

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ROBERSON SARAIVA POLLI

Estudo do processo de acidificação de rochas reservatório por meio
de RMN e microtomografia de raios-X

São Carlos
2016

ROBERSON SARAIVA POLLI

Estudo do processo de acidificação de rochas reservatório por meio
de RMN e microtomografia de raios-X

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Física do Instituto de Física
de São Carlos da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida
(versão original na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Polli, Roberson Saraiva
Estudo do processo de acidificação de rochas
reservatório por meio de RMN e microtomografia de
raios-X / Roberson Saraiva Polli; orientador Tito
José Bonagamba - versão corrigida -- São Carlos,
2016.
129 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2016.

1. Petrofísica. 2. RMN. 3. Wormholes. 4.
Microtomografia. 5. Rochas reservatório. I.
Bonagamba, Tito José, orient. II. Título.

À minha esposa, minha filha e
minha avó Maria (*in memoriam*),
por serem a luz da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba, por toda a amizade e paciência, durante todo o processo de orientação. É um exemplo de profissional e muito contribuiu ao meu aprendizado.

Ao Dr. Edson Vidoto, pela atenção e apoio durante o processo. Sua contribuição ao meu aprendizado na área de instrumentação em RMN é inestimável.

Ao Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim por todo o auxílio na confecção das bobinas de gradiente e toda a parte de instrumentação como um todo, além de sua amizade.

Aos Profs. Drs. Alberto Tannús e Fernando Fernandes Paiva por ceder o uso do equipamento de IRM, além de permitir o uso de toda infraestrutura do laboratório do grupo CIERMag.

Ao Prof. Dr. Francisco Aparecido Rodrigues pela contribuição na discussão dos resultados da parte de morfologia dos *wormholes*.

À todos os amigos do grupo LEAR Arthur Ferreira, Camila Cardoso, Christian Rivera, Daniel Bras, Daniel Jardon, Elton Montrazi, Everton de Oliviera, Mariane Andreetta, Reinaldo Cesar e Rodrigo Silva, que participaram ativamente do meu trabalho, com a discussão e sugestões. Em especial, agradeço ao Elton com o auxílio nas medidas de T_2 , ao Everton com as medidas de μ CT, Rodrigo com toda a parte instrumental e a Mariane com a parte computacional. Agradeço a todos pela amizade.

Ao Cenpes/Petrobras por ter cedido as amostras e os dados de μ CT, em especial ao Carlos Speglich, por todo o apoio durante a fase final do doutorado.

Aos meus alunos do curso de Licenciatura em Ciências (USP) modalidade EAD e da Unesp (campus Rio Claro) pela paciência e apoio durante o período letivo. Com certeza vocês contribuíram muito no meu aprendizado como professor e como pessoa.

À minha família, sem a qual eu nada seria. Agradeço em especial a minha mãe Elizabeth, meu pai Vanderlei e minha irmã Dayane, por todo amor e apoio durante toda a minha vida.

Aos meus sogros Fátima e José Carlos e minha cunhada Jéssica, por toda a paciência e carinho que me dedicaram durante os últimos anos.

À minha esposa Jackeline Malheiros. Obrigado meu amor por todo amor, paciência, companheirismo durante todos estes anos. Com certeza, sem sua ajuda não teria chegado nem a metade do meu caminho.

À minha filha Julia, por me ensinar a cada dia o significado da palavra amor.

À todos os amigos que estiveram presentes durante a minha jornada, que porventura possa ter esquecido.

Ao Instituto de Física de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei;
não fosse por elas, eu não teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar.
Mesmo as críticas nos auxiliam muito”.

Chico Xavier

RESUMO

POLLI, R. S. **Estudo do processo de acidificação de rochas reservatório por meio de RMN e microtomografia de raios-X.** 2016. 129 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Nos estudos de meios porosos, tais como em rochas reservatório, a RMN exerce um papel fundamental, em especial quando se trata da indústria petrolífera, sendo uma das ferramentas fundamentais utilizadas em perfis de poços. De forma geral, obtêm-se informações como tempos de relaxação transversal (T_2) e coeficientes de difusão, permitindo inferir propriedades tais como permeabilidade e distribuição de tamanhos de poros. Outra forma de analisar os fluidos em amostras porosas é com o uso de técnicas de imagens, em que se enquadram a de Imagens por Ressonância Magnética (IRM) e as de microtomografia computadorizada (μ CT). O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de metodologias de análise de técnicas de estimulação de poços, visando um melhor entendimento dos processos de acidificação com formação de caminhos preferenciais denominados *wormholes* em rochas carbonáticas de afloramento e reservatório. Como objetivo secundário, o desenvolvimento de um sistema de IRM, contemplando os conjuntos de bobinas de gradiente, bobinas de rf e filtros analógicos. O processo de acidificação foi estudado através de medidas morfológicas de dimensão fractal, comprimento de caminho principal e volume dos *wormholes* extraídas de imagens por μ CT, enquanto as conexões entre regiões de porosidade original e o *wormhole* foram estudadas com a obtenção de distribuições de tempo de relaxação T_2 durante um processo de secagem à vácuo. As medidas de secagem permitiram observar o comportamento de regiões distintas: água livre, água com restrição de mobilidade por capilaridade e água ligada à argila. Durante a secagem, embora a água ligada à argila não pôde ser retirada, o comportamento foi o esperado com a água livre, sendo seca primeiro, seguido da água com menor mobilidade por capilaridade. Não é de nosso conhecimento que haja algum método de secagem de amostra por meio unicamente de vácuo, principalmente em aplicações em geologia. De maneira geral, os resultados mostraram que, excluído a dimensão fractal, as outras medidas como o T_2 médio, comprimento do caminho principal e padrão de secagem não possuem diferença de acordo com a geologia da rocha estudada. No entanto, para as rochas carbonáticas padrão (Indianas) o valor da dimensão fractal foi de 1,6, assemelhando sua morfologia a uma estrutura bidimensional. Para as rochas reservatório, a dimensão fractal foi maior que 1,9, coerente com sua forma tridimensional e maiores ramificações. No que concerne à instrumentação, apresentamos as etapas necessárias

à adaptação de um sistema de espectroscopia e relaxometria em um sistema de imagens, gerando a imagem de um *phantom*. O aprimoramento deste sistema será de grande utilidade para o estudo de meios porosos com técnicas de imagens convencionais e específicas ao problema, o que se mostrou de grande importância para o estudo de *wormholes*.

Este trabalho apresentou outras formas de análise do *wormhole* com resultados satisfatórios que podem ser associados as técnicas mais difundidas na literatura.

Palavras-chave: Petrofísica. RMN. Wormholes. Microtomografia. Rochas reservatório.

ABSTRACT

POLLI, R. S. **Study of reservoir rocks acidification process by NMR and X-ray microtomography**. 2016. 129 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

In studies of porous media such as reservoir rocks, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) plays a key role, especially when it comes to the oil industry, as one of the fundamental tools used in well logs. In general, obtains informations such as transverse relaxation time (T_2), and diffusion coefficients, allowing inferring properties such as permeability and poring size distribution. Another way of analyzing fluids in porous media is using imaging techniques, in which fit the Magnetic Resonance Imaging (MRI) and computed microtomography (μ CT). This study aimed to obtain methods of analysis of well stimulation techniques, aiming at a better understanding of the acidification processes with formation of preferential pathways called wormholes in outcrop and reservoir carbonate rocks. As a secondary objective, there is the development of an MRI system, comprising sets of gradient coils, RF coils and analog filters. The acidification process was studied by measurements of morphological fractal dimension, the main path length and volume of wormholes pictures extracted by μ CT, while the connections between regions of the original porosity and wormhole were studied by the T_2 time distributions during a drying process in vacuum. Drying measures allowed observing the behavior of distinct regions: free water, capillary bound water and clay bound water. During drying, although the most trapped water could not be removed, the performance was expected with free water, being dried first, followed by the water trapped by capillarity. It is our knowledge that there is no drying method by vacuum alone, especially in applications in geology. In general, the results show that, excluding the fractal dimension, other measures such as the T_2 mean, primary drying path length and volume have no difference pattern according to the geology of the rock studied. However, for the standard carbonate rocks (Indiana) the value of the fractal dimension was 1.6, similar morphology to a two-dimensional structure. For the reservoir rocks, the fractal dimension was greater than 1.9, consistent with its three-dimensional shape and larger branches. Concerning the instrumentation, we present the steps necessary to adapt a spectroscopy and relaxometry system in an imaging system, obtaining the image of a phantom. The improvement of this system will be very useful for the study of porous media with conventional and specific imaging techniques to the problem, which proved of great importance for the study of wormholes. This

work presented other forms of wormhole analysis with satisfactory results that may be associated with the most widespread techniques in the literature.

Keywords: Petrophysics. NMR. Wormholes. Microtomography. Reservoir rocks.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Núcleo com spin e momento magnético (μ_n) na presença de um campo magnético B_0 , realizando movimento de precessão ao redor do eixo do campo..... 27
- Figura 2 - Pulsos de rf de 90° e de 180° seguido da obtenção de eco. 29
- Figura 3 - Diagrama da sequência FLASH 3D. A sequência é repetida em cada plano. ... 35
- Figura 4 - Representação dos gradientes de campo magnético no eixo x, y e z (superior, da esquerda para a direita) e do desenho esquemático das bobinas que geram estes gradientes. Na parte inferior da esquerda para a direita temos duas arquiteturas de Golay e um par de Maxwell. 42
- Figura 5 - Os detalhes de um procedimento de tomografia computadorizada de uma amostra cilíndrica: (A) uma fatia que representa a porção medida da amostra, definida como uma função $f(x, y)$ de espessura Δz . (B) O sistema de coordenadas utilizado para descrever o método de reconstrução de imagem..... 48
- Figura 6 - Figura esquemática das camadas pós-sal, sal e pré-sal encontradas no litoral brasileiro. 52
- Figura 7 - Exemplo de rocha carbonática Indiana (IL #130) utilizada no trabalho..... 62
- Figura 8 - Exemplo de rocha carbonática de reservatório (F9915H) de regiões profundas (pré-sal) utilizada no trabalho. 62
- Figura 9 - Exemplo μ CT de rocha carbonática (IL #124) e de reservatório de regiões profundas (pré-sal) utilizada no trabalho (F9854H e F9918H). 63
- Figura 10 - Exemplo μ CT de rocha carbonática (IL #124), de rocha reservatório de regiões profundas (F9854H) antes e após acidificação e rocha carbonática IL submetida a alto fluxo ácido (E13) após a acidificação..... 64
- Figura 11 - Gráfico da RSR em função do ângulo de flip medido em imagens por RMN obtidas através da técnica FLASH..... 66
- Figura 12 - Varredura do ângulo de flip em imagens por RMN utilizando a técnica FLASH. 67
- Figura 13 - Exemplo de medida de dimensão fractal (DF) de um wormhole em uma rocha reservatório da região do pré-sal (amostra F9854H). A imagem da direita é o gráfico log-log do número de caixas $n(r)$ em função do tamanho da caixa. A curva da contagem de caixas real se distanciando da curva por preenchimento de espaço indica comportamento fractal. A imagem da esquerda é o gráfico da dimensão fractal em função do tamanho da caixa. A dimensão fractal calculada é dada pela média nesta região em que a dimensão tem menor variação. 69

- Figura 14 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras Indiana com wormholes produzidos com baixo fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (duas últimas secagens).....72
- Figura 15 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras Indiana com wormholes produzidos com alto fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (duas últimas secagens). A amostra E32 necessitou de 9 medidas para completar a secagem.....73
- Figura 16 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras de rochas reservatório da região do pré-sal com wormholes produzidos com baixo fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (três últimas secagens). A amostra F9879H necessitou de 9 medidas para completar a secagem.73
- Figura 17 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com wormholes, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).74
- Figura 18 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com wormholes, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).75
- Figura 19 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com wormholes, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).76
- Figura 20 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de rocha reservatório com wormholes, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).....77

Figura 21 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras Indiana submetidas a baixo fluxo ácido.	80
Figura 22 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras Indiana submetidas a alto fluxo ácido.	81
Figura 23 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras de rochas reservatório da região do pré-sal submetidas a baixo fluxo ácido.....	81
Figura 24 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com wormholes, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (medida 7, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.....	84
Figura 25 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com wormholes, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (última medida, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.	85
Figura 26 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de rochas reservatório da região do pré-sal com wormholes, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (última medida, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.....	85
Figura 27 - Representação dos wormholes das amostras Indiana obtidos com baixo fluxo ácido.....	88
Figura 28 - Representação do wormhole da amostra Indiana obtida com alto fluxo ácido.	89
Figura 29 - Representação dos wormholes das amostras de rocha reservatório obtidos com baixo fluxo ácido.	89
Figura 30 - Representação dos wormholes e do caminho preferencial (indicado por setas) das amostras IL, submetidas a baixo fluxo ácido.	92
Figura 31 - Representação dos wormholes e do caminho preferencial (indicado por setas) da amostra IL, submetida a alto fluxo ácido.....	93
Figura 32 - Representação dos wormholes e do caminho preferencial (indicado por setas) das amostras de rochas reservatório, submetidas a baixo fluxo ácido....	94
Figura 33 - Comparação da visualização do wormhole por IRM (esquerda) e por μ CT (direita).	95

Figura 34 - Desenho esquemático do suporte para a bobina de gradiente acoplado à bobina de rf (A). Abaixo, a bobina de rf e seu suporte (B) seguido do suporte da bobina de gradiente unidimensional (C).	97
Figura 35 - Figura do sistema para obtenção de perfis unidimensionais, composto pelo suporte, a bobina de gradiente e a bobina de rf.....	98
Figura 36 - Diagrama de blocos apresentando a forma de montagem do sistema para a obtenção de imagens.	99
Figura 37 - Perfis unidimensionais utilizados na calibração da bobina de gradiente projetada para obtenção de perfis 1D. O objeto utilizado foi um tubo de ensaio com água e uma cerâmica cuja perda de sinal é representada pela seta na parte inferior direita.	100
Figura 38 - Figura representando o conjunto de bobinas de gradiente de campo projetado para a realização de imagens tridimensionais. (A) tudo de pvc com sulcos para a fixação da bobina, (B) primeiro conjunto de bobina responsável pelo gradiente transversal em uma dimensão, (C) segundo conjunto de bobinas transversais deslocado em 90°, (D) conjunto de bobinas construído com a última camada referente ao gradiente longitudinal e (E) desenho esquemático do conjunto de bobinas de gradiente.	101
Figura 39 - Medida de perfil de uma amostra esférica utilizada para a calibração do conjunto de bobinas.....	102
Figura 40 - Imagem por Ressonância Magnética de um phantom. A esquerda temos o dado no espaço k e a direita, após a transformada de Fourier 2D, temos a imagem.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas sequências usadas em IRM e suas respectivas equações de sinal, que indicam qual seria o sinal em um voxel de acordo com os parâmetros utilizados e as propriedades do fluido. As equações de sinal ainda possuem um termo constante omitido.	37
Tabela 2 - Dados de permeabilidade e porosidade das amostras IL.....	63
Tabela 3 - Tabela representando a água absorvida pela rocha durante a saturação e a perda de água durante a secagem, seguida da água restante na amostra após a última secagem. A perda de água (%) é apresentada como uma média durante os intervalos de secagem de 10 min (4 secagens) e os intervalos de secagens de 20 min (2 a 4 intervalos dependendo da amostra).	71
Tabela 4 - Posições dos picos de intensidade das funções ajustadas a partir das distribuições de tempo de relaxação T_2 onde foram classificados em tempos curtos, intermediários e longos.	78
Tabela 5 - Tempos de relaxação transversal T_2 utilizados como corte para separar o sinal medido em duas contribuições: acima do corte, região 1 com tempos de relaxação longos e abaixo do corte, região 2 com tempos de relaxação curtos.....	79
Tabela 6 - Dimensão fractal DF obtida através da técnica de contagem de caixas nas imagens dos wormholes gerados por tratamento ácido em rochas carbonáticas.	90
Tabela 7 - Medidas do comprimento do caminho preferencial e volume do wormhole. Ambos os dados são dados em número de voxels, somente para efeito de comparação.	91
Tabela 8 – Dados referentes ao teste de potência dissipada realizado na bobina de gradiente unidimensional, sem o sistema de arrefecimento. A temperatura foi aferida externamente, contudo próxima à bobina.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BPP	Bloembergen-Purcell-Pound
CIERMag	Centro de Imagens e Espectroscopia in vivo por Ressonância Magnética
CPMG	Carr Purcell Meiboom Gill Sequence
DF	Dimensão Fractal
Dh	Dimensão de Hausdorff
DHK SPRITE	<i>Double Half k-space SPRITE</i>
Dt	Dimensão Topológica
FID	<i>free induction decay</i>
FLASH	<i>Fast low angle shot</i>
FOV	<i>Field of view</i>
IL	<i>Indiana Limestone</i>
ILT	<i>Inverse Laplace transform</i>
IRM	Imagens por Ressonância Magnética
LEAR	Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução
μ CT	Microtomografia Computadorizada
rf	Radiofrequência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RSR	Relação Sinal Ruído
SPRITE	<i>Single-point ramped imaging with T_1-enhancement</i>
T_1	Tempo de relaxação longitudinal
T_2	Tempo de relaxação transversal
TE	Tempo ao Eco
TR	Tempo de Repetição
TU	Unidade Tomográfica
UTE	<i>Ultrashort Echo Time</i>
ZTE	<i>Zero Echo Time</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Motivação e Objetivos	24
1.2	Estrutura do Texto.....	25
2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	27
2.1	Princípios Físicos de RMN.....	27
2.2	Tempos de Relaxação T_1 e T_2	29
3	IMAGENS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA (IRM).....	33
3.1	Sequências de Pulsos	34
3.1.1	Spin-Eco.....	35
3.1.2	Gradiente-Eco.....	35
3.1.3	IRM com Tempo de Eco Zero	36
3.1.4	Técnicas SPRITE	36
3.1.5	Técnicas de medida de velocidade em IRM	38
3.2	Instrumentação	38
3.2.1	Bobinas de gradiente	38
3.2.2	Análise e projeto de bobinas de gradiente	39
3.2.3	Bobina de radiofrequência (rf).....	42
4	MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (μ CT).....	45
4.1	Interação da radiação com a matéria	46
4.2	Princípios básicos de tomografia computadorizada	46
5	PETROFÍSICA.....	49
5.1	Geologia	49
5.2	Acidificação	53
5.2.1	Categorias de tratamento ácido.....	55
6	FRACTAL	59
7	MATERIAIS E MÉTODOS	61
7.1	Amostras carbonáticas	61
7.2	Acidificação	63
7.3	Secagem das amostras carbonáticas e medidas de tempos de relaxação T_2	65
7.4	Imagens por RMN.....	66
7.5	Análise morfológica dos <i>wormholes</i>	68

7.5.1 Dimensão fractal.....	68
7.5.2 Comprimento do caminho preferencial	69
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
8.1 Medidas de T_2	71
8.2 Análise morfológica dos <i>wormholes</i>	86
8.2.1 Dimensão fractal.....	90
8.2.2 Comprimento e volume do caminho preferencial	91
8.3 Imagens de RMN	94
8.4 Instrumentação de IRM.....	96
9. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	105
REFERÊNCIAS	107
ANEXO I.....	115

1 INTRODUÇÃO

O estudo de meios porosos possui uma grande importância uma vez que abrange uma gama de áreas de aplicação, desde materiais de construção até reservatórios subterrâneos contendo petróleo, gases ou água. Neste contexto, a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) exerce um papel fundamental, em especial quando trata-se da indústria petrolífera, onde é mais conhecida por ser uma das ferramentas utilizadas em perfis de poços. (1) Os perfis são dados codificados espacialmente, neste caso em uma dimensão (geralmente, o eixo do poço). De forma geral, obtêm-se informações como tempos de relaxação transversal (T_2) e coeficientes de difusão. A partir destes dados, pode-se inferir propriedades tais como permeabilidade e distribuição de tamanhos de poros. (1)

As moléculas de um fluido no meio poroso encontram-se em constante movimento de translação conhecido como autodifusão. Quando os poros apresentam características físico-químicas e morfológicas diferentes (tamanhos de poros e conexões, impurezas paramagnéticas ou composições químicas) apresentam valores de T_2 distintos.

As técnicas de imagens são largamente utilizadas em meios porosos (2-3), limitadas até o momento principalmente a microtomografia computadorizada (μ CT). Em contrapartida, as imagens por ressonância magnética (IRM) são muito utilizadas nas mais diversas áreas, em especial na medicina diagnóstica. A grande variedade de técnicas, aliada à obtenção de imagens com resoluções cada vez maiores, levaram ao interesse da aplicação desta técnica de imagem no estudo de amostras de rochas extraídas de regiões petrolíferas ou afloramentos. (3)

De forma geral, a IRM faz uso de gradientes de campo magnético para a codificação espacial do sinal. De acordo com os parâmetros utilizados na sequência de pulsos dos experimentos de IRM, pode-se fazer com que o sinal medido em cada região da amostra dependa de várias propriedades, tais como, quantidade de fluido, tempos de relaxação, velocidade e coeficiente de difusão das moléculas que compõem o fluido. Essas características permitem que a IRM possua uma grande versatilidade frente às técnicas de imagens mais utilizadas nesta área, como é o caso da μ CT. No entanto, as μ CT ainda possuem imagens com melhores resoluções, fornecendo um maior número de informações morfológicas.

O processo de acidificação da matriz de rochas carbonáticas é de uso comum no aumento da produção de um poço. Dependendo do ácido e da pressão aplicada, podem ser formados caminhos denominados *wormholes*. Neste contexto, a μ CT permite a análise estática e a versatilidade das técnicas de IRM permite tanto a análise estática quanto dinâmica dos

processos. Imagens estáticas podem ser utilizadas para analisar a morfologia dos *wormholes* utilizando técnicas de fractais, já amplamente utilizadas em geologia e botânica, por exemplo.

Desta forma, um estudo piloto de visualização de *wormholes* foi realizado em amostras carbonáticas de afloramento e rocha reservatório no qual culminou em uma publicação (Anexo I), sendo o nosso grupo, em parceria com a empresa Schlumberger, pioneiro neste tipo de estudo. (4)

Recentemente, agora em parceria com o Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Melo (Cenpes/Petrobrás), novas amostras acidificadas foram cedidas ao nosso grupo, as quais foram estudadas neste trabalho por uma diversidade maior de técnicas além das imagens morfológicas convencionais de IRM como μ CT e análise da distribuição de tempos de relaxação T_2 .

O Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução (LEAR) apresenta vasta experiência nas duas principais áreas deste trabalho no que se referem a imagens por RMN (5) e técnicas de RMN aplicadas a meio porosos com trabalhos em cerâmicas (6), simulações de meios porosos (7-8) e caracterização de meios porosos. (9-10)

1.1 Motivação e Objetivos

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo de *wormholes* após tratamento ácido de rochas carbonáticas, analisando a sua morfologia assim como as informações obtidas a partir da distribuição de T_2 . As imagens microtomográficas foram utilizadas nas análises morfológicas para que, juntamente com as informações obtidas a partir das análises de ressonância magnética o estudo do *wormhole* se tornasse mais refinado.

Paralelamente aos estudos realizados neste trabalho e com resultados que se mostraram promissores juntamente com a empresa Schlumberger resultando em uma publicação (4), este trabalho também abordou a construção de um sistema de IRM, incluindo um conjunto de bobinas de gradientes de campo para o magneto de 2 T do LEAR, filtros e bobinas de radiofrequência para futuros experimentos utilizando IRM.

1.2 Estrutura do Texto

No intuito de facilitar a leitura desta tese, este tópico apresenta a estrutura do texto desenvolvida a seguir.

O capítulo 2 descreve as bases físicas da RMN e a instrumentação necessária para a realização destes experimentos.

No capítulo 3 é feita uma introdução das IRM, assim como as principais sequências de imagens utilizadas nesta técnica, além da discussão de sequências mais interessantes para serem utilizadas na área de petrofísica. Segue neste capítulo o embasamento teórico para a construção das bobinas de gradientes, instrumentação necessária para a futura realização de imagens por ressonância magnética no LEAR. Seguindo a linha de imagens em petrofísica, o capítulo 4 trata da μ CT computadorizada.

O capítulo 5 trata da petrofísica, uma vez que esta é área de aplicação das técnicas descritas neste trabalho, com a descrição das propriedades petrofísicas e da técnica de acidificação.

No capítulo 6 é descrito o método da análise fractal. No capítulo 7 estão todos os materiais e métodos utilizados neste trabalho seguido pelo capítulo 8 que apresenta os resultados e a discussão.

No capítulo 9 temos as conclusões e as dificuldades encontradas durante a execução deste trabalho assim como as perspectivas para projetos futuros.

2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Neste capítulo serão abordados inicialmente os princípios físicos da RMN, e uma introdução da instrumentação necessária à execução da técnica.

2.1 Princípios Físicos de RMN

A descoberta da RMN por Purcell (11) e colaboradores e Bloch e colaboradores (12) em 1946 revolucionou primeiramente a química orgânica e posteriormente a área de diagnósticos por imagens. Tal técnica se baseia na interação entre um campo magnético estático aplicado e um núcleo que possui momento magnético de spin não-nulo. Embora o spin nuclear seja uma propriedade quântica, pode-se fazer uma aproximação semiclássica do fenômeno sem perda de generalidade. Núcleos que possuem momento angular intrínseco possuem momento dipolar dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (1)$$

em que γ é a razão giromagnética e I é o momento angular do spin. Ao sofrer a ação de um campo magnético de intensidade B_0 , o núcleo sofre a ação de um torque dado por:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B}_0 \quad (2)$$

que descreve a precessão de um momento de dipolo magnético de intensidade μ ao redor do eixo do campo magnético aplicado (Figura 1), com uma velocidade angular dada por:

$$\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}_0 \quad (3)$$

em que pode-se definir a frequência de Larmor ω_0 como:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (4)$$

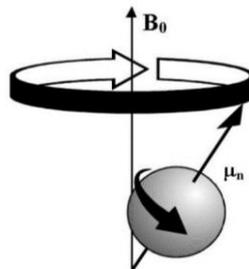


Figura 1 - Núcleo com spin e momento magnético (μ_n) na presença de um campo magnético B_0 , realizando movimento de precessão ao redor do eixo do campo.

Fonte: Adaptada de HAACKE (13)

Após atingir equilíbrio térmico, o conjunto de spins possuirão uma magnetização de rede dada pela soma vetorial de todos os momentos de dipolo nuclear, cuja taxa de variação obedece a equação:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_0 \quad (5)$$

Basicamente, a informação é obtida ao retirar o sistema do equilíbrio com o uso de pulsos de radiofrequência (rf), em ressonância com a frequência de Larmor do núcleo medido. Para facilitar a descrição deste fenômeno, faz-se necessário a introdução do referencial girante. Por conveniência, adota-se a direção z como a direção do campo magnético estático. Considera-se um sistema de coordenadas x' , y' e z' girando com uma velocidade angular $\vec{\Omega}$ ao redor do eixo z' , paralelo ao eixo z usado anteriormente (o sistema de coordenadas usado anteriormente recebe o nome de referencial do laboratório). Pode-se separar as componentes da magnetização em longitudinal (M_L) e transversal (M_T):

$$M_L = M_z; M_T = M_x + M_y \quad (6)$$

Considerando a aplicação de um campo de rf com intensidade B_1 na direção x' e que o campo magnético B_0 está na direção z, temos:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{rot} = \vec{M} \times \gamma \left[\left(B_0 + \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{k}' + B_1 \hat{i}' \right] \quad (7)$$

Em ressonância, o termo entre parênteses (Equação (7)) se aproxima de zero, sobrando apenas o termo de rf. Assim, a aplicação de um pulso de rf perpendicular a z' faz com que a magnetização precesse ao redor de B_1 . A aplicação de um pulso durante um intervalo τ faz com que a magnetização se afaste de z' por um ângulo específico dado pela equação (13):

$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (8)$$

Aplicando um pulso de rf na frequência de ressonância, há uma absorção de energia e a magnetização de rede pode rotacionar em direção ao plano xy. Em RMN, tanto a excitação quanto a aquisição do sinal são realizadas por meio de bobinas de rf que estão posicionadas perpendicularmente ao campo magnético estático.

A aplicação de um pulso $\pi/2$ leva a magnetização ao plano xy. Quando cessa o pulso, a magnetização tende a retornar ao seu estado inicial, realizando ainda o movimento de precessão ao redor do campo. O sinal captado por uma bobina perpendicular ao plano xy é o decaimento de indução livre, do inglês *free induction decay* (FID).

Enquanto a magnetização de rede retorna ao seu estado inicial, há uma perda de coerência de fase entre os spins fazendo com que a magnetização transversal se perca rapidamente. Para contornar esta perda de coerência, pode-se aplicar um pulso π . Após a

aplicação deste pulso há a formação do chamado eco de spins. De maneira mais geral, é este sinal que é utilizado para a formação da imagem (Figura 2). Para a realização de IRM em meios porosos usa-se o núcleo de ^1H devido a sua abundância natural nos fluidos estudados.

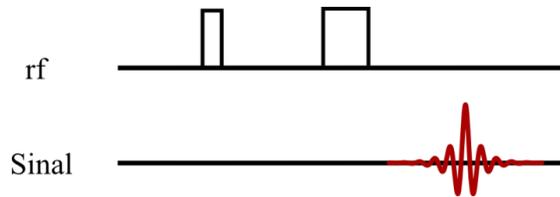


Figura 2 - Pulsos de rf de 90° e de 180° seguido da obtenção de eco.
Fonte: Elaborada pelo autor.

2.2 Tempos de Relaxação T_1 e T_2

Define-se T_1 como o tempo necessário para que a componente z do vetor de magnetização M recobre 63% de seu valor original. Ele também é conhecido como tempo de relaxação spin-rede ou tempo de relaxação longitudinal da amostra. Imediatamente após um pulso $\pi/2$, não há magnetização longitudinal. À medida que o tempo passa, observa-se um crescimento exponencial da magnetização longitudinal com T_1 sendo a constante de tempo que descreve a taxa de crescimento:

$$M_z = M_0 \left(1 - e^{-t/T_1}\right) \quad (9)$$

em que t é o tempo seguinte ao pulso de rf. O termo spin-rede está relacionado com a perda de energia dos spins para a vizinhança.

Após a formação da magnetização transversal devido à aplicação do pulso de rf, a relaxação spin-spin ocorre enquanto os spins alcançam o equilíbrio térmico entre eles, embora outros fatores como inhomogeneidade de campo também possam influenciar neste processo. A relaxação transversal depende destes movimentos e de outras interações que causam a defasagem dos spins. Por esta razão, $T_2 \leq T_1$. Define-se o tempo de relaxação T_2 como o tempo necessário para que a componente transversal de M diminua a 37% de seu valor inicial. O comportamento da magnetização transversal obedece a equação:

$$M_{xy} = M_0 e^{-t/T_2} \quad (10)$$

Há uma série de fatores potenciais para a perda da magnetização transversal. Um fator é o movimento dos spins adjacentes devido às vibrações moleculares ou rotações, sendo este movimento o responsável pela relaxação spin-spin. A outra causa é a falta de homogeneidade do campo magnético local. Esta última está associada com outro parâmetro, o T_2^* . (13)

Em meios porosos, o tempo de relaxação T_2^* se refere ao tempo característico durante o decaimento do FID. A taxa de decaimento do FID ($1/T_2^*$) é a soma da taxa de decaimento da relaxação spin-spin ($1/T_2$), da relaxação devido à inhomogeneidade de campo ($1/T_{2m}$) e à diferença de susceptibilidade ($\Delta\chi$) entre o fluido e a matriz sólida ($1/T_{2i}$):

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2m}} + \frac{1}{T_{2i}} \quad (11)$$

Em rochas sedimentares, pode haver diferença de susceptibilidade. Em rochas carbonáticas a diferença é pequena, assim como em arenitos limpos leva a uma dependência do tempo de relaxação T_2^* com o termo de susceptibilidade. (14)

No estudo das rochas, no interior dos poros, os prótons podem interagir com a superfície destes, perdendo coerência. Existem alguns modelos para descrever o relaxamento T_2 (mais afetado por essas interações). O modelo mais utilizado é o modelo Bloembergen-Purcell-Pound (BPP) (15), que utiliza a teoria de perturbação dependente do tempo. O T_2 pode ser entendido como uma contribuição de três fatores: dos prótons livres (chamado T_2 *bulk*), das interações com a superfície e a partir da difusão. O T_2 total é dado por:

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)_{total} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{bulk} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{superfície} + \left(\frac{1}{T_2}\right)_{difusão} \quad (12)$$

O parâmetro de difusão é diretamente proporcional ao campo magnético estático. Desta forma, com o uso de campos baixos, este termo pode ser desprezado. Assim, o tempo de relaxação dependerá da água bulk, que seria a água livre, e um termo dependente da relação superfície volume, ou seja, dependente do tamanho de poro. De forma geral, em amostras que não possuam impurezas magnéticas poros grandes apresentam tempos de relaxação longos enquanto poros pequenos apresentam tempos de relaxação curtos.

Dados da sequência de Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG) em rochas apresentam decaimentos multiexponenciais. Com a magnetização transversal podendo ser descrita por:

$$M_{xy}(t) = \int_0^{\infty} f(T_2) e^{-t/T_2} dT_2 \quad (13)$$

em que $f(T_2)$ é a distribuição dos tempos de relaxação. A obtenção desta função pode ser realizada com a denominada transformada inversa de Laplace (ILT, do inglês *Inverse Laplace transform*).

$$M_{xy}(t) = \int_0^{\infty} f(T_2) e^{-t/T_2} dT_2 = \mathcal{L}[f(T_2)] \quad (14)$$

Como deseja-se obter a função $f(T_2)$ e o dado que já dispomos é a magnetização $M_{xy}(t)$, faz-se a transformação inversa. No caso de dados de CPMG, os dados são discretos, mas a mesma lógica se aplica (16).

O problema consiste na minimização da equação de mínimos quadrados:

$$X^2 = \|F(t) - M_{xy}(t)\| \quad (15)$$

em que $F(t)$ é a função obtida com a transformação inversa. Este é um tipo de problema mal posto, uma vez que há infinitas soluções que satisfazem o problema, necessitando a imposição de penalidades para que a solução possa assumir características de distribuição. (17)

3 IMAGENS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA (IRM)

As imagens em RMN obtêm codificação espacial com o uso de gradientes lineares de campo magnético, que faz com que as frequências de ressonância dos spins variem sistematicamente com a posição espacial. De acordo com as técnicas e parâmetros utilizados, pode-se obter imagens que não apenas indicam a densidade de prótons, mas também outras propriedades como tempos de relaxação ou difusão.

A presença de gradientes de campos magnéticos leva a um incremento da frequência de precessão dos spins de acordo com a posição, dada por:

$$\Omega(\vec{r}, t) = \omega_0 + \gamma \vec{G}(t) \cdot \vec{r} \quad (16)$$

em que G é o gradiente linear de campo magnético.

A dinâmica da magnetização de rede sob a influência dos campos magnéticos aplicados obedece à denominada equação de Bloch. No referencial girante, a evolução da magnetização na presença de um gradiente de campo magnético linear é dada por:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{G}(t) \cdot \vec{r} \hat{k}' - \frac{M_x \hat{i}' + M_y \hat{j}'}{T_2} - \frac{(M_z - M_0) \hat{k}'}{T_1} \quad (17)$$

Usando a notação de magnetização transversal M_{xy} , temos a equação de sua dinâmica dada por:

$$\frac{dM_{xy}(\vec{r}, t)}{dt} = \frac{dM_x(\vec{r}, t)}{dt} + i \frac{dM_y(\vec{r}, t)}{dt} = - \left(\frac{1}{T_2} + i\gamma \vec{G}(t) \cdot \vec{r} \right) M_{xy}(\vec{r}, t) \quad (18)$$

Uma solução geral para esta equação é:

$$M_{xy}(\vec{r}, t) = M_{xy}(\vec{r}, 0) e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-i\gamma \int_0^t \vec{G}(t) \cdot \vec{r} dt} \quad (19)$$

A equação (19) indica que a presença do gradiente de intensidade G produz um fator de fase que varia com a posição. O sinal medido seria a soma das contribuições por todo o volume. Excluindo uma constante de proporcionalidade e considerando o gradiente constante:

$$S(t) = \int_V M_{xy}(\vec{r}, 0) e^{-\frac{t}{T_2}} e^{-i\gamma \vec{G} \cdot \vec{r} t} dV \quad (20)$$

Pode-se inserir uma notação de espaço k usada por Mansfield:

$$\vec{k} = \frac{\gamma}{2\pi} \vec{G} t \quad (21)$$

Assim, excluindo os efeitos de relaxação, a equação (20) pode ser expressa por:

$$S(\vec{k}) = \int_V M_{xy}(\vec{r}, 0) e^{-i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}} dV \quad (22)$$

E, denotando o volume no espaço k por V_k , através da transformada de Fourier:

$$M_{xy}(\vec{r}, 0) = \int_{V_k} S(t) e^{-i2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}} dV_k \quad (23)$$

Desta forma, pode-se observar que o sinal de IRM é obtido no espaço k , e, através de uma transformada de Fourier, obtém-se a magnetização, que está diretamente relacionada com a densidade de prótons e, conseqüentemente, com a quantidade de fluido em cada região.

Normalmente, o sinal de IRM é obtido com pontos no espaço k igualmente espaçados. Em uma dimensão (denotada por x , por exemplo), o espaço k é amostrado no intervalo Δk_x , relacionado com o campo de visão, do inglês *field of view* (FOV) ao longo da direção medida (13):

$$FOV = \frac{1}{\Delta k_x} \quad (24)$$

A obtenção do sinal de IRM pode ser realizada através da codificação em frequência e da codificação em fase.

