



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

RENAN ROSSETTI PEZZATTI

**Estudo da permeabilidade de meios porosos por Ressonância Magnética
Nuclear – ênfase em reservatórios de petróleo**

São Carlos

2020



RENAN ROSSETTI PEZZATTI

**Estudo da permeabilidade de meios porosos por Ressonância Magnética
Nuclear – ênfase em reservatórios de petróleo**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tito José Bonagamba

Versão Corrigida
(original na unidade)

São Carlos
2020

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

P521e Pezzatti, Renan Rossetti
Estudo da permeabilidade de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear - ênfase em reservatórios de petróleo / Renan Rossetti Pezzatti; orientador Tito José Bonagamba. São Carlos, 2020.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2020.

1. permeabilidade. 2. reservatório de petróleo.
3. RMN. 4. KLEAR. 5. meios porosos.. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **RENAN ROSSETTI PEZZATTI**.

Título da dissertação: " Estudo da permeabilidade de meios porosos por ressonância magnética nuclear – ênfase em reservatórios de petróleo”.

Data da defesa: 28/08/2020.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Titular **Tito Jose Bonagamba**
(Orientador)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

Aprovado

Prof. Dr. **Pedro Tupã Pandava Aum**
(Universidade Federal do Pará/UFPA)

Aprovado

Prof. Dr. **Cleyton de Carvalho Carneiro**
(Escola Politécnica/EP-USP)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico a conclusão deste estudo primeiramente à Deus, pelo encorajamento e perseverança concedido nesta caminhada, bem como à todos aqueles que acreditaram em meu potencial, em especial à minha família.

Agradecimentos

À Deus, que sempre me auxiliou e me fortaleceu nos caminhos percorridos durante a minha formação acadêmica.

Ao meu orientador Professor Dr. Tito José Bonagamba pela orientação, cooperação, paciência, confiança, amizade e dedicação durante todo o desenvolvimento deste estudo.

À minha família, que sempre acreditou em meu potencial e me auxiliou nesta caminhada.

À Nayla Gonçalves Tomazin Pezzatti, minha esposa, que contribuiu com o desenvolvimento deste estudo e me acompanhou desde o início da minha formação acadêmica.

À todos os integrantes do grupo LEAR pelo acolhimento, companheirismo, amizade e auxílio durante o desenvolvimento deste estudo; em especial aos pesquisadores Everton Lucas Oliveira, Elton Tadeu Montrazi e Mariane Barsi Andreetta pela participação e colaboração direta neste estudo; assim como o técnico Aparecido Donizeti Fernandes de Amorim e o engenheiro eletrônico Dr. Edson Luiz Géa Vidoto pelo desenvolvimento, montagem e manutenção dos equipamentos utilizados no mesmo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida no primeiro ano deste estudo.

À Professora Liliane Paes Janikian, pela orientação durante o período da graduação e inserção aos estudos de reservatórios de petróleo e perfilagem de poços.

À todos que, de uma forma ou outra, estiveram envolvidos na realização deste estudo e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Ressalta-se que o presente estudo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

PEZZATTI, R. R. **Estudo da permeabilidade de meios porosos por Ressonância Magnética Nuclear – ênfase em reservatórios de petróleo.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Reservatórios petrolíferos convencionais são rochas sedimentares que possuem capacidade de armazenar e permitir o fluxo de hidrocarbonetos em seu interior. Dentre as propriedades petrofísicas dessas rochas destaca-se a permeabilidade. Durante as atividades de perfilagem de poços, a única ferramenta capaz de estimar a permeabilidade de uma rocha reservatório é a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). São frequentemente utilizados pela indústria do petróleo dois modelos de permeabilidade por RMN: o modelo de fluido livre (Timur-Coates ou Coates) e o SDR (Schlumberger-Doll-Research). Observa-se que não existem parâmetros dinâmicos em nenhuma das duas equações de permeabilidade por RMN mais utilizadas pela indústria. Dessa maneira, o objetivo deste estudo foi aprimorar a estimativa da permeabilidade de rochas reservatórios por Ressonância Magnética Nuclear adicionando um parâmetro dinâmico ao modelo SDR, de modo a obter uma nova equação de permeabilidade por RMN, denominada K_{LEAR} , sendo LEAR o acrônimo do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN do IFSC/USP. O parâmetro dinâmico escolhido foi a velocidade de troca de magnetização entre diferentes sítios (\dot{M}), a qual é observada através de experimentos de troca por RMN. De maneira geral, foi possível observar que existe correlação entre a velocidade de troca de magnetização entre diferentes sítios dos meios porosos e a permeabilidade, porém essas correlações são distintas para arenitos e carbonatos. Foram propostas novas equações de permeabilidade por RMN, uma específica para os arenitos e outra para os carbonatos. Essas novas equações de permeabilidade se ajustam melhor aos resultados de permeabilidade a gás, quando comparadas com o modelo tradicional K_{SDR} . Tendo em vista que a qualidade e a precisão das informações obtidas da perfilagem de poços têm impacto significativo na avaliação da viabilidade econômica de um reservatório de petróleo, as novas equações propostas (K_{LEAR}) apresentam grande potencial para serem utilizadas pela indústria do petróleo tanto em atividades de perfilagem de poços quanto em análises laboratoriais.

Palavras-chave: permeabilidade, reservatório de petróleo, RMN, K_{LEAR} , meios porosos.

ABSTRACT

PEZZATTI, R. R. **Permeability study of porous media by Nuclear Magnetic Resonance - emphasis on petroleum reservoirs.** Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

Conventional oil reservoirs are sedimentary rocks that can store and allow the flow of hydrocarbons or water inside. Among the petrophysical properties of reservoir rocks, permeability stands out. During well-logging activities, the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is the only well-logging tool that allows estimating the permeability of rocks inside the well. Two NMR permeability models are frequently used by the oil industry: the free fluid model (Timur-Coates or Coates) and the SDR (Schlumberger-Doll-Research). It is observed that there are no dynamic parameters in any of these two most widely used NMR permeability equations. Thus, the objective of this study was to improve the estimation of the permeability of reservoir rocks by Nuclear Magnetic Resonance by adding a dynamic parameter to the SDR model, in order to obtain a new permeability equation by NMR, called K_{LEAR} , where LEAR is the Portuguese acronym of the High Resolution NMR Spectroscopy Laboratory of IFSC/USP. The dynamic parameter chosen was the velocity of magnetization exchange between different sites (\dot{M}), which is observed through NMR exchange experiments. In general, it was possible to observe that there are correlation between the velocity of exchange of magnetization between different sites of the porous media and the permeability, however these correlations are different for sandstones and carbonates. This way, new NMR permeability equations have been proposed, one specific for sandstones and another one for carbonates. These new permeability equations fit better with gas permeability results when compared to the traditional K_{SDR} model. Since the quality and accuracy of information obtained from well-logging has a significant impact on the economic viability assessment of an oil reservoir, the proposed new equations (K_{LEAR}) have great potential for use by the oil industry, both during well-logging activities as well as laboratory analysis.

Keywords: permeability, oil reservoir, NMR, K_{LEAR} , porous media

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Imagens de microscopia óptica da lâmina delgada de uma amostra do afloramento Berea. Esquerda: 50x (aumento de 50 vezes). A imagem da direita (100x) é referente a região delimitada em amarelo na imagem da esquerda..... 34
- Figura 2 – Exemplo de um afloramento rochoso arenítico localizado na cidade de Salvador, estado da Bahia, Brasil 34
- Figura 3 - Imagens de microscopia óptica da lâmina delgada de uma amostra do afloramento Sillurian. Esquerda: 50x (aumento de 50 vezes). A imagem da direita (100x) foi tirada na região delimitada em amarelo na imagem da esquerda. 36
- Figura 4 - Exemplo de um afloramento carbonático na cidade de Barbalha, estado do Ceará, Brasil 36
- Figura 5 - Representação esquemática bidimensional de uma seção transversal de uma amostra de rocha, demonstrando os tipos de poros presentes..... 38
- Figura 6 - Representação dos dois tipos de permeabilidade: absoluta e efetiva..... 40
- Figura 7 – Níveis de energia de um núcleo com spin $\frac{1}{2}$ sob a ação de um campo magnético externo \vec{B}_0 44
- Figura 8 - a) Na presença de um campo magnético os spins tendem a se alinharem na direção do campo externo (\vec{B}_0), onde a população paralela é maior que a população antiparalela, b) gerando assim, uma magnetização resultante \vec{M}_0 na mesma direção \hat{z} , denominada magnetização de equilíbrio..... 44
- Figura 9 - Evolução temporal da magnetização total na presença do campo de rf sendo: a) no referencial do laboratório e b) no referencial de coordenadas girante. i) Pulso menor que 90° . ii) Pulso de 90° iii) Pulso de 180° 46

| | |
|---|----|
| Figura 10 – Sequência de pulso de um experimento FID (<i>Free Induction Decay</i>).. | 52 |
| Figura 11 – Sequência de pulso de um experimento de Hahn e o surgimento do máximo de sinal RMN, denominado eco de spins ou eco de Hahn..... | 54 |
| Figura 12 - Esquema da sequência de pulsos CPMG, para determinação do tempo de relaxação transversal T_2 | 55 |
| Figura 13 - Representação de um decaimento multiexponencial (T_2 s) relacionados à dois tamanhos poros diferentes. A transformada inversa de Laplace, neste caso, será um reflexo da distribuição de tamanho dos poros..... | 56 |
| Figura 14 - Sequência de pulsos T_2 - T_2 <i>Exchange</i> , a qual é composta de dois trens de pulsos CPMG separados pelo tempo denominado <i>storage time</i> , t_s | 58 |
| Figura 15 - Exemplos de mapa T_2 - T_2 em função de t_s obtidos do experimento T_2 - T_2 <i>Exchange</i> . Spins que permanecem com o mesmo tempo de relaxação T_2 durante todo o experimento de troca iram formar os picos da diagonal, picos <i>aa</i> e <i>bb</i> . Por outro lado, os spins que trocam de T_2 vão aparecer como picos fora da diagonal, picos <i>ab</i> e <i>ba</i> | 58 |
| Figura 16 - Curva de troca de um experimento T_2 - T_2 <i>Exchange</i> , no qual é constituído pela integral dos picos de magnetização em função de t_s | 59 |
| Figura 17 - Distribuição de T_2 em função do tempo de filtro t_f , o sítio de menor T_2 (pico <i>bb</i>) é mais atenuado que o sítio de maior T_2 (pico <i>aa</i>). A partir de certo valor de T_2 , o pico <i>bb</i> é totalmente suprimido | 60 |
| Figura 18 - Distribuição de T_2 em função da evolução de t_s em um experimento onde foi filtrado totalmente o sinal do poro menor (pico <i>bb</i>). O reaparecimento de sinal suprimido indica a troca de magnetização do poro maior, pico <i>aa</i> , para o poro menor (troca <i>ab</i>)..... | 61 |

| | |
|---|----|
| Figura 19 - Curva de troca de um experimento $T_2F-TREx$, amplitude dos picos de cada sítio, integral dos picos, em função de t_s | 61 |
| Figura 20 – Modelo de troca de um meio poroso sendo a um dos sítios com magnetização M_0^a e tempos de relaxação longitudinal (T_1^a) transversal (T_2^a); sendo este conectado ao sítio j através das taxas de troca $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$ | 65 |
| Figura 21 - Sequência de pulsos do experimento T_1-T_2 | 67 |
| Figura 22 - Sequências de pulsos do experimento simultâneo T_2-T_2 e T_1-T_2 , assim como seus resultados: mapa bidimensional T_1-T_2 e distribuições de T_2 em função de t_s para os diferentes filtros..... | 68 |
| Figura 23 – Exemplo de distribuição de tempos de relaxação transversal de modo a diferenciar os modelos de permeabilidade por RMN: de fluido livre e o SDR..... | 71 |
| Figura 24 - Esquema ilustrativo da aquisição, reconstrução e geração das imagens e modelos tridimensionais | 75 |
| Figura 25 - Imagens das amostras de arenitos utilizadas no trabalho..... | 77 |
| Figura 26 - Imagens das amostras de carbonatos utilizadas no trabalho..... | 78 |
| Figura 27 - Imagem do microtomografo de raios-X Skyscan 1272 da empresa Bruker..... | 79 |
| Figura 28 - Sistema utilizado para a saturação das amostras, sendo composto por: a) estufa, b) bomba de vácuo, c) balança analítica e d) dessecador utilizado como uma câmara de vácuo..... | 81 |
| Figura 29 – Equipamento de RMN utilizado nos experimentos sendo: a) magneto permanente de 0,47 Tesla e frequência 20 MHz da empresa Bruker, b) console de RMN Scout da empresa TECMAG e c) amplificador da empresa TOMCO..... | 83 |

| | |
|---|----|
| Figura 30 – a) Sonda utilizada nos experimentos RMN, b) Interior de uma sonda de RMN assim como sua eletrônica e c) porta amostra utilizado na respectiva sonda | 84 |
| Figura 31 - Distribuição dos tempos de relaxação transversal (T_2) das amostras de arenitos e seus respectivos tempos logarítmicos ponderados médios (T_{2LM})..... | 85 |
| Figura 32 - Distribuição dos tempos de relaxação transversal (T_2) das amostras de carbonatos e seus respectivos tempos logarítmicos ponderados médios (T_{2LM})..... | 87 |
| Figura 33 - Correlação entre a permeabilidade a gás ($K_{Gás}$) e a permeabilidade por RMN segundo a metodologia SDR (K_{SDR})..... | 90 |
| Figura 34 - Distribuições de tamanhos de poros de todas as amostras de arenitos por meio do experimento microCT, sendo a resolução máxima do equipamento utilizado é de aproximadamente $5\mu m$. A linha vermelha corresponde ao raio médio dos poros observados | 91 |
| Figura 35 - Distribuições de tamanhos de poros de todas as amostras de carbonatos por meio do experimento microCT, sendo a resolução máxima do equipamento utilizado é de aproximadamente $5\mu m$. A linha vermelha corresponde ao raio médio dos poros observados..... | 92 |
| Figura 36 – Resultado do experimento de microCT para o arenito BUG onde: a) é a secção transversal da amostra, sendo a região em cinza corresponde à matriz rochosa e a região em preto correspondente à região ocupada pelo ar; b) é a rocha digital tridimensional da amostra | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura 37 – Resultado do experimento de microCT para o carbonato ILc onde: a) é a secção transversal da amostra, sendo a região em cinza corresponde à matriz rochosa e a região em preto correspondente à região ocupada pelo ar e, b) é a rocha digital tridimensional da amostra | 95 |
| Figura 38 - Resultados do experimento T ₂ F-TREx considerado sem filtro (t _f =400 μs) para a amostra do arenito Berea Buff (BB)..... | 96 |
| Figura 39 - Resultados do experimento T ₂ F-TREx com 1211 ecos de filtro (t _f =0,242s) para a amostra Berea Buff (BB) apresentando as distribuições dos tempos de relaxação transversal (T ₂) em função de t _s | 97 |
| Figura 40 - Curva de troca correspondente aos poros maiores, denominados por A, da amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T ₂ F-TREx realizados um com filtro de dois ecos e outro com filtro de 1211 ecos, assim como o ajuste utilizados nestes resultados | 98 |
| Figura 41 - Curva de troca dos poros menores, denominado de pico B, da amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T ₂ F-TREx realizados um com filtro de 2 ecos e outro com filtro de 1211 ecos; assim como o ajuste utilizados nestes resultados. Além disso, é apresentada a ampliação do gráfico na região onde foi observado o reaparecimento do sinal na região referente aos poros B no experimento com 1211 ecos de filtros (t _f =0,242s) | 99 |
| Figura 42 - Resultados do experimento T ₂ F-TREx para a amostra Bandera Brown (Bbr) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T ₂) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 100 |
| Figura 43 - Resultados do experimento T ₂ F-TREx para a amostra Berea sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T ₂) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 102 |

Figura 44 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Berea Sister Gray (BSG) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... 103

Figura 45 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Berea Upper Gray (BUG) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... 105

Figura 46 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Kirby (Kb) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... 106

Figura 47 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Leopard (Lp) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca 108

