storage

Introduction

Injection of carbon dioxide in geological media has been a common practice in the oil & gas industry since the 1970s, as a means of improving the oil/gas recovery rates (a method known as tertiary or enhanced oil recovery (EOR)).¹ CO₂ injection, often alternated with water, typically reduces oil viscosity and enhances oil recovery, with up to 40% of residual oil left after conventional operations (primary and secondary) recovery.² More recently, the idea of capturing CO₂ from large industrial sources and storing it in appropriate geological formations, such as saline

aquifers, and depleted oil and gas fields or coal beds, has become widely accepted as an important solution to reducing CO₂ emissions to the atmosphere.^{3–5} Once injected underground, CO₂ can be retained or trapped in the sub-surface, by overlying impermeable formations (physical trapping),⁶ as immovable droplets in the rock pores (residual trapping),⁷ as a dissolved species in the aqueous phases (solubility trapping),^{8,9} or as a solid phase – mostly as carbonates (mineral trapping).⁶ Mineral trapping is considered the most stable and permanent form, although it is believed to act in a much longer time scale due to the slow reaction kinetics and/or unfavorable conditions to precipitate

Correspondence to: Rodrigo S. Iglesias, Institute of Petroleum and Natural Resources (IPR), Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PUCRS) – Av. Ipiranga 6681, Building 96J, Porto Alegre – RS, Brazil.

E-mail: rodrigo.iglesias@pucrs.br

Received December 8, 2016; revised March 1, 2017; accepted May 9, 2017

Published online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/ghg.1693



carbonates.^{4,6,10} Geological media can store oil and gas for millions of years; therefore it can be assumed that these are stable for storage of CO₂ in a similar way.^{3,11}

Carbonate reservoirs are attractive CO₂ sequestration options, as the majority of the world's oil reserves (ca. 60%) are held in these types of rocks (especially in the Middle East), therefore being an interesting storage target when combined with EOR operations.¹² Furthermore, the recently discovered deep-water oil fields in the South Atlantic Ocean along the Brazilian coast (known as the Pre-Salt cluster) is formed by carbonate formations. CO₂ injection in these reservoirs is already taking place, for EOR purposes, in the Lula field (Santos Basin), using the CO₂ stripped from the Pre-Salt reserves, which have high CO₂ content.^{12,13}

However, carbonate minerals are very reactive¹⁴ and usually form very heterogeneous reservoirs,¹⁵ and therefore are very likely to suffer significant alterations with CO₂ injection, which may affect integrity, injectivity, and consequently, storage safety.¹⁶ Furthermore, storage capacity can be affected with changes in the rock porosity and permeability.^{17,18} Thus, the investigation of CO₂-water-rock interactions and their impact in this type of reservoirs is extremely important. This review aims to evaluate the main experimental and numerical modeling studies focusing on these interactions in carbonate reservoirs, considering the growing interest in using CO₂ for enhanced oil recovery as well as for geological sequestration in such reservoirs.

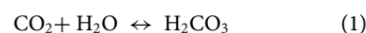
Interactions between CO₂ and geological media

Several physicochemical alterations are triggered by massive injections of CO₂ in the geological media, affecting both reservoir and caprock for large distances (kilometers) and long periods (several years).^{5,19} In carbonate media, these alterations are usually fast and may have important consequences during injection and storage processes.²⁰

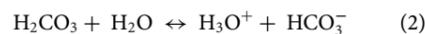
When injected in a reservoir, carbon dioxide leads to a disequilibrium of both fluid chemistry and pore pressures within the reservoir and caprock.²¹ In the vicinity of injection wells, CO₂ dissolves into resident reservoir fluids, which lowers the pH, usually resulting in mineral dissolution and alteration of porosity and permeability.^{22,23} Quantifying these processes and their influence on the hydraulic properties of the reservoir is critical to understanding the evolution of transport

properties during CO₂ injection in connection with EOR and CO₂ sequestration efforts.²⁴ CO₂ dissolution in the formation water is a fast process (from minutes to hours) that quickly lowers the pH of the aqueous phase and changes the distribution of many dissolved species.^{19,25} CO₂ solubility in brine can be quantified by models based on experimental data,^{26,27} and dissolved CO₂ will initiate a series of geochemical reactions with brine and rock-forming minerals that are more complicated and less well-constrained.^{19,21} Some of the reactions could be beneficial by helping to chemically trap the CO₂ as dissolved species or by forming carbonate minerals; other reactions may be damaging to the reservoir and seal integrity by dissolving rock-forming minerals.^{6,28–30}

The chemical reactions initiated by CO₂ dissolution in reservoir aqueous fluids is well known and described herein.³¹ Initially, the dissolution causes a significant acidification of the medium by formation of carbonic acid:



This acid dissociates generating bicarbonate ions (HCO₃⁻):



The dissolved bicarbonate species react with divalent cations to precipitate carbonate minerals, provided the acidity of the aqueous media is adequate (neutral to alkaline pH) – otherwise the species stay in solution. The formation of calcium, magnesium or iron carbonates at higher pH is expected to be the primary means by which CO₂ is fixed in a permanent stable form.¹⁰



Dissolved divalent cations may already be present in the formation water, or originated via dissolution of the primary rock minerals by CO₂-acidified water injection.^{19,28} The extent of mineral trapping is directly related to the quantity of these cations available in solution and the medium pH.⁶

Other carbonates with alkaline metals, such as the sodium-aluminum carbonate hydroxide dawsonite (NaAlCO₃(OH)₂) have been suggested as a possible precipitation product of CO₂ injection in reservoirs in

modeling studies, following dissolution of albite and aluminosilicates (such as kaolinite).^{32–34} Some experiments indicate that dawsonite stability is dependent on a high CO₂ pressure and pH, quickly dissolving following pressure decrease, leading to precipitation of kaolinite.^{35,36}

In carbonate formations, the main cause of porosity and permeability reduction is the precipitation of CaCO₃ and NaCl, which occurs by increase of pH and the concentration of Cl⁻ ions in the brine by desiccation, respectively.³⁷ Brine desiccation is a known effect that is likely to occur near the injecting well. As CO₂ is injected in dry state, once in contact with the reservoir brine, H₂O is partially dissolved in the dense CO₂. With high injection rates, substantial amounts of H₂O can transfer to the CO₂ phase, thereby concentrating the aqueous species in the brine.³⁷ This brine concentration subsequently induces kinetically fast precipitation reactions of minerals such as carbonates, sulfates, and evaporates.³⁸ The mechanisms by which a precipitate reduces the permeability are much less understood and difficult to predict than dissolution effects, as there are several factors that determine whether precipitation occurs within the pore space or throats. Also, the precipitated material may either remain in place or be transported elsewhere, depending on flow conditions.³⁹

The connection between chemical interactions and their impact on porosity and permeability is a known issue with a difficult resolution. Nonetheless, it has attracted attention, as this correlation is crucial to understand the impacts of geochemical reactions induced by CO₂.^{40,41} Therefore, previous characterization of any storage site is essential prior to the injection stage.^{19,42}

Typically, the study of geochemical interactions between CO₂, fluid and minerals in a reservoir or caprock is mostly based on laboratory experiments as well as the use of numerical modeling tools.⁴³ Particularly, pore-scale modeling of reactions induced by CO₂ and experimental characterization of changes in geometry of the pore space in geological storage conditions seem promising to improve the understanding of the impact of these interactions.¹⁹ Further understanding can also be obtained through the investigation of existing natural CO₂ reservoirs, studying the characteristics and diagenesis of these formations.⁴⁴ These studies, although important for the understanding of these reservoirs, were not included in this review, as these natural reservoirs may not include

carbonate minerals in their rock matrix, and their reactivity can be significantly different.

Experimental studies

Experimental methods and characterization techniques to investigate CO₂-water-rock interactions are well known and often rely on batch and flow-through reactor systems. These methods are fully described in a comprehensive study published recently by Kaszuba *et al.*⁴⁵ and references therein.

Among the major studies related to geologic carbon sequestration, those from Gunter *et al.*¹⁰ and Kaszuba *et al.*³⁷ stand out as being the first ones to focus on the alterations of the target reservoir due to interactions with CO₂ at reservoir conditions. These studies evaluated the effect of more reactive conditions (higher temperature) on mineral reactivity, compared results to numerical models and identified key effects such as brine desiccation effects from supercritical CO₂.

Several experimental studies have been published aiming to understand the influence of CO₂-fluid-rock interactions and precipitation of minerals in a system that simulates the geological storage in saline aquifers and oil/gas fields. The potential application of geological storage of CO₂ have been studied and improved over the years.^{34,43,46–50}

Most of the earlier studies have investigated siliciclastic reservoirs, and only more recently have carbonate reservoirs started to receive more attention. This is unsurprising, as carbonate formations are much more reactive to CO₂-induced acidic media, as opposed to siliciclastic formations, for which most experimental studies have shown negligible changes from short-term interactions with CO₂, usually restricted to carbonate cement in the samples.^{19,40,43,51,52} Here we reviewed some of the most relevant experimental studies on carbonate reservoir interactions with CO₂ published until now.

One of the earliest works on CO₂ injection experiments in carbonate reservoirs was published by Luquot and Gouze in 2009, conducting a study on the behavior of limestone reservoirs from the Mondeville formation of Middle Jurassic age (Paris Basin, France), interacting with injected CO₂, through a series of four flow-through experiments.⁴⁰ The experiments aimed to simulate mass transfer occurring near the injection well and at increasing distances from the injection well.

The expected patterns of rock dissolution controlled by the composition of the injection fluid can be

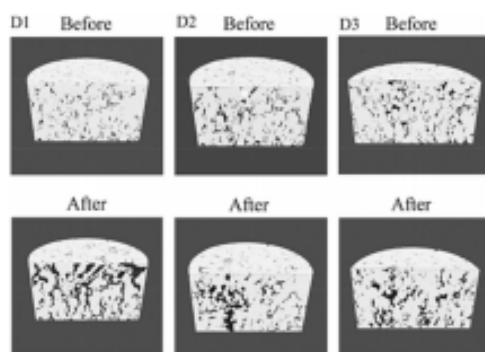


Figure 1. 3D XCMT images of the inlet side of cores before (top line) and after (bottom line) experiments D1, D2 and D3, at 10, 6, and 2.5 MPa respectively. Black and grey areas represent voids and solids, respectively. Black and grey areas represent voids and solids, respectively.⁴⁰

observed in the images of XCMT (X-ray computed microtomography) (Fig. 1). In experiment D1, at highest CO₂ pressure (10 MPa), an increase in porosity and formation of conical penetrative wormholes located close to the inlet side occurred. Experiment D2 (6 MPa) shows localized dissolution patterns, but more diffusely distributed across and along the sample. In contrast, a homogeneous porosity change along the sample is observed for experiment D3 at lower pressure (2.5 MPa), with dissolution patterns that are uniformly distributed with no visible major flow paths.

The experiment D1 (pCO₂ = 10 MPa) shows random dissolution features associated with transport-controlled mass transfer, while for experiment D3 (pCO₂ = 2.5 MPa) uniform dissolution is observed. The experiment D2 permitted investigation of the transition from transport to reaction-controlled dissolution. On the other hand, the experiment also reproduces conditions away from the injection well (pCO₂ = 0.7 MPa), showing a decrease in porosity caused by the precipitation of Mg-rich calcite. It was observed that the dissolution and precipitation processes in these carbonate samples do not occur uniformly near the injection well, but at greater distances from the injection well, the reactions of dissolution and precipitation acquire greater stability, tending to equilibrium.

Wang *et al.* conducted a series of experiments at reservoirs conditions aiming to evaluate the significance for carbon capture and storage (CCS) and

EOR/EGR (enhanced oil recovery/enhanced gas recovery) of the dolomite reactivity in water-saturated supercritical carbon dioxide.³⁵ These experiments were carried out reacting dolomite with water-saturated supercritical CO₂ at 55°C and 110°C, temperatures characteristics of reservoir conditions in Southwest Wyoming, and 25 MPa. Some experiments were conducted at 220 °C and 25 MPa to accelerate reaction rates.

The results of this study indicate that dolomite does not react with anhydrous supercritical CO₂. However, when it was reacted with water-saturated CO₂, carbonate minerals precipitation could be observed. It was noted that temperature and reaction time might control the composition, morphology, and extent of formation of new carbonate minerals.

The authors argue that mineral dissolution and re-precipitation may alter the porous structure, affecting the dynamic of interface contact between phases, therefore impacting relative permeability and capillary pressure within the reservoir. Changes to these properties may influence the efficiency of physical carbon dioxide trapping mechanisms, carbon dioxide injectivity, and oil production rate of an EOR/EGR process.

A study by Smith *et al.* published in 2013 was conducted to evaluate the reservoir reactivity to CO₂ injected in the Weyburn-Midale project in Canada.⁵⁴ Through advanced characterization techniques including X-ray microtomography (XCMT) and electron microscopy, as well as fluid chemistry data, the effects of the concentration of dissolved CO₂ in carbonate samples (marly dolostones and vuggy limestones) were analyzed. The experiments were conducted aiming to simulate reservoir conditions, using a confining pressure of 24.8 MPa and temperature of 60 °C. CO₂ was injected at a constant rate of 0.05 ml.min⁻¹.

Comparison between X-ray scans of the marly core samples before and after reaction with CO₂-rich brine (11–50 h reaction time) showed a pattern of homogeneous dissolution (Figs 2(c) and 2(d)). Most of the mineral dissolution was observed in the entry point region of the sample (in a range of a few millimeters).

After the reaction, dissolution within the vuggy limestones remained located in channels or wormholes spanning the whole length of the core (Figs 2(a) and 2(b)). The XCMT images after reaction showed that a dominant wormhole can carry most of the fluid at the end of each experiment.