Na codificação em frequência, o sinal é codificado espacialmente com a aplicação de um gradiente de leitura de amplitude constante enquanto o sinal é amostrado ao longo do tempo. Por este fato, a intensidade do sinal depende tanto do decaimento T_2^* quanto do T_2 . Sua principal vantagem é a obtenção de um perfil com apenas um eco, ou seja, cada medida fornece uma linha do espaço k . (3) Uma vez que as amostras em meios porosos possuem tempos de relaxação T_2^* curtos, não são geralmente utilizadas nesta área. Um caso em que pode ser usada se refere ao medir, mesmo em meios porosos, regiões com tempos de relaxação mais longos, como é o caso dos *wormholes*, objeto de estudo deste trabalho.

Na codificação em fase, varia-se a amplitude do gradiente enquanto obtém-se o sinal em um mesmo tempo de codificação, desta forma, sendo imune a efeitos de T_2^* . Por esta razão, este método tem sido bastante utilizado no estudo de sólidos e meios porosos. Geralmente, para a obtenção de uma imagem de 2 ou 3 dimensões, são usadas codificações em frequência e em fase. Quando a imagem é obtida somente com o uso de codificação em fase, é denominada técnica de codificação em fase pura. (3)

3.1 Sequências de Pulsos

Para a obtenção das IRM, várias sequências de pulsos foram desenvolvidas, visando adquirir imagens que denotam os mais variados tipos de estruturas. Para uma melhor representação, estas são mostradas em diagramas de tempo. Neste, cada linha horizontal se refere a um item específico de *hardware*, onde há no mínimo quatro linhas: transmissor de rf e os gradientes (um para cada dimensão da imagem).

3.1.1 Spin-Eco

As sequências spin eco possuem ao menos dois pulsos de rf: um pulso de excitação e um ou mais pulsos π que geram os ecos de spin. (13) Define-se tempo de repetição (TR) como o tempo entre dois pulsos de relaxação sucessivos e tempo ao eco (TE) como o tempo entre o pulso de excitação até o máximo do eco.

3.1.2 Gradiente-Eco

Neste tipo de sequência, o eco é gerado pela reversão do gradiente. O pulso de gradiente com a mesma duração e magnitude, mas com polaridade reversa é o responsável pela formação do eco. (13) Usam-se ao menos dois gradientes reversos: nas direções de seleção e de leitura. Geralmente possui ângulos de excitação menores que 90° . Neste trabalho, a sequência utilizada foi a 3D *Fast Low Angle Shot* (FLASH) (Figura 3).

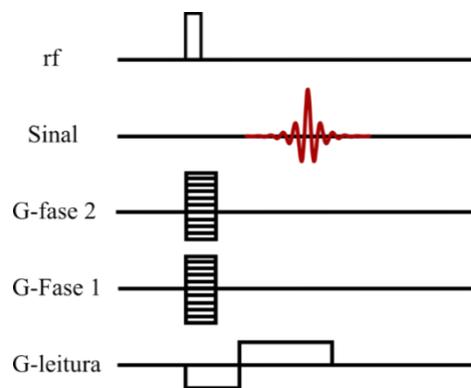


Figura 3 - Diagrama da sequência FLASH 3D. A sequência é repetida em cada plano.
Fonte: Adaptada de HAASE (18)

A sequência FLASH utiliza um pulso de rf de excitação não-seletivo, com um pequeno ângulo de flip (cerca de 10° , mas este valor pode variar dependendo do experimento). O sinal é proveniente do tempo de relaxação spin-spin efetivo (T_2^*), sob a forma de um eco de gradiente gerado pela reversão do gradiente de leitura. Nesta sequência 3D, há dois gradientes de codificação de fase, e a reconstrução 3D é realizada por uma transformada de Fourier 3D. A redução no ângulo de flip é para evitar a saturação dos spins. A magnetização do estado estacionário depende de T_1 , do TR e do ângulo de flip. A principal desvantagem deste método é a perda de sinal devido à falta de homogeneidade de campo local. (18) Dentro de poros

menores, com diâmetro de centenas de micrômetros ou inferior, esta falta de homogeneidade torna-se mais importante, não permitindo a utilização de sequências comuns. Para estudar sistemas com valores de T_2^* curtos, foram desenvolvidas sequências com tempo de eco curto ou zero, como a *Ultra-short echo time* (UTE) (19) e a *Zero Echo Time* (ZTE).

3.1.3 IRM com Tempo de Eco Zero

IRM com tempo de eco zero (ZTE) é uma abordagem robusta, rápida e silenciosa para imagens 3D em sistemas com tempos de relaxação transversal curtos. Nestes sistemas, a aquisição do sinal deve ser rápida, a fim de obter alta resolução e alta relação sinal-ruído (RSR). Basicamente, há uma codificação de frequência de forma radial partindo do centro do espaço k. Na sequência UTE, a codificação é obtida aumentando-se um gradiente de projeção, após um pulso de rf de excitação não-seletivo, permitindo um TE de alguns milésimos de segundo. (20)

3.1.4 Técnicas SPRITE

Dentre as técnicas de codificação de fase pura, destaca-se, principalmente pelo uso em meios porosos, a técnica *Single Point Ramped Imaging with T_1 Enhancement* (SPRITE) e suas derivações.

A técnica SPRITE é uma técnica do tipo *single point* que se baseia na obtenção de um FID após a aplicação de um pulso de excitação, na presença de um gradiente de campo. A cada aquisição, usa-se um gradiente mais intenso. O maior problema neste tipo de técnica se refere à rápida e brusca mudança no gradiente. A SPRITE é obtida incrementando a cada aquisição a intensidade do gradiente. Ao contrário das técnicas de codificação em frequência, técnicas como SPRITE possuem como parâmetro um tempo de codificação t_p ao invés do TE, além de obter como sinal FIDs e não ecos. (21-22)

Tabela 1 - Algumas sequências usadas em IRM e suas respectivas equações de sinal, que indicam qual seria o sinal em um *voxel* de acordo com os parâmetros utilizados e as propriedades do fluido. As equações de sinal ainda possuem um termo constante omitido.

Sequências e parâmetros relevantes	Equação de Sinal
Spin eco - Tempo de repetição (TR) e tempo ao eco (TE)	$S = \rho \left(1 - e^{-\frac{TR}{T_1}} \right) \cdot e^{-\frac{TE}{T_2}}$
Gradiente eco - Tempo de repetição (TR), tempo ao eco (TE) e ângulo de flip (θ)	$S = \rho \cdot \frac{\left(1 - e^{-\frac{TR}{T_1}} \right) \cdot \text{sen}(\theta)}{\left(1 - e^{-\frac{TR}{T_1}} \right) \cdot \text{cos}(\theta)} \cdot e^{-\frac{TE}{T_2^*}}$
SPRITE - tempo de codificação (t_p) e ângulo de flip (θ)	$S = \rho \cdot e^{-\frac{t_p}{T_2^*}} \left[\frac{1 - e^{-\frac{TR}{T_1}}}{1 - \text{cos}(\theta) e^{-\frac{TR}{T_1}}} \right] \cdot \text{sen}(\theta)$
Centric scan SPRITE - tempo de codificação (t_p) e ângulo de flip (θ)	$S = \rho \cdot e^{-\frac{TE}{T_2^*}} \cdot \text{sen}(\theta)$

Fonte: Adaptada de SALMON (23)

A SPRITE, mesmo ao diminuir a variação dos gradientes, ainda possui problemas, entre eles o fato de sofrer com a intensidade dos gradientes nos pontos do espaço k mais extremos e pelo fato de seu sinal ser proporcional também ao T_1 além do T_2^* . Visando contornar estes problemas, foi proposta uma nova técnica denominada *Centric Scan SPRITE*. Esta técnica se baseia no fato de que, em meios porosos, embora geralmente existam distribuições de tempos de relaxação T_2 , o T_2^* é constante. (24) A *Centric-scan SPRITE* inicia a aquisição no ponto $k=0$, excluindo a contribuição de T_1 . Desta forma, utilizando a informação de que em meios porosos o decaimento T_2^* é monoexponencial, torna-se uma técnica que mede a densidade de prótons, como fica claro a partir da sua equação de sinal (Tabela 1). Em uma dimensão, usa-se a técnica *Double Half k-space* (DHK SPRITE) que consiste na obtenção de metade do espaço k, seguido de uma espera de um intervalo de tempo de 5 vezes o T_1 e a obtenção da outra metade. Em 2D, usa-se uma sequência que varre o espaço k de forma espiral, com os gradientes seguindo a forma de uma espiral arquimediana (a partir do centro) e em 3D, a sequência usada varre o espaço k de forma cônica, com dois gradientes iguais aos usados na sequência 2D e o terceiro gradiente em forma de rampa (*Pure phase encoding in Imaging*).

Ao resolver a equação de Bloch para cada técnica, pode-se obter a equação de sinal, que de forma geral depende dos parâmetros usados na sequência (como TE e TR) e propriedades do fluido estudado (como T_2 e T_2^*). A escolha da técnica utilizada pode ser realizada através das equações descritas na Tabela 1.

3.1.5 Técnicas de medida de velocidade em IRM

A partir do uso dos gradientes, é também possível codificar o sinal de acordo com a velocidade do fluido, em que, após a seleção da fatia, usa-se uma sequência de pulsos de gradientes com polaridades invertidas e de mesma intensidade. Estes gradientes induzem uma fase que, em um experimento unidimensional, depende da velocidade v_x dos spins, da intensidade do gradiente G_x , da duração do gradiente (t_g) e do intervalo de tempo entre a aplicação dos dois gradientes de codificação de fluxo (t_d) (19):

$$\phi = \gamma v_x G_x t_g t_d \quad (25)$$

Quando o fluxo é laminar, a velocidade é constante e esta relação é válida. Caso haja turbulência, o sinal não estará em fase, fazendo com que o sinal decaia rapidamente, produzindo nas imagens regiões com pouco sinal. Outra relação importante é que a velocidade pode ser relacionada com a medida de permeabilidade, medida importante em petrofísica.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Bobinas de gradiente

Técnicas de IRM necessitam da inserção deliberada de inhomogeneidades de campo magnético visando alterar o campo magnético local e, conseqüentemente, a frequência de Larmor apresentada pelos spins desta região. Da mesma forma, deve-se fazer com que os efeitos de inhomogeneidades não controladas, como o caso de correntes parasitas, sejam menores. Outro fator importante, além da intensidade dos gradientes, é o tempo em que este deve ser aplicado. Algumas técnicas necessitam de pulsos de gradientes intensos e com curta duração. Uma vez que as bobinas de gradiente possuem uma autoindutância natural, não podem ser ligadas e desligadas instantaneamente. Bobinas de altas indutâncias podem ser levadas a seu estado

estacionário rapidamente com o uso de circuitos de compensação, porém diminuindo sua intensidade.

A variação de campo magnético durante o tempo em que o gradiente está sendo ligado, leva a uma variação de fluxo magnético tanto nos componentes principais do magneto, quanto na blindagem da bobina de rf e na própria amostra. Esta variação de fluxo gera correntes parasitárias que, por sua vez, podem alterar o campo magnético localmente, provocando assim distorções nas imagens.

O fluxo magnético e conseqüente a força eletromotriz (fem) gerada depende da variação de campo magnético em função do tempo. Esta variação depende da intensidade do gradiente aplicado, da distância ao longo do eixo em que ele é aplicado bem como do tempo de subida (t_s). Desta forma, temos:

$$fem \propto \frac{\partial B}{\partial t} \propto \frac{G_{max}d}{t_s} \quad (26)$$

Conjuntos de gradientes rápidos permitem tempos de subida menores. Para diminuir a fem gerada, para um gradiente de intensidade elevada, deve-se reduzir a distância d , ou seja, diminuir a região de interesse.

Caso a diminuição da região de interesse não seja possível, tais correntes podem ser evitadas com o uso de blindagem ativa ou passiva, ou ainda com a denominada pré-ênfase das formas de gradiente. A pré-ênfase consiste em otimizar a forma do gradiente gerado com a variação de parâmetros da função de saída dos pulsos gerados pelo espectrômetro. Tal processo, embora demorado, é de grande importância, em especial em sistemas sem blindagem ativa, como é o nosso caso.

A maioria de técnicas de IRM dependem da linearidade do gradiente, ou seja, que o gradiente na região em que a imagem será obtida seja linear. De forma geral, quanto maior esta região de linearidade, maiores são as bobinas de gradiente e, conseqüentemente, mais próximas do magneto, o que leva a geração de correntes parasitárias.

Desta forma a escolha do conjunto de bobinas de gradiente depende de uma série de fatores tais como: a intensidade, a velocidade e a região de linearidade. Quanto maior os valores desejados em cada uma destas propriedades, mais complexo será o conjunto de bobinas.

3.2.2 Análise e projeto de bobinas de gradiente

No projeto de bobinas de gradiente para IRM, a indutância das bobinas é um dos fatores mais importante na medida da qualidade da bobina. A indutância deve ser baixa, uma vez que

a bobina deve ser ligada e desligada rapidamente. Pode-se assumir que a bobina de gradiente é um circuito RL em série (com resistência R e indutância L). Em tais circuitos há o que denominamos constante de tempo indutiva (τ_l) que está relacionada à rapidez com que a corrente aumenta ou diminui no circuito. A constante de tempo capacitiva é dada por:

$$\tau_l = \frac{L}{R} \quad (27)$$

Assim pode-se notar que a diminuição da indutância leva a uma diminuição na constante de tempo e, conseqüente, um aumento de velocidade do sistema. Alternativamente, o mesmo poderia ser obtido aumentando a resistência, mas aumentaria a potência dissipada no circuito.

A qualidade da bobina de gradiente também depende da eficiência (η), dada pela intensidade do gradiente na região central da bobina por unidade de corrente. Por fim, depende também da homogeneidade de campo (δ) que está relacionada com a diferença entre o valor de campo medido e o valor de campo desejado dentro da região de interesse.

Desta forma, uma bobina de gradiente de qualidade deve apresentar uma alta eficiência, baixa indutância e ser homogênea. Turner (25) define um coeficiente de mérito β dado por:

$$\beta = \frac{x^2}{L\sqrt{\delta}} \quad (28)$$

No caso do conjunto de bobinas que foi escolhido, trabalhamos com os valores de indutância e eficiência que podem ser medidas mais facilmente e indicam de forma bastante razoável a qualidade da bobina.

Dependendo das características desejadas, há vários tipos de projetos de bobinas de gradiente. Os mais comuns são bobinas de Maxwell para obtenção de gradientes longitudinais e bobinas de Golay para a obtenção de gradientes transversais. (26)

O tipo de bobina mais comum para gradientes longitudinais é o denominado par de bobinas de Maxwell que consiste de duas espiras circulares com correntes em direções opostas. O cálculo do campo magnético gerado por uma única espira circular cujo centro se encontra na posição s, em função da distância z é dado por:

$$B_z = \frac{\mu_0 I a^2}{2(a^2 + (z - s)^2)^{3/2}} \quad (29)$$

em que a é o raio da espira e I é a corrente aplicada.

Ao expandir esta expressão em série de Taylor, obteremos:

$$B_z(z) = \frac{\mu_0 I a^2}{2} \left[\frac{1}{R^3} + z \left(\frac{3s}{R^5} \right) + \frac{1}{2} z^2 \left(\frac{12s^2 - 3a^2}{R^7} \right) + \frac{1}{6} z^3 \left(\frac{60s^3 - 45sa^2}{R^9} \right) + \dots \right] \quad (30)$$

em que $R = \sqrt{a^2 + s^2}$. Para que o campo fosse totalmente homogêneo, teríamos que ter somente o termo z_0 , ou seja, cancelar todos os outros termos. Na prática isto é impossível, mas,

como a disposição de uma série de espiras, permite que os termos de ordens superiores a zero sejam praticamente anulados, o que leva a um aumento na homogeneidade.

No caso do par de Maxwell, temos duas espiras paralelas separadas por uma distância d e com raio a , com correntes em direções opostas que geram campos paralelos e antiparalelos a B_0 , levando a uma variação ao longo do eixo z . A linearidade é obtida através da relação entre o raio das bobinas e suas posições axiais. Uma configuração com $d = \sqrt{3}a$, faz com que mesmo o termo z_0 se anule, obtendo um campo magnético razoavelmente homogêneo.

A maior parte de aplicações em imagens permite o uso deste tipo de projeto. Contudo, há outros tipos de bobinas que podem ser obtidas sem o uso desta relação fixa entre distância e raio. Ainda pode-se melhorar a homogeneidade e linearidade com a adição de outros pares de bobinas de Maxwell com correntes e posições axiais diferentes no intuito de eliminar as ordens maiores da expansão.

A produção de gradientes transversais não é obtida tão facilmente, embora, no caso de uma simetria cilíndrica, como no caso deste trabalho, pode-se obter o gradiente em um eixo apenas com a rotação em 90° do sistema utilizado em outro eixo. A arquitetura mais clássica para este fim é a denominada arquitetura de Golay.

O par de Golay consiste de quatro bobinas quadradas sobre uma superfície cilíndrica. Os fios paralelos a B_0 não contribuem na geração de campo transversal. A direção da corrente é escolhida de tal forma que os dois fios superiores mais internos possam gerar campos paralelos a B_0 enquanto os inferiores podem gerar campos antiparalelos a B_0 . A combinação destes campos leva a uma variação de campo ao longo do eixo x . Se for desejado um gradiente simétrico, deve-se escolher um desenho simétrico e antissimétrico. A distância entre as bobinas bem como a posição dos fios que gerarão o campo devem ser otimizadas para a obtenção de uma melhor homogeneidade. Como apenas os fios internos contribuem na geração do gradiente de campo, esta arquitetura não é muito eficiente. Da forma semelhante às bobinas de Maxwell, pode-se adicionar bobinas em posições e com correntes diferentes visando anular termos de ordens superiores.

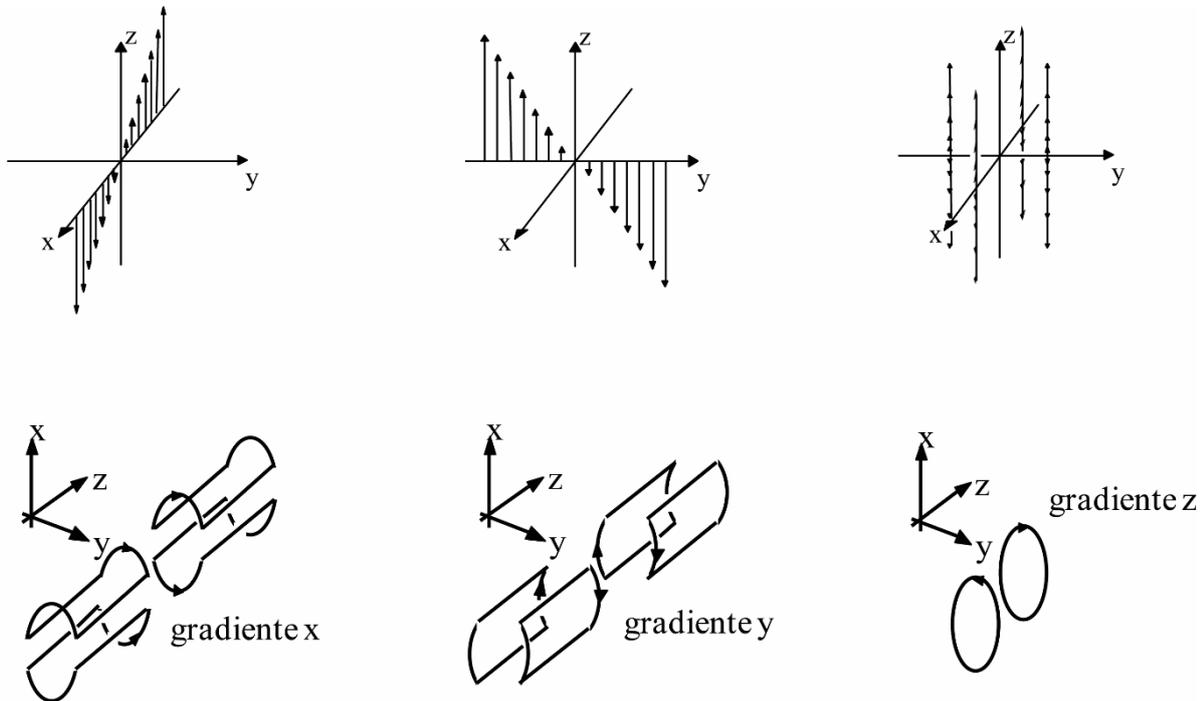


Figura 4 - Representação dos gradientes de campo magnético no eixo x, y e z (superior, da esquerda para a direita) e do desenho esquemático das bobinas que geram estes gradientes. Na parte inferior da esquerda para a direita temos duas arquiteturas de Golay e um par de Maxwell.

Fonte: Adaptada de XAVIER (27)

3.2.3 Bobina de radiofrequência (rf)

Os núcleos medidos em RMN são excitados por meio do que chamamos de bobinas de rf que são dispositivos acoplados com a fonte de rf sensíveis a uma banda de frequências definidas pela frequência de Larmor de interesse. As bobinas de rf são as responsáveis pela excitação e também pela medida do sinal de RMN.

As bobinas de rf são projetadas de acordo com o tamanho da amostra visando um grande fator de preenchimento, ou seja, que a maior parte da região sensível a rf seja a região de interesse. Desta forma, há uma diminuição do ruído medido bem como uma maior eficiência da bobina de rf, evitando perda de potência desnecessária. Para tanto, geralmente suas dimensões são próximas das dimensões da amostra. Em casos em que o tamanho da amostra é bem menor que o comprimento de onda utilizado, usa-se solenoides pela sua facilidade de construção e, principalmente, pela sua eficiência. No caso de amostras com dimensões comparáveis ao comprimento de onda, o uso de solenoides não é mais indicado, uma vez que, dentre outros fatores, a diferença de potencial entre pontos dentro do solenoide dificulta a sintonia na frequência desejada bem como a homogeneidade da rf gerada. Para contornar este problema pode-se inserir capacitores ao longo do solenoide, dividindo-o em várias partes.

Nestes casos também podem ser utilizadas outras configurações de bobinas de rf como bobinas em forma de sela ou ainda uma arquitetura denominada *birdcage*, que faz uso de capacitores aglomerados com a indutância distribuída em “pernas” formando um ressoador. Os capacitores permitem o armazenamento de energia elétrica sem levar à geração de campos elétricos na amostra, que levam a uma perda na eficiência da bobina.

Outro aspecto importante na confecção da bobina de rf é a homogeneidade do campo B_1 dentro da região de interesse. A falta de homogeneidade pode levar ao aparecimento de distorções na imagem. Quando possível, são utilizadas duas bobinas de rf: uma para a transmissão e outra para a recepção do sinal. A bobina transmissora é maior que a receptora, garantindo que a região de interesse esteja em seu centro (região de maior uniformidade) enquanto a bobina receptora é menor e fica mais próxima da amostra, aumentando assim sua sensibilidade.

A bobina de rf é um circuito RLC com uma frequência natural próxima da frequência de Larmor do elemento a ser medido. Sua impedância é acoplada à impedância do transmissor de modo a otimizar a transferência de energia.

Em um circuito RLC, a impedância (Z) do sistema em uma frequência ω é dada por:

$$Z = \sqrt{R_{eff}^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2} \quad (31)$$

em que R_{eff} é a resistência efetiva do sistema, L a indutância e C a capacitância.

A resistência efetiva depende da resistência da bobina, da resistência da amostra e da resistência da eletrônica. Caso o sistema esteja em ressonância, ou seja, $\omega L - \frac{1}{\omega C} = 0$, a impedância dependerá somente da resistência efetiva.

4 MICROTOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA (μ CT)

A história do desenvolvimento da tomografia computadorizada é bastante interessante. O Prêmio Nobel de Fisiologia ou Medicina foi compartilhado em 1979 por um físico, Allan Cormack, e um engenheiro, Godfrey Hounsfield. Cormack tinha desenvolvido uma teoria para a reconstrução e experimentos feitos com um objeto cilíndrico simétrico que foram descritos em dois artigos no *Journal of Applied Physics* em 1963 e 1964. Hounsfield, trabalhando de forma independente, construiu a primeira máquina clínica, que foi instalada em 1971. Foi descrito em 1973 no *British Journal of Radiology*. Um neurologista, William Oldendorf, vinha trabalhando de forma independente sobre o problema, mas não compartilhou o Prêmio Nobel. (28)

Desta forma, a tomografia computadorizada começou a ser utilizada como aliada no diagnóstico médico (29-30), permanecendo até hoje como uma técnica de grande importância na medicina. Somente na década seguinte outros pesquisadores, dentre eles os geocientistas, começaram a divulgar seus trabalhos com a técnica aplicada a geologia do petróleo. (31) No entanto, apesar das diversas aplicações, a maior limitação da tomografia de raios-X era a resolução atingida. (32)

Nas duas últimas décadas após o primeiro sistema de μ CT ter sido concebido e construído por Jim Elliott no início dos anos 1980 (33), a tecnologia de μ CT tem sido desenvolvida e estendida a indústria do petróleo para proporcionar imagens 3D de alta resolução, com uma resolução na escala dos poros, ou seja, o domínio micrón e sub-micrón. (2)

A microtomografia por raios-X (também chamada de micro-CT ou μ CT) foi utilizada em medidas de amostras de rochas após acidificação. Uma vez que se trata de uma técnica de imagem não destrutiva, a μ CT é uma maneira direta para realização das imagens de meios porosos, incluindo os *wormholes* e a representação 3D destas estruturas. O *scanner* de μ CT utiliza raios-X para penetrar a partir de diferentes pontos de vista em um objeto 3D e criar um perfil de projeção atenuada, semelhante a uma “sombra” que pode ser reconstruída utilizando o algoritmo de *back projection* filtrado para formar o volume interior da amostra, tal como uma “pilha” de fatias 2D com uma resolução de alguns microns sem destruir o modelo original. (34)

4.1 Interação da radiação com a matéria

Os processos de interação dos raios-X e gama com a matéria são muito diferentes daqueles de partículas α e β que, devido às suas taxas e massas produzem excitações e ionizações, perdendo rapidamente sua energia. No caso de raios-X e raios gama, a absorção pode ser completa envolvendo a eliminação do fóton, ou ser parcial com o fóton perdendo parte de sua energia e desviando do caminho original. Estes processos podem ocorrer com cada fóton de um feixe num evento único, de modo que a diminuição da intensidade do feixe, ou a atenuação, segue um padrão exponencial. Os principais processos de absorção de fótons são: (1) efeito fotoelétrico; (2) espalhamento Compton; e (3) produção de pares. (35-32)

A característica de um material absorvente para dispersar ou absorver um fóton é chamada de coeficiente de atenuação. O coeficiente de atenuação linear (μ , cm^{-1}) representa a probabilidade de absorção de um feixe de fóton por unidade de comprimento do caminho. (36) É dependente da densidade do material absorvente (ρ , g cm^{-3}), de modo que, por exemplo, o μ de gelo, água e vapor são diferentes para uma dada energia do feixe, mesmo que o mesmo material seja considerado. O coeficiente de atenuação de massa μ_m (μ/ρ , $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) não se altera com o estado físico do absorvedor. (37) Neste caso, para o gelo e a água o coeficiente de atenuação de massa tem o mesmo valor.

Para qualquer material μ_m corresponde à soma dos coeficientes de todos os seus componentes químicos (35):

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n W_i \mu_{m_i} \quad (32)$$

em que W_i representa a fração de peso do componente i no material absorvente.

A relação da intensidade dos fótons transmitidos (I , contagem s^{-1}) para a intensidade do feixe sem a presença do absorvente (I_0) é dada pela conhecida lei de Beer-Lambert (38):

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (33)$$

em que x (cm) corresponde ao comprimento do percurso do feixe de fótons através do absorvente.

4.2 Princípios básicos de tomografia computadorizada

Quando n regiões com diferentes espessuras e diferentes coeficientes de atenuação linear são colocados ao longo do feixe de radiação, a variação da intensidade transmitida pode ser descrita pela Lei de Beer-Lambert (39):

$$I = I_0 e^{\sum_{j=1}^n -\mu_j x_j} \quad (34)$$

Tendo dados a partir de um conjunto de medidas de transmissão simples obtidos através do objeto em orientações diferentes num único plano, é possível fazer uma diferenciação dos coeficientes de atenuação dos materiais neste plano. O prefixo “tomo”, que significa corte, de modo que a imagem de uma fatia de amostra pode ser obtida por reconstrução computacional. (40)

O método utilizado para a reconstrução da imagem faz um "cruzamento" de diferentes feixes de radiação que interagem com a amostra, e através de manipulações matemáticas, uma unidade chamada de unidade tomográfica (TU) é atribuído a cada posição do plano. Para estas unidades diferentes valores de intensidade numérica ou de cor são atribuídos a cada ponto para facilitar a interpretação da imagem. Deste modo, por exemplo, uma imagem pode variar de branco (sem interação do feixe) até preto (interação máxima do feixe), passando através de diferentes tonalidades cinza dependendo de graus intermediários de interação do objeto com o feixe. (40)

Quando uma imagem tomográfica é obtida de um material heterogêneo, o feixe vai atravessar diferentes direções em um plano escolhido da amostra e viajar por regiões de propriedades físicas distintas, com diferentes espessuras l . Para a reconstrução da imagem com uma distribuição heterogênea de densidades, é necessário utilizar um sistema de coordenadas (x, y) no plano escolhido para localizar os pontos medidos. Na análise tomográfica a intensidade dos fótons emergentes é proporcional à integral de todos $\mu(x, y)$ de um dado caminho L (Figura 5), o qual é representado pela linha reta de um par fonte - detector (34):

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \int_{r,\varphi}^0 \mu(x, y) dl \quad (35)$$

em que dl indica a integração ao longo do percurso de fótons, o índice r representa as medidas feitas em diferentes caminhos paralelos separados por uma distância constante Δr e φ é o ângulo de rotação do eixo x, y , feito em passos regulares $\Delta\varphi$ girando a amostra entre a fonte de radiação e o detector.

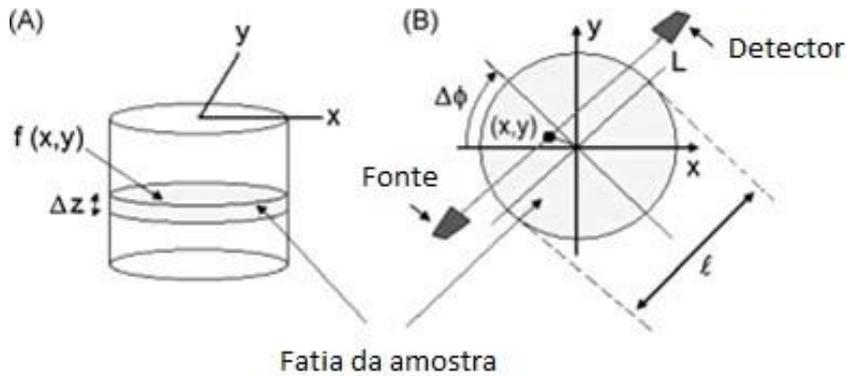


Figura 5 - Os detalhes de um procedimento de tomografia computadorizada de uma amostra cilíndrica: (A) uma fatia que representa a porção medida da amostra, definida como uma função $f(x, y)$ de espessura Δz . (B) O sistema de coordenadas utilizado para descrever o método de reconstrução de imagem.
 Fonte: Adaptada de PIRES (41)

Matematicamente, é possível definir uma função $f(x, y)$, chamada função de densidade M , que representa a distribuição de uma dada propriedade física M ao longo de uma secção transversal da amostra (Figura 5). O principal objetivo da tomografia computadorizada é reproduzir tão precisamente quanto possível, a função $f(x, y)$, que representa o coeficiente de atenuação μ da fatia do material, que por sua vez está relacionada com M . A integral de linha desta função em relação a (r, ϕ) é chamado soma de raios ou projeção de raios $P(r, \phi)$, dada por (39):

$$P(r, \phi) = \int_{r, \phi}^0 f(x, y) dl \quad (36)$$

Quando $f(x, y)$ é igual a $\mu(x, y)$, é possível obter um conjunto de somas de raios para um ângulo ϕ definido, chamado de projeção. Através da aquisição de um grande número de conjuntos de projeção para diferentes valores de ϕ é possível construir a função $f(x, y)$ por meio de análise computacional, o que irá produzir imagens 2D da fatia. (42)

5 PETROFÍSICA

5.1 Geologia

As rochas podem ser classificadas de acordo com sua origem em três categorias principais: ígneas, metamórficas e sedimentares. Dentre estas, as sedimentares compõem 2/3 da totalidade das rochas (encontradas na superfície) e são de grande importância na petrofísica. Os tipos mais comuns de rochas encontradas em reservatórios de petróleo são os carbonatos e arenitos.

Os arenitos são rochas compostas predominantemente por grãos quartzo e fragmentos de rocha com granulometria entre 0,06 e 2,00 mm. A classificação mais usada deste tipo de rocha é através de sua composição: de acordo com a porcentagem de quartzo, fragmentos de rocha e feldspato. (43)

Os carbonatos são um grupo complexo de rochas, tornando difícil seu estudo. Possuem origem em regiões marinhas rasas e profundas, além de lacustre. Os carbonatos incluem calcários, compostos principalmente de calcita (CaCO_3) e dolomitos, formados por dolomita que possuem tanto cálcio quanto magnésio em sua composição [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Ambas são semelhantes a olho nu, tornando difícil distingui-las. Também possui uma grande variedade de propriedades, sendo importante caracterizá-las. (44)

A análise e classificação de rochas carbonáticas dependem de uma série de fatores, dentre eles a presença de matriz e de grãos formadores.

A matriz carbonática é também conhecida como matriz microcristalina ou ainda lama carbonática, sendo um dos constituintes mais abundantes e comuns em rochas carbonáticas. É considerado pertencente à matriz todo material com diâmetros inferiores a 0,0625 mm. Predominantemente composto de aragonita (uma forma cristalina de carbonato de cálcio, mais solúvel que a calcita) em sedimentos mais recentes.

O cimento é outro constituinte bastante frequente em rochas carbonáticas. O cimento é formado quando os fluidos nos poros estão supersaturados e minerais são precipitados. Assim, a cimentação está relacionada ao preenchimento de espaços porosos nas rochas. Os principais minerais responsáveis pela cimentação em carbonatos são aragonita, calcita magnesiana e a dolomita.

Os grãos aloquímicos são os elementos de origem química ou bioquímica formados numa bacia de sedimentação que experimentaram algum transporte na forma de diferentes fragmentos. Estão presentes em formações carbonáticas os grãos:

Oólitos – partículas esféricas e subesféricas, envelopadas proveniente de acreção físico-química em torno de um núcleo. Possuem tamanhos variados, geralmente entre 0,2 a 1,0 mm mas podem ultrapassar 2,0 em casos raros;

Oncólitos – formados por acreção organo-sedimentar de cianobactérias. Embora possuam origem orgânica, alguns autores os denominam estromatolitos esféricos. Sua semelhança com os oólitos torna, muitas vezes, difícil a sua diferenciação. Costumam ser menos arredondados que os oólitos. Podem possuir tamanhos da mesma ordem dos oólitos ou ainda apresentar laminações irregulares e de grande tamanho (maiores que 5,0 mm);

Pelóides e pelóides fecais – Grãos mitríticos (calcário constituído essencialmente por calcita muito fina, entre 4 a 31 micra) de forma subesférica e sem estrutura interna. No caso de grãos elipsoides de origem fecal, com diâmetros entre 0,1 a 0,5 mm utiliza-se o nome peloide fecal ou pellet.

Esferulitos – grãos de composição micrítica, de formas esféricas a elipsoidais geralmente menores que 2,0 mm, sem núcleos;

Intraclastos – fragmentos de sedimentos carbonáticos. Formados por fragmentos de lama parcialmente consolidada ou de areia carbonática parcialmente litificada;

Bioclastos – principais constituintes de rochas carbonáticas. Se referem aos fósseis de fragmentos ou estruturas calcárias de organismos.

Terra e colaboradores (45) propuseram uma nova classificação de rochas sedimentares aplicadas a bacias brasileiras, com ênfase na exploração e produção de petróleo, principalmente tendo em vista a descoberta de campos gigantes na região do pré-sal. A classificação foi realizada de acordo com a textura deposicional em quatro grandes grupos: elementos não ligados durante a formação; elementos ligados durante a formação ou *in situ*; elementos ligados ou não durante a formação e textura deposicional irreconhecível. Nesta classificação proposta por Terra e colaboradores, há uma grande quantidade de tipos de rochas, dessa forma, nos ateremos apenas nos tipos que trabalhamos.

Carbonatos são considerados complexos, apresentando considerável heterogeneidade. Calcários de afloramentos da região de Indiana, EUA, são utilizados como amostras padrão no estudo de carbonatos, sendo vendidos lotes com porosidades e permeabilidades bem definidas (embora possam variar entre si em ordens de grandeza). São classificados como calcários rochas carbonáticas recristalizadas sem textura deposicional identificável.

Quanto às amostras da região do pré-sal, temos:

Grainstones – rochas suportados por grãos com pouca ou nenhuma matriz (menor que 5%). De acordo com o grão mais presente, pode-se complementar a denominação. Pode-se encontrar grãos dos tipos: oolítico, oncolítico, peloidal, peloidal fecal, intraclástico, bioclástico, esferulítico.