Figura 48 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Parker (Pk) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... 109

Figura 49 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Edwards Brown (EdB) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... 111

| | |
|--|-----|
| Figura 50 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Edwards White (EdW) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 112 |
| Figura 51 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Indiana 2/B-101B (ILb) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 114 |
| Figura 52 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Indiana 3/B - 101C (ILc) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 115 |
| Figura 53 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ para a amostra Silurian Dolomite (SD) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca..... | 116 |
| Figura 54 – Ajustes das curvas de troca do arenito BB sendo apresentado o ajuste ótimo e os ajustes permitindo um aumento de 5% no SQR mínimo variando somente as taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$) | 120 |
| Figura 55 – Ajustes das curvas de troca do arenito BB sendo apresentado o ajuste ótimo e os ajustes permitindo um aumento de 5% no SQR mínimo variando somente as magnetizações de equilíbrio (M_{0a} e M_{0b}) | 121 |
| Figura 56 - Relação entre as taxas de troca $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$, respectivamente, com a permeabilidade a gás das amostras de arenitos (vermelho) e de carbonatos (azul)..... | 123 |

| | |
|--|-----|
| Figura 57 - Correlação entre a velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}) com a permeabilidade ($K_{Gás}$) das amostras de arenitos (vermelho) e carbonatos (azul) | 124 |
| Figura 58 – Ilustração dos diferentes tipos de fluidos e porosidade de uma amostra, ambos caracterizados por RMN | 124 |
| Figura 59 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Pk. Na região ampliada ao lado direito da figura pode-se observar a conexão entre os poros | 125 |
| Figura 60 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Lp. Na região ampliada ao lado direito da figura pode-se observar a conexão entre os poros | 126 |
| Figura 61 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato ILc. Na região destacada em vermelho observa-se a conexão direta de poros grandes e na região ampliada ao lado direito da figura é possível observar a conexão por meio de poros menores, cujos diâmetro atingem até 30 μm | 127 |
| Figura 62 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato Edw | 128 |
| Figura 63 - Correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de arenitos, valores os quais apresentaram $R^2=0,94$. A linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$)..... | 129 |
| Figura 64 – Correlação entre os resultados obtidos por meio da nova metodologia de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) quanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da metodologia SDR (K_{SDR}) com os dados de permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$) (ambos para as amostras de arenitos)..... | 130 |

| | |
|---|-----|
| Figura 65 - Correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de carbonatos, valores os quais apresentaram $R^2=0,99$. A linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$)..... | 131 |
| Figura 66 – Correlação entre os resultados obtidos por meio da nova metodologia de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) quanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da metodologia SDR (K_{SDR}) com os dados de permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$) (ambos para as amostras de carbonatos)..... | 132 |
| Figura 67 – Mapas T_1 - T_2 oriundos do Experimento T_1 - T_2 Simultâneo das amostras de arenitos..... | 143 |
| Figura 68 – Mapas T_1 - T_2 oriundos do Experimento T_1 - T_2 Simultâneo das amostras de carbonatos | 144 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 - Especificações das amostras: nome, sigla, tipologia de rocha, afloramento, diâmetro, altura, porosidade a gás (ϕ) e permeabilidade a gás ($K_{Gás}$)..... | 76 |
| Tabela 2 - Porosidade das amostras de arenitos pelos métodos: injeção de gás inerte ($\phi_{Gás}$) e gravimétrico (ϕ_{Grav}); tempo médio geométrico da relaxação transversal (T_{2LM}), permeabilidade RMN pelo método SDR (K_{SDR}) e permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$)..... | 89 |
| Tabela 3 - Resultados obtidos do ajuste das curvas de troca dos experimentos $T_2F-TREx$, sendo estes as magnetizações de cada poro (M_{0n}), os tempos de relaxação transversal para cada poro (T_{2n}) e as taxas de troca entre cada poro (κ_{nm}); juntamente com as permeabilidades das amostras ($K_{Gás}$) determinadas pelo método de injeção de gás inerte e a magnetização total troca entre os poros (M) normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio e, portanto, normalizados pela porosidade..... | 119 |
| Tabela 4 – Resultados obtidos de permeabilidade RMN pelos método SDR (K_{SDR}) e LEAR (K_{LEAR}) em comparação com a permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$) | 133 |

LISTA DE SIGLAS

CENPES - Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello

CP - Carr-Purcell

CPMG - Carr-Purcell-Meiboom-Gill

FID - *Free Induction Decay*

ILT - Transformada Inversa de Laplace

LEAR - Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN

microCT - Microtomografia Tridimensional Computadorizada por Transmissão de Raios-X

RF – Radiofrequência

R_M – raio médio dos poros

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SDR - Schlumberger-Doll-Research

T_1 - Tempo de relaxação magnética longitudinal

T_2 - Tempo de relaxação magnética transversal

T_{2LM} - Tempos de relaxação magnética transversal logarítmicos ponderados médios

T_2F -TREX - T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange

t_s . storage time ou tempo de armazenamento ou troca

t_f . tempo de filtro

USP - Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 29 |
| 2. OBJETIVOS | 31 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 32 |
| 3.1. Rochas sedimentares | 32 |
| 3.1.1. Rochas reservatório | 32 |
| 3.1.1.1. Arenitos | 33 |
| 3.1.1.2. Carbonatos | 35 |
| 3.2. Petrofísica | 37 |
| 3.2.1. Porosidade | 37 |
| 3.2.2. Permeabilidade | 39 |
| 3.3. Perfilação de poços | 41 |
| 3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) | 42 |
| 3.4.1. Histórico da RMN | 42 |
| 3.4.2. Introdução à Ressonância Magnética Nuclear | 43 |
| 3.4.2.1. Relaxação Longitudinal (T_1) | 48 |
| 3.4.2.2. Relaxação Transversal (T_2) | 48 |
| 3.4.3. Métodos experimentais de relaxação transversal | 52 |
| 3.4.3.1. Decaimento Livre de Indução (FID) | 52 |
| 3.4.3.2. Eco de Hahn e CPMG | 53 |
| 3.4.3.3. Experimentos de troca por RMN | 57 |
| 3.4.3.3.1. T_2 - T_2 <i>Exchange</i> | 57 |
| 3.4.3.3.2. T_2 F-TREx | 60 |
| 3.4.3.3.4. Correlação T_1 - T_2 | 66 |
| 3.4.4. Petrofísica por RMN | 68 |
| 3.4.4.1. Porosidade por RMN | 69 |
| 3.4.4.2. Permeabilidade por RMN | 70 |
| 3.5. Microtomografia computadorizada por transmissão de raios-X | 74 |

| | |
|---|-----|
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 76 |
| 4.1. Amostras | 76 |
| 4.2. Experimento de microCT | 78 |
| 4.3. Experimentos de RMN | 80 |
| 4.3.1. Preparo das amostras | 80 |
| 4.3.2. Instrumentação RMN | 82 |
| 4.3.3 Experimentos CPMG e T ₂ F-TREx | 84 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 85 |
| 5.1. Experimento CPMG | 85 |
| 5.2. Experimento microCT | 90 |
| 5.3. Experimento T ₂ F-TREx | 95 |
| 5.4. Correlações entre permeabilidade e parâmetros de RMN | 122 |
| 5.5. K _{LEAR} | 128 |
| 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS..... | 134 |
| 7. REFERÊNCIAS..... | 137 |
| 8. APÊNDICE – T ₁ -T ₂ Simultâneo | 143 |

1. INTRODUÇÃO

As acumulações de petróleo e gás natural ocorrem dentro dos espaços porosos das rochas sedimentares. A maioria dos depósitos comerciais de petróleo ocorre em reservatórios petrolíferos convencionais formados por arenitos e carbonatos (TIAB; DONALDSON, 2014; NICHOLS, 2009).

Reservatórios petrolíferos convencionais são rochas sedimentares que possuem capacidade de armazenar e permitir o fluxo de hidrocarbonetos. Dessa maneira, as propriedades das rochas se apresentam como fatores que implicam diretamente na determinação da quantidade de fluidos armazenados, bem como na quantidade de fluidos passíveis de serem recuperados (ROSA, 2006).

Dentre as principais propriedades petrofísicas das rochas reservatório podemos citar: porosidade, permeabilidade, molhabilidade, tortuosidade, pressão capilar, compressibilidade, capilaridade e saturação de fluidos (AHMED, 2006; ROSA, 2006). Dentre as propriedades descritas, o enfoque deste estudo se debruçou sobre a porosidade e a permeabilidade.

Porosidade pode ser definida como a relação entre o volume de vazios (geralmente preenchido com algum tipo de fluido) de uma rocha e o volume total da mesma (AHMED, 2006; ROSA, 2006). Esta é uma das mais importantes propriedades das rochas na Engenharia de Reservatórios; uma vez que ela está relacionada à capacidade de armazenamento de fluidos (ROSA, 2006).

Permeabilidade está relacionada à capacidade de um material se deixar atravessar por fluidos. É uma das mais importantes propriedades das rochas na Engenharia de Reservatórios; uma vez que ela está relacionada ao escoamento de fluidos do interior do reservatório para o interior do poço de recuperação (ROSA, 2006).

Estudos relacionados à porosidade e permeabilidade de rochas podem ser realizados em laboratório, onde são confeccionados plugues provenientes de afloramentos rochosos, testemunhos e amostras laterais sendo ambos oriundos de poços ou análises *in situ*, denominadas perfilagem de poços (*well-logging*) (PYLE; SHERBORNE, 1939).

Alguns afloramentos rochosos possuem características semelhantes às rochas reservatório, porém estão localizadas em superfície, permitindo assim sua observação

direta. Dessa maneira, é possível obter diversas informações geológicas importantes para a indústria do petróleo, como determinação de fácies e estruturas sedimentares, granulometria, litologias, ambientes deposicionais e formas de leito (MIALL; TYLER, 1991; HOWELL *et al.*, 2014). Além disso, afloramentos permitem a obtenção de plugues, os quais são encaminhados aos laboratórios para serem caracterizados por diferentes técnicas, incluindo a Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Testemunhos de poços são peças representativas das rochas reservatório coletadas diretamente dos poços perfurados para a realização de estudos laboratoriais, de modo a oferecer, da forma mais precisa possível, estimativas de produção do poço. Porém, a coleta e a preparação de testemunhos envolvem procedimentos de alto custo e grande demanda de tempo, limitando a obtenção de testemunhos (FILSHTINSKY; QUINN, 1983).

A perfilagem de poços (*well-logging*) é outro processo pelo qual obtêm-se propriedades dos reservatório petrolíferos, ocorrendo *in situ*, sem a necessidade de extração dos testemunhos. A perfilagem constitui-se na prática de realizar um registro detalhado das formações geológicas, que foram atravessadas pelo poço, e suas respectivas propriedades, por meio de medidas físicas indiretas realizadas por instrumentos que percorrem todo comprimento do poço. Assim, a qualidade e precisão das informações obtidas da perfilagem têm impacto significativo para a determinação estratégica de viabilidade de um reservatório de petróleo. Para isto, é necessária uma quantidade considerável de investimentos e esforços (MIALL; TYLER, 1991; DUNN *et al.*, 2002; HOWELL *et al.*, 2014).

Dentre as técnicas de perfilagem existentes, a RMN é uma técnica versátil, uma vez que permite analisar tanto o meio poroso de interesse quanto algumas propriedades de seus fluidos saturantes (SOUZA, 2012). A mesma permite determinar a porosidade, estimar a permeabilidade, saturação da rocha, saturação de fluido irreduzível (percentual de fluido que não pode ser extraído da formação), tipificação dos fluidos saturantes, bem como estimar a viscosidade do óleo, a quantidade de óleo residual, entre outras aplicações (DUNN *et al.*, 2002). Vale ressaltar que, com exceção da determinação da porosidade, a RMN é a única técnica capaz de estimar tais propriedades *in situ*. Outro diferencial, é que esta é considerada uma técnica independente da litologia, diferente de outros tipos de técnicas, como os perfis de nêutron e densidade.

A RMN realiza a obtenção de medidas de tempos de relaxação e coeficientes de difusão dos *spins* nucleares, principalmente de núcleos dos átomos de hidrogênio

presentes em hidrocarbonetos e água (DUNN *et al.*, 2002). De forma adicional, a interação desses fluidos com as paredes dos poros confinantes produz assinaturas específicas do meio poroso no sinal de RMN (LUCATORTO *et al.*, 1999).

Os dois modelos de estimativa de permeabilidade por RMN mais simples utilizados pela indústria do petróleo são: modelo de fluido livre (ou Timur-Coates) e o modelo SDR (Schlumberger-Doll-Research) (COUTINHO *et al.*, 2014). Ambos os modelos correlacionam a permeabilidade com a porosidade, uma variável dependente da tipologia litológica e os tempos de relaxação magnética transversal. Embora a relaxação transversal tenha caráter dinâmico, na forma em que é medida, não está diretamente associada com a conectividade entre os poros. Além disso, observa-se que não existem parâmetros dinâmicos em nenhuma das equações de permeabilidade, tendo em vista que esta é uma propriedade relacionada à dinâmica de fluidos no interior de um meio poroso.

Dessa maneira, cabe aqui relatar que o objetivo principal deste estudo foi aprimorar a estimativa da permeabilidade de rochas reservatórios por Ressonância Magnética Nuclear adicionando um parâmetro dinâmico ao modelo SDR, de modo a obter uma nova equação de permeabilidade por RMN, denominada K_{LEAR} . O parâmetro dinâmico adicionado foi à velocidade de troca molecular entre poros observados por RMN, considerando a técnica de T_2 - T_2 *Exchange*.

Vale ressaltar que o grupo LEAR (Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN) do IFSC/USP possui diversas frentes de estudo, sendo uma delas o desenvolvimento e aprimoramento de experimentos de troca cada vez mais eficientes e rápidos, com o objetivo de utilizá-los tanto em ambientes laboratoriais quanto em atividades de perfilagem de poços. Deste modo, apesar de todos os experimentos deste estudo terem sido realizados em laboratório, mantém-se a perspectiva de utilização desta nova metodologia em atividades de perfilagem de poços.

2. OBJETIVOS

Os objetivos que embasaram o desenvolvimento deste estudo foram:

- Aprimorar a estimativa da permeabilidade de rochas reservatórios por Ressonância Magnética Nuclear adicionando um parâmetro dinâmico ao modelo SDR, de modo a obter uma nova equação de permeabilidade por RMN, denominada K_{LEAR} . O

parâmetro dinâmico adicionado foi à velocidade de troca molecular entre poros observados por RMN, considerando a técnica de T_2 - T_2 *Exchange*.

- Correlacionar o parâmetro dinâmico (velocidade de troca molecular entre poros) com a permeabilidade das amostras.

- Analisar a conectividade dos poros por meio de experimentos de microtomografia tridimensional computadorizada por transmissão de raios-X (microCT).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Rochas sedimentares

Rochas são definidas como uma associação natural de minerais em proporções definidas e que ocorrem em uma extensão considerável. As rochas podem ser classificadas em três tipos: ígneas, metamórficas e sedimentares. Este estudo se concentrou apenas nas rochas sedimentares, uma vez que estas consistem em 66% de todas as rochas existentes no planeta e é o tipo de rocha de um sistema petrolífero convencional constituído por: rochas geradoras, rochas reservatório, rochas capeadoras e trapas (NICHOLS, 2009; TOLEDO, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014).

As rochas sedimentares são oriundas do processo de litificação (geração de uma rocha) de sedimentos, os quais podem ser constituídos por sedimentos clásticos, químicos e biogênicos. Os sedimentos clásticos são fragmentos de rochas pré-existentes que sofreram processo de intemperismo (degradação mecânica e/ou química de um material), erosão e transporte até uma bacia sedimentar. Os sedimentos químicos são resultados de precipitação de radicais salinos ou carbonáticos os quais geralmente se encontram dissolvidos em água. Os sedimentos biogênicos são oriundos de restos de animais ou plantas, constituídos de carbonato de cálcio (CaCO_3) como por exemplo: conchas, esqueletos, corais, microalgas, entre outros (TOLEDO, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014).