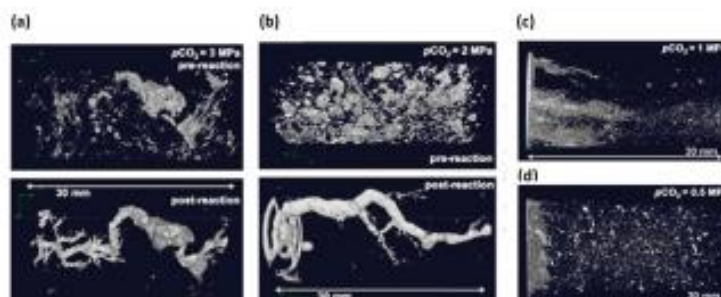


Figure 2. XCMT images before and after reaction, for vuggy samples reacted at pCO₂ (a) 3 and (b) 2 MPa, (c) 1 and (d) 0.5 MPa for marly samples. Pore space both prior and post-reaction is shown in gray in XCMT image.⁵⁴

The carbonate dissolution behavior in both samples fits general rate expressions that link the dissolution to thermodynamics (i.e., dependence on rate constant and distance from equilibrium terms). Additionally, the calcite reaction rate constant was about 17 times greater than that of dolomite during reaction.⁵⁵

The effective mass transfer rates of calcite and dolomite were observed in the marly dolostone samples. The final measurements of calcite mass transfer rates were approximately two times faster than rates dolomite. Mass transfer rates measured in vuggy experiments were much more variable. Calcite mass transfer rates reached levels of 40–60% of the maximum values after the wormholes were established.^{54,56,57}

It was observed in this study that the heterogeneity of pore space of these carbonate rocks exerted a strong influence on the type of dissolution and the resulting relationship between porosity and permeability. Pore space distribution more homogeneous led to carbonate mass transfer rates sustained steady-state, resulting in stable dissolution fronts, causing only small changes in permeability.

These observations suggest specifically that the formulation carbonate kinetic rate does not require additional dependency of pH or pCO₂ may be applicable, when the variation of the pH is relatively low.⁵⁴

A study conducted by Elkhoury *et al.* in 2013 verified the dissolution and deformation in fractured carbonates rocks caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions.⁵⁸ The rock samples used in these experiments were obtained from the lower Midale Vuggy formation of the Weyburn field. The

experiments were carried out at ca. 14 MPa of pore pressure and 60°C and flow rates ranging from 0.1 mL/min to 20 mL/min.

The authors observed that the presence of fractures does not significantly alter the wormhole formation process. The results showed that a higher flow rates, dissolution of the porous media results in a branched growth pattern, whereas the presence of a preexistent fracture provides a preferential flow path that grows uniformly without indication of branching in the porous matrix.

In a study published in 2014, Luquot *et al.* performed a series of reactive coreflood experiments reproducing reservoir conditions (100°C and 12 MPa), injecting CO₂-rich brine in oolitic limestone (99% calcite) samples.⁴¹ Aiming to understand the dissolution regimes both near and far from the injection well, experiments were conducted at different CO₂ partial pressures (varying from 0.034 MPa to 3.4 MPa). Results were evaluated combining XCMT imaging techniques and pore network geometry analysis obtained from the images.

Analysis of the results show a dependence of dissolution pattern with CO₂ injection rate (partial pressure), which is linked to the medium acidity – higher rates (more acidic media) induce dissolution localization, while lower rates result in more homogeneous dissolution. By quantifying the changes in pore connectivity from the pore network skeleton analysis, the authors observed that higher injection rates increase the number of skeleton branch tips after the dissolution experiment, which means a growth of preferential flow paths, increasing connectivity and permeability. These alterations may favor CO₂

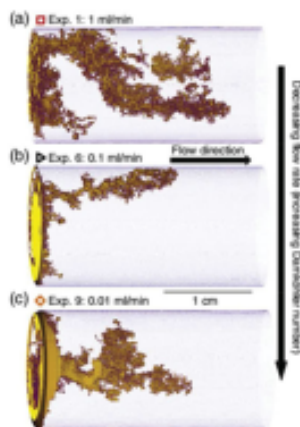


Figure 3. 3D XCMT reconstructions of dissolution patterns that developed during experiments at flow rates of (a) 1 mL/min (Exp. 1), (b) 0.1 mL/min (Exp. 6), and (c) 0.01 mL/min (Exp. 9). Different flow rates produced either (a) a wide, branched structure, (b) a thin wormhole, or (c) a cone-shaped dissolution structure.⁵²

displacement near injection well, where partial pressure is higher. However, it was observed that at a larger distance from the injection well (i.e., lower CO₂ partial pressure), permeability decrease and porosity increase simultaneously due to accumulation of microporous particles produced by the dissolution and possible displacement of these particles in the throat of the pores.

Another study using flow-through experiments with single-pass injection of CO₂-charged brine through dolomite samples under geologic carbon sequestration conditions was conducted by Luhmann *et al.*⁵² The experiments were conducted to produce unique dissolution patterns and to evaluate porosity-surface area and porosity-permeability relationships over different flow rates. Post-experiment XCMT scans were performed to visualize the dissolution patterns.

The lowest flow rate produced a cone-shaped dissolution pattern at the core's upstream end, creating a dissolution flow path with a relatively large average diameter (Fig. 3(a)). At intermediate flow rates, the core developed one or more wormholes, yielding

dissolution pathways with a relatively small flow path diameter (Fig. 3(b)). At the highest flow rate, dissolution occurred across a broader cross sectional area of the core than in experiments that generated wormholes (Fig. 3(c)).⁵²

The results showed permeability increase in flows higher than 0.1 mL/min, as a function of porosity gain. This effect is caused by the formation of preferential channels in the plug. However, experiments at flow rates less than 0.1 mL/min are characterized by a lower increase in the permeability ratio for a given increase in porosity. This result highlights that porosity and permeability are not clearly associated. Therefore, the porosity-permeability association observed during the experiment is more complex in flows lower than 0.1 mL/min due to lower pressure gradients.⁵²

These experiments produced a range of dissolution patterns in the dolomite, resulting in significant increases in measured bulk permeability. The rate of permeability increase per increase in porosity grew with time for experiments at the highest flow rates, while experiments at the lowest flow rates were characterized by a lower permeability enhancement rate. The results from this study are in agreement with those from the previously mentioned by Smith *et al.*⁵⁴

An important contribution to the study of dissolution kinetics of carbonates was given by Pokrovsky *et al.*¹⁴ They investigated the effect of temperature in the rate of dissolution of calcite, dolomite, and magnesite far from equilibrium in slightly acidic solutions. For the three minerals, the effect of pCO₂ was observed as being of second order importance compared with the pH and concentration of carbonate and bicarbonate ions. It was observed that the effect of pCO₂ and temperature from 60 to 100°C becomes insignificant for dissolution rate of the calcite equilibrium.⁵⁹

In the evaluated conditions, the main observed variables were the concentrations of dissolved carbonate and bicarbonate ions, the higher pH, and the inhibiting effect of CO₂. Dolomite and magnesite, with inhibition of dissolution of carbon dioxide in pH ~5–6 being approximately ten times greater than that of calcite. At acidic and circumneutral pHs, the rate of dissolution measurements at 150°C are equal or lower than those measured at 100°C and even to 60°C.¹⁴

At pH above 5, the dissolved carbon dioxide will predominantly transform into bicarbonate ions which will then act as a dissolution inhibitor, and may be why the stability of the reservoir was greater than expected in this study.^{60,61} Therefore, the results obtained by the

authors suggest a good efficiency for geological sequestration in carbonate sedimentary rocks. The following ideal conditions for CO₂ storage are recommended by the authors:¹⁴ (i) carbonate reservoirs of dolomite or magnesite, especially far from the CO₂ injection front; (ii) presence of calcite near the vicinity of the injection well, so as to provide a high concentration of HCO₃⁻ and pH greater than 5; (iii) a temperature between 100°C to 150°C; and (iv) a partial pressure of CO₂ of 50 atm or higher.

However, according to Peng *et al.*⁶² and Wunsch *et al.*⁶³ CO₂-promoted dissolution can play a significant role in kinetics of calcite dissolution rates at temperatures from 50°C to 100°C and partial pressures of CO₂ from 60 to 138 bar. In this study, it was observed that the calcite dissolution rates in the CO₂-H₂O system increased with the increase of CO₂ partial pressure.⁶³ It is important to observe that the experimental system specifically designed by Peng *et al.*⁶² for these experiments is different and it was used to eliminate mass-transfer resistance and to access the reaction rates under reactive surface-controlled regime at far-from equilibrium conditions.⁶²⁻⁶⁴

Some experimental simulations were performed by Montes-Hernandez in 2016 to evaluate how a heating step promotes the rapid formation of dolomite under alkaline conditions of high carbonate content through dissolution-precipitation reactions, to determine how carbonates can dissolve or precipitate.⁵⁹ It was observed that alkaline conditions reduce the hydration of magnesium, increasing its incorporation into calcite or the direct formation of dolomite. Due to the heating step, dolomitization can be achieved within a few days. The temperature has a significant influence on the kinetics of dolomitization, the extension of the reaction and mineral composition.^{37,50,59,65}

Numerical modeling

Numerical modeling plays an important role in the investigation of the interactions between carbon dioxide and the reservoir. It allows to estimate, for instance, the consequences of a large-scale CO₂ injection to the reservoir and caprock in a geological time scale, thus being complementary to the laboratory experiments.⁶⁶

Chemical reactions can play an important role in the injection phase, particularly in carbonate reservoirs that dissolve more rapidly with the acidification of the brine by dissolution of CO₂. An extensive dissolution

of the carbonate matrix can be dangerous because it could induce fractures and activate faults in the reservoir. Hence, geochemical simulation may also be necessary to model the possible mineral dissolution and precipitation processes near the injection wells.

Geochemical modeling of CO₂-water-rock interactions can be divided into two approaches. One is the calculation of the thermodynamic equilibrium of the CO₂-water-rock system. With this calculation, it is possible to estimate the solubility of CO₂ in the formation fluid, as well as mineral saturation states at equilibrium. A second approach is to model the kinetics of dissolution and precipitation of the minerals with time. Most studies employ a generic rate law based on transition state theory (TST) derived by Lasaga⁶⁷ for these processes, which depends on a rate constant, the specific reactive surface of the mineral, temperature, pH, and deviation from the equilibrium state. Although specific rate laws for relevant minerals have been used in some cases, sensitivity studies have shown that results are not significantly affected.^{19,24,68,69}

Numerical modeling studies

As in the case of experimental modeling investigations, only a few studies of numerical modeling of CO₂-water-rock interactions in geological reservoirs have been developed focused specifically in carbonate reservoirs, with the majority being applied to siliciclastic formations.^{68,70-73} It is essential that modeling studies applied to carbonate reservoirs include chemical changes (geochemical and reactive transport models), due to the fast kinetics of dissolution and precipitation of carbonate minerals.⁶⁴

Changes in the porosity and permeability are likely to be significant in most cases, due to the high reactivity of carbonate minerals. These alterations of the porous media due to injection of acid fluids and the conditions for formation of wormholes and their structural features has been the object of some theoretical investigations in the past years.⁷⁴⁻⁸¹

Among the most relevant papers published of studies of numerical modeling of CO₂-rock-fluid system in carbonate reservoirs, we can cite those by the groups of IFP and BRGM on the Dogger aquifer in the Paris Basin,^{30,82,83} the experimental and numerical modeling investigation by Izgec *et al.* using the reservoir simulator STARS (Computer Modelling Group),^{84,85} and a study by researchers at Shell together with Tianfu Xu of Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)

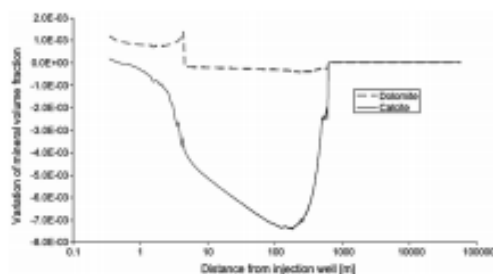


Figure 4. Variations in quantities of carbonates as a function of distance from the injection well, after 10 years of injection of supercritical CO₂.⁸²

using the TOUGHREACT program. These investigations, among others, are reviewed here.

In the investigation by André *et al.*⁸² a comparison between the multiphase reactive transport codes TOUGHREACT software, developed at LBNL,⁸⁶ and SCALE2000, developed by BRGM⁸⁷ was applied to the Dogger carbonate aquifer mineralogy, in the Paris Basin. The composition used had 70% calcite, 10% disordered dolomite, 5% siderite, and 15% aluminosilicates (illite, albite, K-feldspar). The study confirms the high reactivity of CO₂-saturated fluid, and its potentially dramatic effect on the integrity of the reservoir. As expected, dry supercritical CO₂ is nearly unreactive. CO₂ dissolved in the fluid increases acidity, increasing the mineral dissolution, thus favoring an increase of porosity. The results showed that the injection process is followed by aqueous phase desiccation (through water dissolution in the supercritical CO₂),⁸⁷ leading to precipitation of salts and other secondary minerals in the aqueous phase due to supersaturation. The study is performed using a 1D radial model with 100 km radius, for a period of 10 years, with two injection scenarios: (i) CO₂-saturated fluid; and (ii) pure dry supercritical CO₂.

In the first scenario, increases of up to 90% in porosity are observed near the injection well (up to 10 m), due to massive dissolution of carbonates (and to a lesser extent, aluminosilicates – K-feldspar, albite, illite) (Fig. 4). In the second scenario, geochemical activity is significantly lower, with porosity increasing at most 9%. However, a more intense drying effect is observed, leading to precipitation of salts (and consequent porosity reduction) near the injecting well (3–5 m). The authors report problems with TOUGHREACT at the high salinity limit, for

extrapolating the limit of validity of the fugacity coefficient calculation model. SCALE2000 code uses the Pitzer formulation for this calculation, which can deal with very high salinity solutions.

In a new study by the same authors in 2010,⁸³ modeling is focused on the thermal effects of the injection. The study uses the same mineralogical, hydrogeological and composition data of the fluid from the prior study. The same numerical tools, in this case considering a 2D radial model are also used. Overall, the authors conclude that thermal effects to the reservoir are negligible, being relevant only near the injection well (due to the Joule-Thompson effect), and must be evaluated case-by-case.