Rudstone – rochas suportadas por grãos, 10 % destes maiores que 2 mm. Também pode-se complementar a denominação de acordo com a composição, que é bastante semelhante as grainstones. Sugere-se complementar a denominação indicando a presença ou não de matriz.

Esferulitito - rocha composta por partículas de formas esféricas ou subesféricas de contornos lisos ou lobados (esferulitos), de tamanho geralmente inferior a 2mm e que podem ocorrer de forma amalgamada ou isolados. Podem ainda ser denominados de acordo com a presença e quantidade de argila entre os grãos.

Laminito - rocha carbonática de granulação fina (lamosa e/ou peloidal) formada pela recorrência de laminações delgadas. Tais laminações geralmente possuem superfície lisa ou crenulada e são planoparalelas. Pode-se ainda acrescentar em sua denominação o tipo de superfície.

Cada amostra, em virtude das suas dimensões e complexidade, pode ser categorizada em mais de um grupo. Neste trabalho foram utilizadas: amostras de afloramento da região de Indiana, Indiana Limestone (IL), e da região do pré-sal, mais especificamente da Bacia de Santos, do tipo grainstone, rudstone e esferulito

A região denominada pré-sal se refere a uma camada sedimentar profunda, abaixo de uma camada salina (Figura 6). O pré-sal brasileiro foi formado após a separação dos continentes da América e África, com o acúmulo de matéria orgânica na depressão formada proveniente de lagos. A matéria orgânica foi então posteriormente coberta por uma camada salina. As propriedades térmicas condutivas desta camada, aliadas à pressão, permitiram que houvesse um ambiente propício para a formação de hidrocarbonetos. A região do pré-sal brasileiro que possui potencial para gerar e acumular petróleo abrange uma área aproximada de 800 km de comprimento por 200 km de largura no litoral entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina. (46) As bacias que fazem parte desta região são as bacias de Santos, Campos e a do Espírito Santo.

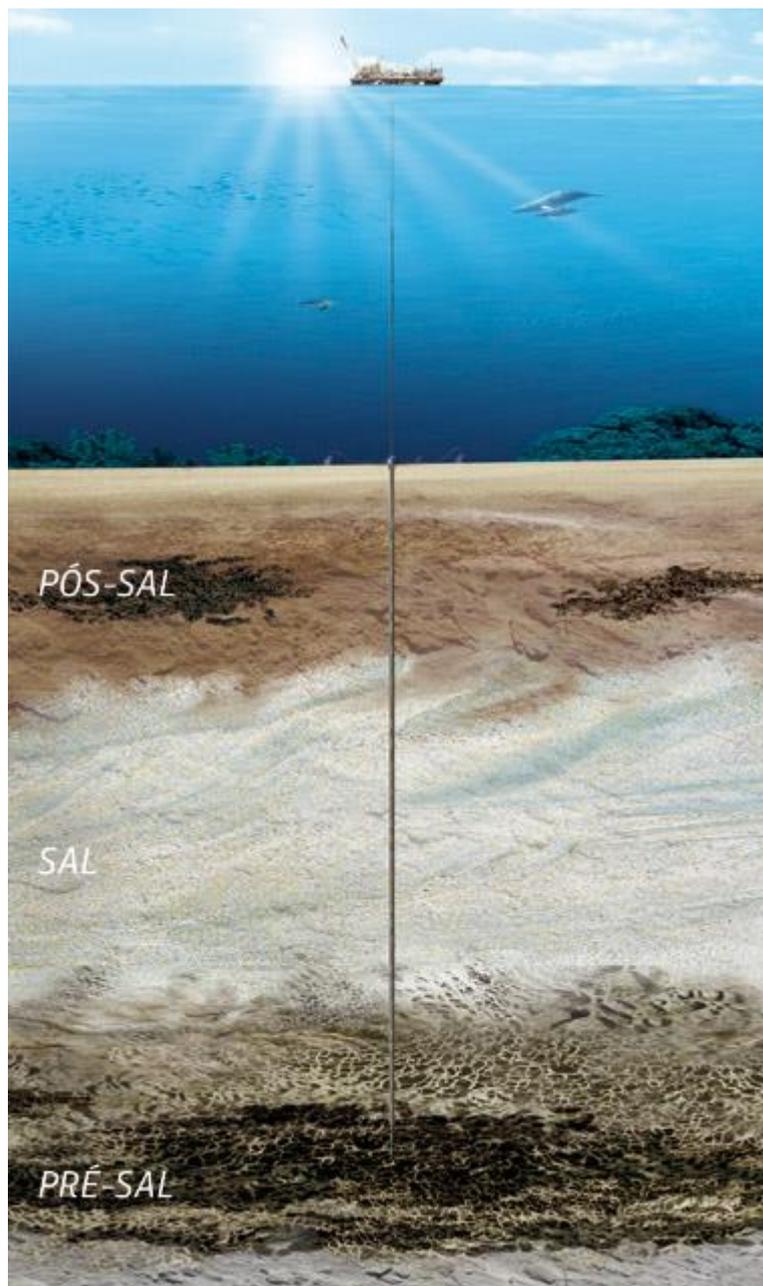


Figura 6 - Figura esquemática das camadas pós-sal, sal e pré-sal encontradas no litoral brasileiro.
Fonte: PRÉ-sal (46)

As rochas desta região apresentam uma composição mineralógica complexa, com calcários, dolomitas, silicatos além de argilas ricas em magnésio e minerais pesados. Carbonatos lacustres possuem camadas deposicionais dependendo de fatores tais como salinidade, ph e topografia, apresentando principalmente grainstones, rudstones e laminitos. Por ser uma região ainda pouco explorada e de grande complexidade, carece de estudos mais aprofundados, principalmente no que concerne à aplicação de processos de acidificação, um dos principais meios de aumento de produção.

A natureza de rochas reservatório contendo óleo ou gás controla a quantidade de fluido que pode abrigar em seu espaço vazio, a facilidade do fluxo do fluido e outras propriedades relacionadas, tais como: porosidade, permeabilidade, pressão capilar, saturação e molhabilidade.

Todas as rochas, de alguma forma, podem ser consideradas porosas, uma vez que possuem espaços vazios em seu interior. A porosidade é definida como a relação entre os espaços vazios (poros) e o volume total. (43) Por exemplo, em rochas reservatório, são nestes espaços vazios que se encontram petróleo ou gases. Geralmente, rochas sedimentares possuem porosidade menor que 50%.

5.2 Acidificação

A acidificação é anterior ao fraturamento hidráulico e todas as outras técnicas de estimulação. No caso do fraturamento hidráulico, somente começou a ser utilizado a partir de 1940. Comparativamente, os tratamentos de estimulação ácida em poços de petróleo datam de 1895, em que foi aplicada solução de ácido clorídrico (HCl) para estimular poços de petróleo em formações carbonáticas em Lima (Ohio) um ano antes de ser obtida a primeira patente em acidificação. Embora tenham sido propostas técnicas de acidificação com outros tipos de ácido, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), tais técnicas não obtiveram sucesso uma vez que o ácido sulfúrico produz sulfato de cálcio ($CaSO_4$) que é insolúvel, o que pode fechar poros na formação. Vários elementos presentes nesta primeira patente ainda são utilizados na acidificação moderna, tais como a necessidade de se usar ácido sob forte pressão e a formação de longos canais. (47)

O processo de acidificação foi aplicado com grande sucesso em Lima e vários outros poços, com resultados notáveis em curto prazo. No entanto, seu uso rapidamente diminuiu, com a acidificação sendo utilizada com pouca frequência até o final de 1920. Isto se deve, principalmente, a grande lucratividade do processo de perfuração de poços, com benefícios já imediatos, que sobrepujaram possíveis considerações de gerenciamento da produção além da falta de métodos mais efetivos de limitação da corrosão ácida. (47)

O uso de inibidores de corrosão, inicialmente adaptados dos métodos utilizados na indústria de aço, foram sendo aperfeiçoados ao longo do tempo. Sais de arsênico e cobre foram inicialmente utilizados, mas aparentemente com pouco sucesso. O passo seguinte foi o desenvolvimento de compostos orgânicos, visando a formação de filmes na superfície metálica,

e protegendo assim da corrosão ácida. Tais compostos obtiveram sucesso rapidamente na indústria de petróleo.

Desde seu primeiro uso comercial em 1932, o ácido clorídrico se mantém como principal ácido para estimulação em formações carbonáticas. Por muitos anos, a mistura padrão de 15% de HCl foi a mais utilizada, ainda sendo a mais comum. Em 1961 deu-se início ao uso do ácido acético. Por ser menos corrosivo que o ácido clorídrico, foi sugerido que poderia ser utilizado no lugar do ácido clorídrico em aplicações específicas, em especial em altas temperaturas. Posteriormente, o ácido fórmico também se mostrou útil na solução de problemas inerentes à acidificação com HCl.

Além do tipo de ácido, a concentração se mostrou um fator importante no processo de acidificação. Estudos de laboratório mostraram que soluções contendo concentrações de HCl maiores que 15% possuíam propriedades significativamente diferentes de soluções com menores concentrações. Tais estudos apontaram que poderiam ser obtidas maiores profundidades de penetração com soluções com maiores concentrações, onde o uso de misturas como de 20% e 28% de HCl tornou-se comum. (47)

Recentemente, a química de fluidos tornou-se muito importante no estudo da acidificação. Novos sistemas surgiram visando contornar problemas tais como reprecipitação de produtos da rocha, formações sensíveis ao ácido e minerais. A procura de novos métodos levaram ao desenvolvimento de novas metodologias e tratamentos visando a obtenção de melhores resultados. (47)

Volumes significativos de hidrocarbonetos têm sido produzidos a partir de formações carbonáticas, que são quase a metade das reservas mundiais. Devido ao fato destas formações serem altamente solúveis em ácido, a estimulação ácida da matriz fornece um meio de baixo custo para melhorar a produtividade. A ação do ácido forma um caminho denominado *wormhole*. A concentração bem como o fluxo do ácido utilizado são importantes para a obtenção de *wormholes* ótimos, formados por canais que permitam alto fluxo na região próxima ao poço. (48) Experimentos de acidificação da matriz combinadas com as técnicas de visualização são comumente utilizados para estudar os detalhes das redes *wormhole* formadas durante a acidificação da matriz de carbonato de rochas reservatório.

5.2.1 Categorias de tratamento ácido

Os tratamentos por meio de ácido podem ser divididos em três categorias: lavagem por ácido, acidificação de matriz e acidificação de fratura. A lavagem por ácido tem como objetivo a limpeza dos tubos e poços de perfuração, geralmente, não atingindo a formação. Geralmente utilizada na desobstrução dos poços. No processo de acidificação de matriz, o ácido é injetado na matriz a pressões abaixo da pressão de fratura da formação, enquanto no caso da acidificação de fratura, o ácido é injetado a pressões acima da pressão de fratura da formação. Neste texto, o enfoque será o estudo de acidificação de matriz. (47)

A acidificação de matriz possui aplicações tanto para formações de arenitos quanto carbonatos. No caso das formações de arenitos, os tratamentos ácidos são utilizados principalmente para remover ou dissolver danos e na formação da rede de poros próxima ao poço. Em formações carbonáticas, nosso tema de estudo, a acidificação da matriz forma canais condutivos conhecidos como *wormholes*. Estes canais podem apresentar, ou não, ramificações. De maneira geral, o uso de ácidos fortes tais como HCl produz canais predominantes, com poucas ramificações. Já ácidos carboxílicos, como o ácido acético, possuem ação mais retardada, tendendo a criar mais ramificações. Ácidos com ação retardada também englobam ácidos viscosos, como é o caso de ácidos com polímeros ou surfactantes gelatinosos ou ainda ácidos quimicamente retardados. Além do tipo de ácido, os *wormholes* dependem também da taxa de injeção, temperatura e formação geológica.

Em formações carbonáticas, a acidificação de matriz pode ser utilizada para contornar danos. No caso de formações sem danos, este tratamento chega, no máximo, a dobrar a produção.

Os ácidos mais utilizados nas formações carbonáticas são o ácido clorídrico (HCl), o ácido acético (CH_3COOH) e o ácido fórmico (HCOOH). Dentre estes, o mais comum é o ácido clorídrico, uma vez que os ácidos orgânicos (acético e fórmico) são usados principalmente por serem menos corrosivos que o clorídrico e são utilizados em tratamento com altas temperaturas.

De maneira geral, os tratamentos ácidos não usam necessariamente um único ácido. O uso de combinações como HCl e ácido acético, HCl e ácido fórmico ou até mesmo ácido fórmico com ácido acético são bastante comuns. A combinação de ácido acético com o fórmico é menos utilizada, indicada principalmente em fraturas em altas temperaturas.

A maior parte de tratamentos de matriz carbonática utilizam misturas com HCl. O ácido clorídrico dissolve calcário e dolomita para produzir canais condutivos. Sistemas com ácidos

retardados podem aumentar o comprimento e número de *wormholes*. Contudo, o tempo em que o ácido age ainda é curto na maioria dos casos, fazendo com que, geralmente, apenas regiões próximas do poço sejam tratadas efetivamente.

A química envolvida na acidificação de matrizes carbonáticas é razoavelmente simples, principalmente quando comparada à acidificação de matrizes de arenitos. No caso do ácido clorídrico, por exemplo, em formações carbonáticas, os minerais reagem rapidamente com o excesso de HCl, produzindo água, CO₂ e sais clorídricos altamente solúveis. Precipitação e formação de produtos podem ocorrer com o uso de certos ácidos orgânicos, como o fórmico, porém somente quando são utilizadas concentrações em excesso. No caso de ácido fórmico em concentrações superiores a 10% podem ser formados formato de cálcio e, em concentrações superiores a 20% de HCl, em raros casos, podem ser formados precipitados de cálcio.

Há vários fatores que afetam a taxa de consumo do ácido em formações carbonáticas. Estes fatores incluem:

- a) Temperatura – há um aumento de velocidade da reação do ácido com o aumento da temperatura. Por exemplo, no caso de HCl em calcários, a 65°C a velocidade é praticamente o dobro da que ocorre em 27°C. De modo geral as reações de HCl em calcário são mais rápidas que as reações em dolomitas até aproximadamente 120°C. Após esta temperatura, as reações são igualmente rápidas;
- b) Pressão – Somente há diferença nas reações em pressões acima de 500 psi, nas quais as reações são aceleradas;
- c) Tipo de ácido – relacionado principalmente ao poder de ionização. No caso dos principais ácidos utilizados, o mais forte seria o HCl, seguido pelo ácido fórmico e ácido acético;
- d) Concentração ácida – a taxa de consumo do HCl atinge um patamar ao redor de 20% de concentração. Acima deste valor, a produção de produtos tais como CaCl₂ e CO₂ retardam a reação. No caso dos ácidos orgânicos, a formação dos produtos, formato de cálcio e acetato de cálcio, também retardam a reação, por isso não sendo indicado seu uso em altas concentrações;
- e) Composição da formação – a composição química e física da formação são fatores determinantes no consumo do ácido e penetração. Como visto, em baixas temperaturas, a velocidade de reação do HCl em formações calcárias pode ser o dobro da que ocorre em formações de dolomitas. Desta forma, estas últimas apresentam uma maior penetração.

As reações que ocorrem entre o ácido clorídrico e os carbonatos estão representadas abaixo:

- Ácido clorídrico com carbonato de cálcio, gerando cloreto de cálcio, dióxido de carbono e água



- Ácido clorídrico com dolomita gerando cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, dióxido de carbono e água



Para efeito de comparação, pode-se usar o poder de dissolução que mostra quantas libras da formação são dissolvidos por um galão de preparação ácida. Uma solução de 15% de HCl possui cerca de duas vezes o poder de dissolução que soluções de 10% de ácido fórmico e ácido acético (em calcários, cerca de 1,8 para o HCl e 0,9 e 0,7 no caso do ácido fórmico e acético, respectivamente). Em dolomitas o comportamento é bastante semelhante com uma diferença um pouco maior.

Quanto à estrutura dos *wormholes* formados, há uma série de padrões que podem ser criados na medida que a matriz carbonática reage com o ácido. Para cada formação e suas condições, há uma combinação ótima de fluxo de injeção ácido e grau de reatividade (retardo). Em 2000, foi proposta uma classificação da estrutura dos *wormholes*. (49)

- a) Dissolução da face – neste caso o ácido age somente na face do poço, não havendo, portanto, penetração e formação do *wormhole*;
- b) *Wormhole* cônico – com um único canal e pouca ramificação. Ocorre com injeção rápida e/ou baixa reatividade. Geralmente ocorre com tratamentos de HCl a altas taxas de injeção;
- c) *Wormhole* dominante – canais primários com alguma ramificação. Ocorre com alta taxa de injeção e uso de agentes que retardam o processo, e permitem que o ácido penetre mais profundamente e crie mais ramificações na medida que entra em poros menores. De forma geral, é o que se espera de um tratamento ácido de matriz, representando uma combinação ideal de taxa de injeção e reatividade. Apresenta uma extensão razoável, se afastando da região de dano, boa condutividade e ramificações permitem um aumento de fluxo em direção ao poço.
- d) *Wormhole* altamente ramificado – neste caso, as ramificações podem se tornar bastante extensas e, inclusive, dominantes. Estas ramificações, ao se tornarem dominantes, comprometem consideravelmente a condutividade.

Caso o ácido continue a ser injetado a altas taxas, pode-se criar uma região de total dissolução, que embora seja bastante condutiva, não se afasta muito do poço e faz uso de uma quantidade muito grande de ácido.

Concluindo, em condições controladas de laboratório, pode-se obter condições ótimas de taxa de injeção e reatividade dos fluidos para obtenção de *wormholes* ideais. Contudo, no

campo, é difícil fazer esta escolha. Neste ponto encontra-se a importância deste trabalho. Ao caracterizar de forma mais refinada os *wormholes*, espera-se facilitar a escolha do tipo de tratamento a ser aplicado em cada poço. Além disso, estudos de dinâmica, como é o caso do experimento de $T_2 \times T_2$ *Exchange* permitem inferir o quanto o tratamento ácido pode influenciar na comunicação entre poros do meio, aspecto de grande importância uma vez que está diretamente relacionado com o aumento da produção.

6 FRACTAL

Um grande número de sistemas físicos tende a apresentar comportamentos similares quando observados em diferentes escalas. Mandelbrot define como fractal objetos cuja dimensão é complexa o suficiente para não poder ser descrita com as dimensões euclidianas, apresentando assim dimensões não inteiras, as dimensões fractais. (50) O conceito de fractal é geralmente relacionado à leis estatísticas de escala tanto espaciais quanto no domínio do tempo caracterizadas por leis de potência. Este conceito é geralmente relacionado a interpretações geométricas que levam a aplicações em diversas áreas tais como geologia, mecânica de fluidos e medicina. Neste sentido, pode-se levar em consideração o grau de regularidade da organização da estrutura relacionada ao comportamento do sistema.

Uma característica fundamental de objetos fractais é que a medida de propriedades métricas, como área e comprimento, são funções da escala de medida. Mandelbrot (51) define um conjunto fractal como um conjunto que apresenta uma dimensão denominada dimensão de Hausdorff (D_H), maior que a dimensão topológica (D_t). A dimensão de Hausdorff é definida como sendo a razão logarítmica entre N padrões cujo tamanho foi reduzido por um fator r .

$$D_H = \frac{\log(N)}{\log\left(\frac{1}{r}\right)} \quad (37)$$

A dimensão topológica de um objeto corresponde ao número de variáveis independentes necessárias para descrevê-lo. Desta forma, um ponto possui dimensão 0, uma reta possui dimensão 1 e um plano dimensão 2. A dimensão fractal é a principal medida que descreve a geometria fractal e a heterogeneidades de formas irregulares. Como a dimensão topológica é constante, ela não permite a obtenção de detalhes relacionados à irregularidade dos objetos.

A área de análise de imagens, no que concerne medidas fractais, geralmente avalia a dimensão fractal (DF). Há vários métodos para calcular esta dimensão, cada um com sua teoria básica, levando a medidas de valores diferentes de acordo com o método utilizado. Tal diferença decorre, principalmente, devido ao fato que o parâmetro N é aproximado por diferentes algoritmos. Embora possam diferir, os algoritmos obedecem à mesma base, seguindo os mesmos três passos: medida das quantidades dos objetos através de vários passos em escalas diferentes; obter um gráfico log-log das quantidades medidas em função dos passos e ajustar em uma linha por regressão de mínimos quadrados; estimar a dimensão fractal como a inclinação da reta da regressão. (52)

O método abordado neste trabalho será o método de contagem de caixas. Este método requer que a imagem seja sobreposta a uma malha, determinado se há ou não sinal em cada

caixa e a estimativa da DF é obtida através de um ajuste de mínimos quadrados. O método de contagem de caixas foi proposto por Russel e colaboradores (53), e é o método mais utilizado, uma vez que pode ser aplicado com mesma eficácia em conjuntos de pontos, funções lineares, áreas e volumes. (54) Este método também é conhecido contagem de grade ou de células reticulares.

Cobrimo um sinal binário com caixas de comprimento r , a DF é estimada por:

$$D_H = - \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log(N(r))}{\log(r)} \quad (38)$$

em que $N(r)$ é o número de caixas necessárias para cobrir completamente o sinal.

Uma das limitações deste método refere-se a necessidade dos dados estarem em forma binária. No nosso caso, no estudo de *wormholes*, os dados já devem estar em forma binária para uma melhor visualização do sinal, não contando assim como uma limitação.

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados no estudo de rochas após o processo de acidificação e formação de *wormholes*.

As medidas de distribuições de tempo de relaxação transversal (T_2) em amostras carbonáticas após tratamento ácido permitem inferir informações sobre a rocha tais como as distribuições de tamanhos de poros. Adicionado a processos dinâmicos tais como a secagem de amostras já previamente saturadas, estas medidas permitem também inferir possíveis conexões entre regiões distintas. A análise morfológica, neste estudo, refere-se a medidas da morfologia do *wormhole* por fractais e medida do comprimento do caminho principal, levando a um novo tipo de caracterização destas amostras.

No caso das avaliações dos *wormholes* e suas ramificações, as imagens de μ CT por raios-X cedidas pelo Cenpes/Petrobras foram avaliadas. Essas imagens foram analisadas sob o ponto de vista morfológico dos *wormholes*, levando a um novo tipo de caracterização destas amostras em termos de estrutura fractal, tortuosidade e medidas de volume.

7.1 Amostras carbonáticas

O presente estudo foi realizado em dois tipos de amostras: Indianas e rochas reservatório. Seis amostras de afloramento Indiana, doravante denominadas do inglês *Indiana Limestone* (IL), que foram consideradas padrão, denominadas IL #124, IL #129, IL #130, IL #140, IL #142 e IL #144. Um segundo grupo, também de amostras Indiana, com duas amostras com um tratamento ácido diferenciado, com alto fluxo, sendo representadas pelas amostras E13 e E32 (possuímos apenas a tomografia da primeira). O terceiro grupo foi composto de amostras de rochas reservatório de regiões profundas (pré-sal), da bacia de Santos. As amostras de rochas reservatório foram classificadas como: grainstone (F9854H), grainstone/rudstone (F9915H e F9918H) e laminito/esferulito (F9879H). Os *plugs* de todas as amostras são cilíndricos com 3,8 cm de diâmetro e comprimento variado (5,5 – 7,5 cm). Na Figura 7 temos um exemplo de uma rocha Indiana (IL #130), enquanto na Figura 8 temos um exemplo de uma rocha reservatório (F9915H).

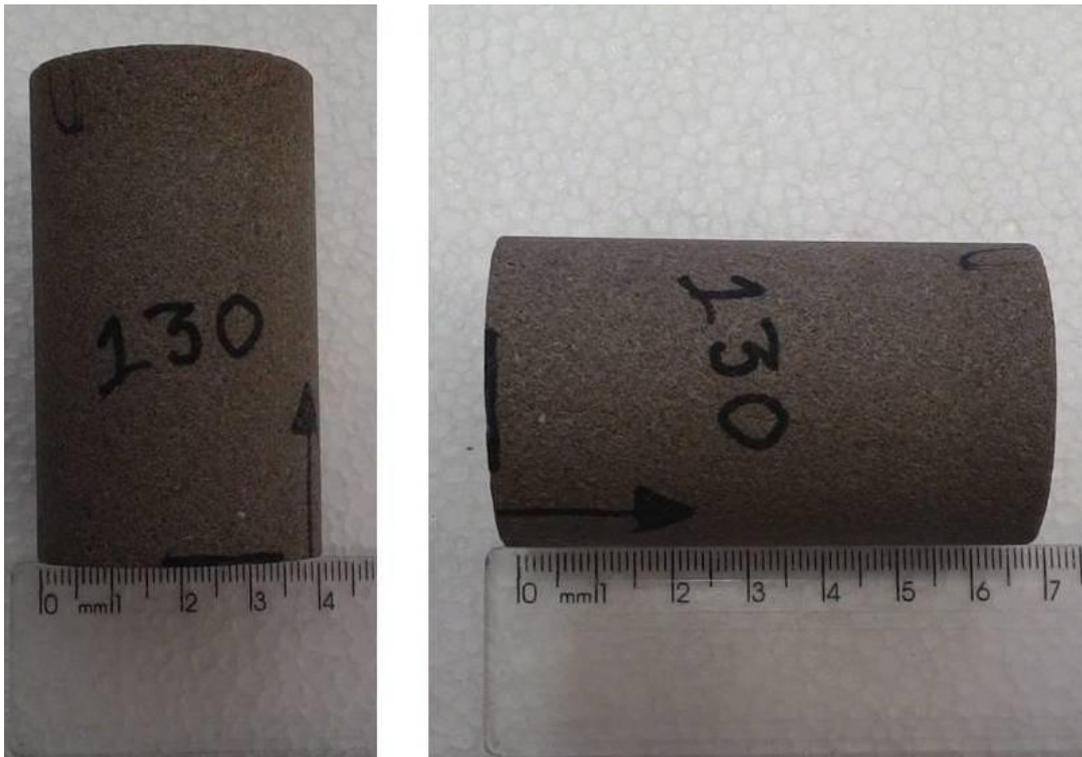


Figura 7 - Exemplo de rocha carbonática Indiana (IL #130) utilizada no trabalho.
Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 8 - Exemplo de rocha carbonática de reservatório (F9915H) de regiões profundas (pré-sal) utilizada no trabalho.
Fonte: Elaborada pelo autor.

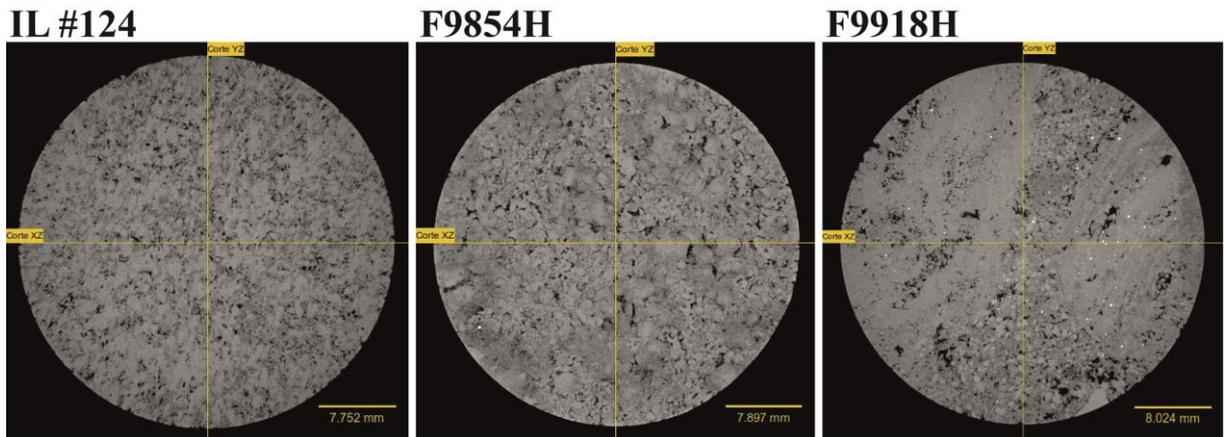


Figura 9 - Exemplo μ CT de rocha carbonática (IL #124) e de reservatório de regiões profundas (pré-sal) utilizadas no trabalho (F9854H e F9918H).

Fonte: Elaborada pelo autor.

As imagens de μ CT antes e após a acidificação das amostras foram cedidas pelo Cenpes/Petrobras. Estas imagens possuem resolução isotrópica de 40 μ m. As amostras foram enviadas ao laboratório LEAR após o processo de acidificação com a formação dos *wormholes* (Figura 9), juntamente com as informações da petrofísica básica (somente das amostras IL) que são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados de permeabilidade e porosidade das amostras IL.

Amostra	Permeabilidade (mD)	Porosidade (%)
IL #124	10,6	17,0
IL #129	1,1	14,3
IL #130	1,4	14,4
IL #140	11,0	22,0
IL #142	6,5	21,9
IL #144	9,2	16,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.2 Acidificação

A acidificação das amostras foi realizada com uma solução de HCl 0,5 M com um Viscosímetro FANN 35A, Simulador Físico de Acidificação Matricial e um Saturador de amostras no laboratório do Cenpes. O processo tem início com um fluxo e uma solução de KCl a 2% a 2cc/min até a estabilização da pressão. Em seguida, limita-se o fluxo com esta mesma solução a 1cc/min, também até a estabilização. A solução ácida de HCl a 0,5 M é então injetada a 1 cc/min. Após a solução ácida percolar, injeta-se novamente a solução de KCl a 2% agora a

um fluxo de 5 cc/min até a estabilização seguido de um aumento de fluxo para 10 cc/min após a estabilização. Todo o processo é realizado à temperatura constante de aproximadamente 25 °C. As amostras E13 e E32 foram submetidas a fluxos de 10 cc/min. As amostras da região do pré-sal foram acidificadas com o uso de ácido divergente com fluxo de 10 cc/min. A Figura 10 apresenta um exemplo de μ CT de rocha carbonática (IL #124), de rocha reservatório de regiões profundas (F9854H) antes e após acidificação e rocha carbonática IL submetida a alto fluxo ácido (E13) após a acidificação.

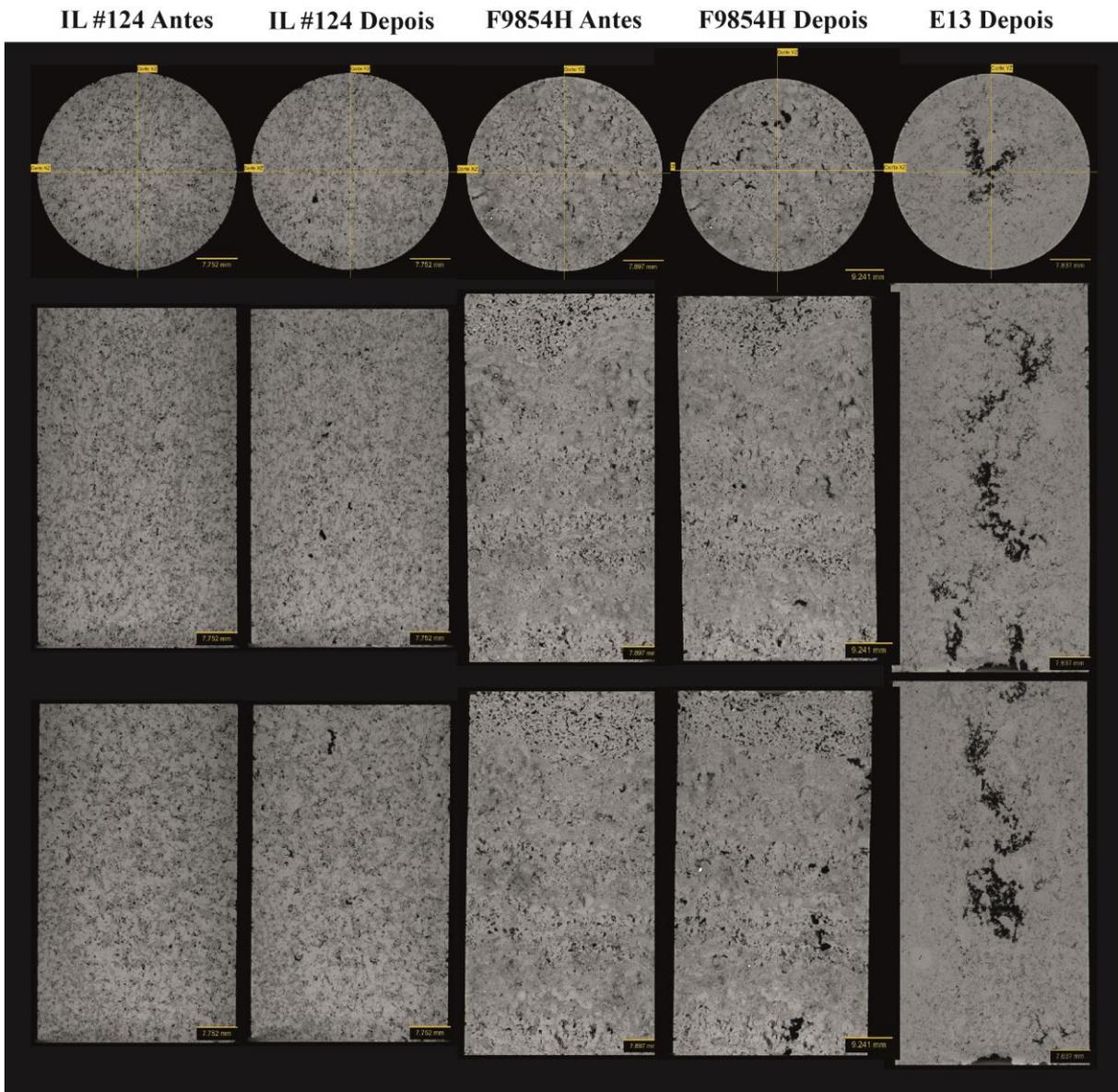


Figura 10 - Exemplo μ CT de rocha carbonática (IL #124), de rocha reservatório de regiões profundas (F9854H) antes e após acidificação e rocha carbonática IL submetida a alto fluxo ácido (E13) após a acidificação.
Fonte: Elaborada pelo autor.

7.3 Secagem das amostras carbonáticas e medidas de tempos de relaxação T_2

As amostras foram saturadas com água destilada. O processo foi realizado em um dessecador no qual a água era inicialmente mantida dentro deste com um vácuo de aproximadamente 700 mmHg até que não fossem visíveis formações de bolhas na água. O processo foi padronizado para ser realizado em 2 horas. Durante este tempo, as amostras também foram mantidas dentro do dessecador, visando retirar alguma água que porventura pudesse ainda estar dentro destas, além de retirar ar de dentro dos poros.

Após este processo, as amostras foram colocadas dentro da vasilha plástica com a água desareada e mantidas em vácuo por mais duas horas. Com isso, garantimos que todas as amostras estejam igualmente saturadas.

O protocolo de secagem foi proposto de forma que houvesse pontos suficientes para verificarmos o processo de secagem relacionando com a água perdida em cada região que possui tempos de relaxação semelhantes. O último ponto medido para cada amostra foi escolhido de forma a manter uma quantidade residual de água que permitisse dados com uma relação sinal ruído (RSR) suficiente para a obtenção da distribuição de T_2 .

A secagem das amostras foi realizada de forma semelhante à saturação. As amostras foram colocadas no dessecador, agora sem água, e foi aplicado vácuo de 700 mmHg. O protocolo de secagem padronizado foi: 4 secagens de 10 minutos seguidas de 2 secagens de 20 minutos. Algumas amostras que apresentaram uma menor perda de água, foram submetidas a mais uma ou duas secagens de 20 minutos. Anteriormente a cada medida, a massa de cada amostra foi obtida em uma balança de precisão para verificação da quantidade de água perdida.

Os dados foram obtidos através de uma sequência CPMG com os seguintes parâmetros: 64 médias, $TE=250\mu s$, 16000 ecos, duração aproximadamente 21 minutos. Para esta medida foi utilizado um magneto permanente de aproximadamente 44 mT (correspondente à frequência de 1,88 MHz para o próton). Com o uso de uma bobina de radiofrequência do tipo solenoidal ligado a um espectrômetro Redstone (TecMag), com um amplificador Tomco (500 W, modelo BT00500) para a rf. O duplexador contém dois pares de diodos cruzados, e um cabo de quarto de onda ($\lambda/4$) e um pré-amplificador.

7.4 Imagens por RMN

As imagens por RMN foram obtidas em um magneto 2 Tesla/30 cm supercondutor 85310HR (Oxford Instruments, Abingdon, UK) ligado a uma console Bruker Avance AVIII (Bruker-BioSpin, Inc., Billerica, MA, EUA), utilizando o software Paravision 5.1. Uma bobina de radiofrequência tipo sela cruzada (55) foi utilizada como sonda.

As aquisições das IRM foram realizadas através da técnica FLASH com os seguintes parâmetros: TR = 15 ms, TE = 6 ms; 32 médias; ângulo de flip = 6°, aproximadamente 130 minutos/medida, com uma matriz de aquisição de 256 x 256 x 342 pontos com uma resolução isotrópica de 204 μm^3 .

O TR e TE escolhidos foram os menores possíveis. O ângulo de flip foi varrido de forma a observar a melhor RSR. Na Figura 11 temos os valores de relação sinal ruído em relação aos ângulos de flip e na Figura 12 temos as imagens obtidas para os ângulos varridos. A medida da RSR foi realizada tomando como base o sinal do *wormhole* no corte central e o ruído de uma região esférica fora da região contida pela amostra.