3.1.1. Rochas reservatório

Rochas reservatório são rochas sedimentares que possuem capacidade de armazenar e permitir o fluxo de hidrocarbonetos (petróleo e/ou gás natural) ou de água em seu interior (AHMED, 2006; ROSA, 2006). Arenitos e carbonatos são os tipos de

rochas reservatório convencionais que contêm as maiores reservas de petróleo do mundo (AHMED, 2006; ROSA, 2006).

Vale ressaltar que outros tipos de rochas como folhelhos fraturados nos Estados Unidos da América (*shale gas* ou gás de folhelho), também podem ser considerados importantes reservatórios locais (ROSA, 2006).

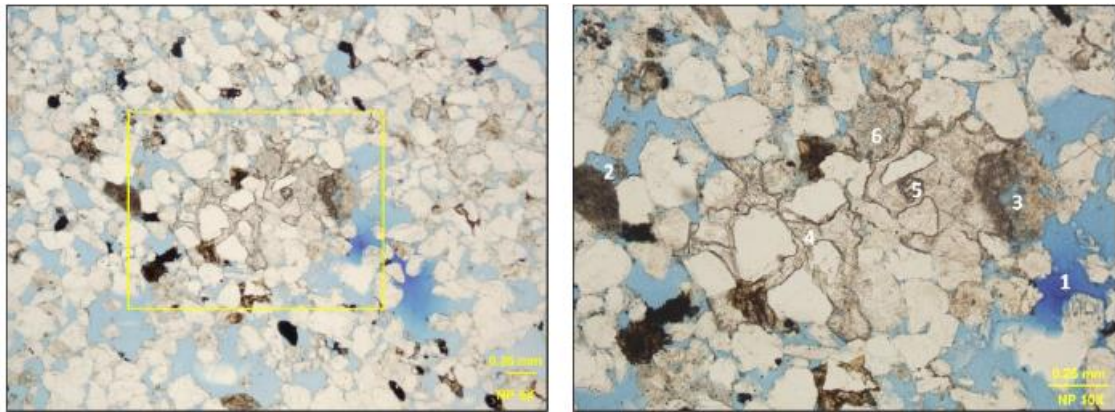
3.1.1.1 Arenitos

Os arenitos são rochas sedimentares formadas em decorrência do intemperismo e erosão de rochas pré-existentes (ígneas, metamórficas e sedimentares), cujos detritos foram transportados até uma bacia sedimentar, onde, em decorrência da deposição de diversas camadas desses detritos, estes materiais são compactados dando origem a uma rocha (NICHOLS, 2009; TOLEDO, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014). Ainda, os arenitos são classificados como rochas clásticas, compostas principalmente por quartzo e feldspato. O quartzo é um mineral composto de dióxido de silício (SiO_2) com estrutura cristalina trigonal. Por outro lado, o feldspato é um grupo de minerais constituídos de aluminossilicatos de potássio, sódio e cálcio, cuja fórmula química pode ser representada por AB_4O_8 (A=Ca, Na, K e B=Al, Si); e seus cristais possuem forma triclinica ou monoclinica (LIRA; NEVES, 2013; TIAB; DONALDSON, 2014).

Apesar dos arenitos serem compostos principalmente por quartzo e feldspato, pode existir ainda a presença de óxidos de ferro, cimentos, argilas (expansivas ou não) como biotita e muscovita, bem como minerais pesados provenientes de rochas ígneas e metamórficas como zircão, turmalina, rutilo, apatita e granada (NICHOLS, 2009). É importante mencionar que tais componentes interferem nas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), conforme abordado posteriormente.

A Figura 1, oriunda de SOUZA (2012), é uma imagem microscópica de lâmina delgada de um arenito da formação Berea, da qual pode-se observar os seguintes minerais: quartzo, feldspato, dolomita, siderita e caulinita. Em relação aos poros, a numeração (1) indica poro moldico, (2) intragranular, (3) intergranular, (4) presença de dolomita como cimento, (5) presença de calcita e (6) microporosidade associada à argilas.

Figura 1 - Imagens de microscopia óptica da lâmina delgada de uma amostra do afloramento Berea. Esquerda: 50x (aumento de 50 vezes). A imagem da direita (100x) é referente a região delimitada em amarelo na imagem da esquerda.



Fonte: Souza (2012).

Os reservatórios de arenitos podem atingir centenas de metros de espessura e grande continuidade lateral (ROSA, 2006), conforme a Figura 2. Esta apresenta um afloramento rochoso arenítico localizado na cidade de Salvador, estado da Bahia, Brasil.

Figura 2 – Exemplo de um afloramento rochoso arenítico localizado na cidade de Salvador, estado da Bahia, Brasil.



Fonte: Guerra; Borgui (2003).

Os arenitos tendem a apresentar homogeneidade de suas propriedades petrofísicas ao longo do reservatório, uma vez que há o predomínio da porosidade primária, a qual é influenciada principalmente pelos tamanhos e formas físicas dos grãos. Vale ressaltar que a presença de cimentos e argilas podem interferir significativamente na homogeneidade do reservatório (ROSA, 2006).

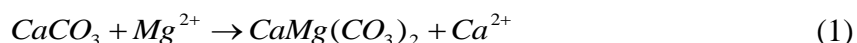
A maioria dos reservatórios petrolíferos brasileiros do pós-sal (principalmente os reservatórios turbidíticos) são constituídos pelos arenitos, os quais continham o maior volume de petróleo explorado no Brasil antes da descoberta do pré-sal (SOLDAN *et al.*, 1995; MACHADO *et al.*, 2004).

3.1.1.2. Carbonatos

Os carbonatos podem ser formados em bacias marinhas rasas com grande presença de animais, plantas e bactérias, cujo esqueleto ou secreção é composto majoritariamente por monóxido de cálcio (CaO); ou em ambiente com elevada concentração de calcita dissolvida na água, denominados como carbonatos químicos (TIAB; DONALDSON, 2014).

Os carbonatos representam um tipo de rocha sedimentar classificada como biogênica e/ou química, composta majoritariamente por carbonato de cálcio (CaCO₃). Porém, alguns carbonatos também podem ser constituídos por dezenas de outros elementos como cobre (azurita (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)), ferro (siderita (FeCO₃)) e magnésio (dolomita (CaMg(CO₃)₂)) (NICHOLS, 2009). Assim como nos arenitos, tais componentes interferem nas medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

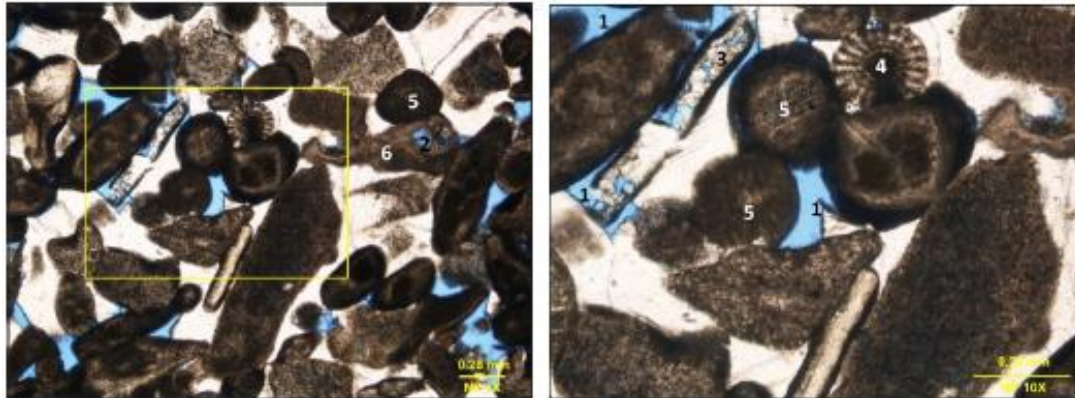
Os carbonatos ainda podem ser classificados em decorrência dos processos de deposição e subsequentes transformações químicas e/ou biológicas, sendo estes: (i) *chalks*, formados por depósitos de esqueletos e conchas de animais e microorganismos (conchas de bivalves, corais, diatomáceas, radiolárias, entre outros); (ii) *dolomitos*, formados pela reação de calcita com sais de magnésio (Equação 1), cuja concentração aumenta com o aumento dos processos de evaporação de água marinha; e (iii) *oolíticos*, formados por estruturas calcíticas esféricas, chamadas de oólitos, precipitados quimicamente em função de cristalização de um grão iniciador (NICHOLS, 2009; TOLEDO, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014).



A Figura 3, oriunda de SOUZA (2012), é uma imagem microscópica de lâmina delgada de um carbonato da formação Indiana, na qual é possível observar uma estrutura complexa, com a ausência de geometrias definidas dos grãos, sendo: (1) porosidade moldica, (2) porosidade intragranular, (3) cimento de calcita, (4)

presença de fósil, (5) estruturas esféricas constituídas de calcita denominadas oólitos e (6) estruturas alongadas de micrita menos ordenada.

Figura 3 - Imagens de microscopia óptica da lâmina delgada de uma amostra do afloramento Indiana. Esquerda: 50x (aumento de 50 vezes). A imagem da direita (100x) é referente à região delimitada em amarelo na imagem à esquerda.



Fonte: Souza (2012).

Em relação às propriedades petrofísicas, os carbonatos são heterogêneos ao longo do reservatório, uma vez que há o predomínio da porosidade secundária devido a processos de dissolução e fraturamento, resultando assim em poros com dimensões que podem variar de microporos, macroporos até pequenas cavernas (denominadas *vuggs*). Além disso, pode haver a ocorrência de porosidade primária, resultante de acumulações de conchas, recifes e carbonatos oolíticos (ROSA, 2006).

A Figura 4 representa um afloramento carbonático na cidade de Barbalha, estado do Ceará, Brasil.

Figura 4 - Exemplo de um afloramento carbonático na cidade de Barbalha, estado do Ceará, Brasil.



Fonte: Castro (2005).

Vale salientar que os reservatórios do pré-sal, constituídos por carbonatos, impulsionam a indústria brasileira do petróleo, colocando o Brasil como um dos países detentores das maiores reservas de petróleo do mundo e pioneiro em exploração em águas ultraprofundas.

3.2. Petrofísica

3.2.1. Porosidade

A porosidade (ϕ) pode ser definida como a razão entre o volume de espaços não ocupados pelos grãos da rocha (geralmente preenchido com algum tipo de fluido) e o volume total da mesma (AHMED, 2006; ROSA, 2006), de acordo com a Equação 2:

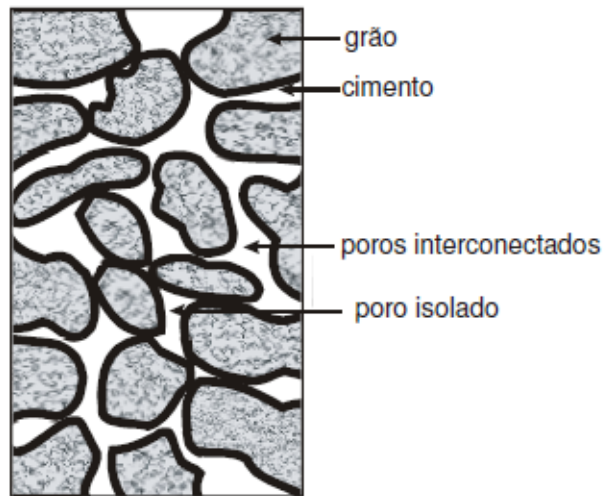
$$\phi = \frac{V_r - V_g}{V_r} = \frac{V_p}{V_r}, \quad (2)$$

na qual V_r é o volume da rocha, V_g é o volume total dos grãos e V_p é o volume dos poros.

Em relação à sua origem, a porosidade pode ser classificada como primária e secundária. A porosidade primária é aquela originada durante deposição dos sedimentos e a geração da rocha. Por outro lado, a porosidade secundária é aquela originária de processos geológicos que ocorreram após à geração da rocha. Como exemplo de porosidade secundária podemos citar: fraturas tensionais encontradas nos arenitos e dissolução química encontrada em carbonatos.

Em relação à conectividade, a porosidade pode ser considerada como porosidade total, efetiva e fechada. A porosidade total é a relação entre o volume ocupado por todos os poros da rocha e o volume total da mesma. A porosidade efetiva é a relação entre o volume dos poros conectados da rocha e seu volume total. A porosidade fechada é a relação entre os poros isolados (não conectados com os demais) da rocha e o seu volume total (ROSA, 2006). Essas conexões podem ser observadas na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática bidimensional de uma seção transversal de uma rocha, demonstrando os tipos de poros presentes.



Fonte: Rosa *et al.* (2006).

A porosidade é uma das mais importantes propriedades das rochas na Engenharia de Reservatórios, uma vez que ela está diretamente relacionada com a capacidade de armazenamento e remoção de fluidos das rochas. As principais variáveis que governam a porosidade de um meio poroso são: tamanho dos grãos, o grau de cimentação, o grau de compactação e o fator de empacotamento (NICHOLS, 2009; TOLEDO, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014).

Considerando o processo de exploração e extração de petróleo, a porosidade das rochas é medida tanto em laboratório quanto *in situ* (perfilagem de poços).

Dentre os métodos de porosimetria utilizados em laboratório podemos citar: método gravimétrico, método de Arquimedes, método de injeção de gás inerte (experimento convencional da indústria do petróleo), relaxometria e imagens por Ressonância Magnética Nuclear (RMN), lâminas petrográficas e microtomografia computadorizada de raios-X (microCT).

Dentre as ferramentas de perfilagem de poços que permitem estimar a porosidade das formações rochosas *in situ*, podemos citar os perfis de nêutron, densidade, sônico e RMN.

O perfil nêutron consiste em bombardear a formação com partículas de nêutrons, e capturar a energia dissipada da colisão destas partículas com núcleos atômicos da formação, principalmente o hidrogênio e oxigênio, de modo a correlacionar com a porosidade da rocha. O perfil densidade consiste em bombardear a formação com raios

gama que colidem com os elétrons na formação e perdem parte de sua energia (espalhamento Compton). Os sensores detectam a intensidade de raios gama retroespalhados, sendo esta intensidade proporcional a densidade da rocha. Desta forma, é possível determinar a porosidade uma vez que esta propriedade é diretamente correlacionada com a densidade da rocha. O perfil sônico correlaciona a velocidade de propagação de ondas de som pela rocha com a densidade da mesma. O perfil RMN correlaciona a intensidade de magnetização dos hidrocarbonetos, mais precisamente devido aos átomos de hidrogênio presentes nos fluidos, quando na presença de um campo magnético externo.

Dentre os métodos citados, a RMN é utilizada tanto *in situ* quanto em laboratório para obtenção da porosidade e outros parâmetros de igual importância.

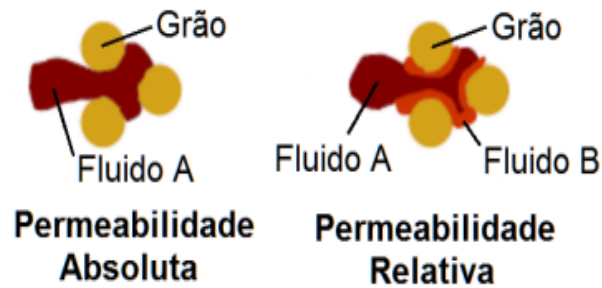
3.2.2. Permeabilidade

A permeabilidade é a propriedade que caracteriza a capacidade de um material poroso permitir escoamento de fluidos em seu interior, ou seja, é a medida da condutividade hidráulica de um material (ROSA, 2006). Para a indústria do petróleo, a permeabilidade está relacionada ao fluxo de fluidos no reservatório, principalmente hidrocarbonetos, de modo a impactar diretamente diversos processos da cadeia produtiva de petróleo.

Observa-se que a permeabilidade é dependente da porosidade do meio poroso, molhabilidade e tortuosidade da rocha, tamanho, formato e distribuição dos grãos, fator de empacotamento, grau de consolidação, grau de cimentação, tipologia de rocha, quantidade de argila e dissolução da rocha (SOUZA, 2012; TIAB; DONALDSON, 2014).