The work of Bildstein *et al.* from 2010 deals with the same formation (Dogger aquifer), but with a focus on caprock, also of carbonate composition (ca. 50% carbonates), with porosity ranging between 5 and 10%, and low permeability (0.001 mD).³⁰ Numerical simulations were performed using a series of programs for comparison: Crunch,⁸⁸ Hytec,⁸⁹ PHREEQC,⁹⁰ and PHAST,⁹¹ TOUGHREACT,⁸⁶ and COORES.⁹² The simulation results showed that despite the high reactivity, porosity of the caprock is affected within only a few centimeters from the interface with the reservoir over 10 000 years, and without affecting the integrity of the storage system (Fig. 5). However, simulations with 'degraded' systems, that is, with changes in petrophysical properties due to reactivity, or reactivation of small fractures, heterogeneities, etc., showed abnormalities up to a few meters, with the creation of preferential channels for migration, which suffer a positive feedback (increased migration leading to higher reactivity, and thus increased formation of channels).

The study by Izgec *et al.* from 2008⁸⁴ presents a comparison of results of numerical simulations using the STARS program, a reservoir simulator from the Computer Modeling Group,⁹³ with the already discussed experimental results from the same authors,⁸⁵ using carbonate core drill samples from the Midyat formation, in South East Turkey. The results of the models are calibrated with laboratory experiments, with measurements obtained by microtomography analysis, and include a sensitivity analysis. The simulations show good qualitative agreement with experimental measurements for permeability along the plug (Fig. 6).

An interesting numerical modeling study was published by Taberner *et al.*⁹⁴ using the

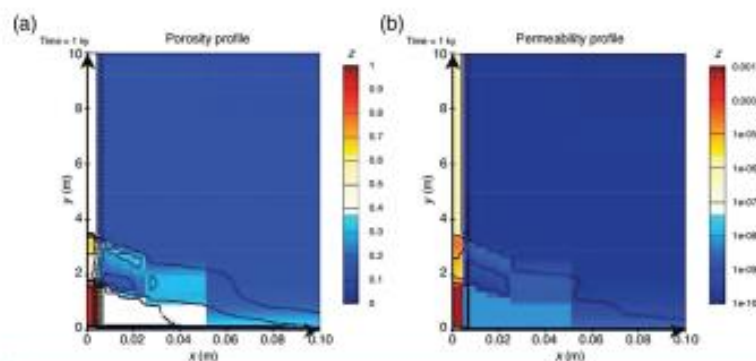


Figure 5. Changes in porosity (a) and permeability (b) in a caprock after 1000 years of interaction with CO₂ injected.³⁰

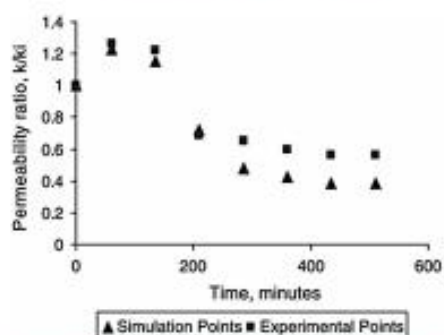


Figure 6. Comparison of experimentally measured (microtomography) and simulated (STARS reservoir simulator) permeability ratio in the top section (injection end) of a core plug from Midyat formation.⁴⁴

TOUGHREACT code with an implementation of the Pitzer model for calculation of the activity coefficient at high salinity. The mineralogical composition of the reservoir (not specified in the study) is 72.5% calcite, 21.5% dolomite, and 6% anhydrite. The formation fluid is a strong brine with 250,000 ppm dissolved solids (predominantly NaCl). The simulation consists of a 3D model of 6 km x 8.5 km with 7600 cells, including a vertical fault, with a horizontal injection well (crossing the fault). The model simulates constant injection of CO₂ (20 kg/s) for 1 year. The porosity and permeability are respectively 18% and 25 mD. Failure has 10x higher permeability.

Results of this study show several significant changes near the injection well. A dry zone appears in the first

meters around the well, due to the dissolution of water in the flowing CO₂. In the front of this zone, the brine is further concentrated, the pH decreases to 3.3 and precipitation of anhydrite and halite is observed, and brine becomes enriched in CaCl₂. Close to the well, the porosity decreases 5–17%, due to salt precipitation, and generation of hydrochloric acid takes place in the front of this dry zone. Calcite and dolomite are dissolved as the CO₂ plume moves forward (Fig. 7). The fault included in the model acts as an escape pathway for the CO₂, due to its high permeability. No CO₂ fixation was observed in mineral phases along the simulation.

The previously mentioned study by Luhmann *et al.*⁵² also employs the TOUGHREACT code, with a modification that incorporates the porosity-surface area model from Luquot and Gouze.⁴⁰ The modeled system consists of a one-dimensional four block grid that reproduces the experimental study. Pure dolomite was considered as the mineral phase, and dissolution was considered as kinetically constrained, using the rate coefficient from Pokrovsky *et al.*¹⁴ The ECO2N module for TOUGHREACT was used,⁹⁵ including water, NaCl and CO₂ as components of the system. The porosity-permeability relationship was computed using a cubic law.

The results from the simulations are in overall good agreement with the experimental data, as shown in Fig. 8, although the authors indicate some refinements are still necessary, especially for the early stages of the dolomite dissolution, where a larger offset between simulated and experimental data is apparent (and attributed to a more soluble phase of the mineral).

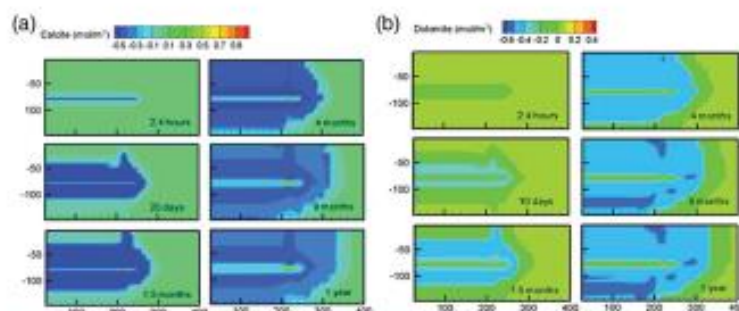


Figure 7. Changes of calcite (a) and dolomite (b) of the reservoir after 1 year of injection.⁵⁴

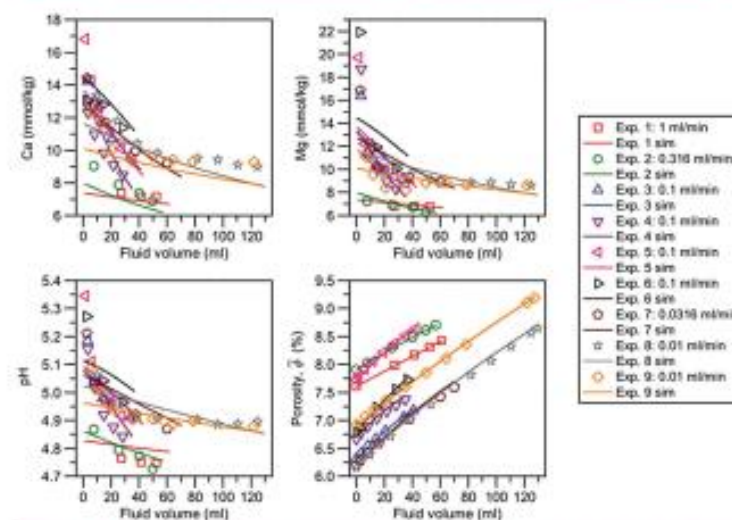


Figure 8. Simulated (lines) and experimental data (symbols) from the dolomite core-flood study by Luhmann et al.⁵²

Hao *et al.* complemented their experimental work⁵⁴ with a numerical modelling simulation of the experiments using a 3D continuum-scale reactive transport model⁵⁷ of core flood experiments, with two samples from the Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project, a marly dolostone and a vuggy limestone. Simulations were carried out using the NUFT code (Nonisothermal Unsaturated-Saturated Flow and Transport code).⁵⁶ The model grid and initial properties (porosity, permeability, and surface area distribution) were built based on tomographic images of the core and microscopy characterization data. The

continuum model results were capable of reproducing the core flood dissolution patterns quite well (Fig. 9), provided rate constants for reaction kinetics and power-law exponents for the porosity-permeability relationship were properly constrained by calibration with experimental data.

The study presents an interesting analysis of the relationship between formation of dissolution 'fingers' and porosity contrast within carbonate (calcite and dolostone) samples, indicating that the macroporosity and, more importantly, a higher porosity contrast in pore-size distribution, are the main factors leading to

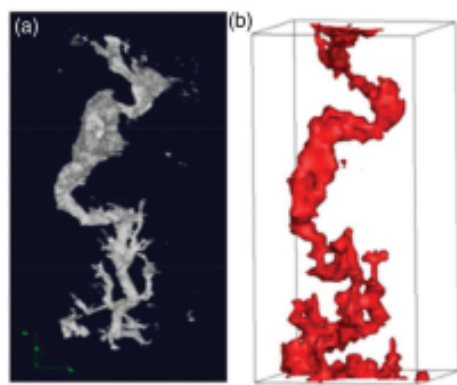


Figure 9. Comparison between the measured (a) and simulated (b) final shape of dissolution fronts for limestone (Vuggy) sample.⁵⁷

unstable dissolution fronts with formation of wormholes. The authors discuss some of the issues of continuum models such as problems with mineralogies with low abundance of reactive minerals, reporting a large mismatch between rate constants from single mineral systems to fitted values from core flood experiments. Even though the model is calibrated for specific samples, the authors indicate that the process could be applied to other sites with similar mineralogy and heterogeneity, and even extended to larger scales, provided these heterogeneities are properly parameterized.

Conclusions

Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs has been receiving increasing attention recently, as new technologies and methods are becoming available to investigate their effects on these reservoirs, known to be more susceptible to alterations due to the higher chemical reactivity of carbonate minerals in CO₂-rich media.

This review presented a compilation of the main studies published to date related to the research of CO₂-fluid-rock interactions in carbonate reservoirs, through a variety of experimental and numerical models. The number of published studies focusing on these particular types of reservoirs is still quite limited, demonstrating that there is still a great demand for new investigations. Both through laboratory experiments as well as with numerical simulations, it is important to

use methodologies to extract the maximum information as possible from the chemical changes caused by CO₂. Studies considering flow properties only, or numerical models that do not include the reactive transport, have little use for understanding these phenomena.

The studies presented show clearly, regardless of the experimental methodology or simulation programs employed, the occurrence of extensive dissolution of the carbonate phases, particularly near the CO₂ injection well, indicating a large increase in porosity/permeability in this region. The phenomenon of desiccation of the aqueous phase by supercritical CO₂ is also observed and reported in several studies, resulting in the precipitation of salts and scaling the reservoir and/or interface with the injection well, potentially causing injectivity problems.

However, the complexity of the relationships among the various geochemical, hydrogeological, and geomechanical properties, of the whole reservoir-caprock-well system demonstrate the need for rigorous case-by-case studies, leading to a more complete assessment of the possible consequences for the geological system arising from injection of CO₂. These relationships still require further research efforts to be well understood. The effects of CO₂ in porosity-permeability relationships in carbonate reservoirs need more detailed studies on the parameters that influence these processes. Among the required tools that are important for these advances are the developing of improved rate laws for the kinetics of dissolution and precipitation of carbonate minerals, as well as a deeper understanding of surface phenomena involved in their interaction with CO₂-rich brines. The obtention of multiphase flow parameters for CO₂/brine systems (relative permeabilities and capillary pressure curves) in carbonate matrix, and the dynamics of their variation with mineral dissolution (and/or precipitation) are also a necessary development. This knowledge will likely be further improved in the near future, with the fast advances in X-ray micro- and nanoscale tomography, including imaging and segmentation tools. These methods are providing better data, helping to improve pore network and continuum modeling studies.^{97,98} These characterization and modeling tools, and the development of new experimental methodologies, equipment, and designs, are crucial for advancing the comprehension of these complex interactions between CO₂ and carbonate reservoirs in the near future.

Acknowledgments

The authors would like to thank PETROBRAS S.A. and the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul for financial support to the authors and research involved in this work.

Funding information – online only

The authors would like to thank PETROBRAS S.A. and the Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul for financial support to the authors and research involved in this work.