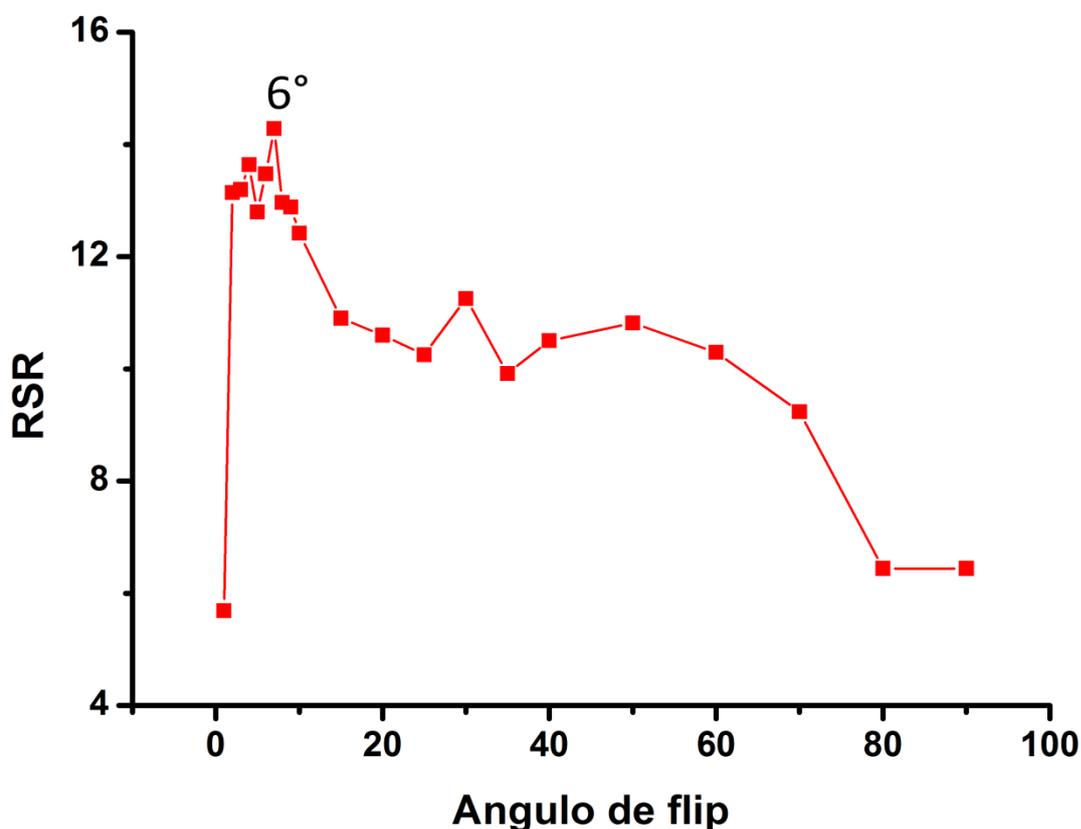


Figura 11 - Gráfico da RSR em função do ângulo de flip medido em imagens por RMN obtidas através da técnica FLASH.

Fonte: Elaborada pelo autor.

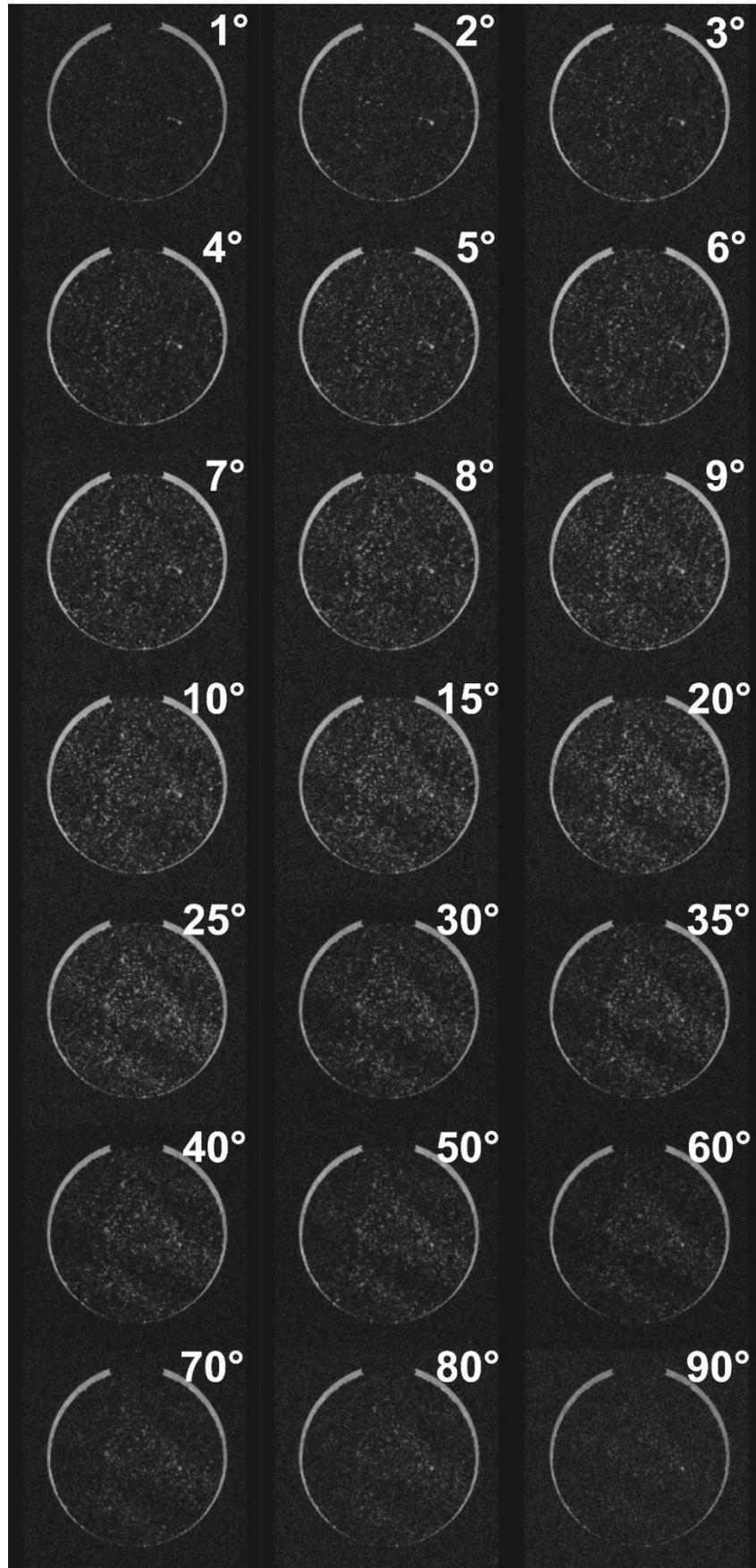


Figura 12 - Varredura do ângulo de flip em imagens por RMN utilizando a técnica FLASH.
Fonte: Elaborada pelo autor.

7.5 Análise morfológica dos *wormholes*

A análise morfológica dos *wormholes* foi realizada a partir dos dados de μ CT. Primeiramente foi realizado um processo de tratamento das imagens como pré-processamento com o uso do programa Image J. Os dados brutos foram transformados em dados binários após a escolha de um valor de limiar que permitia a visualização do *wormhole*, mesmo perdendo com isso informações relacionadas a poros menores. Em seguida, os dados foram suavizados com a aplicação de um filtro mediana.

Antes do cálculo das dimensões fractais e das medidas do comprimento dos caminhos principais, os *wormholes* foram selecionados como um objeto através de uma rotina em Matlab®. A rotina em questão seleciona como um único objeto pontos conectados que percolam ao longo da sequência de imagens. A partir destes dados pré-processados, foram realizadas as medidas de DF, volume e comprimento do *wormhole*.

7.5.1 Dimensão fractal

As medidas de DF foram realizadas através de uma rotina de Matlab® modificada a partir de uma rotina proposta por Fredick Moisy, disponível no próprio site da Mathworks. Um limite desta rotina é que o cálculo da DF é realizado em conjuntos cúbicos de dados. Uma vez que as imagens de μ CT possuem 1000x1000 *pixels*, foram calculados em 1000 cortes, não cobrindo toda a amostra. Foram desprezados os 100 primeiros e os 100 últimos cortes devido a presença de ruído em virtude das marcas deixadas pelos difusores utilizados durante o tratamento ácido. A medida foi repetida na parte inicial, central e final de todas as amostras, não obtendo variações maiores que o desvio de cada medida (dados não apresentados). Os dados utilizados foram os medidos na parte inicial da amostra.

A rotina permite o cálculo de DF a partir de dados binários em uma, duas ou três dimensões. São gerados dois gráficos a partir dos dados. O primeiro é um gráfico log-log do número de caixas em relação ao tamanho da caixa, com uma função linear ajustada. Quanto mais a curva dos dados se afasta desta curva linear, mais nítido é o comportamento fractal do conjunto. O segundo gráfico apresenta a medida da DF em função do tamanho da caixa. A dimensão fractal do sistema é representada pela região mais constante desta curva. O valor obtido foi padronizado pela média de 4 pontos na região mais constante da curva, sendo

apresentado seu valor seguido do desvio padrão. Na Figura 13 temos um exemplo de dados obtidos a partir de um *wormhole* em uma amostra carbonática de rocha reservatório (F9854H).

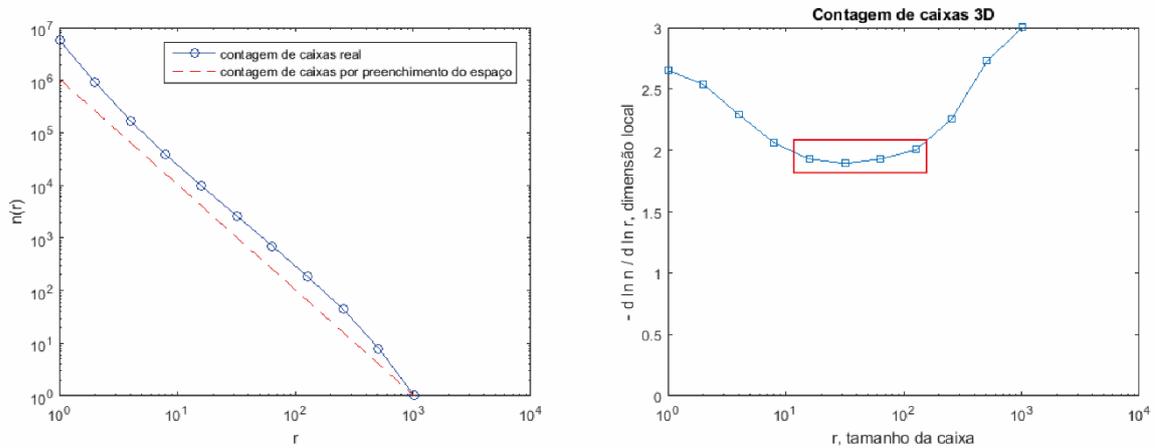


Figura 13 - Exemplo de medida de dimensão fractal (DF) de um *wormhole* em uma rocha reservatório da região do pré-sal (amostra F9854H). A imagem da esquerda é o gráfico log-log do número de caixas $n(r)$ em função do tamanho da caixa. A curva da contagem de caixas real se distanciando da curva por preenchimento de espaço indica comportamento fractal. A imagem da direita é o gráfico da dimensão fractal em função do tamanho da caixa. A dimensão fractal calculada é dada pela média nesta região em que a dimensão tem menor variação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

7.5.2 Comprimento do caminho preferencial

O processo para identificar o caminho preferencial formado pelo *wormhole* utiliza uma versão modificada do algoritmo Max Balls. (56) Este algoritmo essencialmente procura qual é o raio das maiores esferas que podem ser inscritas na região considerada espaço vazio do volume tridimensional. Após realizado este processo, um grafo é construído cujos nós contenham a informação da posição do centro destas esferas. Assim, é feita uma busca em profundidade nesse grafo para encontrar o menor caminho ponderado pelo raio das esferas inscritas. Com isso, pode-se identificar o caminho preferencial do fluxo e assim identificar o comprimento do *wormhole*. A medida de comprimento do *wormhole*, se obtida sempre em um mesmo tamanho de amostra, é relacionada à tortuosidade do caminho. Neste trabalho, a medida do caminho foi padronizada em 800 cortes.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1 Medidas de T₂

A Tabela 3 apresenta a perda de água média a cada intervalo de secagem em relação à massa de água total que penetrou na amostra durante a saturação. A perda média durante os intervalos de 10 minutos no vácuo foi próxima da perda média durante os intervalos de medida de 20 minutos. Este dado indica que à medida que a água é retirada, aumenta também a dificuldade em retirar a água restante na amostra. Isto ocorre pois, como veremos com mais detalhes a seguir, primeiro perde-se a água livre, para somente então a água com restrição de mobilidade por capilaridade ser perdida.

Tabela 3 - Tabela representando a água absorvida pela rocha durante a saturação e a perda de água durante a secagem, seguida da água restante na amostra após a última secagem. A perda de água (%) é apresentada como uma média durante os intervalos de secagem de 10 min (4 secagens) e os intervalos de secagens de 20 min (2 a 4 intervalos dependendo da amostra).

Amostra	Água (g)	Média secagem 10'	Média secagem 20'	Água restante (%)
IL #124	11,67	10,04	14,09	31,66
IL #129	9,45	12,57	13,00	23,73
IL #130	10,21	13,48	12,07	21,93
IL #140	10,68	11,32	17,08	20,55
IL #142	11,55	12,13	11,94	27,58
IL #144	11,14	13,43	11,02	24,25
E13	9,36	14,12	15,44	12,61
E32	12,32	13,07	9,19	10,96
F9854H	10,91	12,01	12,05	15,82
F9879H	10,30	9,14	11,03	19,33
F9915H	9,06	12,20	9,66	22,20
F9918H	8,76	13,80	10,89	12,11

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 14 temos as distribuições de tempos de relaxação T₂ obtidas durante a secagem das amostras Indiana com baixo fluxo ácido, a Figura 15 apresenta a secagem das amostras Indiana com fluxo ácido alto e a Figura 16 apresenta a secagem das amostras de rocha reservatório.

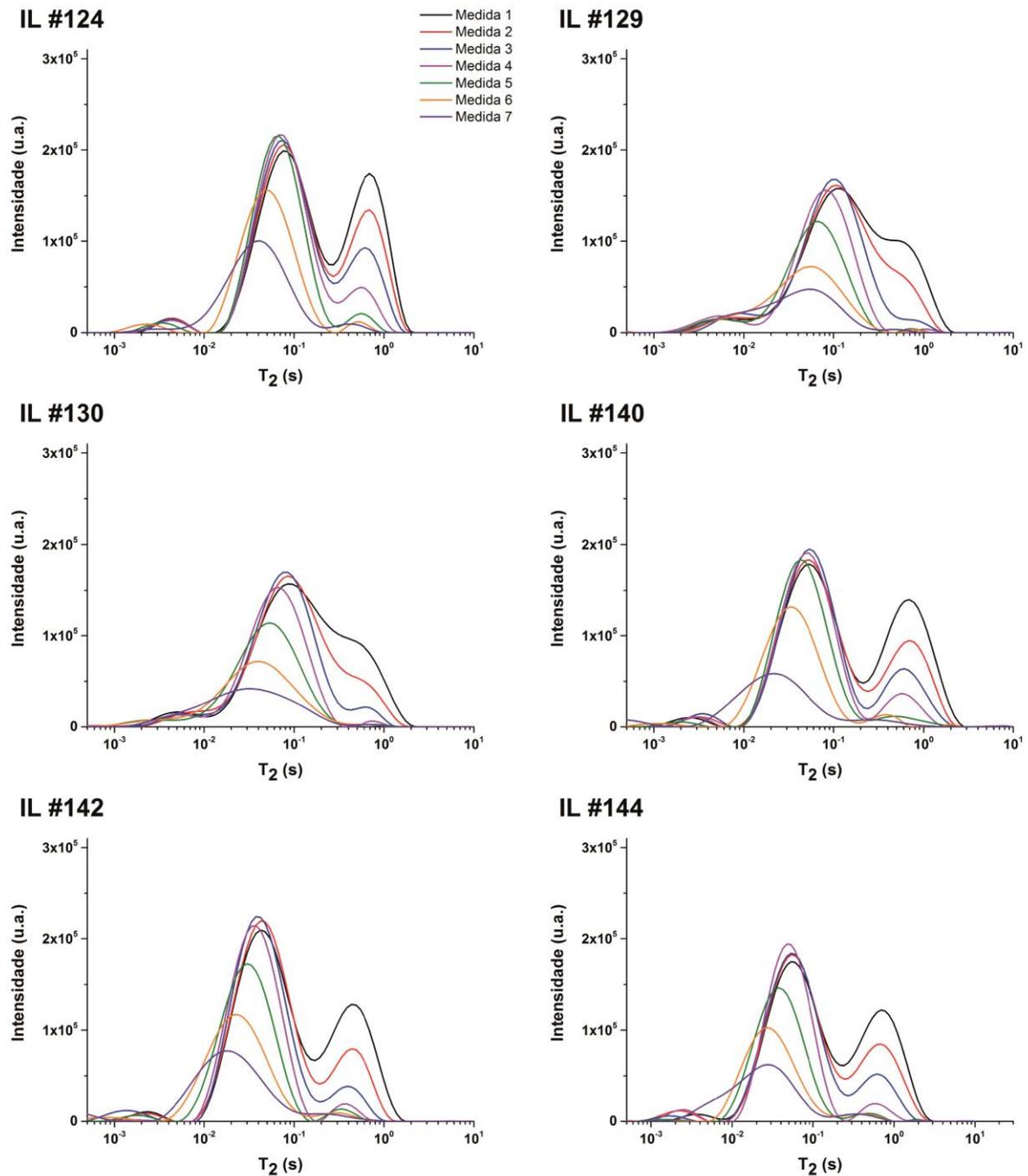


Figura 14 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras Indiana com *wormholes* produzidos com baixo fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (duas últimas secagens).

Fonte: Elaborada pelo autor.

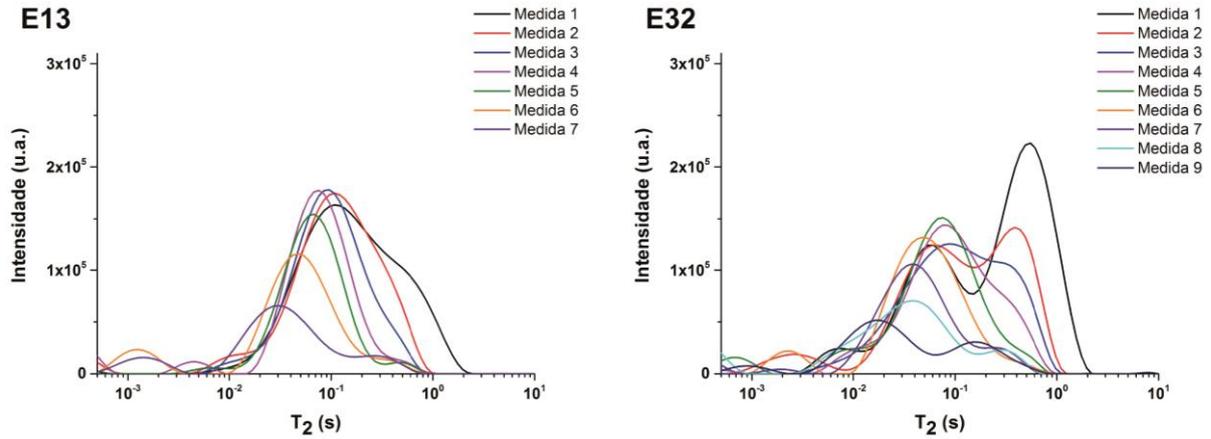


Figura 15 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras Indiana com *wormholes* produzidos com alto fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (duas últimas secagens). A amostra E32 necessitou de 9 medidas para completar a secagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

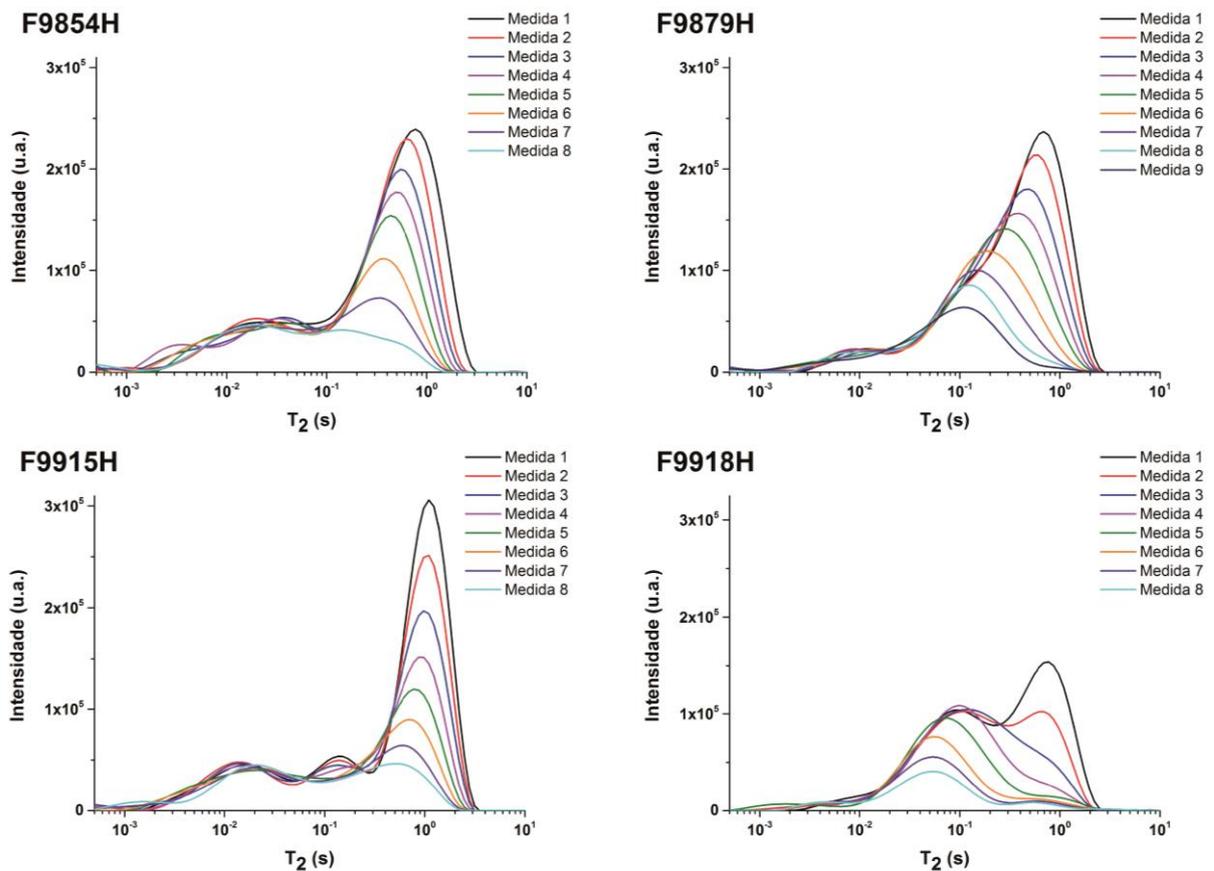


Figura 16 - Distribuição de tempos de relaxação T_2 em amostras de rochas reservatório da região do pré-sal com *wormholes* produzidos com baixo fluxo ácido. Cada medida foi realizada antes do processo de secagem, sendo a primeira com a amostras saturada com água deionizada e as seguintes com secagens em vácuo a intervalos de 10 min (quatro primeiras secagens) e 20 min (três últimas secagens). A amostra F9879H necessitou de 9 medidas para completar a secagem.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir destas figuras, pode-se notar diferentes padrões de secagem, em que há a presença de ao menos três componentes principais na maioria das amostras. Para verificar esta relação foi realizado um ajuste com funções gaussianas sobre os dados da primeira e última medida de cada amostra, apresentados nas Figura 17-20. Os dados apresentaram três contribuições para todos os casos, com a exceção da última medida da amostra IL #130 e a primeira medida da amostra F9854H, provavelmente devido à sobreposição das contribuições.

Primeira Medida

Última Medida

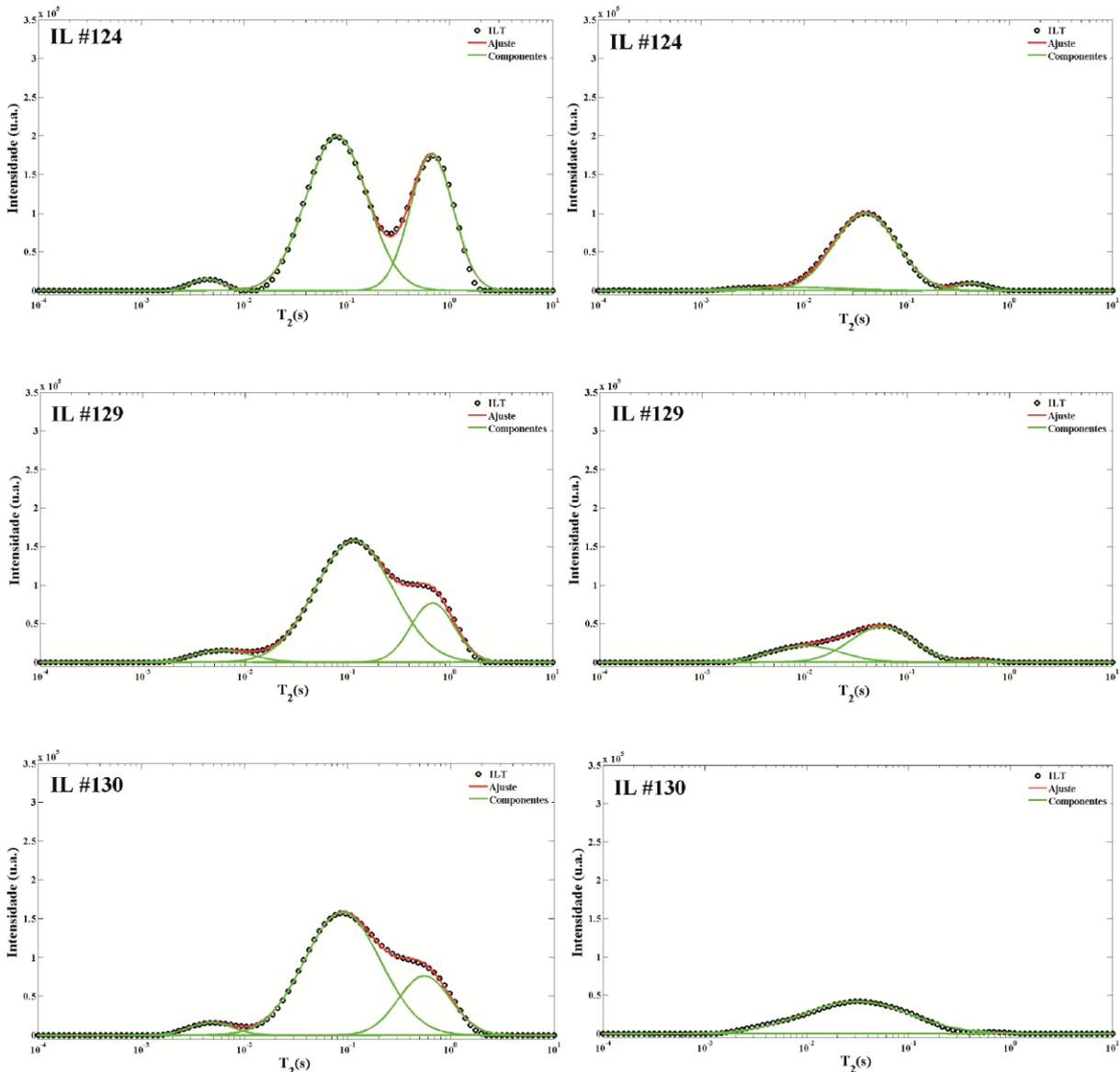


Figura 17 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com *wormholes*, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeira Medida

Última Medida

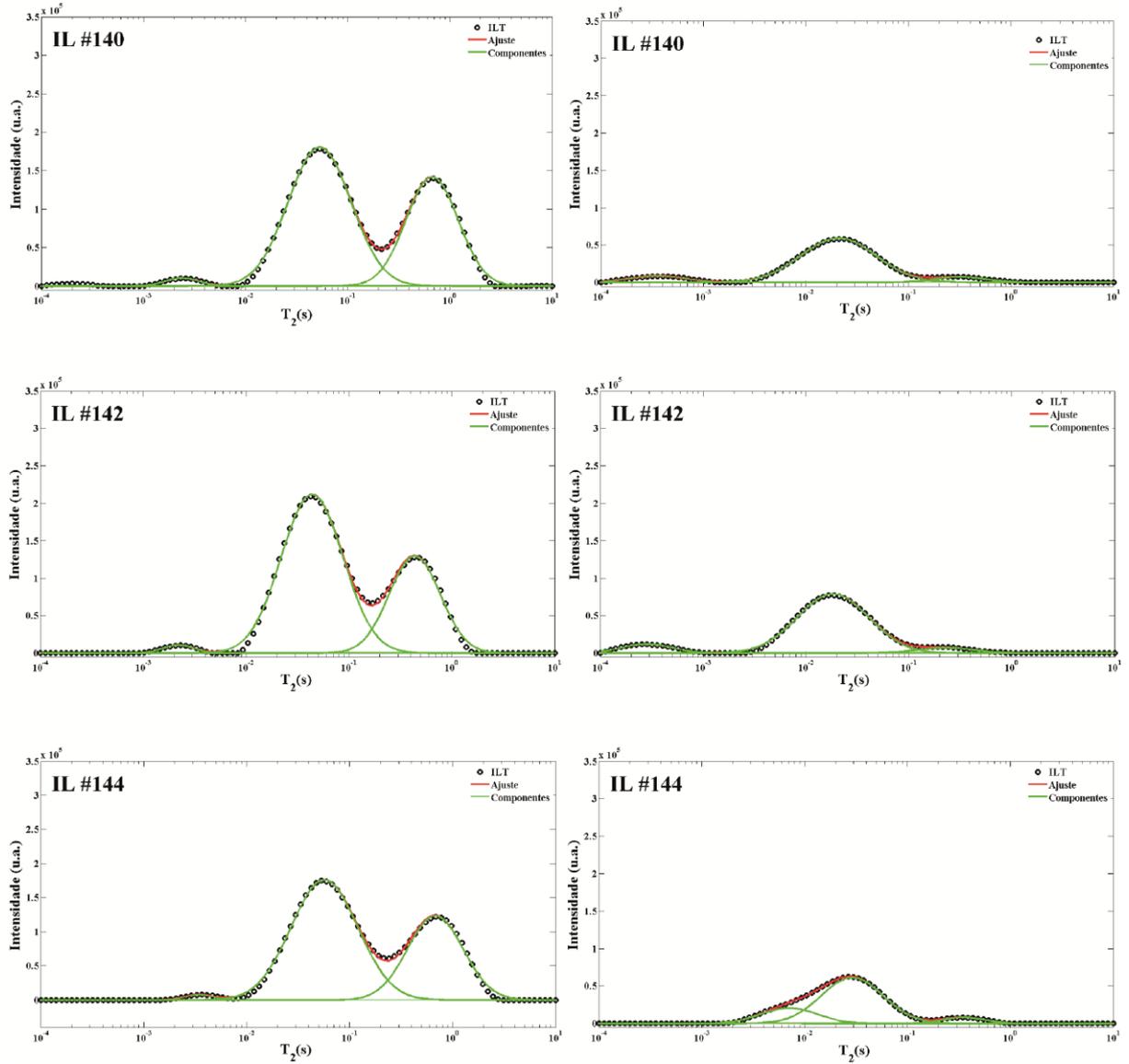
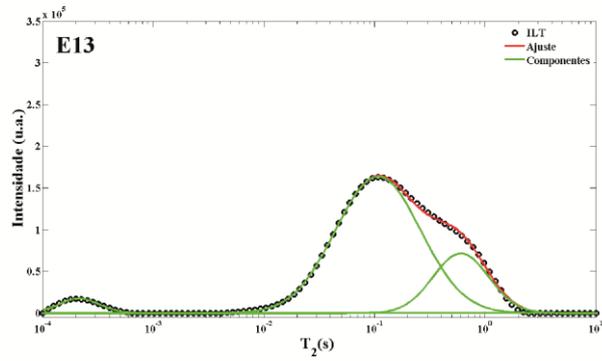


Figura 18 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com *wormholes*, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeira Medida



Última Medida

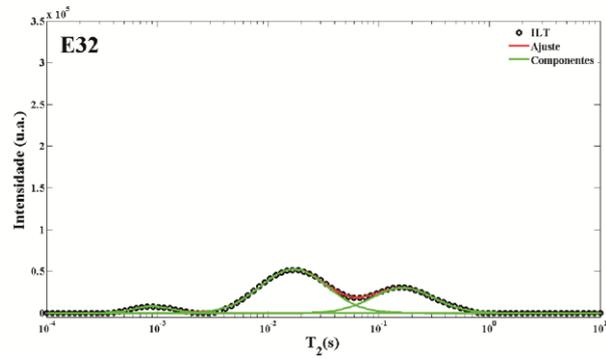
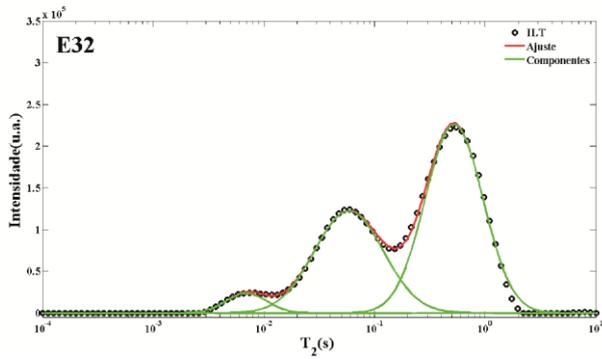
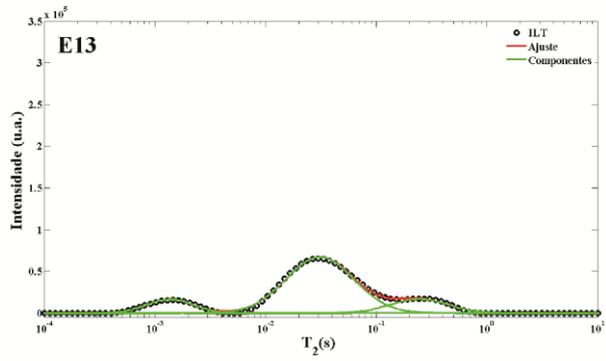


Figura 19 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com *wormholes*, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Primeira Medida

Última Medida

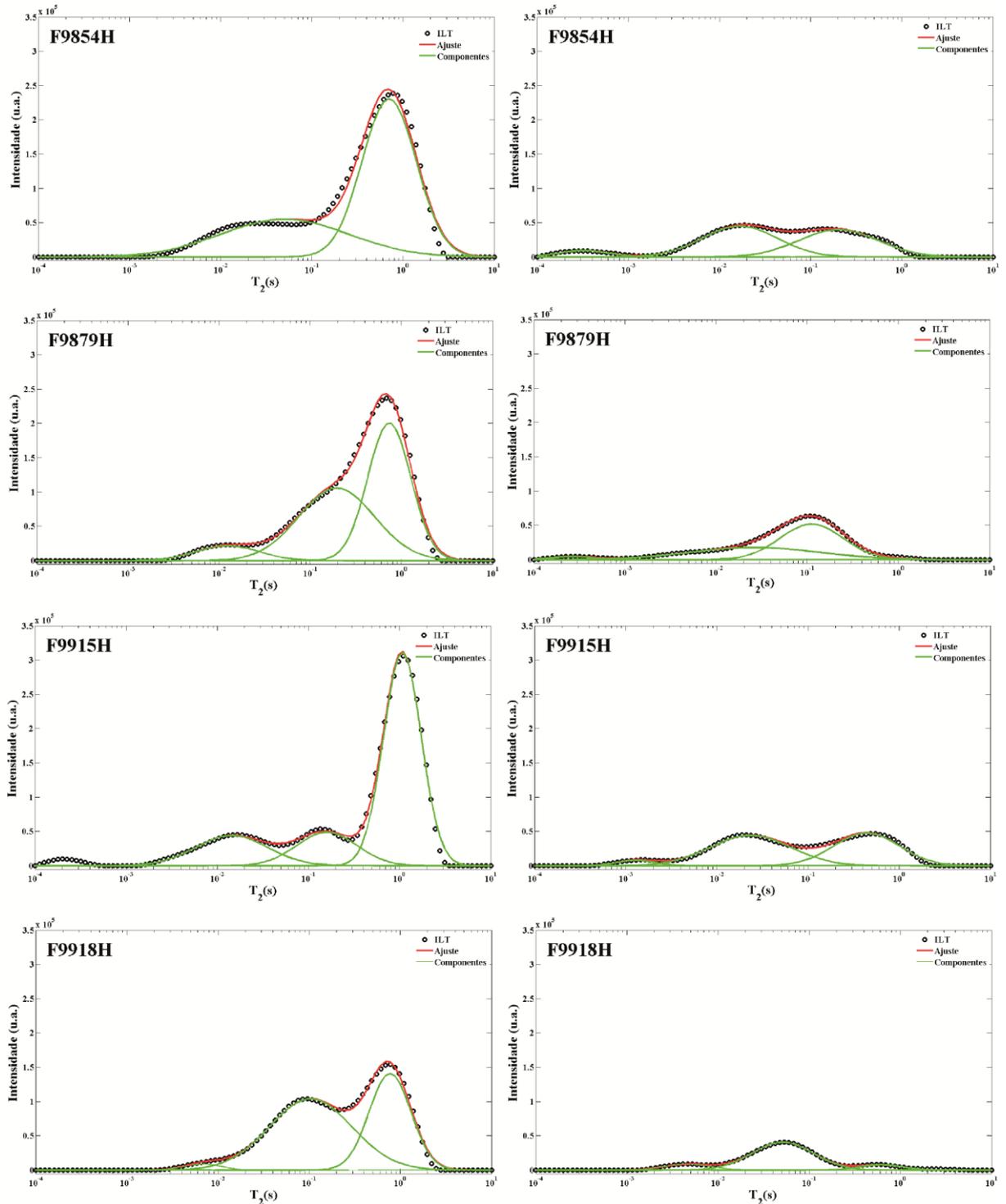


Figura 20 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de rocha reservatório com *wormholes*, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, à esquerda) e após as secagens (última medida, à direita). Em verde temos os componentes ajustados, em vermelho a curva ajustada e os círculos representam a distribuição medida através da Transformada Inversa de Laplace (ILT).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 4 temos as posições das funções ajustadas a partir das distribuições de tempos de relaxação T_2 . Utilizando como ponto de corte a posição de intersecção das curvas

relacionadas aos T_2 longos e T_2 intermediários, o sinal foi dividido em duas contribuições: região 1 relacionada a T_2 curtos e a região 2 referente a T_2 longos. Na Tabela 5 temos os pontos de corte para cada amostra. O comportamento do sinal de cada região, e o sinal total após cada secagem estão descritos nas Figura 21-23.