Em relação à tipologia de fluido saturante da rocha, a permeabilidade pode ser classificada como permeabilidade absoluta, efetiva e relativa (ROSA, 2006; NICHOLS, 2009); conforme a Figura 6.

Figura 6 – Representação de dois tipos de permeabilidade: absoluta e relativa.



Fonte: Rosa *et al.* (2006).

A permeabilidade absoluta é a capacidade de transmissão de um único fluido saturante através de um meio poroso. Desta forma, a permeabilidade absoluta está relacionada com a interação do material com o fluido saturante. A permeabilidade efetiva é a capacidade de transmissão de uma fase (fluido) quando duas ou mais fases estão presentes. Portanto, a permeabilidade efetiva está relacionada tanto com a interação fluido-material quanto com a interação fluido-fluido. A permeabilidade relativa é uma forma adimensional (normalizada) de quantificar a permeabilidade efetiva, sendo definida como a razão entre a permeabilidade efetiva e absoluta.

A permeabilidade também pode ser classificada em relação à sua origem, sendo: primária ou secundária. A permeabilidade primária é aquela originada no momento da deposição dos sedimentos e geração da rocha. A permeabilidade secundária é aquela resultante de alterações da matriz da rocha devido a processos geológicos como compactação, cimentação, fratura e dissolução, os quais ocorrem posteriormente à origem da rocha.

Em 1856, o engenheiro francês Henry Darcy foi o primeiro a propor uma determinação matemática da permeabilidade, constituindo a Lei de Darcy, descrita na Equação 3:

$$q = \frac{k.A.\Delta p}{\mu.L}, \quad (3)$$

na qual, q é a vazão de fluido, k a permeabilidade, A a área da seção transversal ao sentido do fluxo, L o comprimento da amostra, Δp o diferencial de pressão entre o ponto $x=0$ e $x=L$, μ a viscosidade cinemática do fluido.

A equação de Darcy foi estabelecida para fluxo isotérmico, laminar e permanente, fluido incompressível e meio poroso que não reage com o fluido (ROSA *et al.*, 2006).

A permeabilidade (k) é expressa em unidades de Darcy (D), sendo esta igual a $0,986 \mu\text{m}^2$. Devido aos baixos valores encontrados para rochas reservatório, a unidade principal de representação é o miliDarcy ($\text{mD} = 10^{-3} \text{ D}$).

Assim como a porosidade, a permeabilidade das rochas pode ser estimada tanto em laboratórios quanto *in situ*.

Nos laboratórios são utilizados permeâmetros com injeção de gás inerte (experimento convencional da indústria do petróleo), permeâmetros utilizando líquidos, relaxometria por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e simulações computacionais em imagem de microtomografia tridimensional computadorizada por transmissão de raios-X (microCT).

In situ a permeabilidade pode ser estimada através de testes de poços (ensaios de fluxo), registro histórico de produção do poço e perfil RMN (DUNN *et al.*, 2002).

3.3. Perfilagem de poços

Segundo Lima (2005), a perfilagem é considerada uma técnica importante pelo setor petrolífero, sendo utilizada quase sem exceção em todos os poços perfurados. É um procedimento que consiste em obter medidas contínuas ao longo de um poço, de diferentes propriedades geofísico-químicas das formações e fluidos presentes no mesmo.

A partir da interpretação destas medidas, podem-se identificar as diferentes litologias; determinar zonas produtivas e improdutivas; distinguir óleo, gás ou água dentro de um reservatório; estimar a reserva de hidrocarbonetos, além de correlacionar diferentes níveis estratigráficos e auxiliar na confecção de mapas e calibração sísmica (SACCO *et al.*, 2007).

Para diferentes resultados desejados existem diferentes tipos de perfis, dentre eles: caliper, raios-gama, resistividade, densidade, sônico, indução, densidade, Ressonância Magnética Nuclear (RMN), entre outros.

O perfil RMN permite a estimativa de porosidade, permeabilidade, saturação da rocha, predição da quantidade de fluido irreduzível (percentual de fluido que não pode

ser extraído da formação), tipificação dos fluidos saturantes, estimativa da viscosidade do óleo e da quantidade de óleo residual, entre outras aplicações (DUNN *et al.*, 2002).

Outro diferencial da RMN é que esta é considerada uma técnica independente da litologia, diferentemente de outros tipos de técnicas, tal como os perfis de nêutron e densidade. Porém, sabe-se que minerais ferromagnéticos e paramagnéticos encurtam os tempos de relaxação da magnetização nuclear, podendo resultar em valores subestimados de porosidade e permeabilidade.

3.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.4.1. Histórico da RMN

Entre os anos de 1945 e 1946, os pesquisadores Felix Bloch e Edward Mills Purcell, de maneira independente, conseguiram detectar sinais de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) oriundos de água e parafina, respectivamente. Devido estas contribuições, Bloch e Purcell ganharam o Prêmio Nobel de Física em 1952 (GIL; GERALDES, 1987).

O primeiro espectrômetro de RMN comercial foi construído em 1953, o qual permitia elevada resolução e razoável sensibilidade na detecção de sinais. Desde então, desenvolveu-se diversos tipos de espectrômetros por RMN, permitindo uma ampla gama de aplicações, as quais percorreram várias áreas do conhecimento, incluindo física, geociências, química, biologia e bioquímica, sendo as três primeiras fortemente associadas à indústria do petróleo (GIL; GERALDES, 1987; DUNN *et al.*, 2002). Sendo assim, a partir de 1950, a RMN começou a ser utilizada na perfilagem de poços, sendo patenteada pelo americano Russel Varian, fundador da empresa Varian Inc. Entretanto, somente em 1990 foram obtidos os primeiros perfis de poços por RMN, em decorrência da limitada tecnologia para aplicações em prospecção de petróleo (KLEINBERG, 2001; DUNN *et al.*, 2002).

Atualmente, o perfil RMN é uma técnica consolidada e amplamente empregada pela indústria do petróleo. Até o ano de 1994, as ferramentas comerciais de RMN em perfilagem utilizavam o campo magnético da Terra. Posteriormente, foram desenvolvidas ferramentas modernas de perfilagem por RMN utilizando magnetos permanentes de baixo campo (DUNN *et al.*, 2002). Apesar de denominados baixo campo, a intensidade do campo magnético aplicado na perfilagem de poços é de 47 mili

Tesla, enquanto que o campo terrestre está entre 30 e 60 micro Tesla (1000 vezes menor).

3.4.2. Introdução à Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é um fenômeno que ocorre em núcleos que possuem momento magnético ($\vec{\mu}$) e momento angular (\vec{J}), onde $\vec{J} = \hbar\vec{I}$, sendo estes correlacionados da seguinte forma:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{J} = \gamma\hbar\vec{I}, \quad (4)$$

onde γ é o fator giromagnético (propriedade intrínseca de cada núcleo e isótopos), \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e \vec{I} é um operador adimensional denominado momento angular de spin, ou simplesmente spin.

Na ausência de um campo magnético externo, os spins desses núcleos estão aleatoriamente distribuídos, de modo que não existe uma distinção entre eles. Por outro lado, quando o sistema está sob a ação de um campo magnético externo \vec{B}_0 , os momentos magnéticos desses núcleos interagem com esse campo de acordo com a seguinte Hamiltoniana:

$$H = -\vec{\mu}\cdot\vec{B} = -\gamma\hbar\vec{B}_0\vec{I}_z, \quad (5)$$

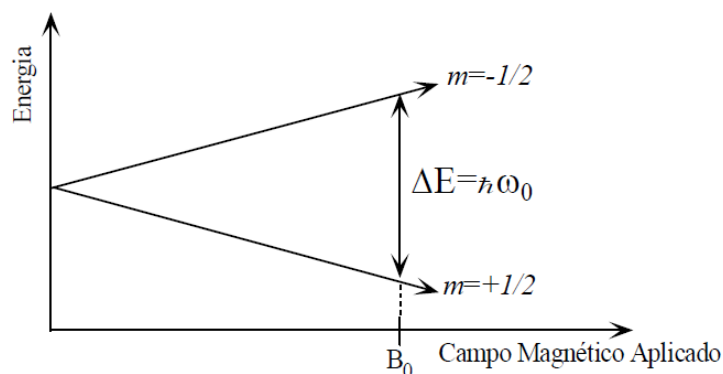
sendo o eixo \hat{z} a orientação do campo magnético externo ($\vec{B}_0 = B_0\hat{z}$). Como resultado desta hamiltoniana, observa-se os possíveis níveis de energias:

$$E = -m\gamma\hbar B_0 = -m\hbar\omega_0, \quad (6)$$

onde $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ e $\omega_0 = \gamma B_0$ é denominada *frequência de Larmor*. Portanto, a diferença de energia entre dois estados consecutivos é: $\Delta E = \hbar\omega_0$, a qual está relacionada com a emissão ou absorção de energia do spin na transição entre dois estados quânticos.

Neste estudo, utilizou-se o núcleo ^1H , o qual apresenta spin $1/2$ e são observados apenas dois níveis de energia, conforme a Figura 7.

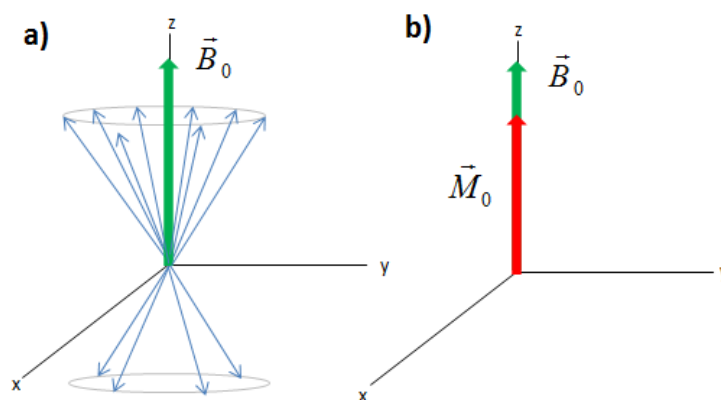
Figura 7 – Níveis de energia de um núcleo com spin $1/2$ sob a ação de um campo magnético externo \vec{B}_0 .



Fonte: Zucchi (1997).

Considerando uma representação semiclássica da RMN quando os núcleos estão sob a ação de um campo magnético externo \vec{B}_0 , os spins nucleares executam movimento de precessão paralelo (α ou N^+) ou antiparalelo (β ou N^-) ao campo magnético externo \vec{B}_0 (Figura 8a), na mesma frequência de Larmor, apresentada anteriormente.

Figura 8 - a) Na presença de um campo magnético os spins tendem a se alinharem na direção do campo externo (\vec{B}_0), onde a população paralela é maior que a população antiparalela, b) gerando assim, uma magnetização resultante \vec{M}_0 na mesma direção \hat{z} , denominada magnetização de equilíbrio.



Fonte: adaptado de Gil e Geraldês (1987).

A razão entre as populações de spins que executam movimentos de precessão paralelo e antiparalelo ao campo magnético externo está relacionada ao fator de Boltzmann (k), intensidade do campo magnético externo (\vec{B}_0), fator giromagnético nuclear (γ) e temperatura (T), conforme a Equação 7:

$$\frac{N_-}{N_+} = e^{\frac{-\gamma \cdot \hbar \cdot B_0}{k \cdot T}} \quad (7)$$

A probabilidade dos spins realizarem movimentos de precessão paralela ao campo (estado de menor energia) tende a ser maior do que os spins que realizam movimentos de precessão antiparalelo (estado de maior energia). Portanto, é gerada uma magnetização resultante na mesma direção de \vec{B}_0 , denominada magnetização de equilíbrio (\vec{M}_0), conforme a Figura 8b.

Vale ressaltar que, devido à aleatoriedade de orientação dos spins nucleares em torno do eixo \hat{z} , a magnetização transversal ao campo externo tende a ser nula, $M_{xy} = 0$. Além disso, de acordo com a distribuição de Boltzmann (Equação 7), a magnetização de equilíbrio é proporcional ao campo externo aplicado e inversamente proporcional à temperatura.

Os experimentos de RMN consistem em manipular a magnetização de equilíbrio através de pulsos de radiofrequência (rf), sendo possível observar o retorno da magnetização à condição de equilíbrio. Ressalta-se que os pulsos de rf possuem frequências similares às de precessão dos spins nucleares (igual ou próxima à frequência de Larmor).

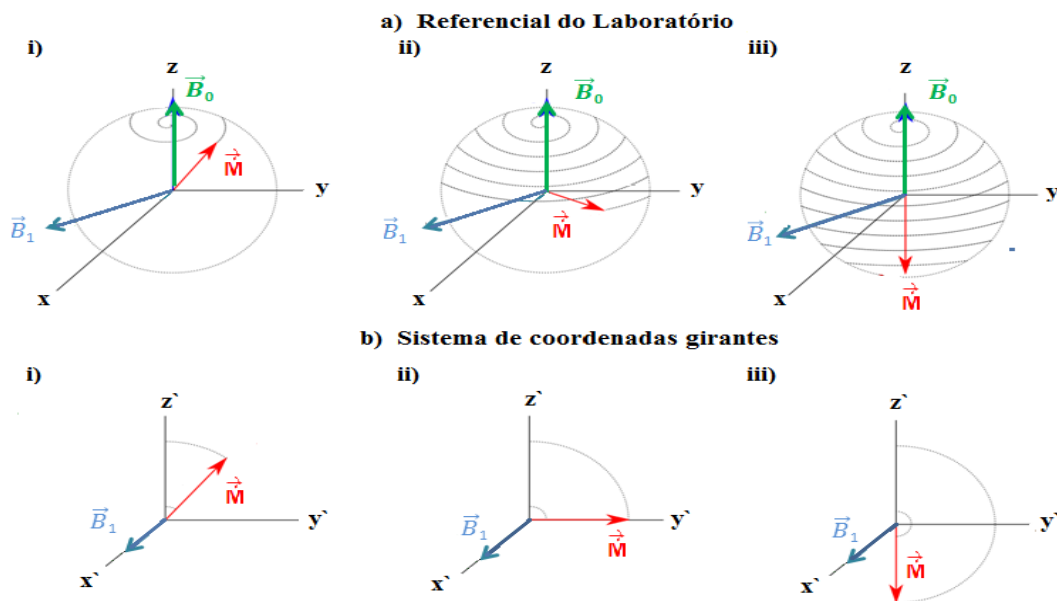
O pulso de rf é um campo magnético oscilante e ortogonal ao campo externo \vec{B}_0 , denominado \vec{B}_1 , gerado por meio da passagem de corrente alternada em uma bobina (Lei de Faraday). Demonstra-se que, a magnetização resultante \vec{M}_0 desloca-se de um ângulo (θ) em torno de \vec{B}_1 , e depende do tempo de atuação desse campo, uma vez que:

$$\vec{M}(t) = \vec{\mu} \times \vec{B}_1, \quad (8)$$

onde \times representa produto vetorial.

Neste momento é importante introduzir o conceito de sistemas de coordenadas girantes (x' , y' , z'), o qual é um sistema de coordenadas que gira com a mesma frequência de \vec{B}_1 (frequência de Larmor) em torno do eixo \hat{z} (Figura 9a). Tal fato faz com que \vec{B}_1 permaneça estático neste referencial (Figura 9b). Além disso, como eixo \hat{z} do referencial girante coincide com o eixo \hat{z} do laboratório (Figura 9) e ambos possuem a mesma orientação do campo externo \vec{B}_0 , o mesmo não aparece no referencial girante. Deste modo, o campo externo \vec{B}_0 não causa efeitos na magnetização de equilíbrio (\vec{M}_0) sendo que tais as perturbações na condição de equilíbrio são decorrentes somente de \vec{B}_1 (pulso de rf).

Figura 9 - Evolução temporal da magnetização total na presença do campo de rf sendo: a) no referencial do laboratório e b) no referencial de coordenadas girantes. i) Pulso menor que 90° . ii) Pulso de 90° iii) Pulso de 180° .



Fonte: adaptado de Montrazi (2017).