References

- Gozalpour F, Ren SR and Tohidi B, CO₂ EOR and storage in oil reservoirs. *Oil Gas Sci Technol. Inst Fr Du Pet* 60:537–546 (2005).
- Blunt M, Fayers FJ, and Orr Jr FM, Carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Convers Manage* 34:1197–1204 (1993).
- Holloway S, An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Convers Manage* 38:5193–5198 (1997).
- IPCC, *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, ed. by Metz B, Davidson O, de Coninck H, Loos M and Meyer L. IPCC, New York, USA (2005).
- Ketzer JM, Iglesias RS and Einloft S, Reducing greenhouse gas emissions with CO₂ capture and geological storage, in *Handbook of Climate Change Mitigation*, ed. by Chen W-Y, Suzuki T and Lackner M. Springer, New York, NY, pp. 1405–1440 (2012).
- Bachu S, Gunter WD and Perkins EH, Aquifer disposal of CO₂ – hydrodynamic and mineral trapping. *Energy Convers Manage* 35:269–279 (1994).
- Obdam A, van der Meer L, May F, Kervevan C, Bech N and Wildenborg A, Effective CO₂ Storage Capacity in Aquifers, Gas Fields, Oil Fields and Coal Fields. In: Gale J, Kaya Y, editors. *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, October 1–4. Oxford: Pergamon, p. 339–344 (2003).
- Perkins E, Czernichowski-Lauriol I, Azaroual M and Durst P, Long term predictions of CO₂ storage by mineral and solubility trapping in the Weyburn Midale reservoir. *Greenh Gas Control Technol* 7:2093–2096 (2005).
- Keith DW, Hassanzadeh H and Pooladi-Darvish M, Reservoir engineering to accelerate dissolution of stored CO₂ in brines. *Greenh Gas Control Technol* 7:2163–2167 (2005).
- Gunter WD, Wilwchar B and Perkins EH, Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: Extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineral Petrol* 59:121–140 (1997).
- Bachu S and Adams JJ, Sequestration of CO₂ in geological media in response to climate change: capacity of deep saline aquifers to sequester CO₂ in solution. *Energy Convers Manage* 44:3151–3175 (2003).
- Global CCS Institute. *The Global Status of CCS*. Global CCS Institute, Canberra, Australia (2014).
- Ketzer JM, Machado CX, Rockett GC and Iglesias RS (eds), *Brazilian Atlas of CO₂ Capture and Geological Storage*. EDIPUCRS, Porto Alegre, Brazil (2015).
- Pokrovsky OS, Golubev S V, Schott J and Castillo A, Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chem Geol* 265:20–32 (2009).
- Lucia FJ, *Carbonate Reservoir Characterization*. 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, pp. 336 (2007).
- Bildstein O, Julien M, Crédoz A and Garnier J, Integrated modeling and experimental approach for caprock integrity, risk analysis, and long term safety assessment. *Energy Procedia* 1:3237–3244 (2009).
- Bradshaw J, Bachu S, Bonjoly D, Burnuss R, Holloway S, Christensen NP et al., CO₂ storage capacity estimation: Issues and development of standards. *Int J Greenh Gas Control* 1:62–68 (2007).
- Bachu S, Bonjoly D, Bradshaw J, Burnuss R, Holloway S, Christensen NP et al., CO₂ storage capacity estimation: Methodology and gaps. *Int J Greenh Gas Control* 1(4):430–443 (2007).
- Gaus I, Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *Int J Greenh Gas Control* 4:73–89 (2010).
- Rötting TS, Luquot L, Carrera J and Casalnuovo DJ, Changes in porosity, permeability, water retention curve and reactive surface area during carbonate rock dissolution. *Chem Geol* 403:85–98 (2015).
- Kampman N, Bickle M, Wigley M and Dubacq B, Fluid flow and CO₂-fluid-mineral interactions during CO₂-storage in sedimentary basins. *Chem Geol* 369:22–50 (2014).
- Andreani M, Luquot L, Gouze P, Godard M, Holsé E and Gilbert B, Experimental study of carbon sequestration reactions controlled by the percolation of CO₂-rich brine through peridotites. *Environ Sci Technol* 43(4):1226–1231 (2009).
- Bacci G, Korre A and Durucan S, An experimental and numerical investigation into the impact of dissolution/precipitation mechanisms on CO₂ injectivity in the wellbore and far field regions. *Int J Greenh Gas Control* 5(3):579–588 (2011).
- Ketzer JM, Iglesias RS and Einloft S, Reducing greenhouse gas emissions with CO₂ capture and geological storage, in *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*, ed. by Chen W-Y, Suzuki T and Lackner M. Springer, New York, NY, pp. 1–40 (2015).
- Kharaka YK, Cole DR, Thordsen JJ, Gans KD and Thomas RB, Geochemical monitoring for potential environmental impacts of geologic sequestration of CO₂. *Rev Mineral Geochem* 77(1):399–430 (2013).
- Duan ZH and Sun R, An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem Geol* 193:257–271 (2003).
- Portier S and Rochelle C, Modelling CO₂ solubility in pure water and NaCl-type waters from 0 to 300 degrees C and from 1 to 300 bar - Application to the Utsira Formation at Sleipner. *Chem Geol* 217:187–199 (2005).
- Gunter WD, Bachu S and Benson S, The role of hydrogeological and geochemical trapping in sedimentary

- basins for secure geological storage of carbon dioxide, in *Geological Storage of Carbon Dioxide*, ed. by Baines SJ and Worden RH. Geological Society, London, UK, pp. 129–145 (2004).
29. Bachu S, CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Prog Energy Combust Sci* 34(2):254–273 (2008).
 30. Blidstein O, Kervévan C, Lagneau V, Delaplace P, Crédoz A, Audigane P et al., Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO₂ storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. *Oil Gas Sci Technol* 65:485–502 (2010).
 31. Ortoleva PJ, Dove P and Richter F, Geochemical perspectives on CO₂ sequestration. in *US Department of Energy Workshop "Terrestrial Sequestration of CO₂ – An Assessment of Research Needs"*. Galthersburg, MD, USA (1998).
 32. Xu TF, Apps JA and Pruess K, Mineral sequestration of carbon dioxide in a sandstone-shale system. *Chem Geol* 217:295–318 (2005).
 33. Xu T, Apps JA and Pruess K, Reactive geochemical transport simulation to study mineral trapping for CO₂ disposal in deep arenaceous formations. *J Geophys Res* 108 (2003).
 34. Bateman K, Turner G, Pearce JM, Noy DJ, Birchall D and Rochelle CA, Large-scale column experiment: study of CO₂, porewater, rock reactions and model test case. *Oil Gas Sci Technol* 60:161–175 (2005).
 35. Bánkóczy P, Palmer DA, Anovitz LM and Horita J, Dawsonite synthesis and reevaluation of its thermodynamic properties from solubility measurements: Implications for mineral trapping of CO₂. *Geochim Cosmochim Acta* 71:4438–4455 (2007).
 36. Hellevang H, Aagaard P, Oelkers EH and Kvamme B, Can dawsonite permanently trap CO₂? *Environ Sci Technol* 39:8281–8287 (2005).
 37. Kaszuba JP, Janecky DR and Snow MG, Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 degrees C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Appl Geochem* 18:1065–1080 (2003).
 38. Pauwels H, Gaus I, le Nindre YM, Pearce J and Czernichowski-Lauriol I, Chemistry of fluids from a natural analogue for a geological CO₂ storage site (Montmiral, France): Lessons for CO₂-water-rock interaction assessment and monitoring. *Appl Geochem* 22(12):2817–2833 (2007).
 39. Crandell LE. *Impact of Mineral Precipitation on the Pore Network Structure of Sediment*. PhD Thesis. Princeton University, Princeton, (2012).
 40. Luquot L and Gouze P, Experimental determination of porosity and permeability changes induced by injection of CO₂ into carbonate rocks. *Chem Geol* 265:148–159 (2009).
 41. Luquot L, Rodriguez O and Gouze P, Experimental characterization of porosity structure and transport property changes in limestone undergoing different dissolution regimes. *Transp Porous Media* 101(3):507–532 (2004).
 42. Chadwick A, Arts R, Eiken O, Williamson P and Williams G, Geophysical monitoring of the CO₂ plume at Sleipner, North Sea, in *Advances in the Geological Storage of Carbon Dioxide*, ed. by Lombardi S, Altunina LK and Beaubien SE. NATO Science Series, Springer Dordrecht, Netherlands; vol. IV. Earth, pp. 303–314 (2006).
 43. Ketzner JM, Iglesias R, Einloft S, Dullius J, Ligabue R and de Lima V, Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), Southern Brazil. *Appl Geochem* 24:760–767 (2009).
 44. Bickle M, Kampman N and Wigley M, Natural analogues. *Rev Mineral Geochem* 77(1):15–71 (2013).
 45. Kaszuba J, Yardley B and Andreani M, Experimental perspectives of mineral dissolution and precipitation due to carbon dioxide-water-rock interactions. *Rev Mineral Geochem* 77(1):153–188 (2013).
 46. Bertier P, Swennen R, Laenen B, Lagrou D and Dreesen R, Experimental identification of CO₂-water-rock interactions caused by sequestration of CO₂ in Westphalian and Buntsandstein sandstones of the Campine Basin (NE-Belgium). *J Geochemical Explor* 89:10–14 (2006).
 47. Kjeller C, Weibel R, Bateman K, Laier T, Nielsen LH, Frykman P et al., Geochemical impacts of CO₂ storage in saline aquifers with various mineralogy—Results from laboratory experiments and reactive geochemical modelling. *Energy Procedia* 4(0):4724–4731 (2011).
 48. Lin H, Fujii T, Takisawa R, Takahashi T and Hashida T, Experimental evaluation of interactions in supercritical CO₂/water/rock minerals system under geologic CO₂ sequestration conditions. *J Mater Sci* 43:2307–2315 (2008).
 49. Wigand M, Kaszuba JP, Carey JW and Hollis WK, Geochemical effects of CO₂ sequestration on fractured wellbore cement at the cement/caprock interface. *Chem Geol* 265:122–133 (2009).
 50. Rosenbauer RJ, Koksalan T and Palandri JL, Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Process Technol* 86:1581–1597 (2005).
 51. Huq F, Haderlein SB, Cirkpa OA, Nowak M, Blum P and Grathwohl P, Flow-through experiments on water-rock interactions in a sandstone caused by CO₂ injection at pressures and temperatures mimicking reservoir conditions. *Appl Geochem* 58:136–146 (2015).
 52. Luhmann AJ, Kong X-Z, Tutolo BM, Garapati N, Bagley BC, Saar MO et al., Experimental dissolution of dolomite by CO₂-charged brine at 100°C and 150bar: Evolution of porosity, permeability, and reactive surface area. *Chem Geol* 380:145–160 (2014).
 53. Wang X, Alvarado V, Swoboda-Colberg N and Kaszuba JP, Reactivity of dolomite in water-saturated supercritical carbon dioxide: Significance for carbon capture and storage and for enhanced oil and gas recovery. *Energy Convers Manage* 65:564–573 (2013).
 54. Smith MM, Sholokhova Y, Hao Y and Carroll SA, CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part I: Characterization and experiments. *Adv Water Resour* 62:370–387 (2013).
 55. Carroll S, Hao Y, Smith M and Sholokhova Y, Development of scaling parameters to describe CO₂-rock interactions within Weyburn-Midale carbonate flow units. *Int J Greenh Gas Control* 16:S185–S193 (2013).
 56. Land LS, Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years. *Aquat Geochem* 4(3):361–368 (1998).
 57. Hao Y, Smith M, Sholokhova Y and Carroll S, CO₂-induced dissolution of low permeability carbonates. Part II: Numerical modeling of experiments. *Adv Water Resour* 62:388–408 (2013).

58. Elkhouy JE, Ameli P and Detwiler RL, Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions. *Int J Greenh Gas Control* 16:S203–S215 (2013).
59. Montes-Hernandez G, Findling N and Renard F, Dissolution-precipitation reactions controlling fast formation of dolomite under hydrothermal conditions. *Appl Geochem* 73:169–177 (2016).
60. Kaszuba JP and Janecky DR. Geochemical Impacts of Sequestering Carbon Dioxide in Brine Formations. In: McPherson BJ, Sundquist ET, editors. *Carbon Sequestration and Its Role in the Global Carbon Cycle*. American Geophysical Union; 239–247 (2009).
61. Marcon V and Kaszuba JP. Carbon dioxide-brine-rock interactions in a carbonate reservoir capped by shale: Experimental insights regarding the evolution of trace metals. *Geochim Cosmochim Acta* 168:22–42 (2015).
62. Peng C, Crawshaw JP, Maitland GC and Trusler JPM, Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373)K and pressures up to 13.8MPa. *Chem Geol* 403:74–85 (2015).
63. Wunsch A, Navarre-Sitchler AK, Moore J, Ricko A and McCray JE, Metal release from dolomites at high partial-pressures of CO₂. *Appl Geochem* 38:33–47 (2013).
64. Pokrovsky OS, Golubev S V and Schott J, Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 degrees C and 0 to 50 atm pCO₂. *Chem Geol* 217:239–255 (2015).
65. Kaszuba JP, Janecky DR and Snow MG, Experimental evaluation of mixed fluid reactions between supercritical carbon dioxide and NaCl brine: Relevance to the integrity of a geologic carbon repository. *Chem Geol* 217:277–293 (2015).
66. Tsang C-F, Doughty C, Rutqvist J and Xu T, Modeling to understand and simulate physico-chemical processes of CO₂ geological storage, in *Carbon Capture and Sequestration - Integrating Technology, Monitoring and Regulation*, ed. by Wilson EJ and Gerard D. Blackwell Publishing, Oxford, UK, pp. 35–72 (2007).
67. Lasaga AC, Chemical kinetics of water-rock interactions. *J Geophys Res* 89:4009–4025 (1984).
68. Gaus I, Azaroual M and Czernichowski-Lauriol I, Reactive transport modelling of the impact of CO₂ injection on the clayey cap rock at Sleipner (North Sea). *Chem Geol* 217:319–337 (2005).
69. Palandri JL and Kharaka YK, A compilation of rate parameters of water-mineral interaction for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey, Menlo Park, CA, USA (2004).
70. Audigane P, Gaus I, Czernichowski-Lauriol I, Pruess K and Xu TF, Two-dimensional reactive transport modeling of CO₂ injection in a saline Aquifer at the Sleipner site, North Sea. *Am J Sci* 307:974–1008 (2007).
71. Gherardi F, Xu TF and Pruess K, Numerical modeling of self-limiting and self-enhancing caprock alteration induced by CO₂ storage in a depleted gas reservoir. *Chem Geol* 244:103–129 (2007).
72. Muller N, Qi R, Mackie E, Pruess K and Blunt MJ, CO₂ injection impairment due to halite precipitation. *Energy Procedia* 1:3507–3514 (2009).
73. Wigand M, Carey JW, Schutta H, Spangenberg E and Erzinger J, Geochemical effects of CO₂ sequestration in sandstones under simulated in situ conditions of deep saline aquifers. *Appl Geochem* 23:2735–2745 (2008).
74. Hoefner ML and Fogler HS, Pore evolution and channel formation during flow and reaction in porous media. *AIChE J* 34(1):45–54 (1988).
75. Hung KM, Hill AD and Sepeshmooi K. A mechanistic model of wormhole growth in carbonate matrix acidizing and acid fracturing. *J Pet Technol* 41:59–66 (1989).
76. Daccord G, Lenormand R and Liétard O, Chemical dissolution of a porous medium by a reactive fluid—I. Model for the “wormholing” phenomenon. *Chem Eng Sci* 48(1):169–178 (1993).
77. Goffier F, Bazin B, Lenormand R and Quintard M, Core-scale description of porous media dissolution during acid injection - Part I: theoretical development. *Comput Appl Math* 23:173–194 (2004).
78. Maheshwari P, Ratnakar RR, Kalia N and Balakotaiah V, 3-D simulation and analysis of reactive dissolution and wormhole formation in carbonate rocks. *Chem Eng Sci* 90:258–274 (2013).
79. Kalia N and Balakotaiah V, Effect of medium heterogeneities on reactive dissolution of carbonates. *Chem Eng Sci* 64(2):376–390 (2009).
80. Kalia N and Balakotaiah V, Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks. *Chem Eng Sci* 62(4):919–928 (2007).
81. Fredd CN and Fogler HS, Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media. *AIChE J* 44(5):1933–1949 (1998).
82. André L, Audigane P, Azaroual M and Menjot A, Numerical modeling of fluid-rock chemical interactions at the supercritical CO₂-liquid interface during CO₂ injection into a carbonate reservoir, the Dogger aquifer (Paris Basin, France). *Energy Convers Manage* 48(6):1782–1797 (2007).
83. André L, Azaroual M and Menjot A, Numerical simulations of the thermal impact of supercritical CO₂ injection on chemical reactivity in a carbonate saline reservoir. *Transp Porous Media* 82(1):247–274 (2010).
84. Izgec O, Demiral B, Bertin H and Akin S, CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations II: Comparison of numerical simulations to experiments. *Transp Porous Media* 73:57–74 (2008).
85. Izgec O, Demiral B, Bertin H and Akin S, CO₂ injection into saline carbonate aquifer formations I: laboratory investigation. *Transp Porous Media* 72:1–24 (2008).
86. Xu T, Sonnerthal E, Spycher N and Pruess K, TOUGHREACT: A New Code of the Tough Family for Non-Isothermal Multiphase Reactive Geochemical Transport in Variably Saturated Geologic Media, May 12–14. TOUGH Symposium, Berkeley, CA (2003).
87. Azaroual M, Kervévan C, Durance MV, Brochet S and Durst P, SCALE2000 (V3.1): Logiciel de calculs thermodynamiques et cinétiques applicables aux saumures pétrolières, hydrothermales et industrielles (*User's Manual in French*). BRGM, Orléans, France (2004).
88. Steefel CI, CRUNCH: Software for Modeling Multicomponent, Multidimensional Reactive Transport. *User's Guide*. Livermore, CA, USA (2001).
89. van der Lee J, De Windt L, Lagneau V and Goblet P, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Comput Geosci* 29:265–275 (2003).
90. Parkhurst DL and Appelo CAJ. *User's guide to PHREEQC (version 2)*—A computer program for speciation,

- batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations, Denver, Colorado (U.S.) (1999).
91. Parkhurst DL, Kipp KL, Engesgaard P and Charlton SR, PHAST, a program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical reactions. *US Geological Survey Techniques and Methods*. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado Vols. 6-A8 (2004).
 92. Le Gallo Y, Lagneau V, Audigane P, Bildstein O, Mugler C and Mouche E, Recent development for long term modeling of CO₂ storage, in *First French-German Symposium on Geological Storage of CO₂*, June 21-22. GIZ Potsdam (2007).
 93. *CMG STARS, Advanced Process and Thermal Reservoir Simulator*. Computer Modeling Group Ltd, Calgary, AB, Canada (2008).
 94. Taberner C, Zhang G, Cartwright L and Xu T, Injection of supercritical CO₂ into deep saline carbonate formations, predictions from geochemical modeling, in *SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition*, June 8-11. Amsterdam, Netherlands (2009).
 95. Pruess K and Spycher N. ECO2N - A fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO₂ storage in saline aquifers. *Energy Convers Manage* 48:1761-1767 (2007).
 96. Nitao JJ, *Reference Manual for the NUFT Flow and Transport Code*, version 2.0. Livermore, CA, USA Lawrence Livermore National Laboratory (1998).
 97. Balhoff MT, Thompson KE and Hjortse M, Coupling pore-scale networks to continuum-scale models of porous media. *Comput Geosci* 33:393-410 (2007).
 98. Wildenschild D and Sheppard AP, X-ray imaging and analysis techniques for quantifying pore-scale structure and processes in subsurface porous medium systems. *Adv Water Resour* 51:217-246 (2013).



Tiago de Abreu Siqueira

Tiago de Abreu Siqueira is graduated in Chemistry at Integrated Regional University of Santo Ângelo - URI (2008), Master's degree in Materials Engineering at Federal University of Rio Grande do Sul - UFRGS (2012) and is currently a PhD student in Materials Engineering and Technology at Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul - PUCRS. Presently working as Researcher in geochemical experimental modeling at Institute of Petroleum and Natural Resources (IPR - PUCRS).



Rodrigo Iglesias

Rodrigo Iglesias is graduated in Chemistry at Federal University of Rio Grande do Sul (1997), has a Master's degree in Theoretical Chemistry at Federal University of Rio Grande do Sul (2000) and Doctorate in Organic Chemistry at Universidad Autonoma de Madrid (2006). Currently working as Associate Professor at the Engineering Faculty at PUCRS, researching on geochemical experimental and numerical modeling at the Center of Excellence in Research and Innovation in Petroleum, Mineral Resources and Carbon Storage (CEPAC) at PUCRS.



João Marcelo Ketzer

João Marcelo Ketzer is graduated in Geology at Federal University of Rio Grande do Sul (1994), Master's degree in Geosciences in the same university (1997), PhD in Mineralogy, Petrology and Tectonics in the Uppsala University- Sweden (2002) and Post-Doctorate on CO₂ Geological Storage in oil fields at the French Petroleum Institute (IFP, 2003). Presently working as Associate Professor at PUCRS and Coordinator of the Center of Excellence in Research and Innovation in Petroleum, Mineral Resources and Carbon Storage (CEPAC- PUCRS).

ANEXO 2. Resumo da apresentação oral realizada no 48º Congresso Brasileiro de Geologia.

MODELAGEM EXPERIMENTAL DE INTERAÇÕES CO₂-ÁGUA-ROCHA EM CARBONATOS SIMILARES AOS RESERVATÓRIOS DO INTERVALO DO PRÉ-SAL

Siqueira, T.A.¹; Cescani, V. K.^{1,2}; Iglesias, R. S.^{1,2}; Ketzer, J. M.M.¹.

¹Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais IPR PUCRS; ²Faculdade de Engenharia PUCRS;

RESUMO: As maiores descobertas de petróleo no Brasil foram feitas recentemente pela Petrobras no intervalo Pré-Sal, no oceano Atlântico, próximo à costa dos Estados do Rio de Janeiro e São Paulo. Uma concentração significativa (> 3 vol%) de CO₂ está associada aos hidrocarbonetos produzidos nestes campos. O armazenamento geológico é possivelmente a solução mais viável para evitar as emissões deste CO₂ para a atmosfera. A injeção de CO₂ em reservatórios, além de evitar emissões, pode aumentar a taxa de recuperação de petróleo, através da técnica conhecida como EOR (Enhanced Oil Recovery). A interação geoquímica entre os fluidos do reservatório e novos fluidos durante o processo de produção, juntamente com os minerais presentes no reservatório pode, no entanto, causar alterações nas propriedades do mesmo (porosidade e permeabilidade, por exemplo). A reatividade geoquímica de dolomita característica de reservatórios do pré-sal foi estudada assim como minerais puros de calcita e magnesita em uma série de experimentos com os minerais pulverizados, 1) solução salina e com 2) água milli-Q, em diferentes temperaturas: 50, 90 e 150°C. Os experimentos foram realizados em batelada com 250 bar de pressão parcial de CO₂ durante 24 h para avaliar o efeito de temperatura e salinidade em pressão constante de CO₂. A caracterização do sólido foi feita por Difractometria de Raios-X e as soluções aquosas foram analisadas por ICP-OES. A acidificação das soluções devido à dissolução do CO₂ em água é a principal fonte de reatividade do sistema. A concentração de prótons aumenta e causa dissolução parcial da dolomita, Magnesita e Calcita inicial liberando cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ em solução. A concentração de ânions HCO₃⁻ também aumenta devido à dissolução do CO₂ na água e à dissolução dos minerais carbonáticos. Determinadas temperaturas aumentam a cinética da reação e a dissolução dos minerais e liberam cátions em solução. Uma nova fase cristalina precipita como solução sólida dos polos puros da calcita e dolomita. Em temperatura mais elevada pode-se observar uma tendência a dissolução e precipitação da calcita em função de sua alta reatividade. Baseado nos resultados obtidos é possível vislumbrar um comportamento dos minerais carbonáticos e suas interações geoquímicas durante os processos de injeção e aprisionamento de CO₂ em meio geológico nas condições do reservatório. É necessário realizar mais estudos e aprimorar as metodologias para tais estudos, visto que a simulação das condições de reservatório são de difícil execução.

PALAVRAS-CHAVE: CO₂, ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO, CARBONATO, REATIVIDADE.

ANEXO 3. Trabalho apresentado no 69º Congresso Internacional da ABM.



Gestão de meio ambiente e recuperação e tratamento de rejeitos

ESTUDO EXPERIMENTAL DA REATIVIDADE DOS CARBONATOS NO CONTEXTO DO ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO DE CO₂

Tiago de Abreu Siqueira¹
 Gabriela de Freitas Quandt²
 Laura Kunz³
 Anthony Credoz⁴
 Rodrigo Iglesias⁵

Resumo

O armazenamento geológico de CO₂ é uma tecnologia desenvolvida mundo afora para a redução de emissões industriais de dióxido de carbono na atmosfera. Dois principais tipos de reservatórios minerais profundos podem ser contemplados para o armazenamento de CO₂: reservatórios siliclásticos e reservatórios carbonáticos. A reatividade geoquímica de um composto de dolomita-calcita e da magnesita pura foi estudada em uma série de seis experimentos com os minerais pulverizados, com uma solução salina e com água mQ; em três diferentes temperaturas: 50, 90 e 150°C. Os experimentos foram realizados em reatores de batelada com 250 bar de pressão parcial de CO₂ durante 24 h para avaliar o efeito de temperatura e salinidade em pressão constante de CO₂. A caracterização do sólido foi feita por DRX e as análises das soluções por ICP-OES. A acidificação das soluções devida à dissolução do CO₂ em água é a principal fonte de reatividade do sistema. A concentração de prótons aumenta e causa dissolução parcial da dolomita, calcita e magnesita iniciais e libera cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ em solução. A concentração de ânion bicarbonato (HCO₃⁻) também aumenta devido à dissolução do CO₂ na água e à dissolução dos minerais carbonáticos. Temperaturas de 90 e 150°C aumentam a cinética da reação e a dissolução dos minerais e liberam cátion em solução. Uma nova fase cristalina precipita como solução sólida dos polos puros da calcita e dolomita.

Palavras-chave: CO₂; Armazenamento geológico; Carbonato; Reatividade

EXPERIMENTAL STUDY OF CARBONATE REACTIVITY IN THE CONTEXT OF CO₂ GEOLOGICAL STORAGE

Abstract

CO₂ geological storage is one of the current technologies developed worldwide to reduce industrial emissions of carbon dioxide to the atmosphere. Two main mineral types of deep geological reservoir could be contemplated for CO₂ storage: sandstone reservoirs and carbonaceous reservoirs. Geochemical

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



reactivity of a dolomite-calcite mineral compound and magnesite pure mineral was studied with a set of nine experiments per crushed mineral phase with two saline solution and with mQ water and three temperatures: 50, 90 and 150°C. Experiments were performed in batch reactors with 250 bar of CO₂ partial pressure during 24h to assess the effect of temperature and salinity in constant CO₂ pressure. Solid characterization was performed by XRD and solution analysis by ICP-OES. Acidification of solutions due to CO₂ dissolution in water is the main source of reactivity in the system. Proton concentration increases and causes partial dissolution of initial dolomite, calcite and magnesite and release of Ca²⁺ and Mg²⁺ cations in solution. Bicarbonate anion (HCO₃⁻) concentration also increases due to CO₂ dissolution in water and carbonate minerals dissolution. Temperatures of 90 and 150 °C increase the kinetic of reaction and the dissolution of minerals and cations release in solution. New carbonate crystalline phase precipitates as a Ca, Mg solid solution between dolomite and calcite pure poles.

Keywords: CO₂, Geological storage, Carbonate, Reactivity

¹ Mestre em Engenharia de Materiais, Doutorando em Engenharia e Tecnologia de Materiais, CEPAC/IMA/PUCRS, Porto Alegre (RS), Brasil.

² Graduanda em Engenharia Química, Bolsista de Iniciação Científica, CEPAC/IMA/PUCRS, Porto Alegre (RS), Brasil.

³ Graduanda em Química Industrial, Estagiária, CEPAC/IMA/PUCRS, Porto Alegre (RS), Brasil.

⁴ Doutor em Geoquímica, Pesquisador, CEPAC/IMA/PUCRS, Porto Alegre (RS), Brasil.

⁵ Doutor em Química, Professor, CEPAC/IMA/PUCRS, Porto Alegre(RS), Brasil.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



1. INTRODUCTION

The capture and geological storage of CO₂ in suitable deep geological formations (> 800 m; e.g., Holloway, 1996; IEA, 2009), such as saline aquifers, depleted oil and gas fields or unexploited coal beds (fig. 1) (IPCC, 2005) is proposed as one of the main solutions to reduce CO₂ industrial emissions to the atmosphere (IPCC, 2005; Ketzer et al, 2011).

Once injected deep underground, CO₂ can be retained as supercritical fluid (physical trapping), fluid migrating very slowly in an aquifer (hydrodynamic trapping), dissolved CO₂(aq) into groundwater (solubility trapping), and secondary carbonate minerals (mineral trapping) (Gunter et al., 1993, 2000). Among these sequestration processes, mineral trapping will be the most stable in the long-term. Since the geological media has been storing oil and gas for thousands of years, it can be assumed that these reservoirs could also store CO₂ in the geological time-scale (Holloway, 1997; Bachu and Adams, 2003; Kaszuba et al., 2003); Doughty and Pruess, 2004; Kumar et al, 2005).