Tabela 4 - Posições dos picos de intensidade das funções ajustadas a partir das distribuições de tempo de relaxação T_2 onde foram classificados em tempos curtos, intermediários e longos.

Amostra	Primeira Medida			Última Medida		
	T_2 (ms) curto	T_2 (ms) Intermediário	T_2 (ms) longo	T_2 (ms) curto	T_2 (ms) Intermediário	T_2 (ms) longo
IL #124	4,31	79,58	667,72	7,98	39,68	432,81
IL #129	6,11	115,6	675,73	10,25	56,73	516,72
IL #130	4,78	89,27	554,71	30,64	76,56	-----
IL #140	2,39	53,09	670,70	0,35	20,78	318,05
IL #142	2,20	43,96	436,78	0,28	18,33	228,37
IL #144	3,45	56,91	680,27	7,09	29,05	353,15
E13	0,21	107,6	602,65	1,37	30,99	245,02
E32	6,97	58,62	523,03	0,89	17,05	164,81
F9854H	50,32	703,3	-----	0,32	16,71	201,81
F9879H	195,00	12,36	736,30	0,26	26,62	111,67
F9915H	14,46	159,6	1075,0	1,28	23,41	438,79
F9918H	6,84	103,9	770,31	4,69	51,35	613,75

Fonte: Elaborada pelo autor.

A contribuição relativa dos mecanismos de relaxação depende de fatores tais como o tipo de fluido nos poros, o tamanho dos poros, o quão forte é a relaxação superficial e a molhabilidade da rocha. Foram formuladas algumas regras básicas por Kleinberg. (57) De forma geral, caso não haja presença de íons paramagnéticos como ferro e manganês, por exemplo, a relaxação superficial domina. Assim, pode-se obter uma aproximação dos tempos de relaxação de acordo com os componentes com a água ligada a argila com tempos da ordem

de milissegundos, água com restrição de mobilidade por capilaridade com tempos da ordem de dezenas de milissegundos e água livre variando de dezenas a centenas de milissegundos. (58)

O efeito do contato das moléculas do fluido com a superfície do poro faz com que os prótons relaxem mais rapidamente, reduzindo assim seu tempo de relaxação. O quão rápido ocorrerá esta relaxação depende basicamente de dois fatores: a relação superfície volume e a relaxatividade da superfície. A relaxatividade depende da presença de impurezas paramagnéticas na parede do poro, sendo, geralmente, pequena em carbonatos. (1)

A partir destas considerações, pode-se fazer a seguinte relação:

- T_2 curtos indicam poros pequenos, grande relação superfície volume e baixa permeabilidade;
- T_2 longos indicam poros grandes, baixa relação superfície volume e alta permeabilidade.

O ajuste dos dados de distribuição de T_2 levaram à separação do sinal em regiões delimitadas desta forma. Durante a secagem, a água ligada à argila não pôde ser retirada. Como era esperado, a água livre seca primeiro, seguida da água com restrição de mobilidade por capilaridade.

Tabela 5 - Tempos de relaxação transversal T_2 utilizados como corte para separar o sinal medido em duas contribuições: acima do corte, região 1 com tempos de relaxação longos e abaixo do corte, região 2 com tempos de relaxação curtos.

Amostra	T_2 de corte (ms)
IL #124	271,9
IL #129	432,9
IL #130	343,0
IL #140	315,4
IL #142	170,7
IL #144	242,0
E13	384,4
E32	170,7
F9854H	170,7
F9879H	343,0
F9915H	343,0
F9918H	343,0

Fonte: Elaborada pelo autor

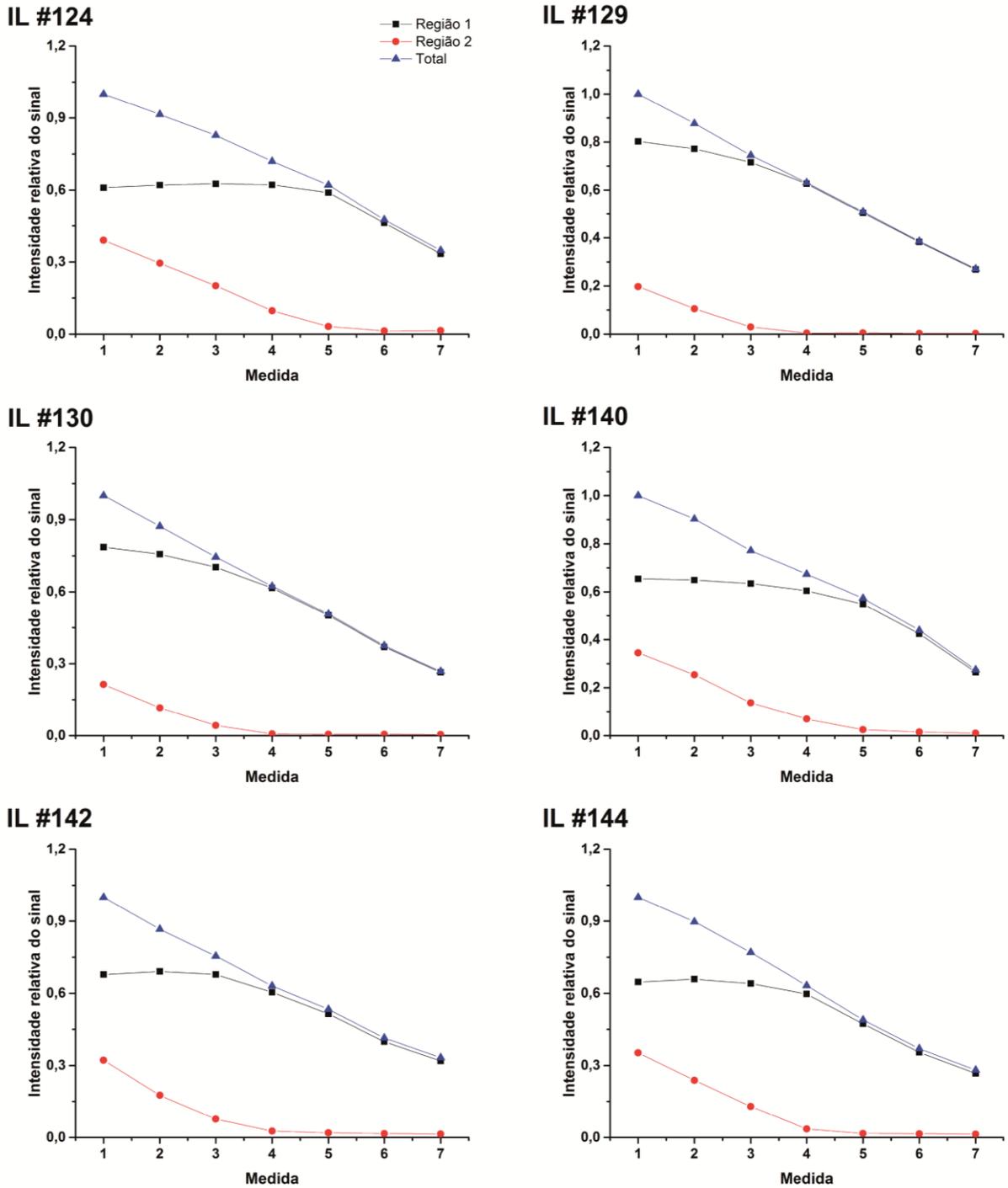


Figura 21 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras Indiana submetidas a baixo fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

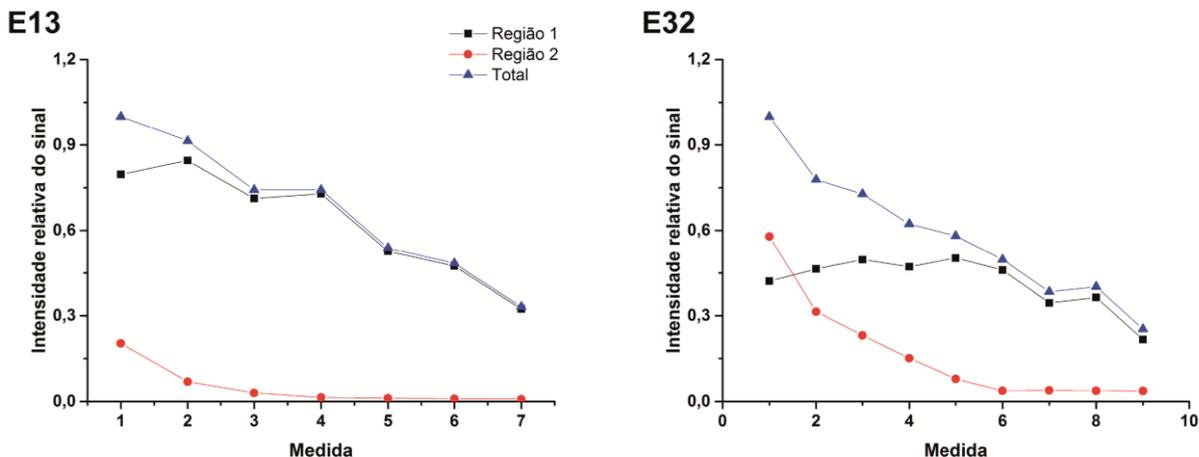


Figura 22 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras Indiana submetidas a alto fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

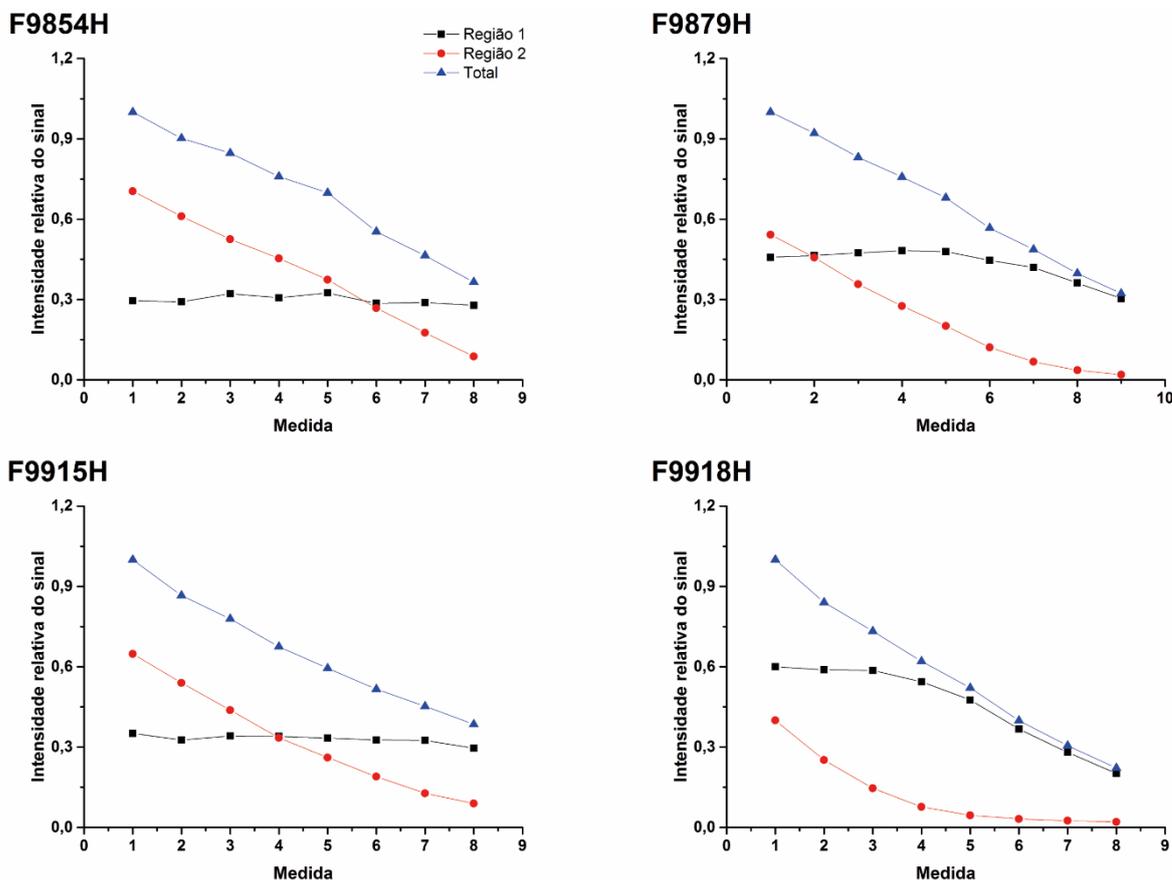


Figura 23 - Variação da intensidade relativa do sinal total e das regiões 1 (tempos de relaxação curtos) e 2 (tempos de relaxação longos) nas amostras de rochas reservatório da região do pré-sal submetidas a baixo fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A ausência de impurezas paramagnéticas nas amostras estudadas permite relacionar as medidas dos tempos de relaxação com a relação superfície volume, ou seja, permite relacioná-

las com distribuições de tamanho de poro. Desta forma, podemos inferir que há três regiões: a primeira com T_2 da ordem de centenas de milissegundos, relacionados a água livre no *wormhole* e poros grandes; uma região intermediária com água com T_2 da ordem de dezenas de milissegundos e uma terceira região com água mais ligada à argila, relacionada a poros pequenos com T_2 da ordem de milissegundos. Durante este processo de secagem a vácuo, a água mais livre presente no *wormhole* e em poros grandes é perdida primeiro. Somente após perder esta água, que a região intermediária começa a perder água, enquanto a água mais ligada à argila não consegue ser extraída nas condições propostas. Este comportamento é comum a todos os grupos de amostras estudados. No entanto, no caso das amostras IL há uma maior contribuição da região intermediária em relação à região do *wormhole*, que pode ser um indicativo da presença de *wormholes* menos espessos e pouco ramificados.

Um fator também interessante é o deslocamento dos picos das contribuições durante as secagens para tempos de relaxação mais curtos. Uma das explicações para este comportamento é que durante a secagem, a água livre é perdida, sendo mantida a água mais próxima à parede dos poros, com menores tempos de relaxação. Outra explicação seria relacionada à migração da água de poros menores para fora.

O principal motivo para a realização das medidas de secagem é tentar entender como os *wormholes* podem influenciar na comunicação entre os poros, uma vez que as técnicas de medida de permeabilidade não são indicadas em amostras que apresentam um caminho preferencial como o *wormhole*. Quando são analisadas apenas as amostras IL, pode-se notar que há uma diferença no padrão das distribuições de tempos T_2 nas amostras IL #129 e IL #130. São justamente estas amostras que apresentam permeabilidades da ordem de 1 mD enquanto as outras amostras deste mesmo grupo apresentam permeabilidades 5 ou até 10 vezes maiores, de acordo com a Tabela 2. Embora o padrão da distribuição de tempos T_2 seja diferente, o comportamento da secagem ainda foi semelhante às outras amostras de seu grupo.

No caso das amostras Indiana submetidas a alto fluxo ácido, o comportamento é mais complexo. A existência de um canal bastante espesso (Figura 28) permite até mesmo que a rocha perca água durante a medida. Uma vez que a amostra é mantida longitudinalmente durante a medida, *wormholes* menos espessos diminuem a mobilidade da água, evitando assim sua perda durante a aquisição dos dados.

O fato de não possuímos dados de petrofísica básica das amostras da região do pré-sal, não permitiu levarmos estes dados em consideração nesta discussão. No entanto, podemos notar que estas amostras possuem comportamento semelhante. De maneira geral, a maior parte da água se encontra em poros grandes, inclusive não havendo perda de água da região relacionada

a poros pequenos em algumas amostras. Outro fator importante é o fato que foi necessário um número maior de medidas para que houvesse a mesma perda de água quando comparada às amostras IL. Embora possua poros maiores, observados na Figura 9, não possuímos informações referentes à permeabilidade das amostras anteriores ao tratamento ácido.

Um dado comum nas medidas de distribuição de tempos de relaxação T_2 quando aplicados à petrofísica é o T_2 médio. O T_2 médio é obtido através de uma média dos tempos T_2 ponderada pela intensidade. Nas Figura 24-26 temos as medidas dos valores de T_2 médio calculados na primeira e na última medida de cada amostra, bem como suas distribuições de T_2 . Fica evidente que o valor do T_2 médio é proporcional à quantidade relativa de água na região 2 (poros grandes e *wormholes*). O valor do T_2 médio da última medida é próximo do valor da componente de tempo de relaxação mais curto, indicando que a água que fica retida nas amostras é justamente a água com o menor tempo de relaxação.

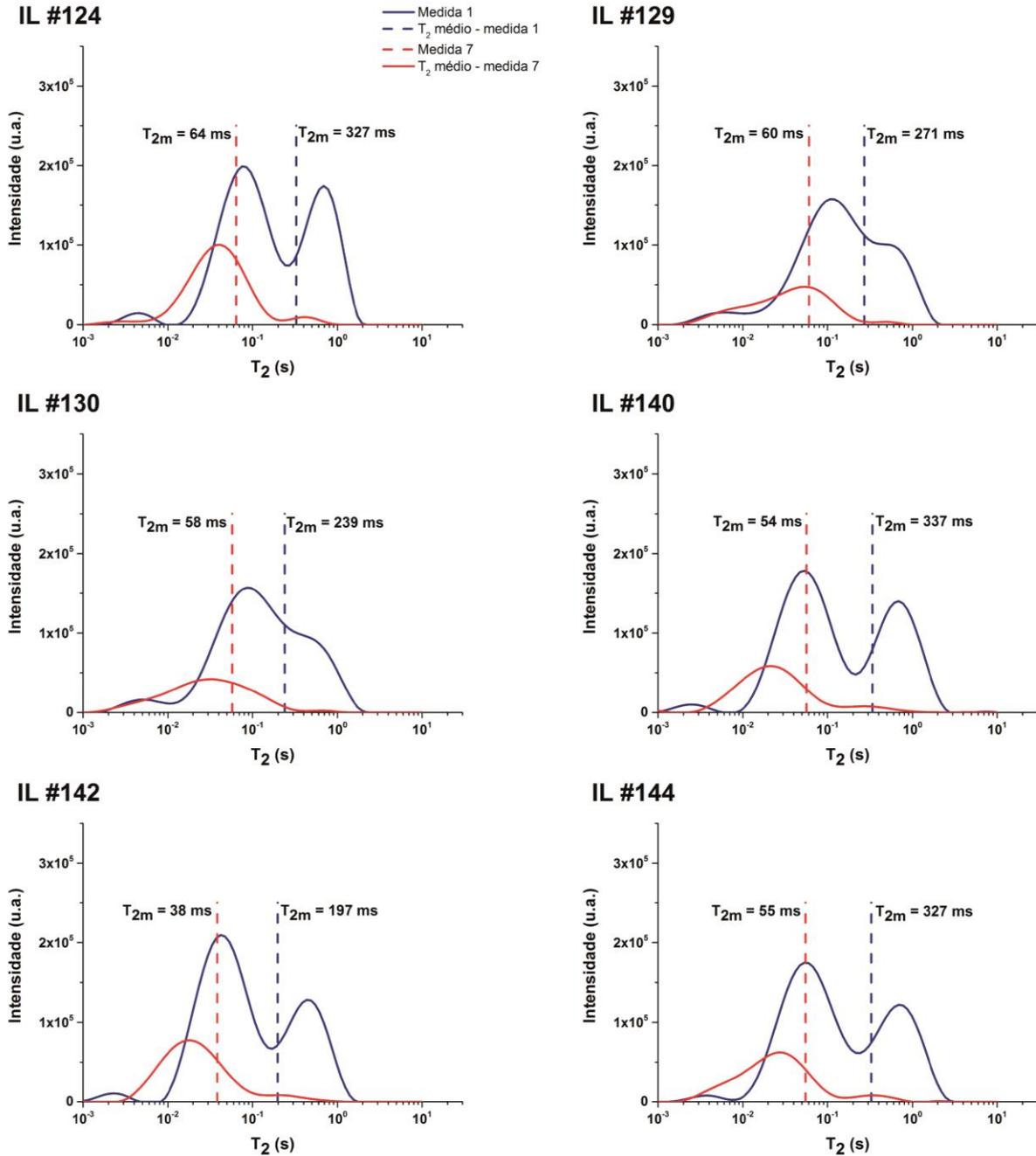


Figura 24 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com *wormholes*, após baixo fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (medida 7, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

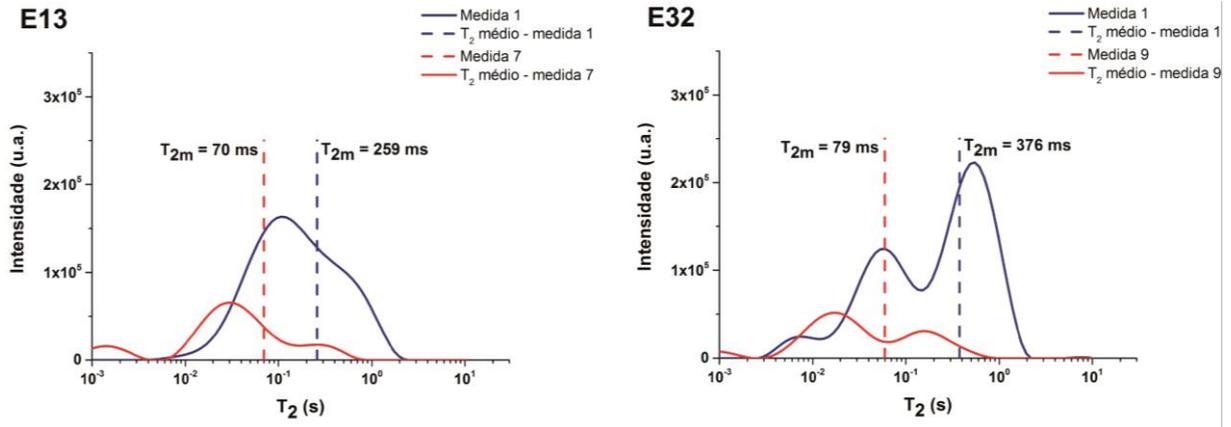


Figura 25 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras Indiana com *wormholes*, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (última medida, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

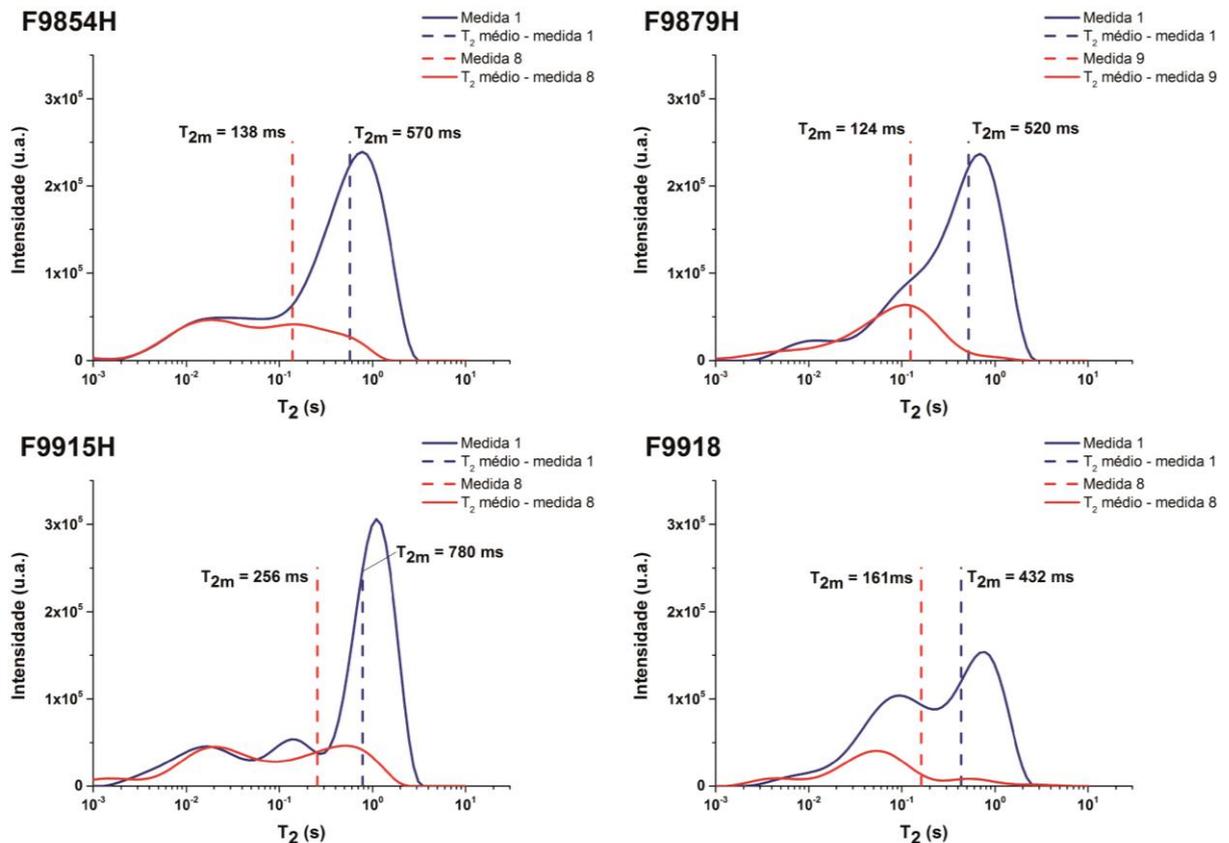


Figura 26 - Distribuições de tempos de relaxação T_2 de amostras de rochas reservatório da região do pré-sal com *wormholes*, após alto fluxo ácido, com as amostras saturadas (primeira medida, em azul) e após as secagens (última medida, em vermelho). As linhas tracejadas representam as medidas de T_2 médio da primeira e da última medida, em azul e vermelho, respectivamente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise das amostras IL #130 e IL #129, com baixas permeabilidades, apresentaram T_2 médio menor, também coerente com a discussão acima da relação do T_2 e a permeabilidade.

A diferença entre os valores de T_2 médio das amostras F98454H, F9979H, F9918H em torno de 500 ms quando comparados à amostra F9915H, em torno de 700 ms, pode ser relacionado a uma diferença de permeabilidade. Talvez a mesma explicação possa ser usada quando tratamos da diferença de T_2 médio entre as amostras E13 (259 ms) e E32 (376 ms).

Para relacionar de forma mais precisa o quanto de água é perdido em relação à amostra saturada, seria indicado realizar a primeira medida sem perdas de água do *wormhole*. Para tanto, a medida deveria ser realizada com a amostra sendo mantida saturada durante todo o tempo de secagem. Desta forma, estamos desenvolvendo um sistema para selar as amostras lateralmente, porém mantendo as bordas em água, utilizando uma resina do tipo epóxi, ainda em fase de testes.

8.2 Análise morfológica dos *wormholes*

A análise morfológica dos *wormholes* teve início com a seleção de sua estrutura a partir dos dados de μ CT. Nas figuras abaixo temos as imagens dos *wormholes* das amostras estudadas. A partir da Figura 27, pode-se notar a presença de um número pequeno de ramificações e um caminho principal pouco espesso nas amostras IL. Somente tivemos acesso a μ CT de uma amostra Indiana com alto fluxo (amostra E13), representada na Figura 28, em que pode-se notar um caminho principal com maior diâmetro e com um número maior de ramificações. Na Figura 29, temos representados os *wormholes* das amostras de rocha reservatório, apresentando caminhos principais com diâmetro intermediário e com um número maior de ramificações. As ramificações também apresentam comprimentos variados, com as das amostras de rocha reservatório apresentando maiores comprimentos.

As amostras Indiana submetidas a baixo fluxo ácido produziram *wormholes* de pequeno calibre e número pequeno de ramificações. Ao analisar imagens de tomografia antes do processo de acidificação, verificamos a presença de poros maiores nas rochas reservatório em relação aos calcários. As amostras de rocha reservatório estudadas são classificadas em grainstones, graisntones/rusdstone e laminito/esferulito. Estes tipos de carbonatos tendem a apresentar poros grandes, enquanto os calcários tendem a apresentar poros menores. Ao injetar o ácido, a presença de poros grandes aumentam a região de contato com o ácido, levando produzindo *wormholes* com maiores diâmetros, além de facilitar o aparecimento de ramificações. No entanto, na amostra submetida a alto fluxo, pode-se notar a presença e um *wormhole* espesso, com ramificações. Porém, diferentemente das outras amostras, as

ramificações ficam mais próximas do *wormhole* dominante, devido ao fato de uma vez um caminho preferencial a tendência do ácido é seguir por este mesmo caminho. No caso das amostras de rochas reservatório, a maior superfície de contato permite que o ácido siga por caminhos mais diversificados, aumentando assim a distância entre as ramificações e o caminho principal (bastante evidente na amostra F9854H).

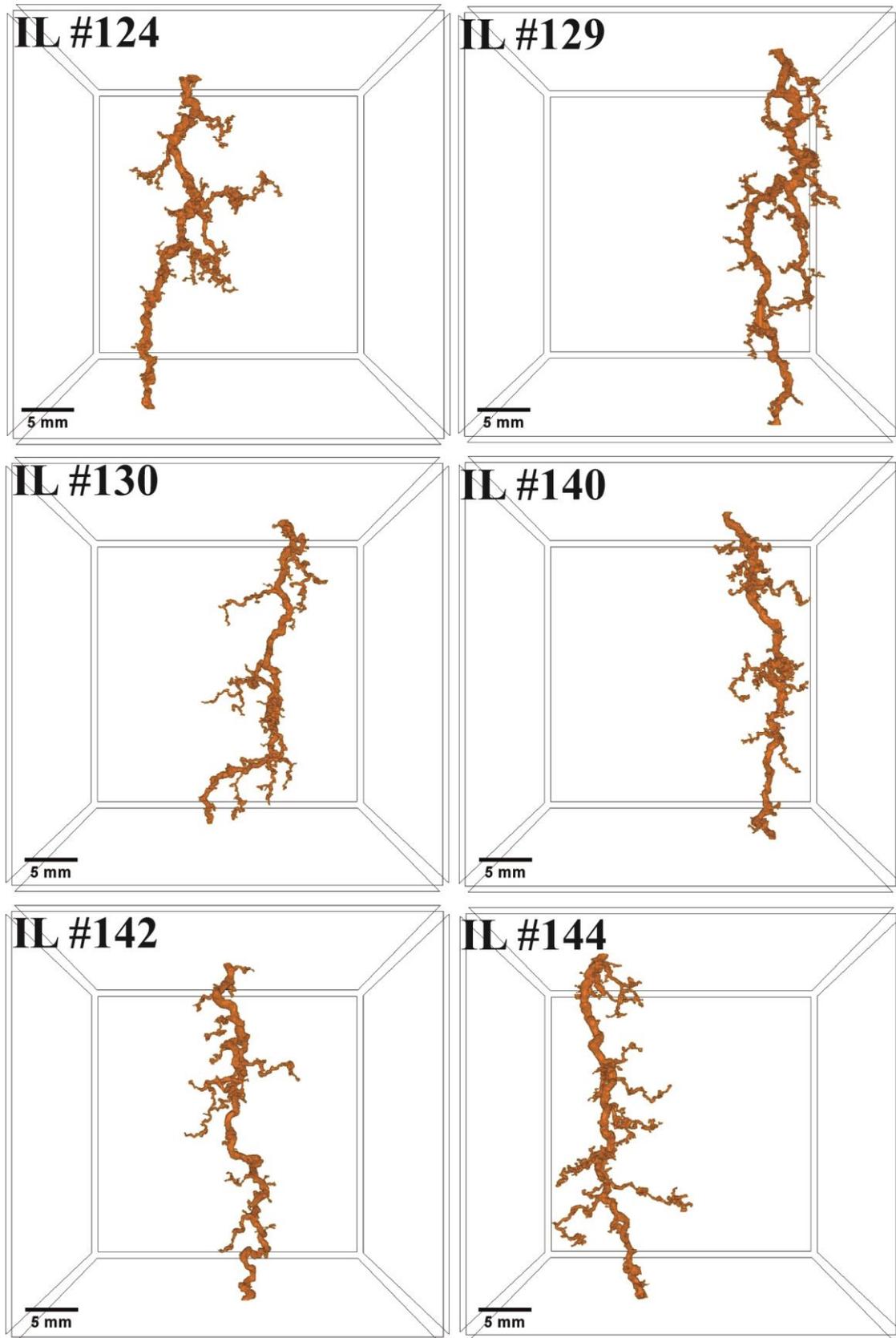


Figura 27 - Representação dos *wormholes* das amostras Indiana obtidos com baixo fluxo ácido.
Fonte: Elaborada pelo autor.

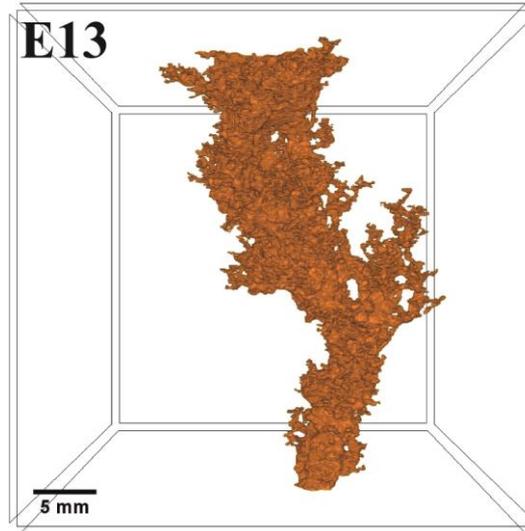


Figura 28 - Representação do *wormhole* da amostra Indiana obtida com alto fluxo ácido.
Fonte: Elaborada pelo autor.

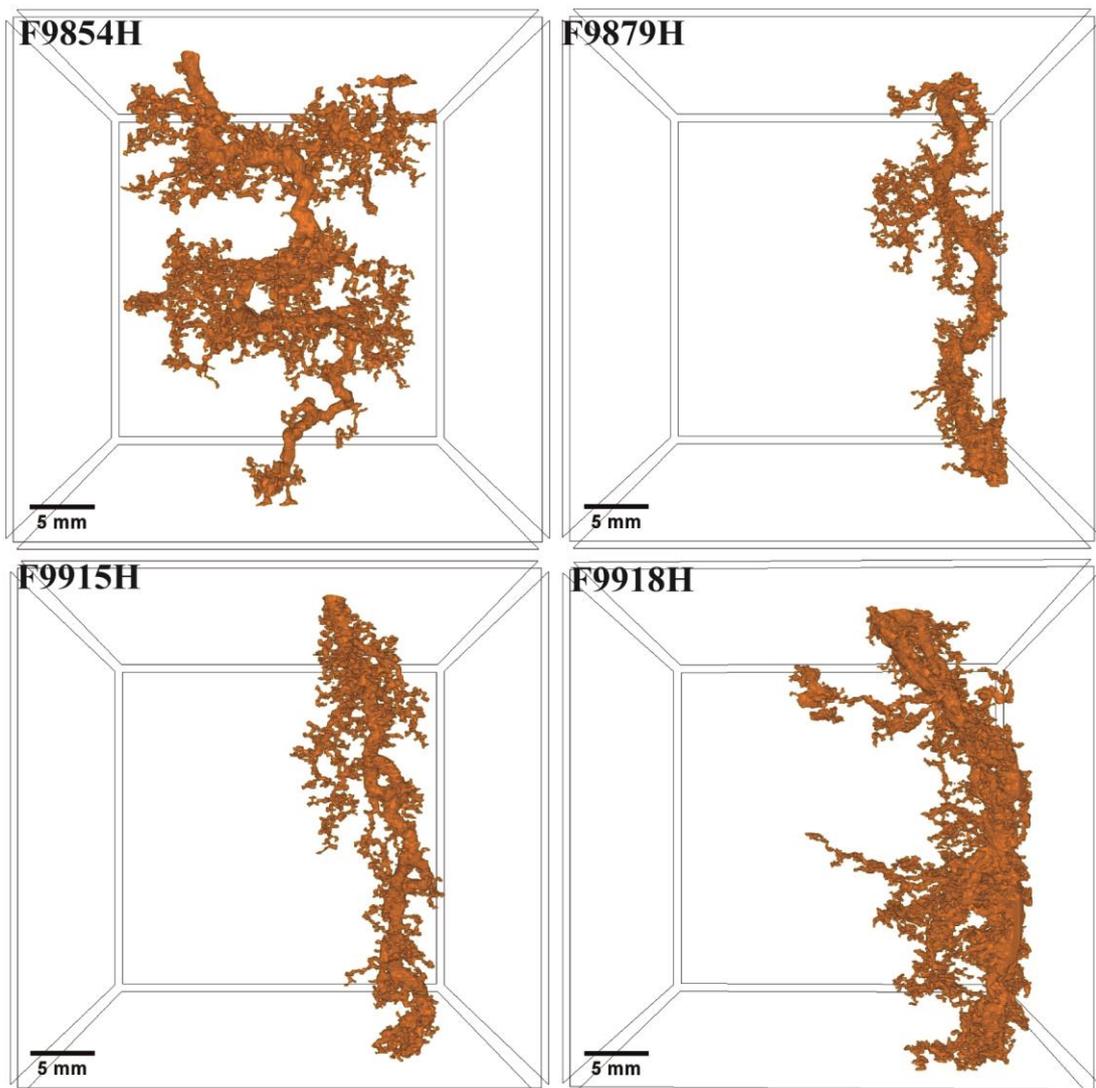


Figura 29 - Representação dos *wormholes* das amostras de rocha reservatório obtidos com baixo fluxo ácido.
Fonte: Elaborada pelo autor.