Os dois principais pulsos utilizados nas técnicas de relaxometria por RMN são, os de 90° e 180° , os quais também são amplamente utilizados em perfilagem de poços de petróleo. Considerando a magnetização inicialmente em equilíbrio ($\vec{M} = M_0 \hat{z}$), após a aplicação de um pulso de 90° na direção \hat{x} , a magnetização resultante se deslocará

para a direção \hat{y} , $\vec{M} = M_0 \hat{y}$ (Figura 9ii). No entanto, se aplicado um pulso de 180° , a magnetização resultante será invertida, e após o pulso têm-se $\vec{M} = -M_0 \hat{z}$ (Figura 9iii).

Depois de cessada a aplicação do campo magnético \vec{B}_1 , a magnetização resultante tende a retornar para o estado de equilíbrio, sendo este fenômeno denominado relaxação magnética. Vale ressaltar que, no referencial do laboratório, a magnetização efetua movimento de precessão em torno do eixo \hat{z} , devido ao campo externo \vec{B}_0 . Desse modo, de acordo com a Lei de Faraday, esse movimento de precessão causa variação de fluxo magnético no interior da bobina geradora de \vec{B}_1 , induzindo uma corrente elétrica da ordem de μV , sendo esta corrente o sinal de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Ressalta-se que a intensidade da corrente elétrica gerada é proporcional à intensidade da magnetização do sistema.

Observa-se que para a geração do sinal de RMN é necessário o movimento da magnetização no plano xy (em torno do eixo \hat{z}), fazendo com que a componente longitudinal seja estática, não gerando sinal na bobina. Portanto, o sinal RMN é proveniente das componentes transversais da magnetização resultante.

No caso dos espectrômetros de RMN modernos, os experimentos são tipicamente realizados à temperatura ambiente e sob a ação de campos magnéticos da ordem de 10 a 20 T, produzindo intensos sinais de RMN.

No caso dos equipamentos de RMN utilizados em laboratório para o estudo de fluidos em rochas reservatório, os experimentos são realizados tipicamente à temperatura ambiente e sob a ação de campos magnéticos da ordem de 0,047 T, resultando em sinais extremamente baixos. A utilização de campos magnéticos mais baixos foi incorporada na indústria do petróleo para minimizar efeitos na medida da relaxação magnética dos núcleos de interesse, neste caso o hidrogênio (^1H), devido principalmente à difusão em gradientes de campos magnéticos (KLEINBERG; HORSFIELD, 1990).

Durante as atividades de perfilagem de poços, as condições experimentais às quais os equipamentos de RMN estão submetidos são extremamente adversas tanto pela forma de construção do magneto e da sonda de RMN quanto pela temperatura, na qual a perfilagem é realizada, resultando em sinais de RMN ainda menores e sujeitos a mais ruídos. Deste modo, os equipamentos de RMN empregados para o estudo de fluidos em rochas reservatório são projetados de modo obter o melhor sinal possível para tais condições experimentais.

Em relação à magnetização do sistema, após ser retirada da condição de equilíbrio, esta pode ser decomposta em duas componentes principais: longitudinal e transversal ao campo magnético \vec{B}_0 . O sistema, após ser perturbado pelo pulso de rf, tende a retornar ao estado de equilíbrio. No entanto, as taxas com que a magnetização retorna para o equilíbrio nas direções longitudinal e transversal podem ser distintas. Desta forma, define-se como T_1 o tempo característico com que a magnetização retorna para o estado de equilíbrio na direção longitudinal (eixo \hat{z}). Da mesma forma, define-se como T_2 o tempo característico com que a magnetização retorna para o estado inicial na direção transversal (plano xy).

3.4.2.1. Relaxação Longitudinal (T_1)

A relaxação longitudinal ocorre devido à troca de energia com a vizinhança (rede), de modo a levar o sistema ao estado equilíbrio ($\vec{M} = M_0 \cdot \hat{z}$). Por esta razão, a relaxação longitudinal é denominada por relaxação ‘spin-rede’. O experimento realizado para observar a relaxação longitudinal é o experimento denominado Inversão-Recuperação. Esse experimento permite acompanhar a evolução temporal da magnetização ($M_z(t)$), a qual é descrita segundo a Equação 9:

$$M_z(t) = M_0 \left(1 - 2e^{-\frac{t}{T_1}} \right), \quad (9)$$

onde M_0 é a magnetização inicial e T_1 é o tempo que relaxação longitudinal. Observa-se que, um elevado valor de T_1 corresponde a um fraco acoplamento dos spins nucleares com o meio, enquanto um reduzido valor de T_1 indica um forte acoplamento (DUNN *et al.*, 2002). Vale salientar que, este experimento não foi utilizado no desenvolvimento deste estudo, uma vez que a relaxação longitudinal não é o foco deste estudo.

3.4.2.2. Relaxação Transversal (T_2)

A relaxação magnética transversal ocorre devido à perda de coerência dos spins, diferentemente da relaxação longitudinal, na qual é necessária a transferência de energia entre o sistema de spins e a rede. Essa perda de coerência ocorre devido à variação

temporal e espacial do campo magnético local nas proximidades dos núcleos, os quais acabam apresentando distintas frequências de precessão.

A variação do campo magnético pode ser decorrente de: (i) campos magnéticos produzidos pelos momentos magnéticos dos núcleos vizinhos, (ii) características magnéticas do meio poroso, sendo estas a susceptibilidade magnética e impurezas paramagnéticas (Fe^{3+} , por exemplo), (iii) inhomogeneidade do campo \vec{B}_0 oriunda da geometria do magneto e (iv) gradientes magnéticos gerados por bobinas de gradiente de campo (DUNN *et al.*, 2002).

Quando inserido em um meio poroso, a relaxação transversal do fluido pode ser expressa por:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2S}} + \frac{1}{T_{2D}}, \quad (10)$$

sendo T_{2bulk} associado ao tempo de relaxação dos fluidos livres (*bulk*), T_{2S} ao tempo de relaxação do fluido influenciado por mecanismos de relaxação presentes na superfície do meio poroso e T_{2D} ao tempo de relaxação do fluido definido, diferentemente dos dois termos anteriores, por mecanismos difusivos na presença de gradientes de campo magnético.

A relaxação *bulk* está relacionada com as interações dipolares magnéticas dos spins nucleares, intra e intermoleculares, que ocorrem no próprio fluido. Por outro lado, quando inseridos em um meio poroso, os núcleos dos fluidos interagem também com as estruturas da superfície do poro, fazendo com que haja uma redução do tempo de relaxação transversal. Desse modo, em meios porosos, a taxa de relaxação superficial ($1/T_{2S}$) é maior que a *bulk* ($1/T_{2bulk}$). Geralmente nos arenitos, o valor de T_{2S} é na faixa de unidades a centenas de milissegundos, enquanto T_{2bulk} pode atingir valores da ordem de segundos, no caso da água.

Brownstein e Tarr (1979) demonstraram que para fluidos confinados em meios porosos, existe uma correlação entre os tempos de relaxação superficial e a razão superfície e volume (S/V) dos poros. Em especial, para o regime de difusão rápida, em que a dinâmica das moléculas do fluido é suficiente para que estas interajam inúmeras vezes com a superfície antes de relaxar, a componente que representa o T_{2S} pode ser expressa pela Equação 11:

$$\frac{1}{T_{2S}} = \rho_2 \frac{S}{V}, \quad (11)$$

onde ρ_2 é a relaxatividade superficial transversal do meio poroso (LUCAS-OLIVEIRA et al., 2020). Desse modo, segundo este modelo, spins nucleares localizados em poros menores sofrem maiores influências da superfície, decaindo mais rapidamente comparados com os poros maiores.

Em relação aos mecanismos difusivos ($1/T_{2D}$), estes podem afetar a relaxação nuclear por meio da difusão dos núcleos através de gradientes de campos magnéticos. Esses gradientes de campo magnético podem ser originários de: (i) inhomogeneidade do campo \vec{B}_0 , oriunda da geometria do magneto, (ii) diferença de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) entre o fluido e a matriz rochosa ou (iii) gradientes magnéticos gerados por bobinas de gradiente de campo especiais, as quais são utilizadas em experimentos de difusão. Considerando o trabalho de Kleinberg e Horsfield (1990), no qual estipulou o uso de campo baixo, assim como destacou a importância do uso da técnica proposta por Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) para medir a taxa de relaxação transversal em rochas sedimentares, o termo difusivo observado por CPMG pode ser descrito segundo a Equação 12:

$$\frac{1}{T_{2D}} = \frac{(\gamma^2 g^2 D)t_e^2}{12}, \quad (12)$$

onde γ (1/[s.G]) é o fator giromagnético, g (G/cm) é o gradiente de campo magnético, D (cm²/s) é o coeficiente de difusão do fluido e t_e (s) é o tempo ao eco do experimento CPMG. O gradiente de campo magnético (g) gerado pela diferença de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) pode ser descrito conforme a Equação 13:

$$g \approx \left(\frac{\gamma}{D}\right)^{1/2} (\Delta\chi B_0)^{3/2}, \quad (13)$$

onde B_0 é a intensidade do campo magnético externo.

Uma das origens de gradientes internos locais de campo magnético é a diferença de susceptibilidade magnética existente entre matriz rochosa e o fluido inserido no meio poroso. Nos arenitos, a susceptibilidade magnética pode ser gerada pela presença de óxidos de ferro e outros minerais. No caso dos carbonatos, esse fator geralmente é proveniente da própria composição de alguns carbonatos como, por exemplo: carbonato de cobre (azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)), carbonato de ferro (siderita (FeCO_3)) e carbonato magnésio (dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)) (NICHOLS, 2009).

Vale ressaltar que a susceptibilidade magnética é de fundamental importância, pois qualquer diferença na mesma causa alterações nos tempos de relaxação magnetização nuclear, uma vez que o mecanismo difusivo ganha relevância na relaxação frente aos outros termos, principalmente para campos magnéticos mais intensos.

O efeito difusivo pode ser reduzido (ou até mesmo eliminado) por meio da utilização de tempo ao eco curto e/ou baixo campo magnético (da ordem de 0,047 T), fato que reduz os efeitos de diferença de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$). Desta maneira, tendo reduzido satisfatoriamente os efeitos difusivos da relaxação e, considerando que em rochas reservatório não existe relaxação *bulk* em virtude dos tamanhos dos poros (carbonatos podem ser exceção), os efeitos superficiais se sobressaem durante a relaxação transversal, de modo que esta pode ser reorganizada de acordo com a Equação 14:

$$\frac{1}{T_2} = \rho_2 \frac{S}{V}. \quad (14)$$

Considera-se, portanto, que nestas condições o tempo de relaxação transversal dos fluidos inseridos em um meio poroso é proporcional aos tamanhos dos poros da rocha.

Embora a Equação 14 seja amplamente empregada na indústria do petróleo, os outros mecanismos de relaxação também estão presentes, podendo ser significativos ou não, dependendo da rocha estudada. Deste modo, é de suma importância que o usuário da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) tenha conhecimento das propriedades geofísico-químicas das rochas estudadas. No caso das rochas carbonáticas, em função

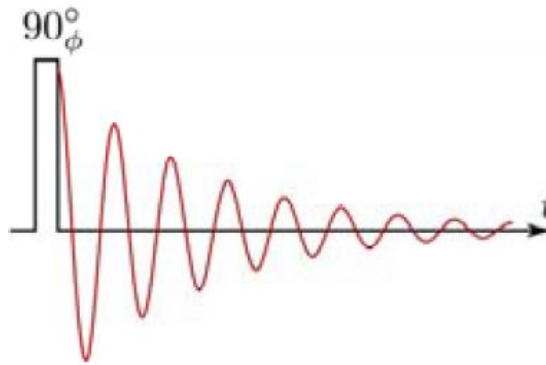
das características das superfícies dos poros e suas dimensões, a taxa de relaxação *bulk* não pode ser desprezada frente à taxa de relaxação superficial.

3.4.3 Métodos experimentais de relaxação transversal

3.4.3.1 Decaimento livre de Indução (FID)

Dentre os diferentes métodos para se observar a relaxação magnética transversal, o experimento FID (*Free Induction Decay*) pode ser considerado um dos mais simples. Este experimento consiste na aplicação de um pulso de rf de 90° , o qual desloca a magnetização de equilíbrio para o plano transversal xy . Então, é observada a relaxação da magnetização livre da indução provocada pelo pulso de rf, conforme Figura 10.

Figura 10 – Sequência de pulso de um experimento FID (*Free Induction Decay*).



Fonte: Silva (2014).

O decaimento da magnetização observado no experimento FID ocorre não somente pela relaxação transversal superficial a *bulk*, mas também devido a não homogeneidade do campo externo e a presença de diferenças de susceptibilidade magnética no meio poroso. Vale ressaltar que estes dois fatores sobressaem em relação à relaxação transversal superficial a *bulk* durante este experimento. Portanto, a evolução temporal da magnetização pode ser expressa pela Equação 15:

$$M_{x,y}(t) = M_o \cdot e^{\frac{-t}{T_2^*}}, \quad (15)$$

onde T_2^* é o tempo de relaxação transversal influenciado por fatores adversos, como diferença de susceptibilidade magnética e inhomogeneidade do campo externo. Deste

modo, esta nova taxa de relaxação transversal ($1/T_2^*$) pode ser expressa segundo a Equação 16:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_S} + \frac{1}{T_D} + \gamma\Delta B_0 + \gamma\Delta\chi B_0, \quad (16)$$

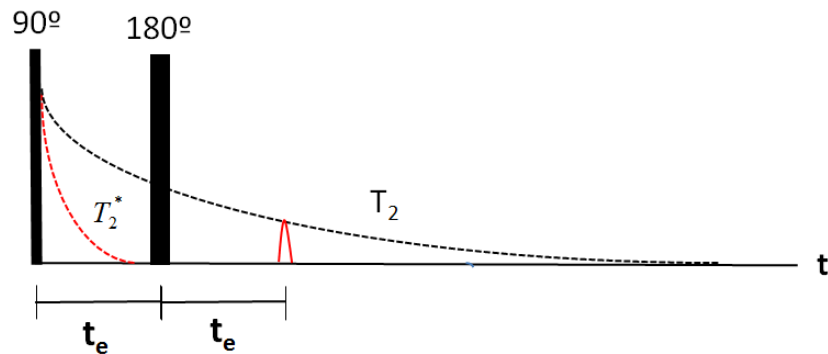
onde ΔB_0 representa a inomogeneidade do campo, $\Delta\chi$ a diferença de susceptibilidade magnética e T_{2bulk} a relaxação transversal *bulk*, T_{2S} relaxação superficial e T_{2D} relacionados à mecanismos difusivos de relaxação.

Por outro lado, aplicando um processamento matemático denominado ‘Transformada de Fourier’ ao sinal do experimento FID, resulta-se em uma gaussiana, a qual contém informações a respeito da frequência de precessão dos spins. Deste modo, utiliza-se esse experimento para ajustar a frequência de excitação do campo oscilante (\vec{B}_1) e também para calibrar os pulsos de 90° e 180° (LUCAS-OLIVEIRA, 2019).

3.4.3.2 Eco de Hahn e CPMG

Em 1950, Hahn propôs a medida de T_2 utilizando dois pulsos de rf, sendo um de 90° e outro de 180° , separados por um tempo t_e , denominado tempo ao eco, conforme a Figura 11. O primeiro pulso (90°) desloca a magnetização de equilíbrio para o plano transversal, onde os spins começam a perder coerência devido ao fenômeno da relaxação T_2 e também devido às heterogeneidades de campo ditadas por ΔB_0 e $\Delta\chi$. O segundo pulso (180°), tem a finalidade de rebater, por um ângulo de 180° , as componentes transversais da magnetização no plano xy , em torno do eixo z , preservando os sentidos das precessões. Assim, o ângulo de defasagem dos spins é invertido de modo que, para um mesmo tempo t_e , os spins são refocalizados. Quando ocorre a refocalização dos spins, os quais perderam coerência devido às heterogeneidades de campo, obtêm-se o máximo de sinal da RMN, denominado eco de spins ou eco de Hahn, que decaem de acordo com a relaxação transversal intrínseca dos spins, T_2 .

Figura 11 – Sequência de pulso de um experimento de Hahn e o surgimento do máximo de sinal RMN, denominado eco de spins ou eco de Hahn.