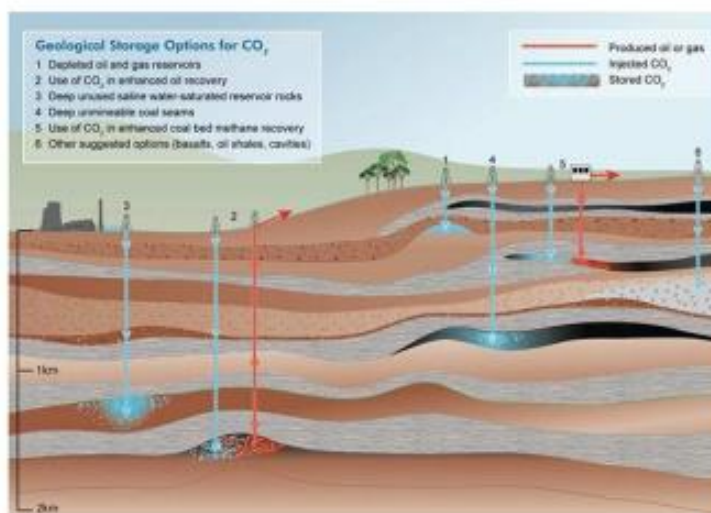


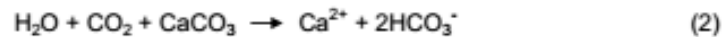
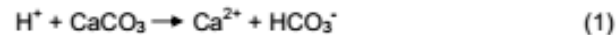
Figure 1. Options for geological storage of CO₂ (IPCC, 2005).

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Carbonate reservoirs are attractive CO₂ sequestration sites as they provide both high capacity and potential storage integrity (Shukla et al., 2010). When combined with enhanced oil recovery (EOR) operations, water and CO₂ injection leads to disequilibrium of both fluid chemistry and pore pressures within the reservoir and caprock. In the vicinity of injection wells, CO₂ dissolves into resident reservoir fluids, which lowers the pH, resulting in mineral dissolution and alteration of porosity and permeability. Quantifying these coupled processes and their influence on the porosity and permeability of fractures is critical to understand the evolution of transport properties during CO₂ injection in connection with EOR and CO₂ sequestration efforts (Elkhoury et al., 2013).

Previous experimental study of interactions between carbonate formations, saline solution and CO₂ at Weyburn field (Canada), reported that CO₂ injection in oil field decreases the pH causing the dissolution of carbonate minerals. The dissolution of carbonate increased the pH and bicarbonate production.



These reactions, as suggested by Emberley and collaborators (Emberley, Hutcheon et al., 2004), resulting in storage of CO₂ injected in the form of bicarbonate ions. Water chemistry suggests that reactive silicate minerals may influence the chemical composition and behavior of the formation water, possibly promoting the pH buffering. These reactions of formation and precipitation of bicarbonate caused by the variation of pH are possibly controlling the amount of CO₂ trapped geochemically in the oil field (Emberley et al., 2004).

Pokrovsky *et al.* () investigated the effect of temperature (25 to 150 °C) and pCO₂ (1 to 55 atm) on the rate of dissolution of calcite, dolomite and magnesite at far from equilibrium in slightly acidic and circumneutral solutions pertinent to conditions of CO₂ geological sequestration. For the three minerals, the effect of pCO₂ has been found to be of second order importance compared to that of pH and bicarbonate/carbonate ion concentrations. Above 60–100 °C, the effect of both temperature and pCO₂ on far from equilibrium calcite dissolution rates becomes negligible. The effect of pH is clearly pronounced up to pH~4, but in the presence of HCO₃⁻ produced by calcite dissolution, pH-independent surface metals hydration controls calcite reactivity. At these conditions, dissolved carbonate and bicarbonate ions are the only major variables, and the higher the solution pH, the larger the inhibiting effect of CO₂. Dolomite and magnesite follow the same trend with dissolved carbon dioxide inhibition at pH=5–6 being approximately ten times stronger than that for calcite.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



At both acidic and circumneutral pH's, dissolution rates measured at 150 °C are equal or lower than those measured at 100 °C and even 60 °C which yields a sharp drop of the apparent activation energy of carbonate mineral dissolution at $t > 100$ °C.

When the pH is higher than 5, carbon dioxide will act as an inhibitor of dissolution and, as a result, the stability of carbonate confining reservoir may be higher than it is usually expected. Therefore, these results suggest the efficiency of CO₂ sequestration in Mg-bearing carbonate sedimentary rocks. The following optimal conditions of CO₂ storage can be recommended: 1) dolomite- or magnesite-bearing carbonates, especially at far from the front of CO₂ injection; 2) the presence of calcite at the beginning of injection in order to provide high HCO₃⁻ concentration and pH above 5; 3) the temperature range from 100 °C to 150 °C; 4) a CO₂ partial pressure of 50 atm or higher.

Nevertheless, all the studies reported were performed at pressure and temperature of the on-shore and off-shore current reservoirs of CO₂. Average depth does not exceed 2000 m. The aim of this study was to verify the geochemical reactivity of a dolomite-calcite mineral compound and magnesite pure mineral aiming to understand the effects of CO₂ injection in carbonate formations deeper than current geological reservoirs.

2. MATERIAL AND METHODS

The laboratory experiments aimed at simulating the interactions between CO₂, two solutions (milliQ water and saline solution) and two samples of carbonate minerals (dolomite-calcite and magnesite) in reservoir conditions with a constant pressure of 250 bar and three different temperatures: 50, 90, 150 °C. All the reactions were performed in a batch stainless steel reactor of 100 mL equipped with a teflon (PTFE) internal cup, manometer and automatic temperature controller, connected to an electric heating apparatus (Figure 2). In batch reactions, samples of the crushed carbonate minerals and aqueous solution are added to the reactor, which is subsequently sealed, filled with CO₂ and heated until the desired pressure and temperature during 24 h.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

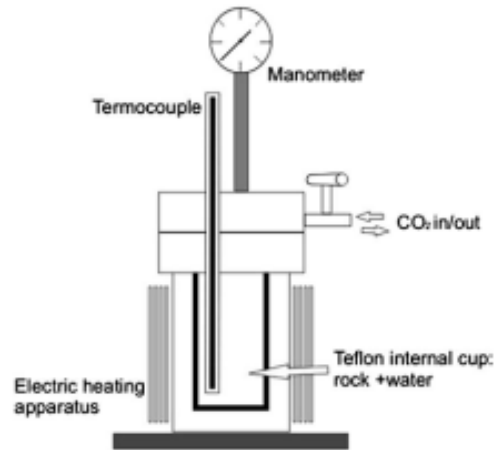


Figure 2. Scheme of equipment used for water-rock-CO₂ reactions (Ketzer et al. 2009).

For the simulation of reservoir conditions, the reactions followed the conditions described in the Table 1 where DC stands for dolomite-calcite experiment and M stands for magnesite experiment.

Table 1. Reaction conditions for all samples.

<i>Dolomite-calcite sample</i>			<i>Magnesite sample</i>		
Ref	Fluid	Temperature	Ref	Fluid	Temperature
DC1	miliQ water	50 °C	M1	miliQ water	50 °C
DC2	miliQ water	90 °C	M2	miliQ water	90 °C
DC3	miliQ water	150 °C	M3	miliQ water	150 °C
DC4	Saline solution	50 °C	M4	Saline solution	50 °C
DC5	Saline solution	90 °C	M5	Saline solution	90 °C
DC6	Saline solution	150 °C	M6	Saline solution	150 °C

Saline solution composition is reported in Table 2.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Tabela 2. Reaction conditions for all samples.

Component	Mass (g)
NaCl	57,8832
KCl	1,6855
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,5495
MgCl ₂ .6H ₂ O	1,1919
NaHCO ₃	0,1849

The characterization of aqueous phase was performed by standard techniques such as water analysis measurements of pH and Optical Emission Spectroscopy Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) to quantify ions. These analyses, which allow quantifying the major ions in solution should be performed before and after the experiments, allowing to identify the presence or variations in the amount of elements due to the dissolution and precipitation of minerals during reaction (Iglesias et al., 2009).

Analyses of minerals were made by x-ray diffraction before and after experiments, so that you can view the non-existent before and after the reaction mineral phases, and dissolution of constituents (Iglesias et al., 2009).

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

After experiments, analysis of x-ray diffraction (X-RD) was performed, which shows that the characteristic peaks of dolomite and calcite in Figure 3. Characteristic signs of dolomite can be observed in 2,881Å this is the main sign of dolomite, other distinctive signs can be observed in 1,785 Å and 2,190 Å. some characteristic signs of calcite could be observed in the region of 3,035 Å, 2,285 Å and 2,095 Å.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.

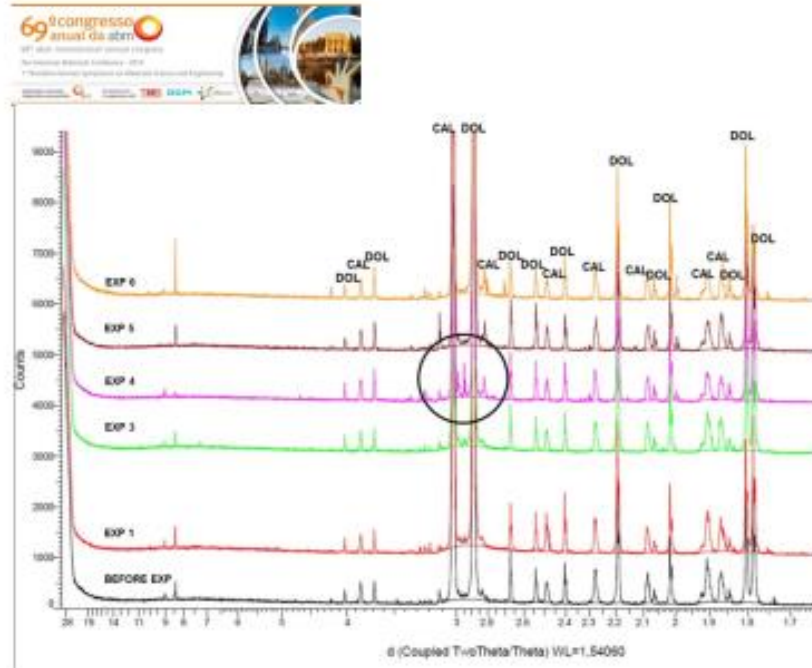


Figura 3. XRD patterns of the mineral fraction before and after the 6 experiments with dolomite-calcite (DOL: Dolomite, CAL: Calcite).

Figure 4 shows an enlargement of the region between 2.0 Å and 5.0 Å, where it is possible to observe that in the experiment at 50 °C there was an evolution of the precipitation of a mineral intermediary between the poles of pure calcite and dolomite. That may indicate the formation of a solid solution of calcite and dolomite ($\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x(\text{CO}_3)_2$).

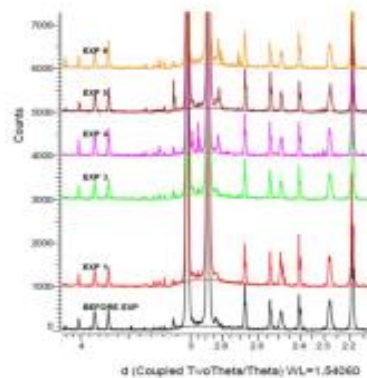


Figure 4. Expansion of the region between 2,0 Å and 5,0 Å of the XRD pattern of dolomite-calcite.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



In the experiments with magnesite, it was not observed any reaction and gradual precipitation of carbonate minerals, but it is possible to identify the characteristic signs of magnesite in 2,741 Å, 2,102 Å and 1,701 Å (Fig. 5). In reactions performed with saline solution, there was a precipitation of halite evidenced by signals at 2,820 Å and 1,628 Å, possibly formed from saline solution. In all reactions with magnesite, it has also been observed the presence of calcite indicated by the signal at 3,035 Å, which is the characteristic sign of this mineral which may be present as impurity in the initial mineral sample.

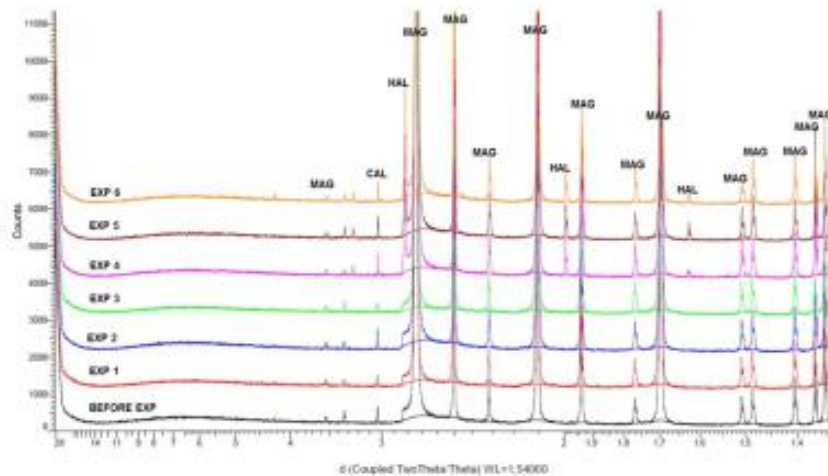


Figura 5. Diffractograms of the mineral fraction before and after the 6 experiments with Magnesite (MAG: Magnesite, CAL: Calcite, HAL: Halite).

In the interaction between dolomite-calcite and CO_2 with milliQ water (Table 3), dolomite and calcite dissolved partially releasing Ca and Mg in solution for the three temperatures performed due to pH decrease. Ca release increased at 150 °C whereas Mg release increased at 90 °C. The main result was that Ca concentration is 50 times higher than Mg release which would be related to higher dissolution of calcite (CaCO_3) than dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

In the experiments with saline solution, Na and K remained constant for the three different temperatures. Ca was released in solution significantly whereas Mg concentration decreased. Precipitation of Mg-enriched carbonate mineral could lead to Mg trapping from the solution.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



Table 3. Results of analyzes by ICP-OES of cations in post-experiment solutions with dolomite-calcite (mol/kg).

Ref. Experimento	Ca	Na	K	Mg
<i>Água mQ</i>	<DL	<DL	<DL	<DL
1	1,57E-02	<DL	<DL	6,42E-04
2	1,32E-02	<DL	<DL	1,82E-03
3	2,11E-02	<DL	<DL	4,58E-04
<i>Solução salina</i>	3,50E-02	1,40E+00	1,68E-02	1,87E-02
4	5,06E-02	1,29E+00	1,73E-02	8,73E-03
5	5,19E-02	1,37E+00	1,78E-02	9,70E-03
6	5,16E-02	1,37E+00	1,74E-02	8,44E-03

*DL stands for detection limit

In the interaction between magnesite and CO₂ with milliQ water (Table 4), magnesite dissolved partially releasing Mg in solution for the three experiments performed due to pH decrease. Mg concentration remained constant during the three experiments. Release of Ca at 50 °C could be related to dissolution of calcite impurities in the initial material.