8.2.1 Dimensão fractal

A dimensão fractal pode ser relacionada à ramificação de estruturas semelhantes aos *wormholes*. Na Tabela 6 temos as medidas de DF das amostras estudadas. As amostras IL apresentaram DF próximas de 1,6. Como temos um objeto tridimensional, a dimensão fractal deveria estar entre 2 e 3. Ao observar a estrutura dos *wormholes* destas amostras, nota-se que se assemelham a linhas, com algumas ramificações, ou seja, estruturas praticamente bidimensionais. Coerente com Kalia (59), que afirma que conjuntos fractais bidimensionais possuem DF próxima de 1,6. Já ao analisar as estruturas das amostras de rocha reservatório e a amostra Indiana submetida a alto fluxo ácido, os *wormholes* são mais ramificados e claramente estruturas tridimensionais, o que é coerente com as medidas de DF destas amostras, apresentando valores em torno de 2,0.

Tabela 6 - Dimensão fractal (DF) obtida através da técnica de contagem de caixas nas imagens dos *wormholes* gerados por tratamento ácido em rochas carbonáticas. A μ CT da amostra E32 não foi obtida.

Amostra	Dimensão fractal
IL #124	1,67
IL #129	1,60
IL #130	1,57
IL #140	1,63
IL #142	1,56
IL #144	1,62
E13	2,23
E32	-----
F9854H	1,95
F9879H	1,93
F9915H	2,04
F9918H	2,16

Fonte: Elaborada pelo autor.

A propriedade fractal dos *wormholes* há muito é conhecida (60), sendo inclusive um dos parâmetros usados em simulações de invasão ácida em rochas carbonáticas. Contudo, não é de conhecimento do autor que sejam estudadas as DF em *wormholes* gerados em laboratório. O intuito deste trabalho neste sentido é de termos mais uma ferramenta de caracterização de amostras tratadas com ácido. Amostras com geologias diferentes, calcário das amostras IL e as amostras de rochas reservatório, apresentaram DF diferentes, indicando assim que a DF é um parâmetro que pode ser utilizado para diferenciar rochas de acordo com a geologia.

8.2.2 Comprimento e volume do caminho preferencial

O caminho preferencial, ou seja, o *wormhole* dominante, foi estudado ainda através de duas outras análises: o volume total e o comprimento do caminho principal. Na Tabela 7 temos as medidas de comprimento do caminho principal e volume do *wormhole* como um todo (ambos em *voxels*). Nas Figura 30-32 temos as representações dos caminhos sobrepostos aos *wormholes*.

A medida do comprimento do caminho principal permite inferir relações de tortuosidade do *wormhole*. Nas amostras estudadas, a diferença não foi significativa entre os grupos. Contudo, analisando pontualmente cada amostra, podemos notar que há amostras com alta tortuosidade, no caso da amostra F9854H, que se difere do restante do seu grupo, com valor próximo do dobro das outras amostras do grupo. Esta amostra é a única classificada como *graisntone*, indicando uma possível relação entre a geologia. Quanto às amostras Indiana, mesmo com a aplicação de um alto fluxo ácido, aumentando o volume do *wormhole* consideravelmente, seu comprimento é semelhante aos das IL obtidas com baixo fluxo ácido.

O volume dos *wormholes* apresentaram a relação esperada: as amostras IL com baixo fluxo apresentaram os menores volumes, seguidas das amostras de rocha carbonática e a amostra Indiana obtida com alto fluxo que apresentou o *wormhole* de maior volume.

Tabela 7 - Medidas do comprimento do caminho preferencial e volume do *wormhole*. Ambos os dados são dados em número de *voxels*, somente para efeito de comparação. A μ CT da amostra E32 não foi obtida.

Amostra	Comprimento (<i>voxels</i>)	Volume (<i>voxels</i>)
IL #124	1257,45	1283190
IL #129	1356,71	930708
IL #130	1299,59	1056193
IL #140	1260,85	940046
IL #142	1420,81	850565
IL #144	1069,55	1041304
E13	1277,38	16021377
E32	-----	-----
F9854H	1919,05	5854841
F9879H	1039,57	3888626
F9915H	1021,26	2648585
F9918H	986,32	7308493

Fonte: Elaborada pelo autor.

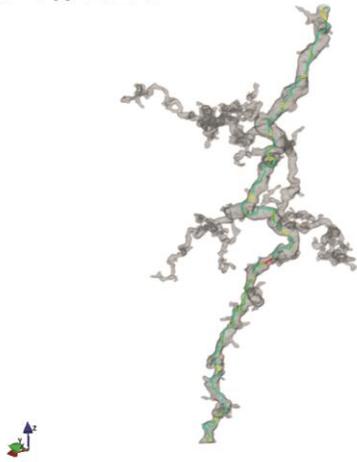
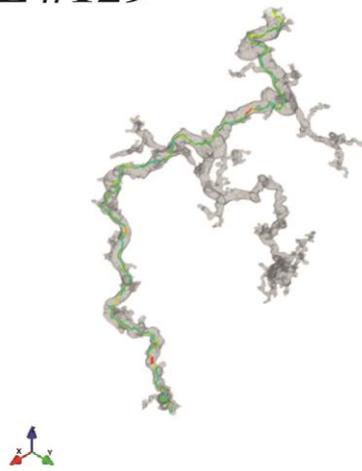
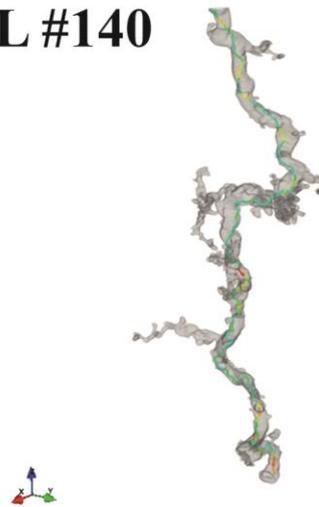
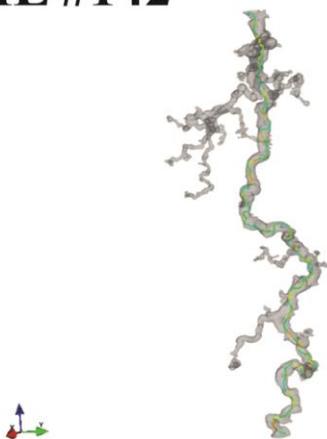
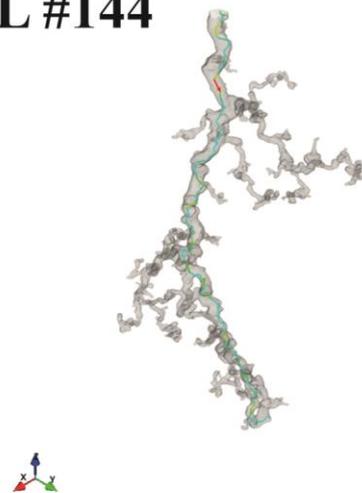
IL #124**IL #129****IL #130****IL #140****IL #142****IL #144**

Figura 30 - Representação dos *wormholes* e do caminho preferencial (indicado por setas) das amostras IL, submetidas a baixo fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

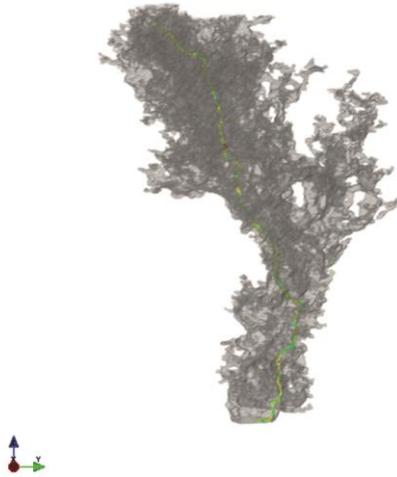
E13

Figura 31 - Representação dos *wormholes* e do caminho preferencial (indicado por setas) da amostra IL, submetida a alto fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

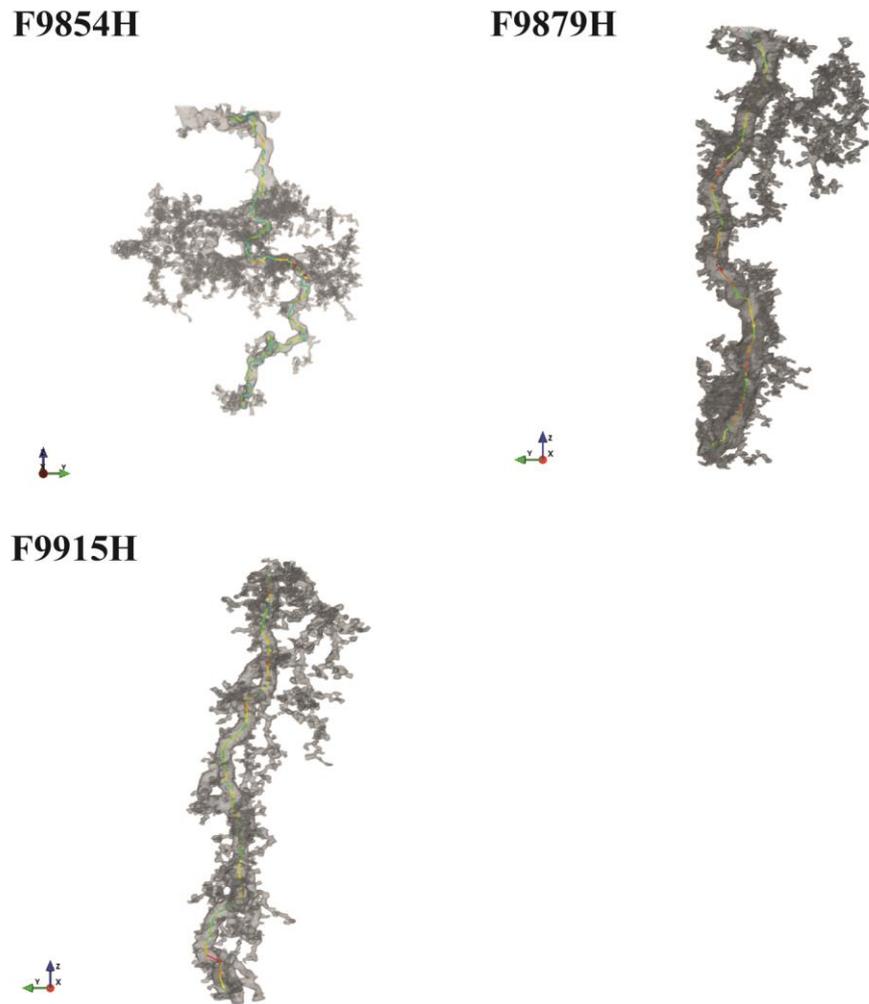


Figura 32 - Representação dos *wormholes* e do caminho preferencial (indicado por setas) das amostras de rochas reservatório, submetidas a baixo fluxo ácido.

Fonte: Elaborada pelo autor.

8.3 Imagens de RMN

O estudo de IRM em *wormholes* teve início com o trabalho que gerou a publicação em anexo (Anexo 1), sendo pioneira nesta área. (4)

As imagens por RMN foram obtidas no laboratório do grupo CIERMag, em um magneto 2 Tesla/30 cm supercondutor 85310HR (Oxford Instruments, Abingdon, UK) ligado a uma console Bruker Avance AVIII (Bruker-BioSpin, Inc., Billerica, MA, EUA), utilizando o software Paravision 5.1. Uma bobina de radiofrequência tipo sela cruzada (55) foi utilizada como sonda. Paralelamente enquanto o equipamento do nosso grupo era desenvolvido, continuamos a desenvolver estudos de IRM no CIERMag.

Após os testes de otimização da sequência de pulso, foi obtida a imagem do wormhole da amostra IL #144 através da técnica FLASH com os seguintes parâmetros: TR = 15 ms, TE = 6 ms; 32 médias; ângulo de flip = 6°, aproximadamente 130 minutos/medida, com uma matriz de aquisição de 256 x 256 x 342 pontos com uma resolução isotrópica de 204 μm^3 . A partir da Figura 33 pode-se notar a semelhança entre os dados de IRM e tomografia, mostrando que estruturas como o *wormhole* podem ser visualizadas por IRM, mesmo com técnicas convencionais de imagens.

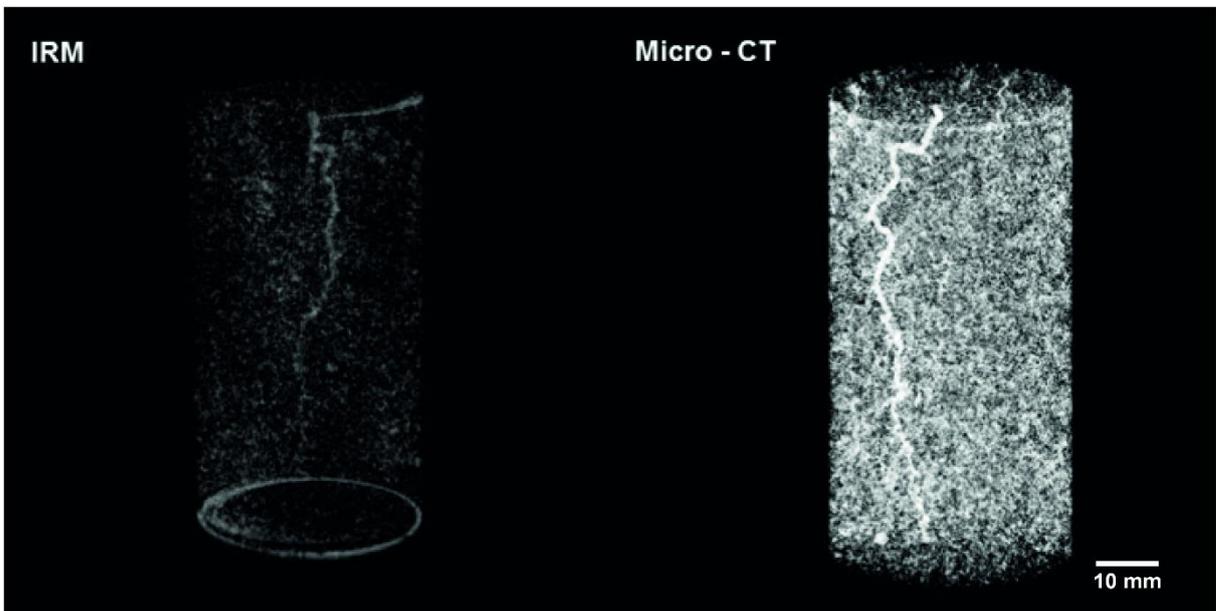


Figura 33 - Visualização do *wormhole* por IRM (esquerda) e por μCT (direita) para a amostra IL#144.
Fonte: Elaborada pelo autor.

A IRM da Figura 33 foi obtida com o uso de uma bobina de rf do tipo sela cruzada. Com o intuito de aumentar a qualidade das imagens, foi construída uma bobina de rf solenoidal. Contudo, durante a etapa de testes, o conjunto de bobinas de gradientes do CIERMag quebrou, impossibilitando a continuidade do trabalho.

As imagens de μCT ainda possuem resoluções e RSR superiores à IRM para análise morfológica de rochas após o processo de acidificação. No entanto, outras técnicas de IRM mais específicas ao uso em rochas podem auxiliar na caracterização dos *wormholes*. Desta forma, a IRM ainda é uma técnica promissora nesta área de estudo e deve ser mais explorada.

8.4 Instrumentação de IRM

A parte instrumental do projeto refere-se à construção do conjunto de bobinas de gradiente e uma bobina de rf para a transmissão e recepção do sinal. Para tanto, foram propostos dois conjuntos: uma bobina de gradiente em z, de alta intensidade e um conjunto de bobinas (em x, y e z) para a obtenção de imagens em três dimensões.

A bobina escolhida para a realização de perfis unidimensionais foi uma bobina de Maxwell multicamadas (três camadas). A geometria de Maxwell foi escolhida devido à sua eficiência e facilidade de construção, além de ser favorável à geometria das amostras (cilíndricas com geometria axial). A escolha de construí-la com três camadas deve-se à necessidade de uma bobina de alta eficiência, porém não necessariamente rápida, uma vez que as técnicas SPRITE não requerem mudanças bruscas de intensidade do gradiente. As especificações da bobina foram obtidas por meio de uma otimização numérica, onde foi estipulada uma região de 45 mm de uniformidade do gradiente (com desvio de até 95% do valor esperado), com uma eficiência aproximada de 26 mT/cm/A. Após construída, a bobina apresentou uma resistência de 0,42 Ω e uma indutância de 180 μ H.

A bobina foi projetada para ficar em um suporte de PVC (Figura 34), por ser fácil de trabalhar, suportar temperaturas favoráveis (até cerca de 90°C, quando começa a amolecer) e por ser resistente sob pressão. O projeto conta com um compartimento com água (comportando ao redor de 500 ml de água). A entrada de água neste compartimento é realizada através de uma mangueira com furos igualmente espaçados, induzindo a formação de turbulência. Este compartimento é perfeitamente isolado através de anéis de borracha e um sistema fechado sob pressão. A bobina foi enrolada manualmente em um sulco, para garantir a estabilidade mecânica, evitando a saída do fio da geometria desejada. A camada de fios foi coberta por uma resina do tipo epóxi, auxiliando na estabilização mecânica, e permitindo a troca de calor com o sistema de arrefecimento.

O sistema com a bobina foi projetado de forma a ser coaxial com a bobina de rf, utilizada tanto para a transmissão quanto para a recepção do sinal. A Figura 34 contém o desenho esquemático do conjunto pronto para o uso, bem como a bobina de gradiente e a bobina de rf com seus respectivos suportes apresentados separadamente.

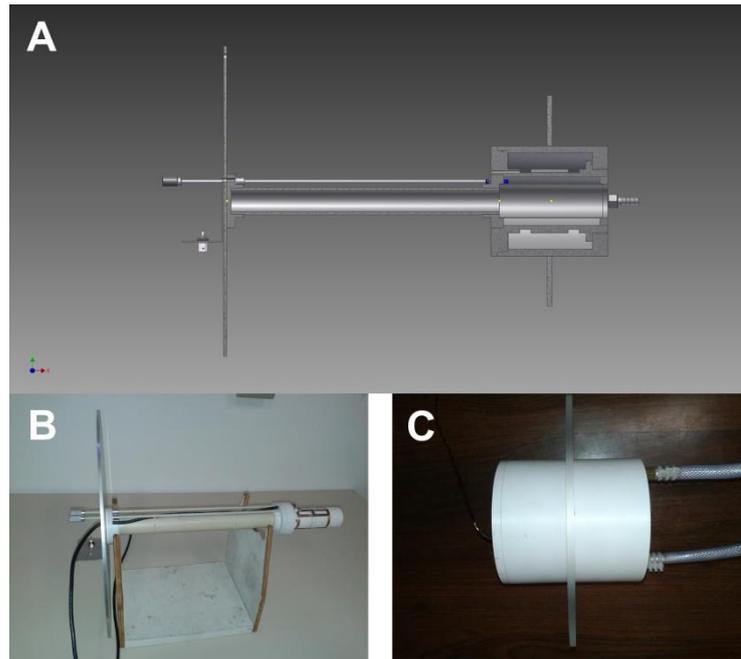


Figura 34 - Desenho esquemático do suporte para a bobina de gradiente acoplado à bobina de rf (A). Abaixo, a bobina de rf e seu suporte (B) seguido do suporte da bobina de gradiente unidimensional (C).
Fonte: Elaborada pelo autor.

O primeiro teste realizado foi a medida da potência dissipada no uso do sistema de arrefecimento, com um gerador de corrente contínua com corrente máxima de 6 A. Posicionamos dois termopares isolados do meio externo através de isopor: um termopar próximo à parte mais externa da bobina (próxima à terceira camada de fios, rente à massa plástica) e outro rente à primeira camada de fios, pela parte interna da bobina (na região onde estaria a bobina de rf). As temperaturas não variaram de forma significativa entre os dois termopares. Os dados estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Dados referentes ao teste de potência dissipada realizado na bobina de gradiente unidimensional, sem o sistema de arrefecimento. A temperatura foi aferida externamente, contudo próxima à bobina.

Duração da medida (min)	Corrente (A)	Aumento de temperatura (°C)
5,00	1,00	0,50
5,00	3,25	5,70
5,00	3,25	4,90
10,00	6,00	25,00
10,00	6,00	17,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

A bobina de rf utilizada foi uma bobina do tipo sela cruzada, construída baseada em um projeto usado em imagens de pequenos animais (55), com dimensões semelhantes as pretendidas (*plugs* cilíndricos de 3,8 de diâmetro por 6 cm de comprimento) e usada também no campo magnético de 2 T. Devido às dimensões, uma vez que o circuito de sintonia da bobina de rf está bem próximo do suporte da bobina de gradiente, foi adaptado um sistema de blindagem com o uso de uma fita de cobre ao redor da bobina de rf, mas com um recorte próximo ao circuito, para que o circuito não entrasse em curto. O sistema pronto é sintonizado na frequência de ressonância 85,20 MHz, frequência de Larmor do próton no campo de 2 T.



Figura 35 - Figura do sistema para obtenção de perfis unidimensionais, composto pelo suporte, a bobina de gradiente e a bobina de rf.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O próximo passo foi a construção do filtro para a bobina de gradiente. Um filtro passa baixa foi construído na faixa de áudio para garantir que não fosse levado sinal de rf para o amplificador do gradiente. Para a frequência de ressonância de 85,20 MHz, o filtro possui uma atenuação de aproximadamente 60 dB. Na Figura 36 há um diagrama de blocos representando a forma como o sistema foi montado. O espectrômetro a ser usado para a realização das imagens é um Redstone (TecMag), com um amplificador Tomco (500 W, modelo BT00500) para a rf e um conjunto de amplificadores Techrom (modelo 7548) para os gradientes. O duplexador contém dois pares de diodos cruzados, e um cabo de quarto de onda ($\lambda/4$) e um pré-amplificador.

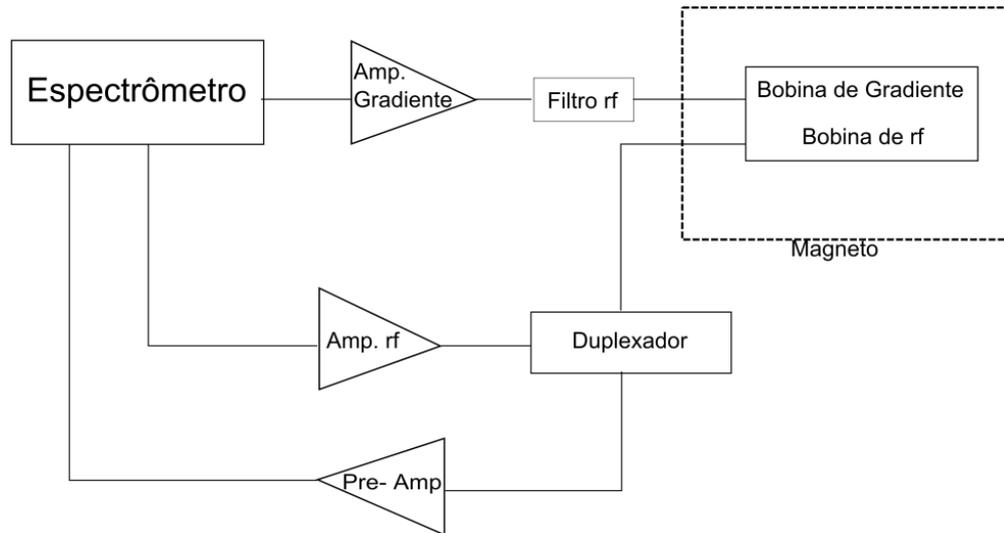


Figura 36 - Diagrama de blocos apresentando a forma de montagem do sistema para a obtenção de imagens.
Fonte: Elaborada pelo autor.

O sistema de gradientes, em conjunto com a bobina de rf, foi posto em funcionamento. A medida de indutância da bobina de gradiente foi necessária para a escolha do circuito de compensação do amplificador.

A medida da eficiência do gradiente foi realizada com o uso de uma amostra cilíndrica de cerâmica com 2,5 cm de diâmetro e 3,3 de comprimento. A cerâmica, de baixa permeabilidade, foi posta em um tubo com água e foram obtidos perfis com a técnica de spin-eco. A medida da intensidade do gradiente é obtida através da relação:

$$\Delta G = \frac{\Delta f}{\gamma L} \quad (39)$$

em que Δf é o intervalo de frequência obtido (medido no perfil), γ é a razão giromagnética do ^1H (4258 Hz/Gauss) e L o comprimento da amostra em cm. Durante a aplicação dos pulsos de gradiente, monitora-se a tensão de saída do gradiente com um osciloscópio. Através da relação de amplificação dada pelo fabricante (1 V para 20 A), obtêm-se a corrente aplicada. A eficiência é medida então dividindo o valor obtido do gradiente pela medida de corrente. Os valores medidos foram: $\Delta f = 29296$ Hz, o que implica que o gradiente aplicado foi de 2,08 Gauss/cm; corrente aplicada de 0,98 A, conseqüentemente uma eficiência de 2,16 Gauss/cm A, próximo do valor esperado de 2,6 Gauss/cm A.

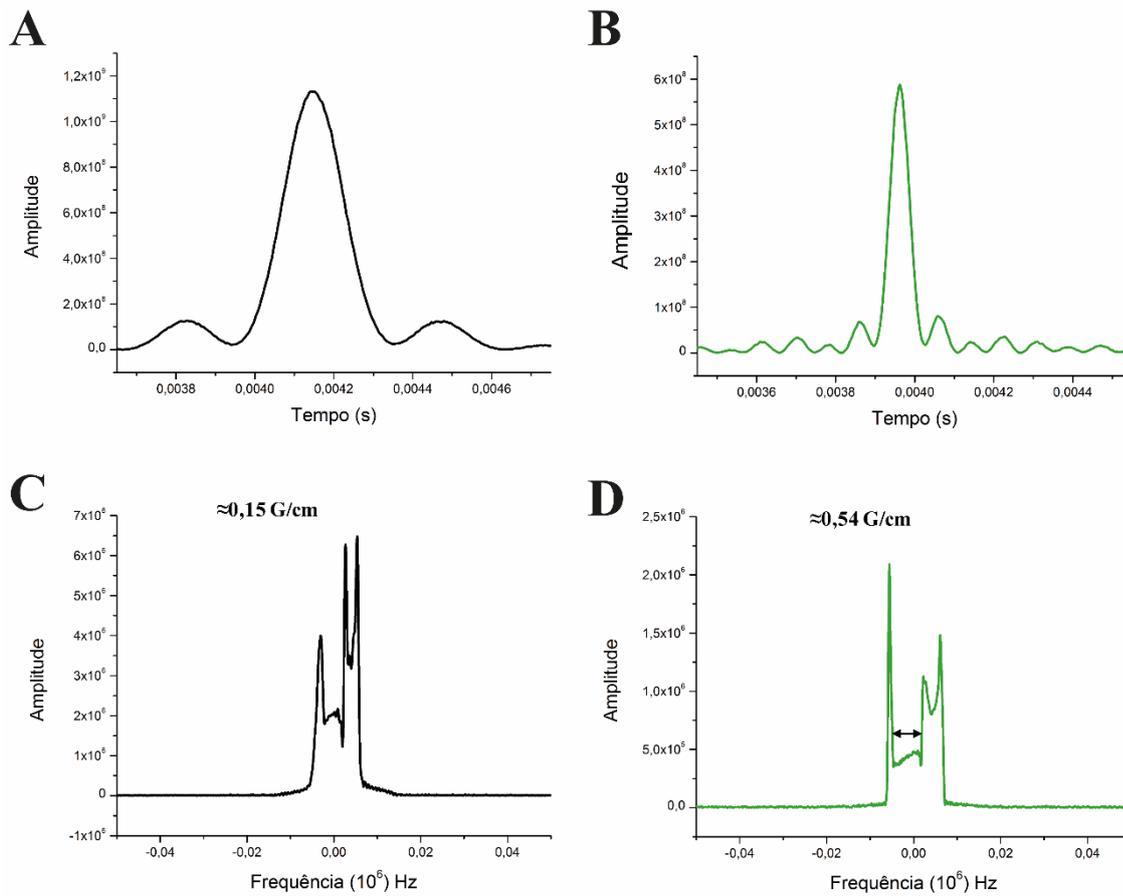


Figura 37 - Perfis unidimensionais utilizados na calibração da bobina de gradiente projetada para obtenção de perfis 1D. O objeto utilizado foi um tubo de ensaio com água e uma cerâmica cuja perda de sinal é representada pela seta na parte inferior direita.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O próximo passo foi a confecção de um sistema com gradientes em três eixos. O sistema foi baseado na arquitetura utilizada tradicionalmente em sistemas de imagens médicas. Consiste de três conjuntos: os gradientes em x e y são obtidos com bobinas do tipo Golay, deslocadas de 90° entre elas e o gradiente em z é obtido com um par de bobinas de Helmholtz, porém com correntes contrárias (bobina de Maxwell). Devido às dimensões das amostras e por este ser um projeto piloto, optou-se por não utilizar blindagens ativas.

O sistema foi baseado em sistema de corpo humano, redimensionado para as dimensões de interesse do grupo, com uma uniformidade de 95% em uma região esférica de 45 mm de diâmetro.

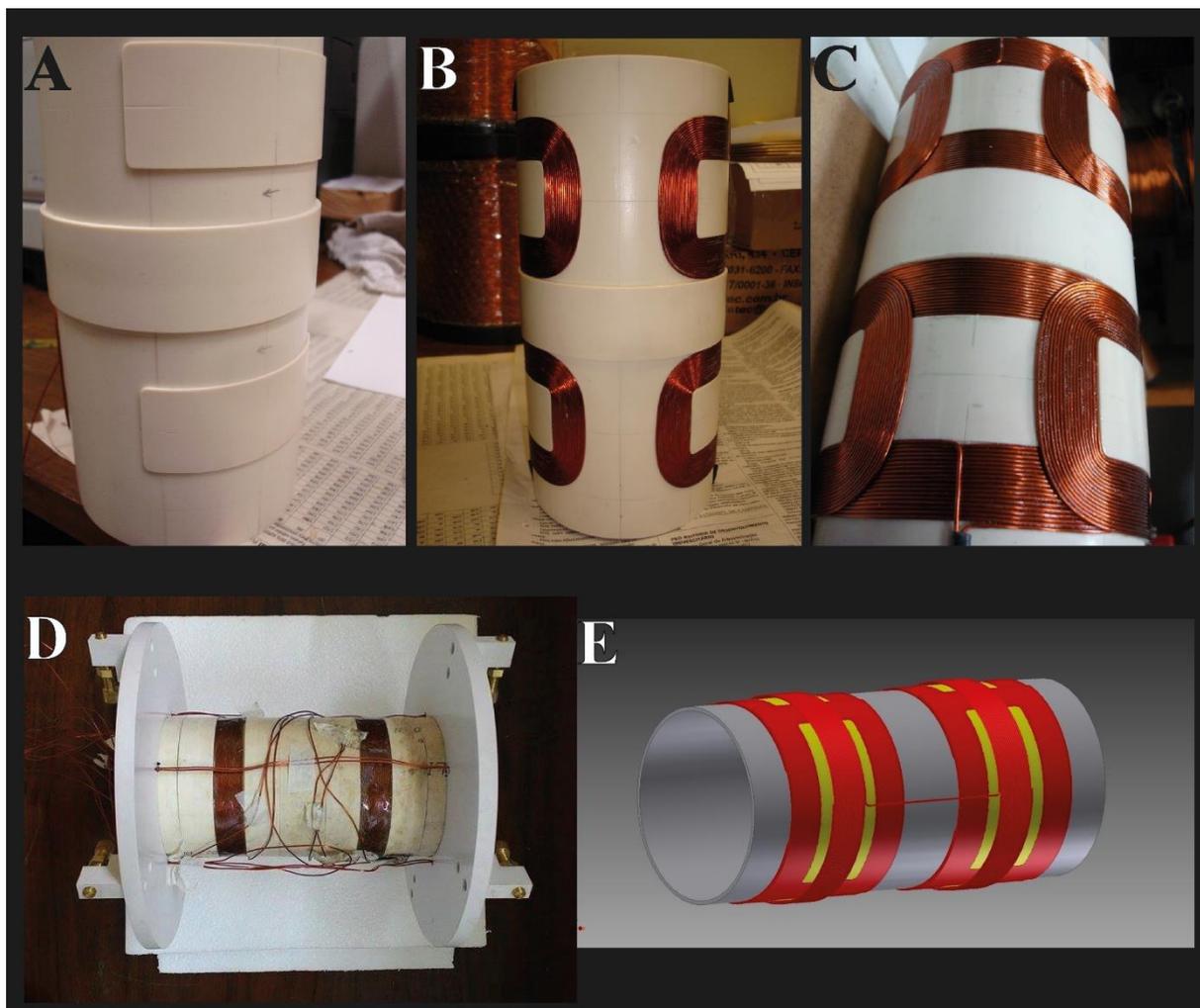


Figura 38 - Figura representando o conjunto de bobinas de gradiente de campo projetado para a realização de imagens tridimensionais. (A) tubo de pvc com sulcos para a fixação da bobina, (B) primeiro conjunto de bobina responsável pelo gradiente transversal em uma dimensão, (C) segundo conjunto de bobinas transversais deslocado em 90° , (D) conjunto de bobinas construído com a última camada referente ao gradiente longitudinal e (E) desenho esquemático do conjunto de bobinas de gradiente.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O processo de calibração dos gradientes foi realizado com uso de um cilindro contendo água deionizada disposto axialmente. Com o uso de uma sequência unidimensional do tipo spin eco, o sinal obtido após a transformada de Fourier permite o cálculo da intensidade do gradiente e, posterior medida da eficiência. A eficiência medida foi de cerca de $0,5 \text{ G/cm/A}$. A baixa eficiência deve-se à escolha de um sistema rápido que permita uma variação brusca da intensidade do gradiente. Na Figura 39 temos exemplos das medidas de perfis, medida com uma amostra esférica com uma solução de sulfato de cobre.

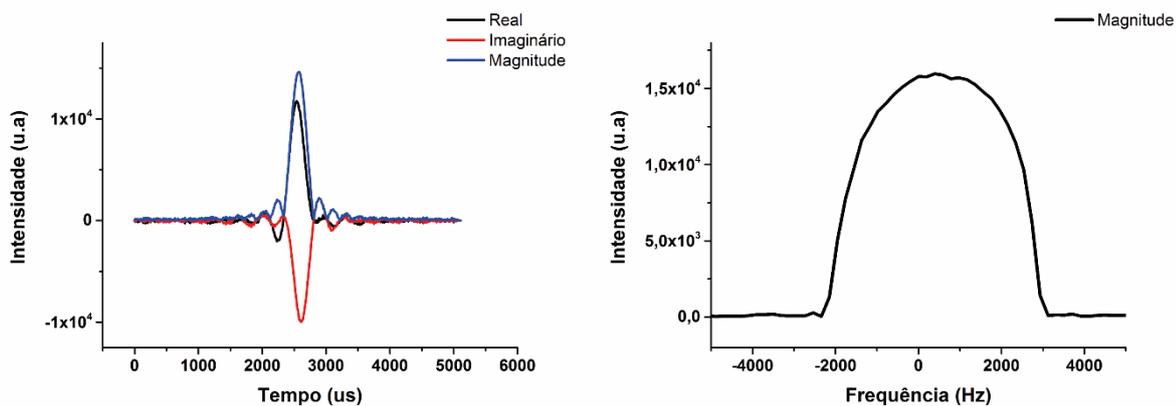


Figura 39 - Medida de perfil de uma amostra esférica utilizada para a calibração do conjunto de bobinas.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os equipamentos da TecMag permitem um controle altamente preciso nas variáveis utilizadas, em que a sequência de pulso é inserida diretamente em um diagrama de pulso. Os parâmetros de entrada mais comuns em sistemas de imagens tais como tempo ao eco, tempo de repetição, campo de visão e resolução, não são inseridos diretamente. O controle permite que sejam inseridos dados como largura de banda, intensidade do gradiente, tempo de subida, duração e amplitude do pulso de rf. Os valores a serem inseridos são calculados previamente através de uma rotina escrita em Visual Basic®.