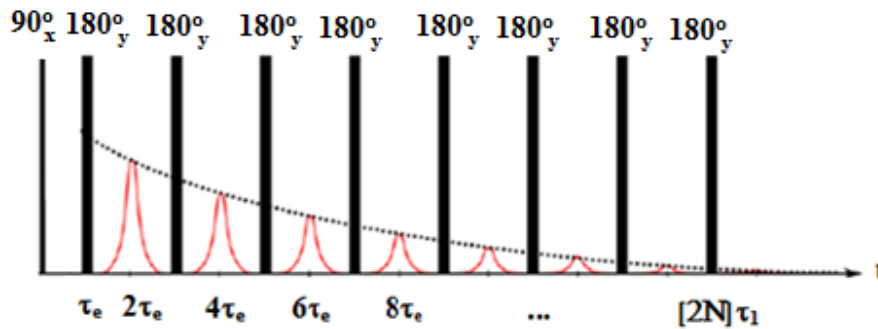


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Entretanto, para tempos longos de t_e , a intensidade do eco é influenciada pela difusão dos spins no campo não homogêneo. Para atenuar esse efeito da relaxação decorrente da difusão, Carr e Purcell (CP) sugeriram aplicar sucessivos pulsos de refocalização, obtendo a intensidade dos ecos sequencialmente, cujas amplitudes estão relacionadas com a relaxação transversal apresentada na Equação 10, demonstrada acima.

Observa-se que a técnica CP reduziu drasticamente os efeitos de difusão dos spins devido à inhomogeneidade do campo externo, porém os efeitos de imperfeições nos pulsos de 90° e 180° podem provocar desvio da magnetização do plano transversal para o longitudinal, causando assim sub-estimativa de T_2 . Para solucionar esse problema, Meiboom e Gill propuseram aprimorar a técnica Carr-Purcell por meio da aplicação de pulsos de 180° com uma diferença de fase de 90° em relação ao pulso de 90° inicial, minimizando assim os efeitos das imperfeições dos pulsos. Tal fato é denominado ciclagem de fases. Sendo assim, a sequência para obter a relaxação transversal da magnetização começou a ser chamada de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), conforme Figura 12.

Figura 12 - Esquema da sequência de pulsos CPMG, para determinação do tempo de relaxação transversal T_2 .



Fonte: adaptado de Montrazi (2017).

A ciclagem de fases permite que as imperfeições nos pulsos de 180° se cancelem nos ecos pares. Na técnica CP tal efeito era acumulativo (LUCAS-OLIVEIRA, 2019).

O decaimento da magnetização transversal pode ser determinado como sendo monoexponencial e descrito pela Equação 17:

$$M_{x,y}(t) = M_o \cdot e^{\frac{-t}{T_2}}, \quad (17)$$

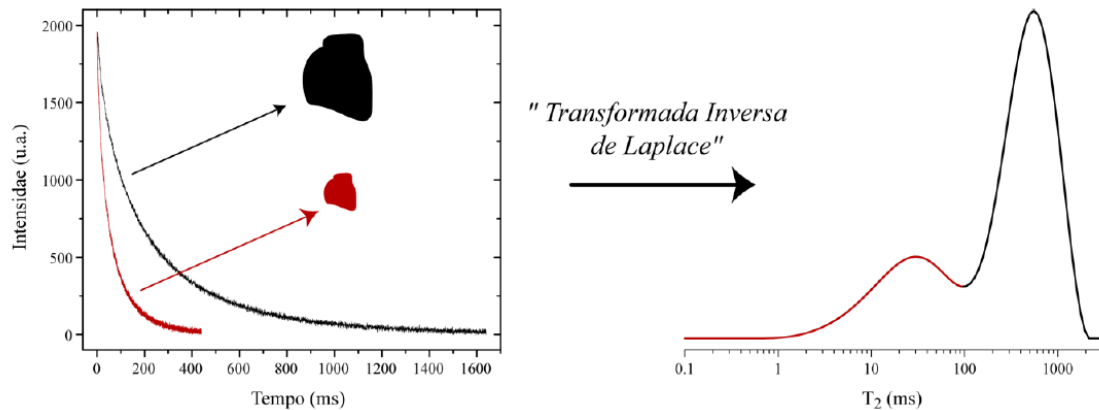
em que $M_{x,y}$ é a componente de magnetização resultante no plano xy e T_2 o tempo de relaxação transversal.

Conforme a Equação 12, observa-se que a utilização de tempo ao eco (τ_e) com valores curtos permite reduzir (ou até mesmo eliminar) os efeitos difusivos uma vez que amortiza os efeitos da diferença de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$). Em contrapartida, fazendo diversos experimentos CPMG's variando apenas o tempo ao eco, estes permitem avaliar os efeitos da difusão apresentados pelo meio poroso (SOUZA, 2012).

No entanto, tendo em vista a relação entre tamanho de poros e o tempo de relaxação transversal apresentada na Equação 14 ($1/T_2 = \rho_2(S/V)$) e, considerando que em um meio poroso (principalmente rocha reservatório de petróleo) existem poros com diversos tamanhos, o sinal obtido pelo experimento CPMG é dado pela soma da magnetização dos fluidos ocupando os diversos poros da rocha e, portanto, descrito por um decaimento multiexponencial, conforme a Figura 13. Dessa forma, para se obter uma distribuição dos tempos de relaxação (T_2) oriundo do decaimento

multiexponencial, é necessário efetuar um processamento matemático denominado Transformada Inversa de Laplace (ILT).

Figura 13 - Representação de um decaimento multiexponencial (T_{2S}) relacionados à dois tamanhos poros diferentes. A transformada inversa de Laplace, neste caso, é um reflexo da distribuição de tamanho dos poros.



Fonte: Souza (2012).

Durante as atividades de perfilagem de poços, mede-se principalmente tempos de relaxação transversal (T_2) dos fluidos presentes no reservatório. Isto porque a perfilagem de poço é uma atividade que possui um custo elevado e, como as medidas de T_2 são mais rápidas comparadas com as medidas de T_1 , as empresas conseguem otimizar recursos efetuando apenas medidas de T_2 . Como o tempo de relaxação transversal é proporcional aos tamanhos de poros da amostra, é possível estimar diversas propriedades como: porosidade, permeabilidade, tipologia de poros, saturação de fluidos e fator de recuperação (DUNN *et al.*, 2002; SOUZA, 2012). Dessa maneira, o foco deste estudo foram os tempos de relaxação transversal.

Vale salientar que, durante as atividades de perfilagem de poços, a ferramenta de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pode estar recebendo sinal de diferentes fluidos que podem estar contidos na rocha reservatório, dentre eles: (i) água da formação, (ii) óleo, (iii) gás natural, (iv) gás liquefeito e (v) fluido de perfuração (THOMAS, 2001; DUNN *et al.*, 2002). Observa-se que cada um desses fluidos apresentam diferentes tempos de relaxação transversal, o que causa interferências na relação T_2 e tamanho de poros (Equação 14), de modo que faz-se necessário diferenciá-los.

O experimento RMN capaz de realizar essa diferenciação é denominado D- T_2 , o qual consiste em um experimento bidimensional que permite obter os coeficientes de

difusão translacional (D) e o tempo de relaxação transversal (T_2) de cada fluido, sendo possível a elaboração de mapas bidimensionais desses dois fatores (GIL; GERALDES, 1987; DUNN *et al.*, 2002; SOUZA, 2012). Vale ressaltar que neste estudo não foram realizados esse tipo de experimento de RMN devido ao objetivo do mesmo.

3.4.3.3 Experimentos de troca por RMN

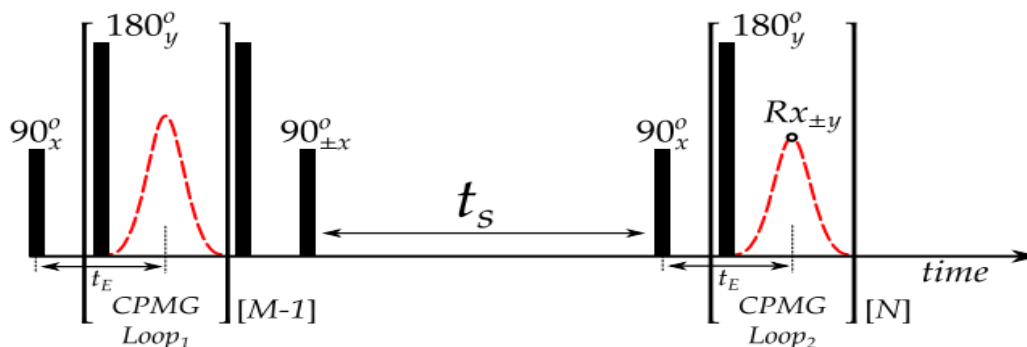
3.4.3.3.1. T_2 - T_2 Exchange

Durante um experimento de RMN, as moléculas podem migrar entre diferentes tipologias de poros (desde que estejam interconectados), ou seja, os spins podem alternar entre sítios de diferentes T_1 e T_2 . Um experimento de RMN que permite observar a migração de spins através de diferentes poros é o chamado T_2 - T_2 Exchange, o qual consiste de duas CPMG's separadas por um tempo t_s (*storage time* – tempo de armazenamento ou troca). Dessa maneira, é medida a relaxação transversal antes e depois do tempo t_s , permitindo rastrear essa troca de spins entre diferentes sítios.

O experimento T_2 - T_2 Exchange foi primeiramente proposto por Lee *et al.* (1993), porém os primeiros estudos desse experimento em meios porosos foram realizados por McDonald em 2005, Monteilhet em 2006 e Washburn em 2006 (LEE *et al.*, 1993; SONG *et al.*, 2006; MITCHELL *et al.*, 2007; DORTCH *et al.*, 2009; D'EURYDICE *et al.*, 2016).

Conforme a Figura 14, o experimento inicia-se com um pulso de 90° que leva a magnetização de equilíbrio para o plano transversal xy , tal como na Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG). Assim, uma sequência de M pulsos de 180° é aplicada, denominada primeira CPMG, de modo a codificar a amplitude do sinal segundo as dependências de T_2 . Em seguida, é aplicado um pulso de 90° para armazenar a magnetização ao longo da direção longitudinal, deixando o sistema evoluir por um tempo t_s . Então uma segunda CPMG é aplicada iniciando com um pulso de 90° e com uma sequência de N pulsos de 180° e aquisição dos sinais dos ecos.

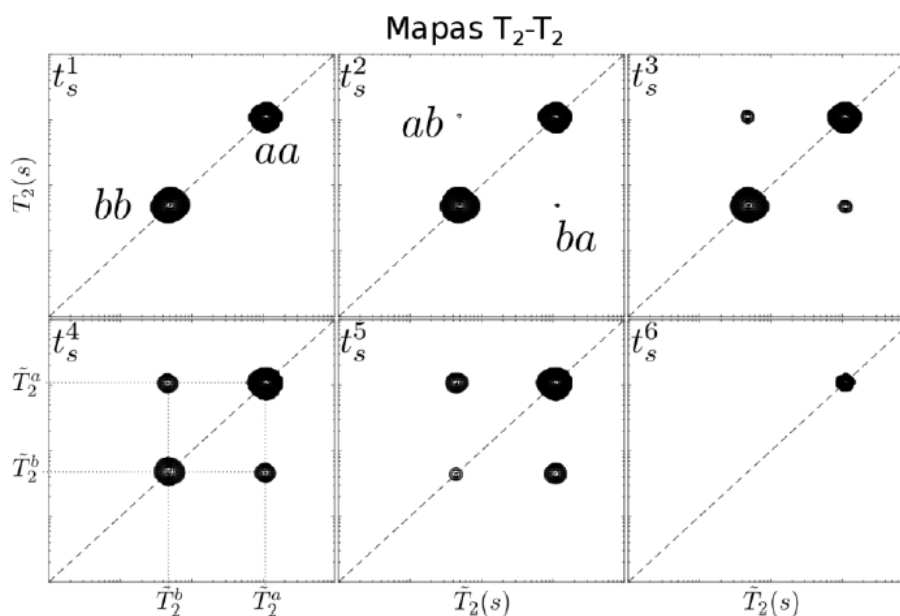
Figura 14 - Sequência de pulsos T_2 - T_2 Exchange, a qual é composta de dois trens de pulsos CPMG separados pelo tempo denominado *storage time*, t_s .



Fonte: D'eurydice *et al.* (2016).

A obtenção das taxas de trocas de moléculas entre diferentes poros por meio do experimento T_2 - T_2 Exchange requer a aquisição de um conjunto de dados 3D, sendo esta terceira dimensão definida pela variação dos tempos de armazenamento. Desse modo, são obtidos mapas bidimensionais T_2 - T_2 em função de t_s , conforme a Figura 15.

Figura 15 - Exemplos de mapa T_2 - T_2 em função de t_s obtidos do experimento T_2 - T_2 Exchange. Spins que permanecem com o mesmo tempo de relaxação T_2 durante todo o experimento de troca formam os picos da diagonal, picos aa e bb . Por outro lado, os spins que trocam de T_2 aparecem como picos fora da diagonal, picos ab e ba .



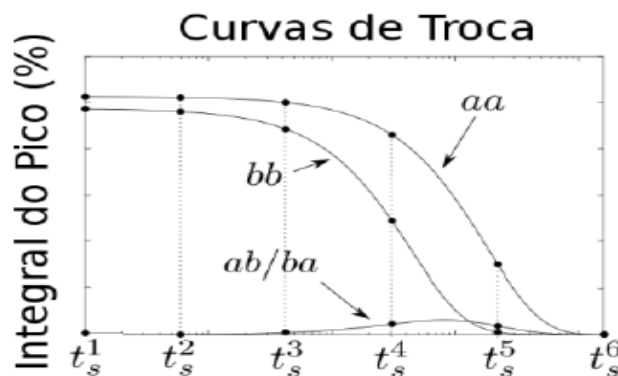
Fonte: Montrazi (2017).

Observa-se que os spins que apresentarem o mesmo tempo de relaxação em ambos os trens de pulsos CPMG formam os picos na diagonal do mapa (picos aa e bb). Por outro lado picos fora da diagonal do mapa correspondem às moléculas que trocaram de poros, de modo que apresentam tempos de relaxação diferentes para cada CPMG (picos ab e ba). Em geral, o T_2 deve ser associado a diferentes sítios que apresentem diferentes tempos de relaxação. No entanto, aqui considera-se que o T_2 está diretamente relacionado aos poros e, portanto, as trocas são relacionadas à troca entre poros do sistema.

Caso não exista a troca de moléculas entre os diferentes tamanhos de poros de um meio poroso, surgirão apenas picos na diagonal do mapa (picos aa e bb) que perdem amplitude em função do t_s , devido a relaxação longitudinal, como mostra as Figuras 16 e 17. Entretanto, se há troca de moléculas entre os diferentes tamanhos de poros, surgirão também os picos fora da diagonal do mapa (picos ab e ba), que ganham amplitude e depois perdem em função do t_s , conforme mostra as Figuras 15 e 16.

O gráfico da integral ou amplitude dos picos em função de t_s (Figura 16) é chamado de curvas de troca. Por meio deste gráfico é ajustado o modelo de troca para a determinação das taxas de trocas de moléculas entre os diferentes tipos de poros.

Figura 16 - Curva de troca de um experimento T_2 - T_2 Exchange, na qual é constituída pela integral dos picos de magnetização em função de t_s .



Fonte: Montrazi (2017).

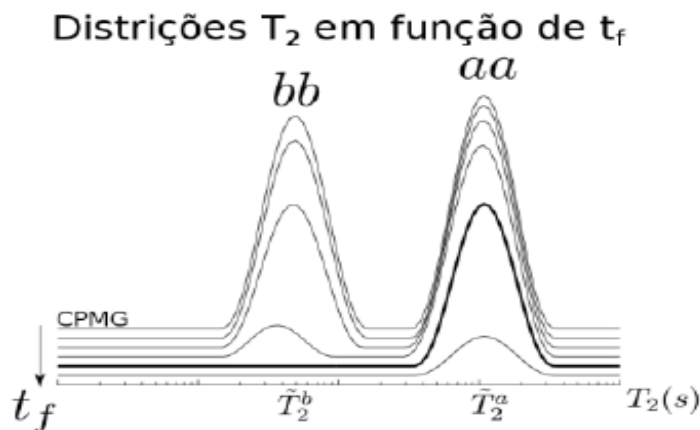
Uma vez que a sequência de pulsos tem que ser repetida para vários valores, tanto de M quanto de t_s , este experimento é extremamente custoso em relação ao seu tempo total de execução. Para minimizar essa questão, d'Eurydice *et al.* (2016) propuseram o experimento denominado T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2 F-TREx).