In the experiments with saline solution, Na and K remained partially constant. Precipitation of halite could imply the drop of Na concentration at 150 °C. Ca concentration increased due to potential calcite impurities dissolution and Mg was probably trapped by Mg-enriched carbonate precipitation.

Table 4. Results of analyzes by ICP-OES of cations in post-experiment solutions with magnesite-calcite (mol/kg)

Ref. Experimento	Ca	Na	K	Mg
<i>Água mQ</i>	<DL	<DL	<DL	<DL
1	8,60E-03	<DL	<DL	2,50E-03
2	<DL	<DL	<DL	2,60E-03
3	<DL	<DL	<DL	1,90E-03
<i>Solução salina</i>	3,50E-02	1,40E+00	1,68E-02	1,87E-02
4	4,01E-02	1,62E+00	1,36E-02	2,87E-03
5	8,25E-02	1,96E+00	1,52E-02	3,08E-03
6	2,46E-02	1,08E+00	1,57E-02	1,01E-02

*DL stands for detection limit

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



4. CONCLUSIONS

Two series of experiments have been performed to study the reactivity of carbonate minerals in deep CO₂ geological storage (250 bar and temperature from 50 °C to 150 °C). Two kinds of solutions were used: a pure water (milliQ) and saline solution and it has been observed that the ionic strength of the solution has a relevant effect on solubility of carbonates in this context of reactivity. Nevertheless, the main effect of was the acidification of the solution due to CO₂ dissolution in solution and proton attack on mineral crystal. From the aqueous species released in solution, new products could form only after 24 h of reaction resulting of solid solution from calcite and dolomite minerals. In a large scale geological storage in limestone, calcite would be the first mineral to react, dissolving and buffering the pH, whereas carbonate minerals enriched in Mg would be the main stable minerals in the system. Further studies need to be done to confirm these assumptions increasing the duration of experiments and keeping the system far from equilibrium as it could be performed with flow-through system.

Acknowledgment

This work was supported by CEPAC/PUCRS – PETROBRAS, through the project GEOQUIPS (Estudo da Geoquímica do sistema pré-sal).

REFERENCES

- BACHU, S. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion Management*, V. 41, 953–70, 2000.
- BACHU, S.; ADAMS, 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*, v. 44, n. 20, p. 3151-3175, 2003. ISSN 0196-8904.
- BERGEN, V. F.; Gale J, Damen Wildenborg AFB KJ, Wildenborg AFB. Worldwide selection of early opportunities for CO₂-enhanced oil recovery and CO₂-enhanced coal bed methane production. *Energy* V. 29 (9), 1611–21, 2004.
- DOUGHTY, C.; PRUESS, K. Modeling Supercritical Carbon Dioxide Injection in Heterogeneous Porous Media. *Vadose Zone Journal*, v. 3, n. 3, p. 837-847, 2004. Disponível em: < <http://vzi.scijournals.org/cqj/content/abstract/3/3/837> >.
- ELKHOURY, J. E.; AMELI, P., DETWILER, R. Dissolution and deformation in fractured carbonates caused by flow of CO₂-rich brine under reservoir conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. V. 165, S203–S215, 2013.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



GUNTER, W. D.; WIVCHAR, B.; and PERKINS, E. H. Aquifer disposal of CO₂-rich greenhouse gases: extension of the time scale of experiment for CO₂-sequestering reactions by geochemical modeling. *Mineralogy and Petrology*, V. 59, 121-140, 1997.

GUNTER, W.D., PERKINS, E.H., HUTCHEON, I. Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes. *Appl. Geochem.* V. 15, 1085-1095, 2000

GUNTER, W.D.; PERKINS, E.H.; McCANN, T.J. Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity. *Energy Conversion and Management*, V. 34, 941-948, 1993.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, v. 38, n. Supplement 1, p. S193-S198, 1997. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4DS9V40-15/2/a34679500a7a8272a77314263dfb4f> >.

HOLLOWAY, S. An overview of the underground disposal of carbon dioxide. *Energy Conversion and Management*, v. 38, n. Supplement 1, p. S193-S198, 1997. ISSN 0196-8904. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V2P-4DS9V40-15/2/a34679500a7a8272a77314263dfb4f> >.

IEA. *Technology Roadmap - Carbon capture and storage*. Paris. 2009

IGLESIAS, R. S.; BRESSAN, L. W.; KETZER, J. M. Armazenamento geológico de carbono em aquíferos salinos e campos de petróleo: geoquímica do sistema CO₂-água-rocha através de experimentos e modelagem numérica. In: ZILIO, M. A. (Ed.). *Mudanças Climáticas, Sequestro e Mercado de Carbono no Brasil*. Curitiba, 2009. p.203-217.

IPCC. *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change. New York, USA, p.431. 2005

IPCC. *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change. New York, USA, p.431. 2005

KASZUBA, J. P.; JANECKY, D. R.; SNOW, M. G. Carbon dioxide reaction processes in a model brine aquifer at 200 degrees C and 200 bars: implications for geologic sequestration of carbon. *Applied Geochemistry*, v. 18, n. 7, p. 1065-1080, 2003. ISSN 0883-2927.

KETZER, J. M. et al. Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 24, n. 5, p. 760-767, 2009. ISSN 0883-2927. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VDG-4VCH6VV-1/2/085dca8c49235e584d03596d9ab0742> >.

KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage. In: WEI-YIN CHEN, J. S., TOSHIO SUZUKI & MAXIMILIAN LACKNER (Ed.). *Handbook of Climate Change Mitigation*: Springer Science+Business Media, LLC, 2011.

KUMAR, A. et al. Simulating CO₂ Storage in Deep Saline Aquifers. In: BENSON, S. M. (Ed.). *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations - Results from the CO₂ Capture Project*. Amsterdam: Elsevier, v.2, 2005. p.877-896.

POKROVSKY, O.S. et al. Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins. *Chemical Geology*, V. 265, 20-32, 2009.

SHUKLA, R. et al. A review of studies on CO₂ sequestration and caprock integrity. *Fuel*, v. 89, n. 10, p. 2651-2664, 10/ 2010. ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110002218> >.

VIETE, D.R.; RANJITH, P.G. The effect of CO₂ on the geomechanical and permeability behavior of brown coal: Implications for coal seam CO₂ sequestration. *International Journal of Coal Geology*, V. 66, 204-216, 2006.

* Contribuição técnica ao 69º Congresso Anual da ABM – Internacional e ao 14º ENEMET - Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, 21 a 25 de julho de 2014, São Paulo, SP, Brasil.



DEVELOPMENT OF METHODOLOGY TO COREFLOOD EXPERIMENTS FOR EXPERIMENTAL MODELING OF CO₂- WATER-ROCK INTERACTIONS

Tiago de A. Siqueira¹, Gabriela Quandt², Laura Kunz³, Rodrigo S. Iglesias⁴,
João Marcelo M. Ketzer⁵

Copyright 2015, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na 3^o Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, realizado em abril de 2015, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas no trabalho completo submetido pelo(s) autor(es). Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da 3^o Congresso Brasileiro de CO₂ na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

1. Introduction

The study of geochemical interactions between CO₂, fluid and rock minerals in a reservoir is mainly based on laboratory experiments and the use of numerical modeling tools (Ketzer *et al.*, 2009; Gaus, 2010). Laboratory experiments aim to simulate these interactions in reservoir conditions, using reactors which may be subjected to pressures and temperatures similar to those found in geological formations. Two methods are commonly employed for these experiments: closed (pressurized batch reactors) or open systems (continuous fluid flow through rock samples). Continuous flow experiments results in a more realistic simulation of the overburden pressures existing in a geologic reservoir. This work presents the methodology for an open system with forced flow through reservoir core samples used in the Geochemistry Modeling Laboratory at CEPAC (Center of Excellence in Research and Innovation in Petroleum, Mineral Resources and Carbon Storage), to simulate the chemical and physical alterations due to CO₂-fluid-rock interactions in reservoir conditions.

2. Methodology

In order to enhance the comprehension of geochemical interactions and physical alterations of reservoir rocks, the Geochemical Modeling Laboratory has developed a methodology for open system experiments using a customized apparatus (Figure 1), in which a core plug sample of the reservoir rock is placed in a Hassler cell, a tubular sealed reactor, and subjected to a high pressure, continuous flow of either pure CO₂ or a saline solution saturated with CO₂. Confining pressures up to 9900 psi and 6000 psi of pore pressure can be applied, with a variable injection rate, ranging from 0.1 to 25 ml/min for supercritical CO₂ and 0.1 to 50 ml/min for brines or other fluids. Fluids can be injected independently from each other and CO₂ throughout the experiment. The system is equipped with an oven to maintain the temperature of the experiment up to 150 °C. Software control of the system enables the use of programmed pressure and temperature ramps during the experiment. In addition, samplings of gases and fluids can be performed without pausing the reaction. These samplings are conducted using a titanium sampler, under the same conditions of temperature and pressure of the experiment. Core plug samples that can be used in this equipment can have a variable length from 2.5 to 8.0 inches, and a fixed diameter of 1.0 or 1.5 inches. Preparation of the plug sample consists of encapsulation in a shrinkable Teflon coating, which is then covered with a Viton sleeve.

With this equipment design, it is possible to evaluate the rock permeability and its variations with mineral dissolution and precipitation, tracking changes in pore pressure up and downstream from the core. Using computerized tomography (a 3D X-ray imaging technique) with proper resolution, it is possible to analyze and measure variations in porosity before and after an experiment. Essentially, the characterization techniques employed for the analysis of fluid and mineral samples consists in typical water analyses, using techniques such as ICP-OES and ion chromatography for determination of cations and anions, and pH measurements. These can be carried out by sampling the fluids during experiments, without interrupting the experiment. For the mineral characterization, samples can be analyzed using micro-tomography before and after the experiments, X-ray diffraction and/or SEM analysis.

¹ Mestre, Engenharia de Materiais – CEPAC-PUCRS

² Graduanda, Engenharia Química – CEPAC-PUCRS

³ Graduanda, Engenharia Química – CEPAC-PUCRS

⁴ Prof^o Doutor, Químico – CEPAC-PUCRS

⁵ Prof^o Doutor, Geólogo – CEPAC-PUCRS

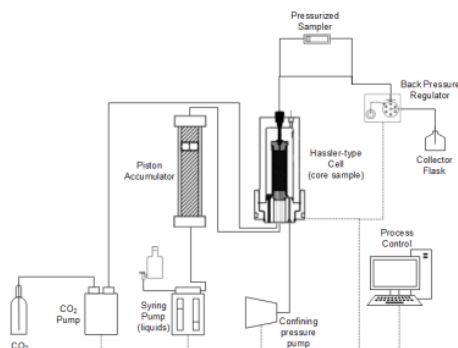


Figure 1. Schematic diagram of CO₂ flooding water-rock experiments available at the CEPAC.

3. Expected results

Through micro-tomography analyses (Figure 2), it is expected to observe reservoir rock alterations in structure after the experiments, such as permeability and porosity variations and formation of channels alterations. Through this methodology, it will be possible to identify the research gaps, tools and potential problems to carry out more realistic experimental simulations of CO₂-fluid-rock interactions applied to reservoir integrity and CO₂ geological storage. In the final stage of these studies, it is expected to be possible to suggest and/or guide the optimization of the injection/production operations and safety of CO₂ storage and EOR activities in geologic reservoirs.



Figure 2. Micro tomography images of the plugs used in continuous flow reactions.

4. Conclusions

Thus, this work is justified by the need for greater understanding of potential changes in carbonate reservoirs of the pre-salt interval caused by CO₂ injection, whose study is dependent on many individual factors of each formation. Thus caused the reservoir and the processes of injection and production problems can be anticipated, as well as ensuring the safety of CO₂ storage. The flow rates experiments demonstrate their importance because permit different layouts enabling the execution of experiments with independent fluid injection, experiments of CWI, WAG, with pressurized sampling, with no interruptions and results in a more realistic simulation of behavior of a geologic reservoir during injection process and EOR.

5. Acknowledgment

This work was made possible with financial support by PETROBRAS.

6. References

- GAUS, I. Role and impact of CO₂-rock interactions during CO₂ storage in sedimentary rocks. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 4, p. 73-89, 2010. ISSN 1750-5836. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B83WP-4XKSY3T-1/2/1607d6dadb03048627d59695f95f2e5> >.
- KETZER, J. M. et al. Water-rock-CO₂ interactions in saline aquifers aimed for carbon dioxide storage: Experimental and numerical modeling studies of the Rio Bonito Formation (Permian), southern Brazil. *Applied Geochemistry*, v. 24, p. 760-767, 2009. ISSN 0883-2927. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VDG-4VCH6VV-1/2/086dca8c49236e594d034f96d9ab0742> >.
- SHAW, J.; BACHU, S. Screening, evaluation, and ranking of oil reservoirs suitable for CO₂-flood EOR and carbon dioxide sequestration. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 41, n. 9, p. 51-61, 2002. ISSN 0021-9487.

METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO DE INJEÇÃO DE CO₂ PARA ARMAZENAMENTO GEOLÓGICO EM UM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

G. F. QUANDT^{1,2}, T. A. SIQUEIRA², R. S. IGLESIAS², J. M. KETZER²

¹ Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia Química
² Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais

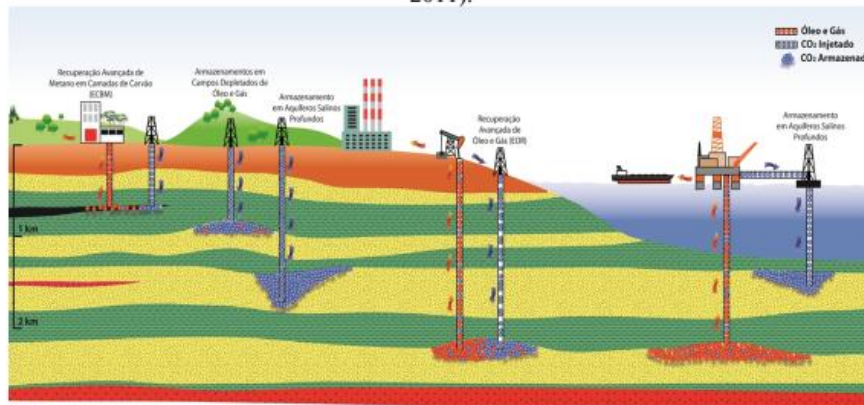
E-mail para contato: gabriela.quandt@acad.pucrs.br

RESUMO – A captura e o armazenamento geológico de CO₂ (CCS) é uma tecnologia desenvolvida para a redução de emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Como os meios geológicos armazenaram óleo e gás por milhares de anos, é possível supor que estes sejam estáveis para o armazenamento de CO₂ também em escala de tempo geológica. A fim de melhorar a compreensão das interações geoquímicas e alterações físicas de um suposto reservatório, foi desenvolvida uma metodologia para experiências em um sistema aberto usando o reator modelo CSES-350Z CO₂ Sequestration Evaluation System – CORETEST SYSTEMS, INC. em que um plugue de amostra análoga da rocha reservatório é submetido a pressão e temperatura elevadas simulando as condições de reservatório, com fluxo contínuo de CO₂ puro e/ou de uma solução salina saturada com CO₂. Análises de microtomografia são realizadas pré e pós-experimento, assim como análises de DR-X, MEV-EDS e Petrografia no plugue e de ICP-OES e CI nas amostras líquidas, são realizadas pós-experimento. Essas análises fornecem ferramentas para a compreensão das interações CO₂-rocha-fluído a fim de verificar as alterações decorrentes dessas interações, permitindo prever o comportamento do reservatório durante o processo de EOR e estimar as melhores condições de injeção para o melhor aproveitamento da técnica.

1. INTRODUÇÃO

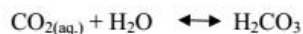
A captura e o armazenamento geológico de CO₂ (CCS, do inglês *carbon capture and storage*), em reservatórios de petróleo (óleo e gás), camadas de carvão e aquíferos salinos (Figura 1) é proposta como uma das principais soluções para a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera (Ipcc, 2005; Ketzer *et al.* 2011). Uma vez injetado no subsolo o CO₂ pode ser retido como fluído supercrítico (aprisionamento físico), a migração do fluído pode ocorrer muito lentamente em um aquífero (aprisionamento hidrodinâmico), o CO₂ pode ser dissolvido em águas subterrâneas (aprisionamento por solubilização), e pode também ocorrer o aprisionamento mineral, na forma de carbonatos precipitados (Gunter *et al.*, 1993; Gunter *et al.*, 2000).

Figura 1. Visão geral das opções de armazenamento geológico (Ipcc, 2005; Ketzer *et al.*, 2011).



CCS é uma tecnologia desenvolvida para a redução de emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Como os meios geológicos armazenaram óleo e gás por milhares de anos, é possível supor que estes sejam estáveis para o armazenamento de CO₂ também em escala de tempo geológica. A injeção de CO₂ em reservatórios de petróleo não é interessante apenas do ponto de vista ambiental, mas também pelo aspecto econômico: quantidades adicionais de óleo e gás podem ser recuperadas em um campo através deste processo (denominado recuperação avançada, ou simplesmente EOR, do inglês *enhanced oil recovery*). Esta técnica permite uma recuperação de até 45% da quantidade original de hidrocarbonetos no reservatório.

As possíveis reações químicas induzidas pela injeção de CO₂ durante o processo de EOR são descritas por Ortoleva *et al.* (1998). Inicialmente, a dissolução de CO₂ em meio aquoso provoca uma acidificação significativa do meio, pela formação de ácido carbônico:



Este ácido se dissocia gerando íons bicarbonato:



Em presença de cátions de metais alcalino-terrosos (Ca²⁺, Mg²⁺, etc.) ou metais divalentes (Fe²⁺, Mn²⁺), ocorrerá complexação com o bicarbonato:



Em pH adequado (neutro a alcalino, normalmente acima de 7), ocorrerá precipitação de carbonatos, immobilizando o carbono em uma forma sólida (Gunter *et al.*, 1997):



Os cátions divalentes podem ter origem no próprio fluido presente no reservatório, ou na dissolução de minerais da formação (silicatos de cálcio, ferro e/ou magnésio), provocada pela injeção do CO₂. A extensão do armazenamento mineral estará diretamente relacionada à quantidade disponível destes cátions em solução.

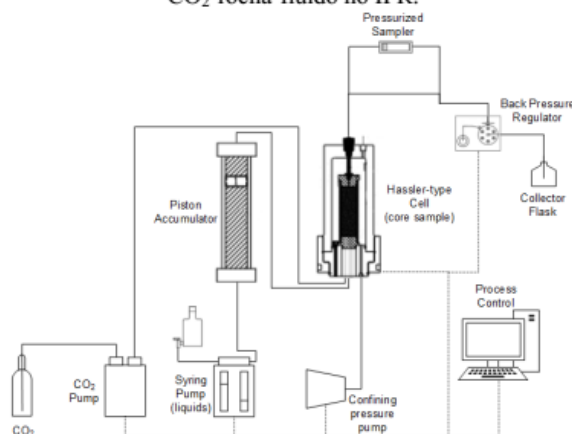
Em escala laboratorial é possível realizar experimentos que visam simular as condições de reservatório, bem como os efeitos da injeção do gás carbônico, podendo facilitar a previsão de possíveis falhas, já que a interação geoquímica entre os fluidos do reservatório e novos fluidos durante o processo de produção, juntamente com os minerais presentes no reservatório pode causar alterações nas propriedades do mesmo (porosidade e permeabilidade, por exemplo).

Esses experimentos podem ser realizados através de dois métodos: em reatores batelada ou de fluxo contínuo. Os experimentos em fluxo contínuo resultam em uma simulação mais realista das pressões exercidas em um reservatório geológico.

2. METODOLOGIA

A fim de melhorar a compreensão das interações geoquímicas e alterações físicas de um suposto reservatório, o Laboratório de Modelagem Geoquímica desenvolveu uma metodologia para experiências em um sistema aberto usando o reator modelo CSES-350Z CO₂ Sequestration Evaluation System – CORETEST SYSTEMS, INC. disponível no IPR (Figura 2), em que um plugue de amostra análoga da rocha reservatório é colocado em uma célula de Hassler, e submetido a uma pressão elevada simulando as condições de reservatório, com fluxo contínuo de CO₂ puro e/ou de uma solução salina saturada com CO₂.

Figura 2. Representação esquemática do equipamento usado em experimentos de interações CO₂-rocha-fluido no IPR.



2.1. Confeção do Plugue e Preparação da Amostra

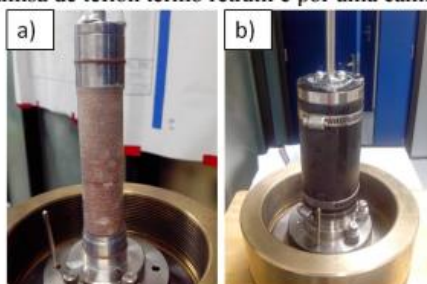
Para a confecção do plugue é necessária uma amostra análoga de rocha que será perfurada por uma broca e resultará em um corte de formato cilíndrico, que pode ter um comprimento variável de 2.5 a 8.0 polegadas e um diâmetro fixado de 1.0 ou 1.5 polegadas. Essas medidas são as especificações do equipamento.

Antes da realização do experimento são necessários alguns passos para preparar a amostra, um deles é submetê-la à microtomografia, que será realizada pré e pós experimento para comparação e identificação de “novos caminhos” dentro da rocha ou de possíveis fraturas.

Após a microtomografia, a amostra é colocada em contato com uma solução salina sintética, para saturação por um período de 24h para que seja estabelecido um equilíbrio parcial entre a rocha e a solução salina. A solução representa a água de formação presente dentro do reservatório, e irá exercer a pressão de poro, que nada mais é do que a pressão de um fluido dentro dos poros da rocha.

Após o período de saturação a amostra é preparada através do envolvimento do plugue em uma camisa de teflon termo retrátil (Figura 3a) e, posteriormente em uma camisa de viton de parede grossa (Figura 3b) presa por braçadeiras metálicas. Após o encapsulamento, a amostra é inserida no núcleo do reator.

Figura 3. a) Plugue envolvido em uma camisa de teflon termo retrátil, b) Plugue envolvido por uma camisa de teflon termo retrátil e por uma camisa de viton.



As soluções salinas sintéticas são preparadas no dia do início do experimento e são caracterizadas pré e pós-reação através de análises de cátions (ICP-OES) e ânions (CI - cromatografia iônica), sendo suas composições definidas a partir de dados composicionais das águas de formação dos reservatórios de interesse.

2.2. Aplicação da Pressão e Amostragem

A solução salina é carregada no início do experimento em um reservatório acumulador acionado por um pistão hidráulico através de uma bomba do tipo QUIZIX QX Pump.

Após o preparo da amostra e sua inserção no núcleo do reator é aplicada a pressão de confinamento podendo atingir até 9900 PSI de pressão hidrostática, que é aplicada através de sistema de confinamento independente. A pressão de confinamento é mantida por aproximadamente 2 h para estabilizar sendo nesse período ligada a estufa de aquecimento

para estabilizar a temperatura desejada. Ao estabilizar a pressão de confinamento e a temperatura do núcleo é iniciado o processo de injeção de CO₂.

A injeção de CO₂ em estado supercrítico e solução salina ocorre com o auxílio de uma bomba de pressurização de CO₂ e da QUIZIX pump, que podem pressurizar o sistema até 6600 PSI de pressão de poro e um fluxo máximo de 50 mL/min. Podem ser realizadas amostragens de fluidos através de um amostrador de titânio para altas pressões e alta salinidade, bem como amostragens a condições ambientes sem interromper a reação. As reações podem ser realizadas em temperaturas de até 150 °C.

3. Resultados Esperados

Após os experimentos são analisadas as amostragens por meio de análise de ICP-OES e CI. O plugue da rocha utilizado na reação pode ser analisado por microtomografia, e deverá passar também por análises de DR-X, MEV-EDS e Petrografia a fim de verificar as modificações ocorridas durante o processo.

Essas análises fornecem ferramentas para a compreensão das interações CO₂-rocha-fluído a fim de verificar as alterações decorrentes dessas interações, permitindo prever o comportamento do reservatório durante o processo de EOR e estimar as melhores condições de injeção para o melhor aproveitamento da técnica.

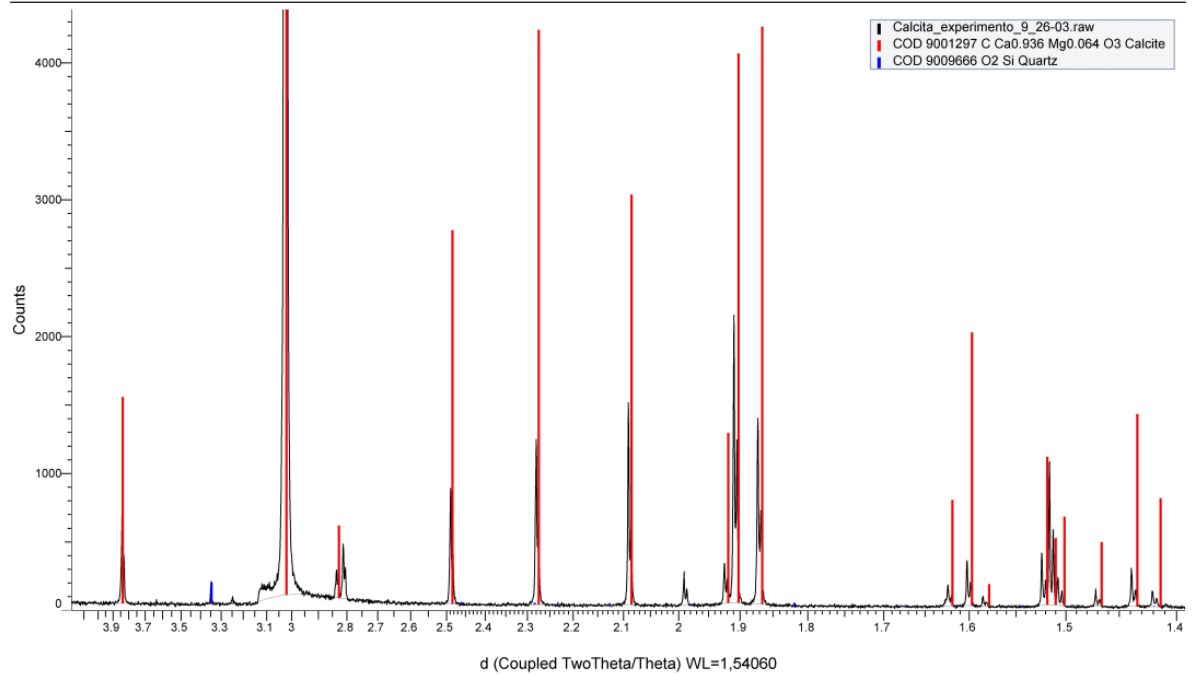
4. REFERÊNCIAS

- GUNTER, W.D.; PERKINS, E.H.; McCANN, T.J. *Aquifer disposal of CO₂-rich gases: reaction design for added capacity*. Energy Conversion and Management, V. 34, 941-948, 1993.
- GUNTER, W.D., PERKINS, E.H., HUTCHEON, I. *Aquifer disposal of acid gases: modelling of water-rock reactions for trapping of acid wastes*. Appl. Geochem. V. 15, 1085-1095, 2000
- IPCC. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. New York, USA, p.431. 2005
- KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. *Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO₂ Capture and Geological Storage*. In: WEI-YIN CHEN, J. S., TOSHIO SUZUKI & MAXIMILIAN LACKNER (Ed.). Handbook of Climate Change Mitigation: Springer Science+Business Media, LLC, 2011.
- ORTOLEVA, P. J.; DOVE, P.; RICHTER, F. *Geochemical perspectives on CO₂ sequestration.*, U.S Department of Energy Workshop "Terrestrial Sequestration of CO₂ - An Assessment of Research Needs", 1998, Gaithersburg, MD.

APÊNDICES

Apêndice 1. Difratograma pós-reação da amostra de calcita usada nos experimentos da série 1.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Apêndice 2. Difratograma pós-reação da amostra de calcita usada nos experimentos da série 2.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