As primeiras imagens foram obtidas em um *phantom* com um conjunto de peças de montar (LEGO®) em um tubo de plástico contendo uma solução de CuSO_4 . A escolha deste tipo de amostra deve-se a suas dimensões bem definidas, o que permite calibrar de forma mais precisa os gradientes.

Após a calibração do sistema, imagens utilizando a técnica spin eco foram obtidas com os seguintes parâmetros (Figura 40): espessura do corte 4mm, 1 média, resolução nominal 6 mm, $\text{TR}=2\text{s}$, $\text{TE}=20\text{ms}$, com gradientes transversais de aproximadamente 0,50 G/cm e longitudinal de 0,28 G/cm.

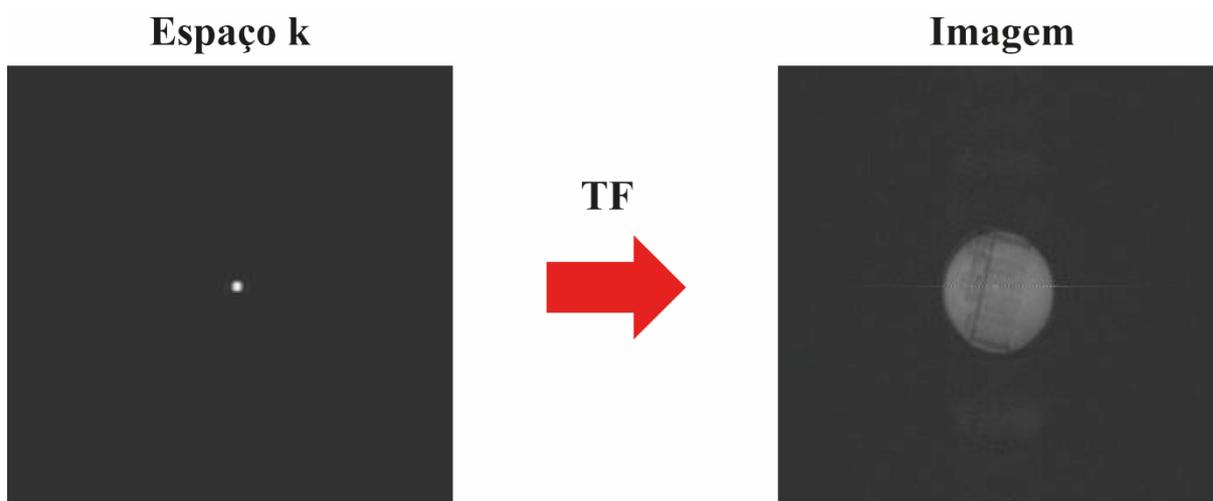


Figura 40 - Imagem por Ressonância Magnética de um *phantom*. À esquerda temos o dado no espaço k e à direita, após a transformada de Fourier 2D, temos a imagem.
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 40, pode-se notar uma deformação da IRM do *phantom* em virtude de erros na compensação do gradiente. Para tanto, a calibração e posicionamento dos gradientes deve ser realizado de maneira mais fina, com um objeto retangular com dimensões bem definidas.

9 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo deste trabalho foi a caracterização de rochas carbonáticas submetidas a tratamento ácido com formação de *wormholes*. No que concerne às medidas morfológicas, houve diferença entre os grupos de IL e rochas reservatório nas medidas de DF. As medidas de comprimento e volume não apresentaram diferenças, que possivelmente podem ser devido à forma de análise destas. Assim, as medidas de comprimento ainda podem ser melhoradas, principalmente através de medidas das ramificações, como a distância destas ao caminho principal.

As medidas de secagem permitiram observar o comportamento de regiões distintas: água livre, água com restrição de mobilidade por capilaridade e água ligada à argila. Não é de nosso conhecimento que haja algum método de secagem de amostra por meio unicamente de vácuo, principalmente em aplicações em geologia. Outro achado interessante é que o padrão da distribuição foi dependente da permeabilidade que a rocha tinha antes do processo de acidificação.

De maneira geral, os resultados mostraram que, excluído a DF, as outras medidas como o T_2 médio, comprimento do caminho principal e padrão de secagem não possuem uma diferença de acordo com a geologia da rocha estudada. A ausência de valores de petrofísica básica também dificultou uma melhor análise dos dados. O acesso às amostras antes do tratamento ácido, também seria importante, permitindo a comparação dos dados na mesma amostra, principalmente quando levadas em consideração a grande complexidade e variedade das rochas carbonáticas.

O nosso grupo foi pioneiro no estudo de *wormholes* por meio de técnicas de IRM, gerando um artigo (Anexo1). Os dados foram obtidos no laboratório do Centro de Imagens e Espectroscopia in vivo por Ressonância Magnética (CIERMag), com o uso de um sistema comercial Bruker. Paralelamente ao desenvolvimento do sistema de imagens do nosso grupo, era planejado que continuaríamos a usar este sistema no estudo de *wormholes*. No entanto, o sistema de gradientes do CIERMag quebrou, não tendo sido consertado até o momento de depósito deste trabalho.

No que concerne à instrumentação, apresentamos as etapas necessárias à adaptação de um sistema de espectroscopia e relaxometria em um sistema de imagens. Embora possua elementos em comum, não é um trabalho trivial. A experiência adquirida durante este processo será de grande importância no desenvolvimento de um novo projeto do nosso grupo em parceria

com o Cenpes/Petrobras, cujo tema é justamente o estudo de tratamento ácido de rochas carbonáticas utilizando técnicas de RMN, incluindo imagens.

O projeto está em fase de contratação dando continuidade no estudo de processos de acidificação em rochas carbonáticas. Este projeto contempla o desenvolvimento de um sistema de imagens dedicado a estudos de meios porosos. O projeto do conjunto de bobinas será mais refinado, permitindo intensidades de gradientes de campo maiores, porém mantendo a velocidade alta do sistema. Enquanto o sistema estiver sendo projetado e construído, o conjunto de bobinas desenvolvido neste trabalho continuará a ser utilizado.

O projeto também contempla o estudo da dinâmica de troca entre regiões que possuam tempos de relação distintos em rochas que tenham sofrido tratamento ácido. Uma possível forma de estudar a comunicação entre as regiões com diferentes tempos de relaxação é o uso da técnica $T_2 \times T_2$ *Exchange*. Durante o processo de acidificação, com o uso de inibidores por exemplo, ao mesmo tempo que se forma um canal preferencial, pode também haver uma perda de comunicação entre poros, que pode ser medida com o uso da técnica $T_2 \times T_2$ *Exchange*.

Desta forma, o trabalho aqui apresentado abre portas para novas técnicas e estudos de caracterização dos *wormholes*, tendo papel importante e ação direta na indústria petrolífera.

REFERÊNCIAS

- 1 COATES, G. R.; XIAO, L.; PRAMMER, M. G. **NMR Logging: principles and applications**. Houston: Halliburton Energy Services, 1999.
- 2 DONG, H.; BLUNT, M. J. Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. **Physical Review E**, v. 80, p. 1-11, 2009.
- 3 MITCHELL, J.; CHANDRASEKERA, T. C.; HOLLAND, D. J.; GLADDEN, L. F.; FORDHAM, E. J. Magnetic resonance imaging in laboratory petrophysical core analysis. **Physics Reports**, v. 526, p. 165-225, 2013.
- 4 KREBS, M.; LUNGWITZ, B.; SOUZA, A.; PEPIN, A.; MONTOYA, S.; SCHLICHT, P.; BOYD, A.; VIDOTO, E.; POLLI, R. S.; BONAGAMBA, T. J. The first visualization of acid treatments on carbonates with 3D nuclear magnetic resonance imaging (NMRI). **SPE Journal**, v. 20, p. 678-688, 2015.
- 5 BONAGAMBA, T. J. **Seleção de planos em tomografia por ressonância magnética nuclear**. 1986. 219p. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 6 MONTRAZI, E. T. **Estudo de cerâmicas porosas de alumina através da medida de tempos de relaxação via ressonância magnética nuclear**. 2012. 164p. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 7 D'EURYDICE, M. N. **Desenvolvimento de metodologias para o estudo de meios porosos por ressonância magnética nuclear**. 2011. 172p. (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 8 OLIVEIRA, E. L. **Difusão de spins nucleares em meios porosos - uma abordagem computacional da RMN**. 2015. 143p. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 9 SOUZA, A. A. **Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear**. 2012. 208p. (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 10 SILVA, R. O. **Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas**. 2014. 207p. (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

11 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. **Physical Review**, v. 69, p. 37-38, 1946.

12 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. **Physical Review**, v. 70, p. 460, 1946.

13 HAACKE, E. M.; BROWN, R. W.; THOMPSON, M. R.; VENKATESAN, R. **Magnetic Resonance Imaging**: physical principles and sequence design. New York: Wiley-Liss, 1999.

14 MUIR, C. E.; BALCOM, B. J. Pure phase encode magnetic resonance imaging of fluids in porous media. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 77, p. 81-113, 2012.

15 BLOEMBERGEN, N.; PURCELL, E. M.; POUND, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. **Physical Review**, v. 73, n. 7, p. 679-712, 1948.

16 BERMAN, P.; LEVI, O.; PARMET, Y.; SAUNDERS, M.; WIESMAN, Z. Laplace inversion of low-resolution NMR relaxometry data using sparse representation methods. **Concepts in Magnetic Resonance Part A**, v. 42A, p. 72-88, 2013.

17 BORGIA, G. C.; BROWN, R. J.; FANTAZZINI, P. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. **Journal of magnetic resonance**, v. 132, n. 1, p. 65-77, 1998.

18 HAASE, A.; FRAHM, J.; MATTHAEI, D.; HÄNICKE, W.; MERBOLDT, K.-D. FLASH imaging: rapid NMR imaging using low flip-angle pulses. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 67, p. 258-266, 1986.

19 EDELHOFF, D.; WALCZAK, L.; HENNING, S.; WEICHERT, F.; SUTER, D. High-resolution MRI velocimetry compared with numerical simulations. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 235, p. 42-49, 2013.

20 WEIGER, M.; PRUESSMANN, K. P. MRI with zero echo time. In: HARRIS, R. K.; WASYLISHEN, R. E. (Eds.). **Encyclopedia of magnetic resonance**. Chichester: John Wiley, 2012.

21 BALCOM, B. J.; MACGREGOR, R. P.; BEYEA, S. D.; GREEN, D. P.; ARMSTRONG, R. L.; BREMNER, T. W. Single-point ramped imaging with T1 enhancement (SPRITE). **Journal of Magnetic Resonance**, v. 123, p. 131-134, 1996.

22 BALCOM, B. J. SPRITE imaging of short relaxation time nuclei. In: BLÜMLER, P.; BLÜMICH, B. (Eds.). **Spatially resolved magnetic resonance**: methods, materials, medicine, biology, rheology, geology, ecology, hardware. New York: Wiley-VCH, 1998.

23 SALMON, C. E. G. **Desenvolvimento e aplicações clínicas de um sistema integrado transdutor/bobinas de gradientes de alto desempenho para obtenção de imagens por ressonância magnética em 0.5 Tesla**. 2005. 159p (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

24 CHEN, Q.; MARBLE, A. E.; COLPITTS, B. G.; BALCOM, B. J. The internal magnetic field distribution, and single exponential magnetic resonance free induction decay, in rocks. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 175, p. 300-308, 2005.

25 TURNER, R. Gradient coil design: a review of methods. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 11, p. 903-920, 1993.

26 JIN, J. **Electromagnetic analysis and design in magnetic resonance imaging**. New York: CRC, 1999.

27 XAVIER, R. F. **Desenvolvimento de metodologia de supressão de solvente por espectroscopia localizada por RMN(1H MRS) utilizando pulsos de RF adiabáticos com aplicação em medidas de açúcares em frutas**. 2005. 138p. (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

28 BROAD, W. J. Riddle of the Nobel debate. **Science**, v. 207, p. 37-38, 1980.

29 HOUNSFIELD, G. N. Computerized transverse axial scanning (tomography). 1. Description of system. **The British journal of radiology**, v. 46, n. 552, p. 1016-22, 1973.

30 CNUUDE, V.; MASSCHAELE, B.; DIERICK, M.; VLASSENBROECK, J.; VAN HOOREBEKE, L.; JACOBS, P. Recent progress in X-ray CT as a geosciences tool. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 826-832, 2006.

31 VINEGAR, H. J. X-Ray CT and NMR imaging of rocks. **Journal of Petroleum Technology**, v. 38, n. 3, p. 257-259, 1986.

32 DULIU, O. G. Computer axial tomography in geosciences: an overview. **Earth-Science Reviews**, v. 48, n. 4, p. 265-281, 1999.

33 ELLIOTT, J. C.; DOVER, S. D. X-Ray microtomography. **Journal of Microscopy-Oxford**, v. 126, n. May, p. 211-213, 1982.

34 PRINCIPLES of computerized tomographic imaging. Philadelphia, 2001. Disponível em: < http://encompass.library.cornell.edu/cgi-bin/checkIP.cgi?access=gateway_standard%26url=http://epubs.siam.org/ebooks/siam/classics_in_applied_mathematics/cl33 >. Acesso em: 20/10/2015.

- 35 KAPLAN, I. **Nuclear physics**. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- 36 CHASE, G. D.; RABINOWITZ, J. L. **Principles of radioisotope methodology**. Michigan: Burgess Pub. Co., 1962.
- 37 JENKINS, R. **Quantitative X-Ray spectrometry**. New York: Marcel Dekker, 1995.
- 38 COLGATE, S. A. Gamma-Ray absorption measurements. **Physical Review**, v. 87, n. 4, p. 592-601, 1952.
- 39 HERMAN, G. T. **Image reconstruction from projections: the fundamentals of computerized tomography**. New York-London: Academic Press, 1980.
- 40 BROOKS, R. A.; MITCHELL, L. G.; O'CONNOR, C. M.; CHIRO, G. D.; BROOKS, R. A. On the relationship between computed tomography numbers and specific gravity. **Journal of Computer Assisted Tomography**, v. 5, n. 4, p. 598, 1981.
- 41 PIRESA, L. F.; BORGES, J. A. R.; BACCHI, O. O. S.; REICHARDT, K. Twenty-five years of computed tomography in soil physics: A literature review of the Brazilian contribution. **Soil & Tillage Research**, v. 110, p. 197-210, 2010.
- 42 MARTZ, H.; AZEVEDO, S.; BRASE, J.; WALTJEN, K.; SCHNEBERK, D. Computed tomography systems and their industrial applications. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes**, v. 41, n. 10, p. 943-961, 1990.
- 43 TIAB, D.; DONALDSON, E. C. **Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties**. New York: Elsevier Inc, 2012.
- 44 BURYAKOVSKY, L.; CHILINGAR, G. V.; RIEKE, H. H.; SHIN, S. **Fundamentals of the petrophysics of oil and gas reservoirs**. Massachusetts: Wiley, 2012.
- 45 TERRA, G. J. S. et al. Classificação de rochas carbonáticas aplicável às bacias sedimentares brasileiras. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 18, p. 9-29, 2010.
- 46 PRÉ-SAL. Brasil, 2015. Disponível em: < <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/> >. Acesso em: 18/01/2016.
- 47 KALFAYAN, L. **Production enhancement with acid stimulation**. Tulsa, Oklahoma, United States: PennWell Books, 2008.

- 48 MCDUFF, D.; JACKSON, S.; SHUCHART, C.; POSTL, D. Understanding wormholes in carbonates: unprecedented experimental scale and 3D visualization. **SPE Journal**, v. 62, n. 10, p. 78-81, 2010.
- 49 FREDD, C. N.; MILLER, M. J. Validation of carbonate matrix stimulation models. **SPE Journal**, v. 5, p. 1-14, 2000.
- 50 MANDELBROT, B. **Fractals: form, chance and dimension**. San Francisco: W.H.Freeman & Company, 1977.
- 51 MANDELBROT, B. **The fractal geometry of nature** San Francisco: Freeman, 1983.
- 52 LOPES, R.; BETROUNI, N. Fractal and multifractal analysis: a review. **Medical Image Analysis**, v. 13, p. 634-649, 2009.
- 53 RUSSEL, D.; HANSON, J.; OTT, E. Dimension of strange attractors. **Physical Review Letters**, v. 45 n. 14, p. 1175–1178, 1980.
- 54 KIINKENBERG, B. A review of methods used to determine the fractal dimension of linear features. **Mathematical Geology**, v. 26, p. 23-46, 1994.
- 55 PAPOTI, D. **Transdutores de RF para experimentos de imagens de pequenos animais**. 2006. 144p. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- 56 SILIN, D.; JIN, S. G.; PATZEK, T. Robust determination of the pore space morphology in sedimentary rocks. **Journal of Petroleum Geology**, v. 9, p. 1-15, 2004.
- 57 KLEINBERG, R. L.; VINEGAR, H. J. NMR properties of reservoir fluids. **Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts**, v. 37, p. 1-13, 1996.
- 58 SCHÖN, J. H. **Physical properties of rocks: a workbook**. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- 59 KALIA, N.; BALAKOTAIAH, V. Modeling and analysis of wormhole formation in reactive dissolution of carbonate rocks. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 919 - 928, 2007.
- 60 GHOMMEM, M.; ZHAO, W.; DYER, S.; QIU, X.; BRADY, D. Carbonate acidizing: modeling, analysis, and characterization of wormhole formation and propagation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 18-33, 2015.

ANEXO I



SPE 168198

The First Visualization of Acid Treatments on Carbonates With 3D Nuclear Magnetic Resonance Imaging (NMRI)

M. Krebs, SPE, Clausthal University of Technology; B. Lungwitz, SPE; A. Souza; A. Pépin, SPE; S. Montoya; P. Schlicht; A. Boyd, SPE; Schlumberger, and E. Vidoto; R. Polli; and T. Bonagamba, Universidade de São Paulo

Copyright 2014, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, USA, 26–28 February 2014.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Carbonate reservoirs with their high hydrocarbon potential show often a great heterogeneity in their inner rock structure, wherefore stimulation treatments are often necessary to maintain or establish fluid production. Therefore, core flow tests are usually conducted to test and model stimulation treatments within a laboratory scale in order to predict their performance. The visualization of wormholes that were created within core flow tests requires novel technologies for evaluation and pathway prediction purposes. Unfortunately, past visualization techniques were always associated with the destruction of the core sample and in that way, an increased demand raised in non-destructive methods.

Nuclear Magnetic Resonance Imaging (NMRI) is such a method that fulfills the approach of being non-destructive. The technology is widely known by medical applications, but has never been used before in correlation with 3D rock imaging. Hence, this study developed a procedure on how to use the NMRI technology to visualize wormholes with NMRI in 3D.

Therefore, a comprehensive study was started by initially choosing and obtaining various core samples that have different contents of calcite and dolomite. These core samples were imaged with the NMRI and μ CT technology in their unchanged state as well as basic petrophysical experiments were conducted for initial experiments. The μ CT technology was utilized as reference visualization technique, since it provides a very high resolution with a corresponding high level of detail. Afterwards, core flow tests were conducted on the core samples with various acid systems and wormholes generated. Finally, the core samples with wormholes were imaged again with the NMRI and μ CT technology, whereby the NMRI acquisition technique was improved towards imaging of rock samples and the results were compared to the μ CT results. The NMRI results showed moderate imaging achievements for the unchanged rock samples and high quality imaging achievements for the extracted wormholes.

Introduction

Acidizing applications are one of the most important stimulation strategies for carbonate reservoirs with low porosities and low permeabilities. However, predicting the performance of such treatments is very difficult and normally done with small-scale laboratory experiments in a core flow tester. Afterwards, these experiments are evaluated by the measured parameters such as the utilized acid that was needed to create one or more wormholes through the core sample. Against this, the wormhole pathway within the core sample is more difficult to identify and required measures in the past, which destroyed the core sample by e.g. taking thin slices. Thereby, one of the biggest disadvantages of the conventional measures is the mechanical destruction of the core samples while slicing them, whereat it cannot be completely avoided that the wormhole structures itself get also damaged.

The NMRI technology is already far developed through its medical applications and therefore, it can be easily adapted from human/animal bodies towards rock samples. Relevant equipment and machines can be utilized from NMRI research centers as they are sufficient in size and specifications. Furthermore, the NMRI technology is based on NMR principles, which are already utilized in logging operations within the petroleum industry. Accordingly, NMRI investigates and images the liquids inside a core sample, wherefore the core needs to be saturated. In the following, the imaging process is very similar to medical applications that interacts and displays body fluids or fat.

In addition, the μ CT technology has been utilized as reference technology to compare the NMRI and μ CT images of the core samples before and after acidizing operations. In this context, it was assumed that the μ CT technology offer better imaging results due to the higher resolution provided by the machine.

Furthermore, these studies also comprmise the possibilities of measuring core properties directly with the presented different technologies. Hence, basic petrophysical measurements were in the same executed than conventional NMR measurements and corresponding porosity as well as permeability calculations. It would be a great advantage to obtain directly petrophysical data while imaging the cores and wormholes, which leads to a comparison of the different technologies similar to the imaging results comparison. The μ CT technology already offers these two applications, but with moderate to poor results for the obtained petrophysical data part. Therefore, it is desirable to have a combination of NMR measurements with good petrophysical results and the imaging NMRI technology that both have the same origins.

Basics in Theory

The experiments within this study were conducted with different core samples such as Indiana Limestone, Silurian Dolomite, Winterset Limestone and carbonate outcrops. The core samples were selected according to their properties, which greatly differ for each type with respect to their origin. The Indiana Limestone core samples were taken due to their homogeneous structure, homogeneous pore size distribution and high calcite content nearby 100%. Similar reasons applied for the Silurian Dolomite core samples, which have a dolomite content of nearby 100%, but also have vugs incorporated and therefore, a less homogeneous pore size distribution. The Winterset Limestone core samples were obtained due to their varying contents of calcite and dolomite within the same core sample as well as outcrops were recovered from a field trip in the North of Brazil in order to work with real pre-salt reservoir structures. (Powell, 2004) (Kocurek Industries, 2013) (Rohde, 2005) (de Azambuja Filho, Arienti, & da Cruz, 1998)

The core flow tests or acidizing tests performed within this study serve the purpose of simulating field treatments in a laboratory scale. Acidizing describes the process of injecting various treatment fluids, most likely acids but also chelating agents, into core samples under pressure and temperature. In this process, rock samples are basically classified into two main groups, sandstones and carbonates, which describe the first main difference in the stimulation treatment selection. Carbonate treatments focus on bypassing damaged zones with the help of so-called "wormholes" that are newly created, highly conductive and tortuous channels. Sandstone treatments, in contradiction, are designed to restore potential damaged rock zones and try to remove the near wellbore damage without penetrating too deep into the formation. This study focuses on matrix acidizing experiments on carbonates, while following the aim of creating dominant wormholes with different acid systems. (Berteux, Piot, & Thomas, 1986) (de Oliveira, Melo, Oliveira, & Pereira, 2012)

The Nuclear Magnetic Resonance technology is based on two essential properties of atomic nuclei: The angular moment or spin that induces the net magnetic moment. The net magnetic moment property interacts with an applied static magnetic field B_0 and an oscillating magnetic field B_1 in such a way, that signals are produced and can be measured in consequence by an NMR machine. The signals are the result of a precession movement of the nuclei at a certain frequency, the so-called Larmor frequency, similar to the movement of a spintop around the axis of the applied static magnetic field as well as they are the result of applied radio frequency pulses, which allows the NMR user to manipulate the precession movement of the net magnetic moment vector out of its equilibrium state. In the following, the time that is needed for the net magnetic moment to return to its equilibrium state can be measured and is differentiated between a longitudinal relaxation time (T_1) and transversal relaxation time (T_2) in a three dimensional Cartesian coordinate system. These two measured times can be afterwards compiled and hence, specific properties can be calculated as well as assigned to the measured sample such as porosity, permeability or fluid type. For example, it can be said that a short T_2 relaxation time corresponds to small pores in the measured field of view, whereby a long T_2 relaxation time corresponds to larger pores. In consequence, this information can be e.g. correlated into porosity. (Coates, Xiao, & Prammer, 1999)

NMRI applies a gradient static magnetic field, whereby the strength of the field decreases with increasing distance further away from the source. The Larmor frequency becomes dependent on the position of the nuclei, which will be associated with a single value of the gradient magnetic field. Hence, it is possible to locate the nuclei in a region radially around the source. More specifically, NMRI uses likewise mostly pulsed gradient magnetic fields that belong to the group of linear gradient fields in order to link acquired signals to a specific volume element. Therefore, it is possible to locate the nuclei more exactly in the three dimensional space instead of only defining a region. The gradient fields are used for spatial encoding, to acquire a location-dependent signal, which are in particular the slice selection gradient, phase encoding gradient and frequency encoding gradient. The slice selection gradient is effectively used to manipulating the magnetization vectors in one slice of any object to get them location-dependent. Therefore, a one dimensional gradient is applied that simplifies a three dimensional problem into a two dimensional problem. For example, a cube is assumed, which consists of many magnetization vectors stacked over each other and filling each row to its end. Thereby, the slice selection gradient would in theory only manipulate one story or plane of the stacked magnetization vectors. The phase encoding gradient or frequency encoding gradient can now be used to further process the 2D problem to get a location-dependent signal. The phase encoding gradient will be turned on for a short time after and across to the slice selection gradient. That leads to a precession of every net magnetization vector with a different phase angle (phasing), but identical Larmor frequency since the static magnetic field is identical again to all spins after turning off the gradient field. Furthermore, the frequency encoding gradient is applied perpendicular to the two other gradients with the

aim to change the Larmor frequency of every column in one slice. Consequently, the net magnetization vectors have individual different precessional velocities along the gradient and the frequency is proportional to the position. Now, net magnetization containing regions can be exactly identified and a signal obtained, whose amplitude is proportional to the number of acquired net magnetization vectors. Following, the signal of the net magnetization containing regions (matrices) with its phase encoding and frequency encoding part is displayed in the so-called "k-space" (also hologram or raw data), which is a regular Cartesian raster. Hence, the transverse magnetization is defined by two wave numbers in x and y direction. The phase encoding gradient selects the k-space line and the frequency encoding gradient as well as the signal over time is responsible for the positioning on that specific line. The k-space is filled by this method with all data. In the next step, the magnetization signal of the clearly defined spin regions needs to be transformed into a frequency spectrum to obtain a picture. Therefore, the Fourier Transformation (FT) is used in order to transform the raw data and reach a high level of detail in the results. The FT has the ability to process two orthogonal input functions, which is needed to distinguish between positive and negative frequencies as well as it gives the possibility to use the whole frequency spectrum. Hence, the transverse magnetization in x- and y-direction is put into the FT as real and imaginary part. The FT processes the input data and provides a result divided once again in a real and imaginary part. However, for the final image it is common to use only the magnitude signal, calculated by the square root of the sum of the squared transverse magnetizations in both directions. Furthermore, NMRI is required to use a two-dimensional FT. First, the FT is done along the axis of the frequency encoding direction. In consequence, some peaks can be observed along that direction, which show an increase and decrease in their amplitude from top to bottom. Finally, a second FT is performed along the phase encoding direction that leads to a single peak that matches the signal or voxel element of the originally imaged object. In this way, all voxel elements can be reconstructed from clearly defined peaks and composed together to a picture. The acquired two-dimensional pictures are numerous for one exemplary object and dependent on the chosen thickness of one slice. All pictures of different slices are in the end strunged together with the help of a computer to reconstruct the three dimensional object. Thereby, the resolution of the object is strongly dependent on the number of slices obtained. (Coates, Xiao, & Prammer, 1999) (Hornak, 1996-2010) (Mueller, 2006) (Panepucci & Tammus, 1994)

X-ray Microfocus Computed Tomography (μ CT) is another non-destructive imaging technique and based on the conventional X-ray Computed Tomography technology, which was developed for medical investigations in the beginning of the 1970s. Basically, all X-ray systems consist of at least one energy source, one detector and a manipulation system for the sample. The energy source in case of an industrial μ CT scanner system is a small microfocus tube, which emits a beam of X-ray radiation that hits the sample object. Hence, the sample object acts as absorber for the radiation and forms with the remaining radiation behind it a picture on the detector. Thereby, the attenuation effect is influenced by several factors, such as wave length of the radiation, the thickness, the density or the atomic composition of the sample object in the beam of radiation. Therefore, X-ray CT is able to distinguish materials by density and atomic number. In addition, a manipulation system is needed for the sample to visualize the whole object in two dimensions. The energy source and detector remain in their fixed position and the sample will be turned on a central axis in the middle between them. In the last step, the detector registers the attenuated radiation behind the sample and amplifies the X-ray radiation to gain an image. (Mees, Swennen, Van Geet, & Jacobs, 2003) (Carlson, Rowe, Ketcham, & Colbert, 2003) (Akin & Kovscek, 2003)

Experimental Test Procedures

Initial petrophysical data of the studied core samples such as permeability and porosity were acquired with the help of an Automated Permeameter-Pososimeter for later comparisons. The system offers the advantage of using nitrogen as working fluid that reduces measurement errors by irreducible saturations compared to other working fluids as well as it offers the possibility of applying confining pressure to simulate downhole stress effects.

The core flow testing experiments were conducted within a formation response tester FRT, which is capable to contain cores of a maximum length of 12 in and diameter of 1 inch. The core flow tests can be executed under simulated high temperature and pressure conditions as well as various flow rates. The utilized core samples are summarized in **Table 1**, which gives a comprehensive overview of the treatment plan of each core sample and already incorporates if the experiments were successful or not. Thereby, the applied experimental low temperatures as well as reaction kinetics between the dolomitic rock and utilized acid led already in advance to the assumption unsuccessful tests that were confirmed within the experiments. In addition, **Table 2** illustrates the gas measurement outcomes for the tested core samples in comparison to the NMR and FRT measurements. Differences are visible within this table according to the different measurement methods and limitations of the techniques. It is well known in the industry that NMR permeability calculations are erroneous for big pores or connected vugs such as wormholes due to various effects.

The NMR studies were conducted with a low-field NMR machine with a magnet strength of 0.05 Teslas (corresponding to a 2.3 MHz resonance frequency for the ^1H nucleus) that offers the possibility of executing several different radio frequency pulse sequences as well as it is able to provide pore size distribution measurements on various core samples. The core samples were measured as well as weighted with caliper and balance in advance to obtain the initial dimensions. Afterwards the samples were wrapped up with synthetic tape to reduce evaporation losses and put into a glass coreholder, which was inserted into the magnet. The T_1 relaxation time decay was measured using the CPMG pulse sequence and the T_2 distribution curve has been obtained using the Inverse Laplace transformation method, that gives the incremental volumes over T_2 relaxation time values. These values are used for the graphical representation and calculation of porosity as well as permeability. Therefore,

the SDR model was chosen for permeability calculations and the formation dependent coefficient was set to be 0.4 for carbonate rocks according to literature. (Coates, Xiao, & Prammer, 1999)

The μ CT studies were conducted with an industrial X-ray machine that is capable to image objects of the size of 5.5x2x2 inch with a maximum resolution of 5-7 μ m. The resolution can be adjusted by variable acquisition geometrics while changing the distance of the sensor to the core sample as well as to the detector. In addition, the core sample can be moved within the machine to scan multiple sections in sequence in such a way that they can be easily joined together afterwards. In the beginning, the core samples are needed to be dried and cleaned before the procedure starts with the image acquisition. The samples are positioned in the middle of a turning table and the desired resolution is set within the control software that automatically adjusts the distance between sensor and core as well as it adjusts the focus. Afterwards, reconstruction of the single slices is done by the manufacturer's computer programs. Basically, all algorithms of the software are based on the volumetric back-projection algorithm that is widely used for imaging in CT applications as well as with the NMRI technology.

The NMRI studies were conducted with a high-field NMRI system together with a magnet of 2 Teslas (corresponding to a resonance frequency of 85 MHz for the H^1 nucleus), which is also able to load and execute several imaging radio frequency pulse sequences. The probe used during the experiments is an in-house development of (Papoti, 2006) of the University of São Paulo, which is basically a crossed saddle RF coil (Figure 1, top). In addition, a special coreholder was built that is basically a cut tube with a second plastic inlet and a connected bar to allow a tight fit of the core sample as well as to be able to change the position of the core samples inside of the machine for several acquisition runs of different parts of the core as illustrated in Figure 1, bottom. Several acquisition runs were needed since the core samples are too long to image them in one acquisition run with an acceptable image resolution.

The NMRI preparation and calibration procedure is similar to the single steps of the NMR procedure. The core samples are needed to be saturated, wherefore they were put for at least 4 hours into a vacuum beaker with brine. Afterwards, the first series of experiments was conducted with the core samples wrapped up with synthetic tape and in the following they were positioned within the sample holder. However, this experimental setup led to problems that were related to the massive heat development of the NMRI machine during the image acquisition. The 3 hours operation of the pulsed gradient coils developed in such a way heat that the sample core holder started to melt. Furthermore, evaporation losses occurred and the signal got lost as the brine was removed from the pores. Imaging with good resolution was not possible due to these conditions. Hence, the second series of experiments was optimized and measured within a phial of brine together with supporting rings to avoid evaporation losses and drying of the core samples during the measurements as illustrated in Figure 1, bottom.

In the following, the calibration of the NMRI procedure starts with the adjustment of the reflection of the signal circuit that needs to have the same frequency than the Larmor's frequency to reach the optimal resonance status and the sample needs to be positioned within the machine. Thereby, the signal of the sample is displayed on the screen in the control software for each of the three dimensional directions similar to the frequency adjustment of the first calibration step, which allows to manually position the sample in the center of the signal curve and the magnet. Afterwards, a short spin echo sequence called RARE Tripilot with a voxel matrix of 128x128x3 and pixel resolution of 0.5 mm is run as well as displayed in the control software to visualize the sample and verify the adjusted calibration for each plane (Figure 2). The procedure continues with the selection of the main acquisition sequence and the adjustment of the individual parameters within the control software. Two sequences, UTE and FLASH, were used for imaging the core samples.

It was assumed that the T_2 relaxation time is very short due to the very small pores with only small amounts of fluid inside. Hence, the UTE or Ultrashort TE sequence was chosen to overcome that problem and achieve a very high imaging resolution. Thereby, TE describes the echo time that is needed to measure a signal after the radio frequency pulse has been sent out. The UTE sequence utilizes a ramp-sampled radial acquisition method together with non-selective half pulse radio frequency excitations that work together with a positive and negative polarized slice selection gradient. The positive slice selection gradient is turned on with the first radio frequency pulse excitation, whereby half of the detection is written into the k-space from the minimum position to the origin. Afterwards, the negative slice selection gradient is turned on with the second radio frequency pulse and consequently the acquired data is written vice versa in the k-space from maximum to the origin. Finally, the data is summed up and corresponds to a single conventional radio frequency pulse excitation as long as no disturbing side effects take place, which allows faster imaging and recognition of short T_2 times or small pore sizes. (Du, 2012) (Holmes & Bydder, 2003) (Tyler, Robson, Henkelman, Young, & Bydder, 2007)

The second pulse sequence used during the experiments was the FLASH or Fast Low Angle Shot sequence that utilizes longer echo times (TE) compared to the UTE sequence, but still offers them short enough to image dominant parts of the samples such as the desired wormhole channels within the cores. In general, the FLASH sequence belongs to the group of Gradient Echo Pulse sequences, which offers the possibility of increasing imaging contrast while simultaneously reducing the imaging time. Resolution was sacrificed on purpose with this sequence in order to better differentiate between wormholes and porous network. The FLASH sequence is able to manipulate the flip angle of the net magnetization vector or "topspin" that is rotating at Larmor's frequency around the axis of the static magnetic field. Lower flip angles reduce the longitudinal magnetization losses and therefore, the number of acquired scans can be improved to increase the NMR signal-to-noise ratio. Reconstruction of the images is done in the k-space with conventional methods including a 3D Fourier transformation. (Allison, 2012) (Cohen & Weisskopf, 1991) (Frahm, Haase, & Matthaei, 1986)

In addition, it is necessary to perform a further "manual" reconstruction of the original core sample due to the fact that the core samples cannot be scanned completely with the machine and they are needed to be moved for every scan of each section.

Therefore, the open source software MIPAVTM was used to load the NMRI data and automatically extract the acquired 2D image slices. The acquired data looks different for the UTE (spherical object) and FLASH (cylindrical object) sequence according to the different data storage methods in the k-space. The radii of the spheres and the cylinder height were measured with a fixed length of 3 cm or 1.18 inch. Hence, it was possible to move the core samples within the machine by 1.5 cm or 0.59 inch and thereby, create overlaying volumes as indicated in Figure 3. The cylindrical shape of the FLASH data allowed simply cutting the single cylinders and adding them together without sacrificing volume elements of the original core sample. The spherical shape of the UTE data is more difficult to reconstruct, but it was possible to minimize the volume losses outside of the FOV by taking only the inner volume of the spheres (Figure 3). However, the overlaying technique or an additional scan could not be applied at both ends of the core sample and in that point losses occurred. Figure 3 illustrates the manual reconstruction of 4 spheres acquired with the UTE sequence. The middle part has a length of 1.5 cm or 0.59 inch that corresponds to 96 single slice images in the UTE sequence, whereby each sphere has 192 slices in total according to the respective voxel matrix. Both ends of the core sample were reconstructed with the first or last 144 single slice images of the total number of slices, which correspond to a length of 2.25 cm or 0.89 inch. Longer core samples were reconstructed simultaneously by adding the additional acquired spheres in the middle of the concept according to their original position. The single slices extracted by the MIPAVTM software were stored as single images in the .tiff file format and further processed with an adapted MATLABTM script. The script offers the possibility to set certain threshold values to visualize different layers of the data according to their white and grey values as well as it offers different clipping options to highlight individual aspects of the 3D object such as the wormholes.