3.4.3.3.2. T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2 F-TREx)

O experimento T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2 F-TREx) é um experimento derivado do T_2 - T_2 Exchange, sendo a primeira CPMG utilizada como filtro T_2 , de modo a suprimir os sinais de sítios com T_2 curtos. Nesta nova sequência, o número M de pulsos de 180° é fixo, definido agora como n_1 pulsos, sendo esse o fator que reduz o tempo experimental. O tempo de filtro (t_f) é definido por n_1 vezes t_e .

O filtro atua sobre todos os sítios, atenuando o sinal de acordo com o seu T_2 , onde alguns sítios poderão ter seu sinal suprimido totalmente. A Figura 17 ilustra a distribuição de T_2 em função do tempo de filtro t_f . Nota-se que o pico de menor T_2 , pico bb, tem seu sinal sempre mais atenuado que o pico de maior T_2 , pico aa. A partir de um certo de valor de t_f o pico bb é totalmente suprimido.

Figura 17 - Distribuição de T_2 em função do tempo de filtro t_f , o sítio de menor T_2 (pico bb) é mais atenuado que o sítio de maior T_2 (pico aa). A partir de certo valor de t_f , o pico bb é totalmente suprimido.



Fonte: Montrazi (2017).

Conforme a ilustração, podemos escolher o t_f que o pico bb é totalmente suprimido e então fazer a evolução para t_s , Figura 18. Na distribuição de T_2 em função t_s , o reaparecimento do pico suprimido é a assinatura da troca no experimento T_2 F-TREx, indicando que houve a migração de magnetização do poro de maior T_2 para o de menor (MONTRAZI, 2017).

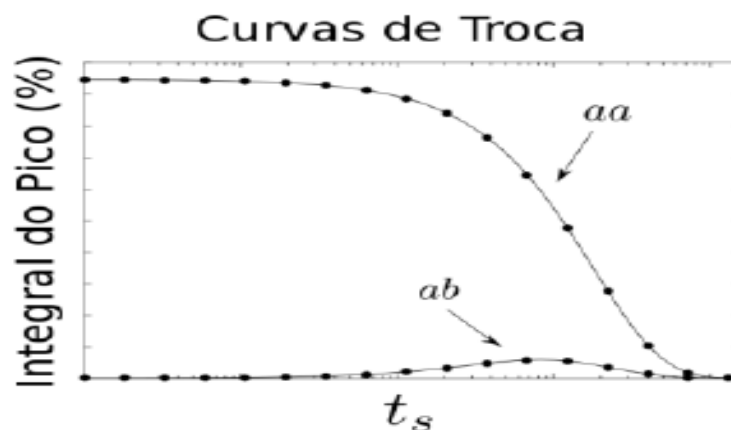
Figura 18 - Distribuição de T_2 em função da evolução de t_s em um experimento onde foi filtrado totalmente o sinal do poro menor (pico bb). O reaparecimento de sinal suprimido indica a troca de magnetização do poro maior (pico aa) para o poro menor (troca ab).



Fonte: Montrazi (2017).

Assim como no T_2 - T_2 Exchange, também é possível obter as curvas de troca para o T_2 F-TREx, sendo esta composta pela integral dos picos nas distribuições de T_2 em função de t_s , conforme a Figura 19.

Figura 19 - Curva de troca de um experimento T_2 F-TREx, amplitude dos picos de cada sítio (integral dos picos) em função de t_s .



Fonte: Montrazi (2017).

Conforme observados nas Figuras 18 e 19, existem dois padrões das curvas de troca esperados: (i) curva de troca para os picos associados a T_2 longos (aa), onde a filtragem não ocorre (curva aa) e (ii) curva de troca para os picos associados ao T_2

curtos (bb), onde a filtragem é efetiva (curva ab). No caso (i), o sinal decai tanto pelo processo de troca com outros sítios (com os poros bb) quanto pela relaxação longitudinal.

No caso (ii), inicialmente observa-se ausência de sinal (decorrente do processo de filtragem), seguido do aumento gradual do mesmo decorrente do processo de troca com os demais poros (poro aa), finalizando com o decaimento deste sinal devido à relaxação longitudinal. Esse aumento gradual e conseqüentemente reaparecimento de magnetização onde havia sido suprimido o sinal é o indicativo de troca com os demais poros.

Conforme observado nos experimentos T₂F-TREx, não é necessário medir uma série de mapas bidimensionais T₂-T₂. Tal fato faz com que haja uma grande economia de tempo para a realização dos experimentos. Esta economia, em porcentagem, pode ser determinada por: $(n_1 / M) * 100$, onde n_1 é o número de filtro e M o número de pulsos de 180° do experimento T₂-T₂ *Exchange*.

Para a construção das curvas de troca, é necessário o conhecimento da intensidade de cada sítio nas distribuições de T₂. Na maioria dos casos, temos superposições das distribuições de T₂. Para separar os diferentes sítios é utilizado um ajuste (*fitting*) log-gaussiano para cada um. (D'EURYDICE *et al.*, 2016; MONTRAZI, 2017; MONTRAZI *et al.*, 2018; MONTRAZI *et al.*, 2019).

Uma vez separados os sítios e elaborados as curvas de troca para cada sítio, é possível obter todos os parâmetros: taxas de troca, magnetizações e tempos de relaxação. Para tanto, é necessário modelar o experimento T₂F-TREx.

Considerando um modelo de N sítios, como ilustra a Figura 21, tem-se que a magnetização de cada sítio pode ser descrito por (D'EURYDICE *et al.*, 2016; MONTRAZI, 2017; MONTRAZI *et al.*, 2018; MONTRAZI *et al.*, 2019):

$$\vec{M} = 2 \exp(\bar{L}_2 t_2) \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_f) \vec{M}_0 \quad (18)$$

em que a soma das magnetizações, $\sum \vec{M}$ dos elementos da matriz, corresponde ao sinal experimental do T₂F-TREx. A Equação 19

$$\vec{M}_0 = \begin{pmatrix} M_0^1 \\ M_0^2 \\ \vdots \\ M_0^N \end{pmatrix} \quad (19)$$

corresponde à magnetização de equilíbrio de cada sítio e $\bar{L}_{1,2} \equiv \bar{K} + \bar{R}_{1,2}$, tal que:

$$\bar{R}_{1,2} = \begin{pmatrix} -1/T_{1,2}^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1/T_{1,2}^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -1/T_{1,2}^N \end{pmatrix} \quad (20)$$

e,

$$\bar{K} = \begin{pmatrix} -\sum_{a \neq 1} \kappa_{a1} & \kappa_{12} & \dots & \kappa_{1N} \\ \kappa_{21} & -\sum_{a \neq 2} \kappa_{a2} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \kappa_{N1} & 0 & \dots & -\sum_{a \neq N} \kappa_{aN} \end{pmatrix}, \quad (21)$$

são as matrizes de taxa de relaxação e de troca, respectivamente. Além disso, $\kappa_{a,b}$ representa a taxa de troca do sítio a para b.

As matrizes exponenciais $\bar{L}_{1,2}$ podem ainda ser expandidas em termos dos autovalores ($\lambda_{1,2}^N$) e autovetores (colunas das matrizes $\bar{U}_{1,2}$) de acordo com a Equação 22:

$$\exp(\bar{L}_{1,2}t) = \bar{U}_{1,2} \begin{pmatrix} \exp(-\lambda_{1,2}^1 t) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \exp(-\lambda_{1,2}^2 t) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \exp(-\lambda_{1,2}^N t) \end{pmatrix} \bar{U}_{1,2}^{-1} \quad (22)$$

Portanto, é possível fatorar a Equação 18 para cada termo exponencial e reescrever esta de acordo com a Equação 23:

$$M_{T_2F-TRE_x}(t_f, t_s, t_2) = \sum_j P_{ij}(t_f, t_s) \exp(-\lambda_2^j t_2) \quad (23)$$

Note que $T_2^j = \frac{1}{\lambda_2^j}$ corresponde aos tempos de relaxação aparente de cada sítio, e, desta forma, temos que $P_j(t_f, t_s)$'s correspondem às suas respectivas intensidades as quais são obtidas nas distribuições de T_2 .

Assim, é possível demonstrar que as intensidades dos picos obtidos nas distribuições de T_2 (curvas de troca) em função de t_s são descritas por (D'EURYDICE *et al.*, 2016; MONTRAZI, 2017; MONTRAZI *et al.*, 2018; MONTRAZI *et al.*, 2019):

$$\vec{P}_{T_2F-TRE_x}(t_f, t_s) = 2[U_{L_2}^{-1} \exp(\bar{L}_1 t_s) \exp(\bar{L}_2 t_s) \vec{M}_0]^\circ (\vec{I}_{1 \times N} \bar{U}_2)^T \quad (24)$$

sendo que ($^\circ$) representa a multiplicação de Hadamard e $\vec{I}_{1 \times N}$ é um vetor de uns.

A partir da Equação 24 é possível descrever os decaimentos das magnetizações logitudinais (Equações 25 e 26) e transversais (Equações 27 e 28) de acordo com as Equações de Bloch-McConnell (MONTEILHET *et al.*, 2006); DORTCH e HORCH, 2009), sendo estas equações utilizadas para os ajustes das curvas de troca obtidas dos experimentos de T_2F-TRE_x para a determinação dos parâmetros desejados como: velocidade de troca (\dot{M}), taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$), magnetizações de equilíbrio de cada poro (M_0^a e M_0^b) e tempos de relaxação magnéticos (longitudinal e transversal) típicos de cada poro, sendo: $R_{1,2}^a = 1/T_{1,2}^a$ e $R_{1,2}^b = 1/T_{1,2}^b$, onde $R_{1,2}$ é a taxa de relaxação magnética.

$$\dot{M} = \frac{d}{dt} M_z^a(t) = -\kappa_{a,b} M_z^a(t) + \kappa_{b,a} M_z^b(t) - R_1^a (M_0^a - M_z^a(t)) \quad (25)$$

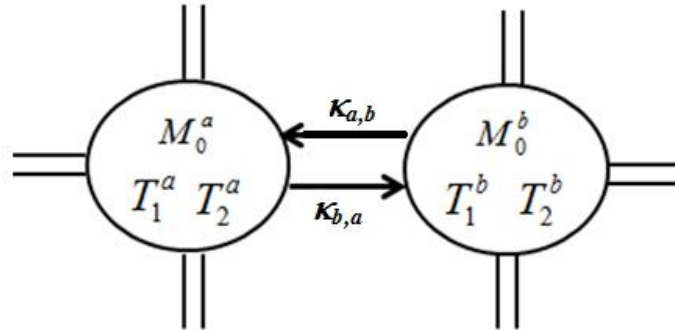
$$\dot{M} = \frac{d}{dt} M_z^b(t) = -\kappa_{b,a} M_z^b(t) + \kappa_{a,b} M_z^a(t) - R_1^b (M_0^b - M_z^b(t)) \quad (26)$$

$$\dot{M} = \frac{d}{dt} M_\perp^a(t) = -\kappa_{a,b} M_\perp^a(t) + \kappa_{b,a} M_\perp^b(t) - R_2^a M_\perp^a(t) \quad (27)$$

$$\dot{M} = \frac{d}{dt} M_{\perp}^b(t) = -\kappa_{b,a} M_{\perp}^b(t) + \kappa_{a,b} M_{\perp}^a(t) - R_2^b M_{\perp}^b(t) \quad (28)$$

Em relação ao modelo de troca, este considera que o sistema se encontra em equilíbrio, de modo a não existir ganho ou perda de magnetização externa, conforme Figura 20.

Figura 20 – Modelo de troca de um meio poroso sendo a um dos sítios com magnetização M_0^a e tempos de relaxação longitudinal (T_1^a) transversal (T_2^a); sendo estes conectados ao sítio j através das taxas de troca $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$.



Fonte: adaptado de Montrazi (2017).

Essa condição de não existir ganho ou perda de magnetização externa é denominada balanço detalhado, conforme a Equação 29:

$$\dot{M} = \kappa_{a,b} M_0^a = \kappa_{b,a} M_0^b \quad (29)$$

onde \dot{M} é a velocidade de troca de magnetização entre os sítios, $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$ são as taxas de troca e M_0^a e M_0^b são as magnetizações de equilíbrio de cada sítio.

Para o ajuste log-gaussiano e o ajuste das curvas de troca foram utilizados programas desenvolvidos em Matlab durante o doutorado de Elton Tadeu Montrazi (MONTRAZI, 2017), sendo este um dos membros do grupo LEAR.

Os parâmetros obtidos com o experimento T₂F-TREx estão associados à dinâmica dos spins nucleares localizados nas moléculas do fluido saturante da rocha, os quais estão migrando entre sítios onde apresentam distintos tempos de relaxação. Ou

seja, tais parâmetros estão diretamente associados à dinâmica molecular do fluido saturante no interior da rocha.

Vale salientar que ao mencionar o poro *A*, este não corresponde à somente um único poro, mas sim à um conjunto de poros que apresentam os maiores valores de T_2 e, portanto, maiores tamanhos de poros. O mesmo vale para o poro *B*, o qual se refere a um conjunto de poros que apresentam os menores valores de T_2 e, portanto, menores tamanhos de poros.

Observa-se que taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ ou $\kappa_{b,a}$) são valores dependentes da magnetização de equilíbrio de cada poro, a qual é variável dependente da porosidade da rocha. Tendo em vista que tais parâmetros são variáveis entre as amostras, é inadequada sua comparação direta entre as amostras. Para tanto, definiu-se a velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}), para a correlação com a permeabilidade das rochas reservatório, uma vez que esta pode ser comparável diretamente entre as diferentes amostras, porque seus valores são normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio e, portanto, normalizados pela porosidade.

A grande vantagem do experimento T_2F -TREx é a economia do tempo de execução, uma vez que o experimento T_2 - T_2 Exchange é aproximadamente seis vezes mais lento (D'EURYDICE *et al.*, 2016). Esta economia se deve ao fato de que, definidos os valores de n_I para os diferentes filtros, basta executar apenas o experimento de evolução de t_s para cada filtro.

Com a redução do tempo de experimento e considerando que os parâmetros obtidos através deste experimento estão associados à dinâmica molecular do fluido entre os diferentes tipos de poros, o T_2F -TREx possui grande potencial para ser utilizada pela indústria de petróleo.

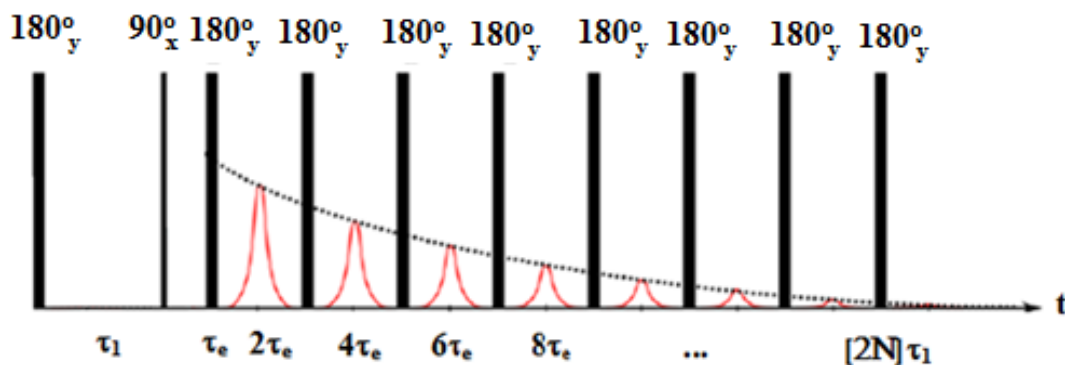
3.4.3.4. Correlação T_1 - T_2

O experimento T_1 - T_2 é um experimento multidimensional importante para a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) cujo foco é o estudo de dinâmica e estrutura molecular. A presença de diferentes fluidos saturantes no interior de uma amostra e efeitos tais como molhabilidade e heterogeneidades geométricas e de mineralogia, que resultam em diferentes concentrações de impurezas paramagnéticas, tornam imprecisas as interpretações da relaxação em um meio poroso. Dessa maneira, nestes experimentos

são utilizados os tempos de relaxação T_1 e T_2 para a diferenciação de moléculas e interpretações complexas de distribuições de T_1 e de T_2 (SUN *et al.*, 2008; SOUZA, 2012; OLIVEIRA-SILVA, 2014).