Imaging Results

The first test run was conducted with the core sample Silurian Dolomite #1 (SD #1) and the UTE NMRI imaging sequence together with the following set parameters:

- TW = 3.5 ms
- TE = 12 μ s
- Averages = 1 ($\hat{=}$ number of scans)
- Flip Angle = 5°
- Voxel Matrix = 256 x 256 x 256

Thereof, the following parameters were predetermined:

- FOV = 3 cm (radial)
- Spatial Resolution = 117 μ m
- Acquisition Time = 3 hours

TW describes the wait time after a series of radio frequency pulses, which is necessary since more and more nuclei precess out of phase after each manipulation run so that the wait time is required to let them re-phase to their equilibrium state. The first test run led to a continuous operation of the coils of 3 hours accompanied by the development of massive heat. Hence, the plastic holder started to melt and evaporation losses occurred as shown in Figure 4. The position of the core sample could not be hold in the center of the magnet due to the molten plastic holder as well as formidable signal losses occurred due to the evaporation and correlated saturation losses. Hence, the first test run was unsuccessful and stopped early.

The second test run was also conducted with SD #1 and the UTE NMRI imaging sequence as well as with the following set parameters:

- TW = 10 ms
- TE = 12 μ s
- Averages = 1 ($\hat{=}$ number of scans)
- Flip Angle = 5°
- Voxel Matrix = 192 x 192 x 192

Thereof, the following parameters were predetermined:

- FOV = 3 cm (radial)
- Spatial Resolution = 156 μ m
- Acquisition Time = 19 minutes
- Number of Spheres = 5

The second test run with changed parameters was additionally cooled by compressed air that was directly channeled through a hose into the magnet. The results of the first acquired sphere in a full and cut view within MIPAVTM are illustrated in Figure 5. The reconstruction was done with MATLABTM and consists of 5 acquired spheres that were joined together as shown in Figure 6 with the number of slices on the vertical y-scale. In addition, single 2D slices were extracted from the voxel matrix and attached to Figure 6 on the right side as well as they were arranged according to their approximate position within the illustrated sample. The reconstructed sphere with MIPAVTM in Figure 5 shows the solid matrix in dark grey towards black and fluid filled parts in lighter colors towards white, whereby the pores itself become visible. However, the image appears blurred and circular shapes are visible within the inner structure. The reconstructed image with MATLABTM of Figure 6 shows void spaces between the joined single spheres and a smudged or blurred area in the upper part of the reconstruction. The

2D slice images confirm the reconstructed visualization of that part of the core sample by showing higher amounts of white colored areas compared to the slice images below. In addition, the circular shape within the 2D slices becomes also more obvious towards the top of the core sample.

The third image acquisition run was done with the core sample Indiana Limestone #1 (IL #1) and also an UTE NMRI imaging sequence. The set and predetermined parameters are the same as in the second test run, with the exception of the number of spheres acquired that was reduced to 4 according to the length of the core sample. The reconstructed MIPAVTM sphere of the core sample IL #1 within Figure 5 reveals a finer texture in the outside and inside view compared to the sphere of the core sample SD #1. However, the whole image appears also blurred and the fluid within the pores seems to be connected in small channels in the cut view. The finer texture of the MIPAVTM images can also be found in the MATLABTM reconstruction in Figure 7 as well as in the 2D slice images. The slice images illustrate a homogeneous pore fluid to bulk matrix distribution. Nevertheless, most of the pores seem to be connected within the MATLABTM reconstruction and form small connected channels or volumes.

The fourth image acquisition run was done with the core sample Outcrop MK #4 and also an UTE NMRI imaging sequence. The set and predetermined parameters are the same as in the second and third acquisition run with 4 spheres acquired according to the length of the core sample. The reconstructed MIPAVTM sphere shows clearly a white circular ring around the core sample that originates from the saturating brine around the core sample within the phial (Figure 5). The inside of the core reveals odd bigger pores containing saturation fluid as well as an irregular texture and inhomogeneous fluid to bulk matrix distribution. The reconstruction image within MATLABTM shows in the same way a bulk ring around the core sample as it is visualized within the MIPAVTM reconstruction. The inner structure shows several big pores and a lot of small pores similar to the MATLABTM reconstruction of core sample IL #1. The odd bigger pores are confirmed by the 2D slice images as well as they also clearly show the saturation ring around the core sample. Furthermore, the top of Figure 8 shows a bulk tip of fluid accompanied by a nearly complete white 2D slice image. In that point, the core sample ends and solely the fluid was imaged within the phial.

The μ CT images of the core samples IL #1 and SD #1 were obtained with a resolution (image pixel size) of 20 μ m as well as they needed each 3 connected scans over the whole length of the cores. The scan duration of each core was 57 minutes as well as the reconstruction took each 1 hour and 22 minutes. All acquisition and reconstruction data of the μ CT machine are summarized in Table 3 as well as Figure 9 shows exemplary selected slice images and the whole reconstructed core including a cut view inside. The acquired μ CT images of Figure 9 reveal the inner and outer structure of the core samples very detailed. Properties such as big pores, small pores, pore geometry or mineral veins within the cores are clearly visible. In addition, the 2D slice images support the high level of detail for every core section although the images become increasingly blurred on top and bottom of the acquired sample. Nevertheless, these properties make the μ CT images good candidates for comparing and verifying them to the NMRI images. It is noted that white areas are solid matrix and black areas are pore volumes within the μ CT images in contrast to the NMRI images.

The core samples IL #1 and MK #1 went through the acidizing process and both were also imaged with an UTE NMRI imaging sequence as well as the following parameters were set as constants similar to the previous imaging sequence:

- TW = 10 ms
- TE = 12 μ s
- Averages = 1 (Δ number of scans)
- Flip Angle = 5°
- Voxel Matrix = 192 x 192 x 192

Thereof, the following parameters were predetermined:

- FOV = 3 cm (radial)
- Spatial Resolution = 156 μ m
- Acquisition Time = 19 minutes
- Number of Spheres = 4

The results are illustrated and reconstructed with MIPAVTM and MATLABTM in Figure 10 & 12. It is noted that higher threshold values were applied to the reconstructed images with MATLABTM in order to reduce noise of neighboring pores. The reconstructed MIPAVTM spheres of the core samples IL #1 and MK #1 with the UTE sequence indicate both a wormhole within the cut view of Figure 10. The cut view of the core sample IL #1 clearly reveals the entry and exit point (from left to right) of the wormhole as well as the cut view of the core sample MK #1 indicates some wormhole structure on the right side and in the middle of the image. However, the whole wormhole cannot be displayed in a 2D cut image since a wormhole always propagates in three dimensions.

In addition, the MATLABTM reconstructions of the two core samples IL #1 and MK #1 in Figure 12 illustrate the wormhole propagating through the joined individual spheres. The wormhole is more clearly visible in the sample of the IL #1 core, but it can also be seen in the sample of the MK #1 core, wherein it propagates from the top to the bottom, near the saturation wall until it changes the direction into the middle of the core, which is illustrated in the lower half of the image. In general, it is difficult to visualize the wormhole since neighboring pores and the saturation ring around the core increases the noise within the image as well as both effects lead to overlaying impacts. However, the 2D slice images reveal additionally the wormhole as white dot that has a larger cross sectional area compared to the surrounding pores.

Afterwards, the two core samples IL #1 and MK #1 were both imaged with a FLASH NMRI imaging sequence and the following set parameters:

- TW = 15 ms
- TE = 6 ms
- Averages = 16 (\pm number of scans)
- Flip Angle = 5°
- Voxel Matrix = 192 x 192 x 192

Thereof, the following parameters were predetermined:

- FOV = 3 cm (radial)
- Spatial Resolution = 234 μ m
- Acquisition Time = 65 minutes
- Number of Spheres = 4

The images acquired with the FLASH NMRI sequence is less T_2 weighted, whereby it visualizes more dominant pore and wormhole parts of the core sample. The results are illustrated and reconstructed in **Figure 11 & 13**. It is noted that the saturation ring around the core samples was removed within these visualizations for improved illustration purposes. The reconstructed MIPAV™ spheres of the core samples IL #1 and MK #1 in **Figure 11** with the FLASH sequence show both clearly a wormhole propagating through the rock. The wormhole within the core sample IL #1 has more branches and smaller diameters compared to the core sample MK #1 that shows one dominant wormhole of bigger diameter accompanied by some fluid containing big pores. The MATLAB™ reconstruction images of the two core samples IL #1 and MK #1 in **Figure 13** illustrate clearly the wormhole propagating through the rock as well as it can be clearly seen as white dot within the 2D slice images. The noise of surrounding pores is reduced and the saturation ring around the rock is eliminated compared to the MATLAB™ reconstruction images of the two core samples with the UTE imaging sequence. However, the wormhole of the core sample MK #1 seems to stop propagating after travelling two third down from top of the core as well as neighboring big pores are in the same way illustrated within the reconstruction image as it is done within the MIPAV™ reconstruction. In addition, the wormhole image of the core sample IL #1 shows less branching than the MIPAV™ reconstruction images in **Figure 11**, which results from the set threshold value within the MATLAB™ reconstruction script that can be adjusted. The visualization problem of the lower part of the core sample MK #1 might have several reasons, which are summarized in the following bullet points. The might have occurred as single effect or a combination of effects.

- The saturation with brine by applying a vacuum was insufficient for the lower part of the core sample.
- Saturation losses occurred, although the core sample was inside a phial of brine.
- Too much noise of neighboring pores led to errors in the reconstruction process.
- The threshold value within the reconstruction was set too high.
- The positioning of the acquired single spheres was not optimal and hence, the single spheres do not fit exactly on each other.

Furthermore, the sample of the core IL #1 was additionally manual processed with MIPAV™ in order to receive a first rough approximation of the wormhole volume that was dissolved within the rock. Each slice was edited by a circle tool of MIPAV™ to receive information of the diameter of the wormhole in that specific position, which were finally used to estimate the volume over the length of the wormhole. Therefore, the wormhole shape was assumed to be cylindrical over the thickness of one slice with the corresponding measured diameter. The mean diameter of the core sample IL #1 is approximately 1.3±0.4 mm or 0.05±0.02 inch with an estimated volume of 106.1 mm³ or 0.0065 in³. In addition, the wet weight before and after the core flow test (without and with wormhole) was measured in order to verify above results and to be able to compare them. However, the wet weight of the core sample IL #1 without wormhole was 92.825 g and the wet weight with wormhole was 91.603 g, which results in a difference of 1.222 g that were dissolved according to the balance. The density of saturated Indiana Limestone was assumed to be 2.425 g/cm³. The division of the difference in weight by the saturated density gives the dissolved volume, which is 503.92 mm³ or 0.031 in³ in the case of the core sample IL #1 by using the weight as calculation/estimation basis. It can be clearly seen that a large difference is present between the both calculation and estimation methods, whereby the results of the NMRI measurements are assumed to be less accurate and incorrect. This assumption is additionally supported by the μ CT measurements of the wormhole volume of interest, which resulted in a void volume of 738.4 mm³. The μ CT result is overestimated due to the fact that all void volume in the region of interest around the wormhole was taken into account and thus, the neighboring pores around the wormhole were added to the void volume. However, the results confirm and support the assumption of having incorrect as well as underestimated results by the NMRI measurements.

The μ CT images of the core samples IL #1 and MK #1 after the acidizing process were also obtained with a resolution (image pixel size) of 20 μ m as well as they samples needed each 3 connected scans over the whole length of the cores. The scan duration of each core was 49 minutes as well as the reconstruction took each 26 minutes. All acquisition and reconstruction data of the μ CT machine are summarized in **Table 4** as well as **Figure 14** shows exemplary selected slice images and the whole reconstructed core including an extracted view on the wormhole. Furthermore, **Table 4** includes an extra column for the wormhole reconstruction data, which was extracted as additional volume of interest in order to estimate the volume of the wormhole. The acquired μ CT images of **Figure 14** reveal the wormhole of each core very detailed and illustrate its tortuous pathway within the sample. The wormhole within the slice images of core sample IL #1 can be clearly identified

by black dots in the middle of the circle. The wormhole identification within the slice images of core sample MK #1 is more difficult since initial pores of nearly the same size as the wormhole are present in some parts of the core sample. However, the slice images also reveal some irregular big pores of irregular shape that indicate the wormhole. The 3D reconstruction of the wormhole within the image was done based on the initial acquired image with a set threshold. The reconstruction lost a lot of details, especially the wormhole branching, and shows only the dominant main wormholing path. In contrast, the 3D reconstruction of wormhole MK #1 reveals its way more clearly, although the 3D reconstruction algorithm added/estimated connective parts to the wormhole. Nevertheless, the comparison between both wormholes of both core samples show clearly the bigger size of the MK #1 wormholing path, despite the fact that volume elements were added by the 3D reconstruction.

Nevertheless, the comparison of the images with a wormhole of the core sample IL #1 acquired by NMRI and μ CT are very coincide as illustrated in Figure 15, whereby according to the initial idea the μ CT images were taken as reference due to their original higher resolution. The 3D reconstructed NMRI image by MATLABTM shows even a higher accuracy than the 3D reconstructed μ CT image that can be seen within the illustrated branches of the wormhole. The nearly perfect match of both images is illustrated in Figure 15 that shows the 3D μ CT wormhole image in the background and the 3D NMRI image overlaying in the foreground. It is noted that overlaying differences mainly occur due to different 3D viewing angles, which were difficult to match as well as the blue lines represent the outer boundaries of the cylindrical core sample.

Conclusions

The objective of the experimental studies was to develop a testing procedure for visualizing the results (wormholes) of acidizing experiments after core flow tests have been conducted on carbonate rocks. Therefore, the non-destructive NMRI technology should be utilized. In this study, the core samples Indiana Limestone, Silurian Dolomite, Winterset Limestone and Pre-salt Outcrops have been used for such core flow test experiments.

It can be concluded from the core flow test results that the Indiana Limestone core samples can be successfully stimulated with various acids due to their high content of calcite. Similar results were observed with the outcrop core samples at high calcite contents, whereby the Silurian Dolomite core sample experiments containing high dolomite contents were all together unsuccessful. However, these statements are only true for the applied experimental conditions such as low temperatures together with the utilized acid combinations. The utilized acids were a "standard" 15% HCl acid, an intensified 15% HCl + 0.5% HF acid and a self-diverting acid (VDA). In addition, the Winterset Limestone core flow test, whereas the core sample contains similar amounts of calcite and dolomite, was also unsuccessful.

The initially executed NMR measurements showed in their porosity results a very good compliance to the Automated Permeameter-Porosimeter results, which verifies the assumption that the Nuclear Magnetic Resonance technology is capable to handle carbonate core samples. However, the permeability results of the NMR measurements become more and more inaccurate the bigger the pores become. Hence, it is stated that true NMR permeability calculations on wormholes are not possible to the current point in time.

Besides, several core samples were imaged with the X-ray μ CT technology in order to obtain reference images for the obtained NMRI images. These images show a very high level of detail and reveal in their resolution all pores down to a resolution 5 μ m. However, this study shows that the porosity measurements by the μ CT technique as well as the calculated wormhole volumes are inaccurate and cannot be trusted. This originates predominantly from the μ CT acquisition method, which tries to measure and interpolate the porosity directly in 2D while obtaining only the total porosity.

By contrast, the NMRI technology proofed in this study that it is possible to combine very exact porosity measurements and successful visualizations of acidizing treatments in sufficient resolutions. Moreover, the following bullet points conclude the NMRI results of this study in more detail:

- The transfer of medical NMRI technology towards visualization of rock samples containing wormholes is possible and leads to very good results, especially with the FLASH NMRI pulse sequence.
- MATLABTM has proofed to be a very accurate tool for core reconstructions and matches the results of the μ CT almost exactly.
- The visualization of homogeneous core samples with wormholes is easier compared to heterogeneous core samples in terms of pore size distributions as well as a sufficient saturation process is very important.
- It is very important to have a coreholder that keeps the position of the core sample centered during all image acquisition runs, since otherwise shifted volumes occur in the reconstructed image.
- It is advantageous to image the core samples within brine in order to keep the core saturated during the whole measurement and avoid excessive evaporation losses.
- NMRI machines are capable to handle big-sized probes and produce digital data that are easy to handle as well as easy to exchange.
- Artifacts occurred in lower frequencies than expected and could be handled simply with the help of a MATLABTM reconstruction algorithm.
- Carbonates are good candidates to be investigated with the NMRI technology as they do not contain disturbing quantities of paramagnetic ions.
- Visualizations help to accelerate the decision making process significantly.

- Visualizations of the effectiveness of acidizing treatments can improve return and higher the value of a reservoir. Therefore, the costs of the NMRI analysis are comparable low to the overall project costs.

Limitations of the NMRI technology are to the current point in time almost entirely based on the resolution of the images. Although thin section slices provide still more detail under the microscope, the high level of detail might be sacrificed for not destroying the core during the slicing process. The μ CT technique with its high resolution comes close to the detail intensity of the thin slices, but it is still limited by the maximum imaging resolution like other techniques and poor petrophysical calculations such as porosity. As pointed out before, hereby the non-destructive character of the technique plays an important role and the NMRI technology has also proven in this study to be a viable alternative option. Furthermore, the limitations in the resolution of the NMRI technology and the fact that only properties become visible within the acquired data which can be saturated, lead to an underestimation of porosity in case of very tight rocks and rocks containing very small porosity. Moreover, core samples containing a lot of small pores increase the fuzziness in the reconstructed image as the pores tend to accumulate.

Other technical limitations of the NMRI technology are mainly associated to the production of noise and heat as well as further limitations are associated to the presence of dangerous cooling gases and the need of absence of any ferromagnetic items near the magnet. However, these limitations are well controlled by several measures that were developed within the medical usage of the technology.

In addition, it can be concluded that it is still difficult to predict the wormhole pathway as there are still uncertainties remaining like the lack of detailed information on the micro-structure or numerical modeling challenges within computer software. Furthermore, the volume calculations by the computed average wormhole diameter are not exact enough to the current point in time, but can be easily improved by adapting medical tumor size calculations.

Altogether, this study reveals the high importance for further NMRI fluid flow examinations and builds a basis for evaluating wormhole propagation. It is a powerful technique to visualize wormholing mechanisms and valuable for designing future fluid treatments.

Acknowledgements

We acknowledge the support of Schlumberger in Brazil, the Schlumberger Brazilian Research and Geoengineering Center Rio de Janeiro, the University of São Paulo and the Federal University of Rio de Janeiro. A special gratitude goes to Professor Alberto Tannus and Professor Fernando Paiva, from the NMRI group of the University of São Paulo for the help with the imaging system. In addition, we deeply acknowledge the support of Matthias Bichuniak regarding all MATLAB™ programming questions and the Professors of the Institute of Petroleum Engineering at the Clausthal University of Technology.

Nomenclature

B_0	-	Static Magnetic Field
B_1	-	Oscillating Magnetic Field
FLASH	-	Fast Low Angle Shot Sequence
FRT	-	Formation Response Tester
FT	-	Fourier Transformation
NMR	-	Nuclear Magnetic Resonance
NMRI	-	Nuclear Magnetic Resonance Imaging
UTE	-	Ultrashort TE Sequence
μ CT	-	Microfocus Computed Tomography
TE	-	Inter-Echo Spacing Time
T_1	-	Longitudinal Relaxation Time
T_2	-	Transverse Relaxation Time
VDA	-	Viscoelastic Diverting Acid

References

- Akin, S., & Kovscek, A. (2003). *Computed tomography in petroleum engineering research*. London: The Geological Society Publishing House.
- Allison, J. (2012). *MRI Pulse Sequences*. Augusta.
- Berteux, J., Piot, B., & Thomas, R. (1986). *Carbonate Reservoirs Fluid Selection Guide for Matrix Treatment*. Copyright Dowell Schlumberger.
- Carlson, W. D., Rowe, T., Ketcham, R. A., & Colbert, M. W. (2003). *Applications of high-resolution X-ray computed tomography in petrology, meteoritics and palaeontology*. London: The Geological Society Publishing House.
- Coates, G. R., Xiao, L., & Prammer, M. G. (1999). *NMR Logging Principles and Applications*. Houston: Halliburton Energy Services.
- Cohen, M., & Weisskopf, R. (1991). *Ultra-Fast Imaging. Vol. 9*.
- de Azambuja Filho, N., Arienti, L., & da Cruz, F. (1998). *Guidebook to the Rift-Drift Sergipe-Alagoas Passive Margin Basin, Brazil*. Rio de Janeiro: PETROBRAS.
- de Oliveira, T., Melo, A., Oliveira, J., & Pereira, A. (2012). *Numerical Simulation of the Acidizing Process and PVBT Extraction Methodology Including Porosity/Permeability and Mineralogy Heterogeneity*. (SPE 151823).
- Du, J. (2012). *Quantitative Ultrashort TE (UTE) Imaging of Short T2 Tissues*. Encyclopedia of Magnetic Resonance.
- Frahm, J., Haase, A., & Matthaei, D. (1986). *Rapid Three-Dimensional MR Imaging Using the FLASH Technique*. Journal of Computer Assisted Tomography (10).
- Holmes, J., & Bydder, G. (2003). *MR imaging with ultrashort TE (UTE) pulse sequences: Basic principles*. Radiography (11).
- Hornak, J. P. (1996-2010). *The Basics of MRI*. (Rochester Institute of Technology) Called on 18. October 2012 from <http://www.cis.rit.edu/htbooks/mri/inside.htm>
- Kocurek Industries. (2013). *Hard Rock Division Texas*. Called on 26. April 2013 from http://www.kocurekindustries.com/product_details.php?cat_id=18
- Mees, F., Swennen, R., Van Geet, M., & Jacobs, P. (2003). *Applications of X-ray computed tomography in the geosciences*. London: The Geological Society Publishing House.
- Mueller, S. (2006). *Parallele Echtzeitbildgebungstechniken fuer die interventionelle Magnetresonanztomographie*. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universitaet.
- Panepucci, H., & Tannus, A. (1994). *The Principles of Magnetic Resonance Imaging*. (Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo) Called on 5. November 2012 from <http://mri.ifsc.usp.br/port/>
- Papoti, D. (2006). *Transdutores de RF para experimentos de imagens de pequenos animais*. Instituto de Física Sao Carlos, Universidade de Sao Paulo.
- Powell, W. (2004). *Indiana Limestone*. (The City University of New York - Brooklyn College) Called on 25. April 2013 from <http://academic.brooklyn.cuny.edu/geology/powell/613webpage/NYCbuilding/IndianaLimestone/IndianaLimestone.htm>
- Rohde, R. (18. January 2005). *GeoWhen Database*. Called on 26. April 2013 from <http://www.stratigraphy.org/bak/geowhen/stages/Missourian.html>
- Tyler, D., Robson, M., Henkelman, R., Young, I., & Bydder, G. (2007). *Magnetic Resonance Imaging With Ultrashort TE (UTE) PULSE Sequences: Technical Considerations*. Journal of Magnetic Resonance Imaging (25).

Tables

Table 1 - Core Flow Tests Treatment Plan and Results

	IL#1	IL#3	IL#4	IL#6	SD#3	SD#4	SD#6	WS#1	MK#1
Treatment	15% HCL	15% HCL	15% HCL	VDA	15% HCL	15% HCL + 0.5% HF	VDA	15% HCL + 0.5% HF	15% HCL
Temperature	19 °C	19 °C	19 °C	19 °C	19 °C	18.52 °C	50 °C	19 °C	19 °C
Successful	√	√	√	√	X	X	X	X	√

IL = Indiana Limestone, SD = Silurian Dolomite, WS = Winterset Limestone, MK = Pre-Salt Outcrop

Table 2 - Petrophysical Results with Different Measurement Methods

Sample	Porosity [%]		Permeability [md]		
	NMR	Gas	NMR	Gas	FRT
	without Wormhole				
IL #1	13	14.9	1.04	3.33	1.4
SD #1	19.9	20.8	217	1930	-
SD #3	-	-	-	-	90
MK #1	-	-	-	-	3.2
MK #4	24.7	-	255	-	-
	including Wormhole				
IL #1	17.5	15.8	3	9949	202
SD #3	18.8	-	73.5	-	-
MK #1	23.5	20.7	141.3	2220	93

IL = Indiana Limestone, SD = Silurian Dolomite, WS = Winterset Limestone, MK = Pre-Salt Outcrop

Table 3 - μ CT Parameters and Results before Acidizing

	Indiana Limestone #1	Silurian Dolomite #1
Layers	3658 (73.2 mm height)	3658 (73.2 mm height)
Total Volume of Interest [mm ³]	36864.4	36887.7
Rock Volume [mm ³]	33677.7	32576.5
Percent Rock Volume [%]	88.8	91.4
Total Rock Porosity [%]	41316	41433
Volume of Interest Surface in 3D [mm ²]	7618.9	8691.6
Object Surface in 3D [mm ²]	146263.1	90253.6

Table 4 - μ CT Parameters and Results after Acidizing

	Indiana Limestone #1	IL #1 Wormhole only	Outcrop MK #1	MK #1 Wormhole only
Layers	3594	3594	3764	3764
Total Volume of Interest [mm ³]	36256.9	856.8	37576.4	1182.3
Rock Volume [mm ³]	33821.1	118.4	28590.9	486.4
Percent Rock Volume [%]	93.3	41499	76.1	41.1
Total Rock Porosity [%]	41461	-	41540	-
Volume of Interest Surface in 3D [mm ²]	7966.5	1253.0	8579.1	2255.5
Object Surface in 3D [mm ²]	135609.8	676.4	155473.4	2512.2
Void Volume [mm ³]	2435.8	738.4	8985.5	695.9

Figures



Figure 1 – Wrapped core sample with synthetic tape inside of the probe (top) and core sample inside of a phial of brine in the movable coreholder with acquisition marks (bottom).

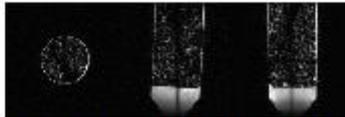


Figure 2 - RARE Triplot sequence of the outcrop MK #4 core sample without wormhole in x-, y- and z-direction from left to right.

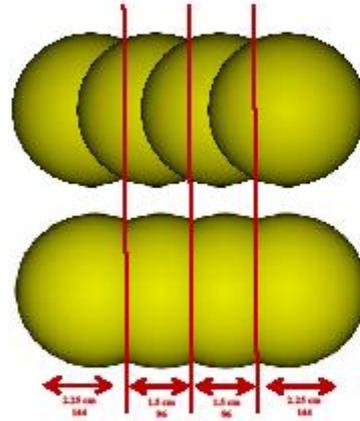


Figure 3 - Illustration of the acquisition and reconstruction method of four UTE spheres.



Figure 4 - Molten plastic coreholder and evaporation losses between the inside surface of the phial and the core sample wrapped up with synthetic tape.

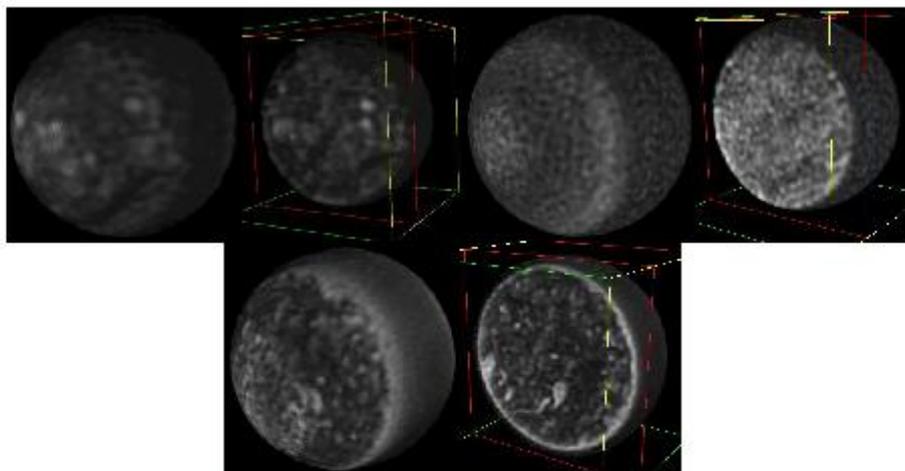


Figure 5 - Reconstructed sphere (UTE sequence) of the core sample Silurian Dolomite #1 (top, left), Indiana Limestone #1 (top, right) and outcrop MK #4 (bottom) by MIPAV™ including a cut view.

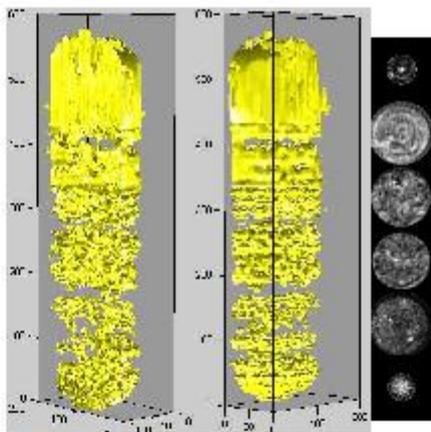


Figure 6 - Reconstructed sample (UTE sequence) of the core Silurian Dolomite #1 illustrated at different angles (l.) and with corresponding 2D slices (r.).

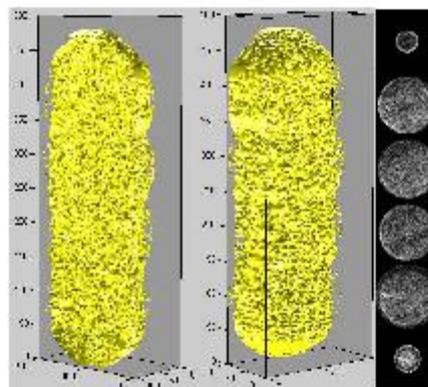


Figure 7 - Reconstructed sample (UTE sequence) of the core Indiana Limestone #1 illustrated at different angles (l.) and with corresponding 2D slices (r.).

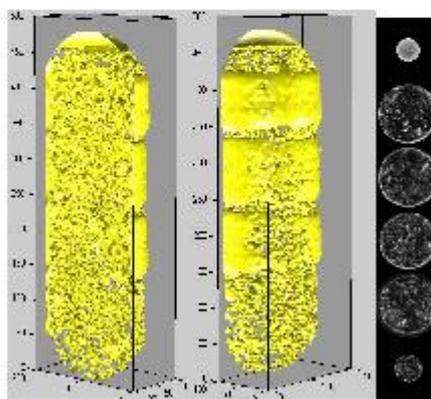


Figure 8 - Reconstructed sample (UTE sequence) of the core outcrop MK #4 illustrated at different angles (l.) and with corresponding 2D slices (r.).

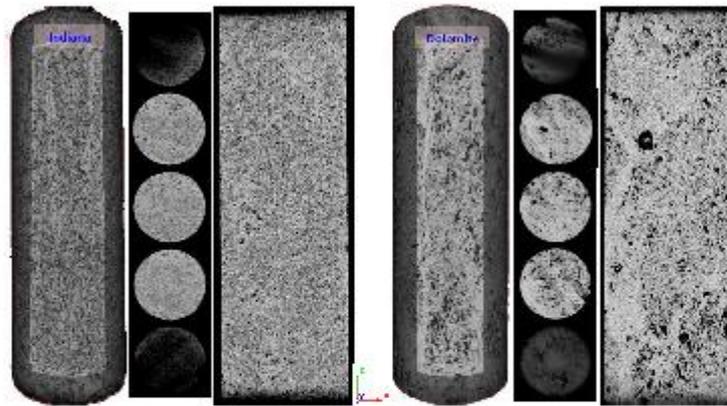


Figure 9 - μ CT 3D reconstruction with a cut view inside, selected 2D slice images according to their approximately position in the core and a slice image of the z-x-plane over the whole core (from left to right) of the core samples Indiana Limestone #1 (l.) and Silurian Dolomite #1 (r.).

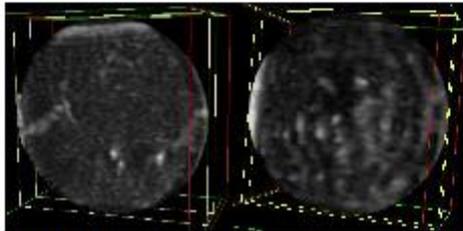


Figure 10 - Reconstructed spheres (UTE sequence) of the core samples Indiana Limestone #1 (l.) and outcrop MK #1 (r.) with wormhole by MIPAV™.

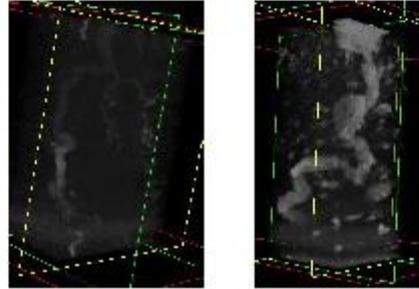


Figure 11 - Reconstructed cylinders (FLASH sequence) of the core samples Indiana Limestone #1 (l.) and outcrop MK #1 (r.) with wormhole by MIPAV™.

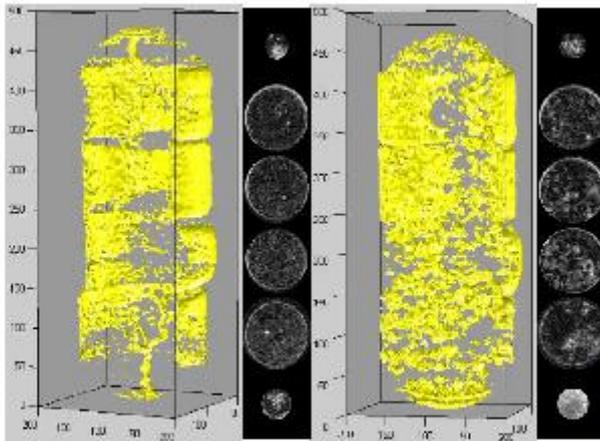


Figure 12 - Reconstructed samples (UTE sequence) of the cores Indiana Limestone #1 (l.) and outcrop MK #1 (r.) with wormhole by MATLAB™.

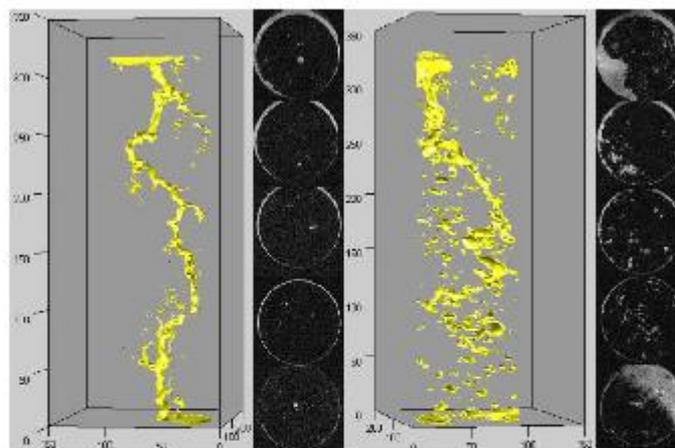


Figure 13 - Reconstructed samples (FLASH sequence) of the cores Indiana Limestone #1 (l.) and outcrop MK #1 (r.) with wormhole by MATLAB™.

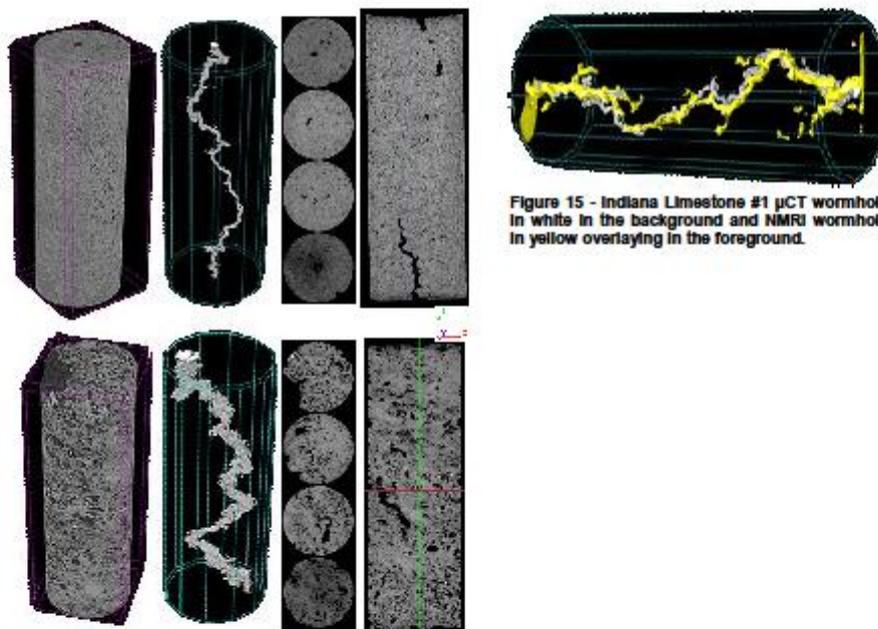


Figure 14 - μ CT 3D reconstructed image with extracted wormhole, selected 2D slice images according to their approximately position in the core and a slice image over the whole core (from left to right) of the core samples Indiana Limestone #1 (top) and outcrop MK #1 (bottom).

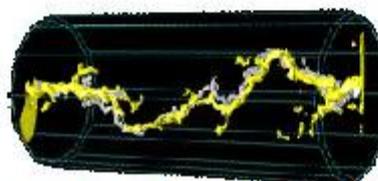


Figure 15 - Indiana Limestone #1 μ CT wormhole in white in the background and NMRM wormhole in yellow overlaying in the foreground.