Esse experimento consiste na combinação de dois experimentos realizados simultaneamente, de modo a medir T_1 e T_2 . Conforme a Figura 21, inicialmente é aplicado um pulso de 180° para inverter a magnetização e então espera-se um tempo τ_1 tal que a amplitude da magnetização é caracterizada pela relaxação longitudinal. Em seguida, é aplicada uma CPMG com amplitude inicial ponderada por T_1 , permitindo assim a determinação de T_2 . Esse processo é efetuado para vários valores τ_1 .

Figura 21 - Sequência de pulsos do experimento T_1 - T_2 .



Fonte: adaptado de Montrazi (2017).

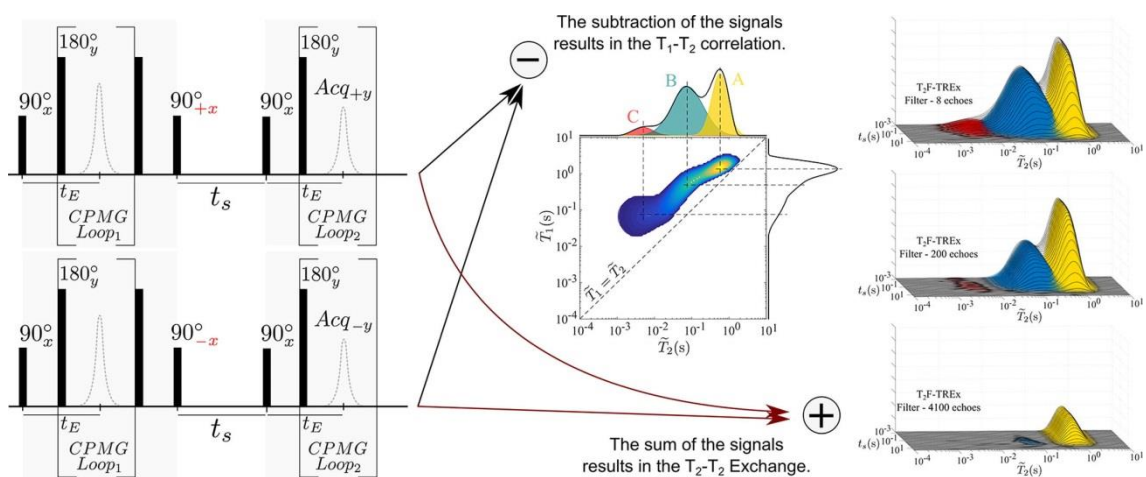
Por meio da aplicação do processamento matemático denominado de Transformada Inversa de Laplace 2D, proposto por Venkataramanan *et al.* (2002), é obtido o mapa de correlação entre T_1 e T_2 . Destes mapas são determinadas as razões T_1/T_2 para cada pico.

A razão T_1/T_2 é um importante parâmetro que está diretamente relacionado às diferenças na dinâmica molecular de diferentes espécies presentes em meios porosos saturados e submetidas à relaxação superficial. Caso haja somente um único tipo de fluido presente no meio poroso, esta grandeza pode acusar a presença de diferentes ambientes porosos (poros com constituições químicas diferentes). Além disso, uma análise detalhada das distribuições bidimensionais e da razão T_1/T_2 pode fornecer informações acerca do mecanismo de relaxação dominante (SONG *et al.*, 2002).

Uma vez que as medidas T_1 - T_2 são realizados nas atividades de perfilagem de poços, Montrazi *et al.* (2018) propuseram uma medida simultânea de T_2 - T_2 Exchange e correlação T_1 - T_2 .

A execução simultânea T_2 - T_2 e T_1 - T_2 é uma proposta na qual, através do experimento T_2 F-TREx, é possível obter simultaneamente a medida de correlação T_1 - T_2 . De acordo com Montrazi *et al.* (2018), se os diferentes ciclos de fase da sequência do experimento T_2 F-TREx forem somados, a medida T_2 - T_2 Exchange pode ser obtida. Por outro lado, se os diferentes ciclos de fase da sequência T_2 F-TREx forem subtraídos, obtêm-se a medida de correlação T_1 - T_2 , conforme demonstrado na a Figura 22.

Figura 22 - Sequências de pulsos do experimento simultâneo T_2 - T_2 e T_1 - T_2 , assim como seus resultados: mapa bidimensional T_1 - T_2 e distribuições de T_2 em função de t_s para os diferentes filtros.



Fonte: Montrazi *et al.* (2018).

A grande vantagem desse experimento é a possibilidade de através de um único experimento, obter dois tipos de informações diferentes. Visto o objetivo deste estudo em analisar os dados referentes aos experimentos de troca, os mapas bidimensionais de T_1 - T_2 não são apresentados no corpo principal da dissertação, mas podem ser consultados no Apêndice deste trabalho.

3.4.4. Petrofísica por RMN

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) esteve presente em estudos de petrofísica desde o início da década de 1950, sendo utilizada na prospecção de águas

subterrâneas. Entretanto, somente na década de 1960 que as ferramentas de RMN começaram a ser utilizadas para exploração de petróleo. Vale ressaltar que, a RMN mede os núcleos dos fluidos saturantes tanto para obter propriedades do fluido (viscosidade e difusão translacional, por exemplo) quanto para determinar propriedades da rocha (porosidade e permeabilidade) (DUNN *et al.*, 2002).

3.4.4.1. Porosidade por RMN

A porosidade é uma importante propriedade petrofísica, da qual a RMN permite estimar tanto em atividades de perfilagem de poços quanto em análises laboratoriais. Segundo Dunn *et al.* (2002), a intensidade do sinal RMN (quantidade total de magnetização) é proporcional a quantidade de núcleos de hidrogênio presentes no sistema. Tendo em vista que os núcleos de hidrogênio estão presentes somente nos fluidos saturantes da rocha (hidrocarbonetos ou água), a intensidade do sinal RMN é proporcional ao volume poroso ocupado por esse fluido.

Dessa maneira, a porosidade por RMN é determinada comparando a intensidade de sinal do meio poroso analisado com a intensidade de sinal obtido em experimento com volume previamente conhecido, denominado volume referência. Portanto, o volume de poros (V_p) é determinado segundo a Equação 30:

$$V_p = \frac{I_a \cdot V_f}{I_f}, \quad (30)$$

onde V_f é o volume conhecido (referência), I_f sua respectiva intensidade de sinal RMN, e I_a a intensidade do sinal RMN oriundo da amostra de interesse. Desse modo, tendo determinado o volume poroso saturado da amostra, é possível obter a porosidade por meio da Equação 2 onde $\phi = V_p / V_a$, em que V_a é o volume da total da amostra.

Em laboratório, é possível realizar o experimento de porosidade pelo método gravimétrico juntamente com o método da RMN, uma vez que é necessário efetuar a saturação da rocha. Dessa maneira, comparando a porosidade RMN com a porosidade gravimétrica é possível determinar a eficácia da saturação, de modo a não obter valores subestimados.

Portanto, os valores de porosidade utilizados neste estudo para a determinação do K_{SDR} foram os valores determinados pelo método gravimétrico porque este é um método simples de determinação de porosidade, tendo em vista a necessidade da saturação em água das amostras para os experimentos RMN.

3.4.4.2. Permeabilidade por RMN

A permeabilidade é outra importante propriedade petrofísica que pode ser estimada por RMN, sendo esta a única técnica capaz de estimar a permeabilidade das rochas reservatório durante atividades de perfilagem de poços.

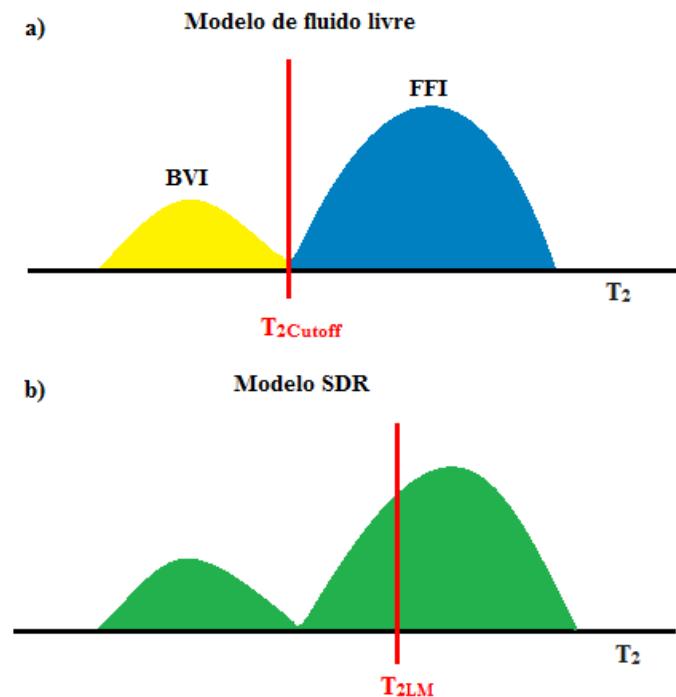
A estimativa de permeabilidade por RMN é baseada em modelos teóricos e empíricos, os quais consideram que esta propriedade é diretamente proporcional à porosidade e ao tamanho dos poros. Existem diversos modelos de estimativa de permeabilidade por RMN, porém os modelos de fluido livre (Timur-Coates ou Coates) e o modelo SDR (Schlumberger-Doll-Research) são os mais simples utilizados pela indústria do petróleo.

O modelo de fluido livre foi proposto por Timur (1969), que considera a permeabilidade de acordo com a Equação 31:

$$K_{Coates} = \left[\left(\frac{\phi}{C} \right)^2 \frac{FFI}{BVI} \right]^2, \quad (31)$$

Onde ϕ é a porosidade da rocha, C é uma variável dependente do tipo da formação rochosa (arenito ou carbonato, por exemplo), FFI é a intensidade de sinal RMN oriundo dos fluidos livres presentes na rocha (somatório dos sinais cujos valores de T_2 estão acima do $T_{2Cutoff}$) e BVI é a intensidade de sinal RMN oriundo da quantidade de fluido irreduzível, o qual não é possível de ser extraído da rocha (somatório dos sinais cujos valores de T_2 estão abaixo do $T_{2Cutoff}$), conforme a Figura 23a.

Figura 23 – Exemplo de distribuição de tempos de relaxação transversal de modo a diferenciar os modelos de permeabilidade por RMN: de fluido livre e o SDR.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Em laboratório, a utilização de centrífugas é uma das maneiras de aplicar uma diferença de pressão semelhante à de um reservatório na amostra, tal que o fluido se desloque da mesma para um segundo compartimento. Desta forma, é possível medir diretamente o volume de fluido extraído dada a diferença de pressão aplicada. O fluido irreduzível é dado, portanto, pelo volume de fluido residual no meio poroso após ser submetido à centrífuga, cujo maior valor é denominado $T_{2Cutoff}$, conforme a Figura 23.

A RMN é importante neste processo porque, conhecida a distribuição dos tempos de relaxação antes e depois de ser submetida à centrífuga, determina-se que o volume irreduzível é aquele com tempos de relaxação menores que um determinado T_2 de corte, denominado assim $T_{2Cutoff}$. Desta forma, o $T_{2Cutoff}$ corresponde ao menor valor de T_2 do fluido, do qual é possível de ser extraído do meio poroso.

Outro modelo de permeabilidade por RMN amplamente utilizado pela indústria do petróleo é o proposto pelos pesquisadores da empresa Schlumberger (uma das maiores prestadoras de serviços petrolíferos do mundo) denominado SDR (Schlumberger Doll Research). Este modelo propõe que a permeabilidade pode ser estimada de acordo com a Equação 32:

$$K_{kSDR} = a \cdot \phi^4 \cdot T_{2LM}^2, \quad (32)$$

onde a é uma variável dependente da formação rochosa (arenitos ou carbonatos, por exemplo) sendo em geral utilizado $a = 4$ para arenito e $a = 0,04$ para carbonatos, ϕ é a porosidade da amostra e T_{2LM} é o tempo de relaxação transversal logarítmico ponderado médio, conforme observado na Figura 21b, sendo este definido por (DUNN *et al.*, 2002):

$$\log T_{2LM} = \frac{\sum_j f_j \log T_j}{\sum_j f_j}, \quad (33)$$

onde f_j corresponde às múltiplas amplitudes de sinal dos respectivos tempos de relaxação transversal (T_j). Vale ressaltar que, diferentemente do $T_{2Cutoff}$, o T_{2LM} está relacionado ao raio hidráulico médio do meio poroso.

Observa-se que ambos os modelos (fluido livre e SDR) correlacionam a permeabilidade com a porosidade elevada ao expoente quatro (ϕ^4) e a uma variável dependente da tipologia litológica. Além disso, tendo em vista que a permeabilidade é uma propriedade relacionada à dinâmica de fluidos no interior de um meio poroso, observa-se que não existem parâmetros dinâmicos em nenhuma das duas equações de permeabilidade por RMN mais utilizadas pela indústria.

Uma vez que a permeabilidade é uma propriedade petrofísica que implica diretamente na quantidade de hidrocarboneto passíveis de serem recuperados (ROSA, 2006), diversos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de aprimorar essas equações de permeabilidade (ARNS *et al.*, 2006; SOUZA, 2012; OLIVEIRA-SILVA, 2014, COUTINHO *et al.*, 2014, TREVIZAN *et al.*, 2015; SHAO *et al.*, 2016, LUCAS-OLIVEIRA, 2019). Inclusive um dos focos de estudo do grupo LEAR, no qual este estudo está inserido, é o aprimoramento das equações de permeabilidade por RMN, do qual resultou nas teses de doutorados de Souza (2012), Oliveira-Silva (2014) e Lucas-Oliveira (2019).

SOUZA (2012), em parceria com a empresa Schlumberger, propôs a correlação da permeabilidade com relaxatividade superficial das rochas (ρ), de acordo com a Equação 34:

$$K_{\rho} = a.\phi^b .(\rho.T_{2LM})^c, \quad (34)$$

sendo obtido um fator de correlação R^2 de 81% com a permeabilidade a gás. Vale ressaltar que Souza (2012) utilizou amostras de arenitos e carbonatos provenientes de afloramentos internacionais com características similares a reservatórios de petróleo, sendo: Portland Red, Berea, Red Massion e Fontainbleu afloramentos areníticos e Coombfield, Broadcroft, Texas, Indiana, Cordova Cream, Costwold e Sillurian afloramentos carbonáticos.

Observa-se que $\rho.T_{2LM}$ é o raio médio obtido através da relação apresentada na Equação 11 baseada no estudo de Brownstein e Tarr (1979). Lucas-Oliveira (2019), dando continuidade a este estudo, aplicou métodos computacionais de Monte Carlo e Rochas Digitais 3D obtidas por microtomografia de raios-X para estimar a relaxatividade superficial, diferentemente do proposto por Souza, que utilizou a correlação de dados de RMN e Intrusão de Mercúrio para determinar a relaxatividade superficial.

Oliveira-Silva (2014) propôs adicionar um fator de correção proporcional a susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) das amostras, de acordo com a Equação 35:

$$K_{SDR(\Delta\chi)} = a.\phi^b .T_{2LM}^c .\Delta\chi^d \quad (35)$$

sendo obtidos um fator de correlação R^2 que varia de 38% a 50% com a permeabilidade a gás. Neste trabalho foram utilizados somente amostras de arenitos retiradas de afloramentos próximos aos municípios de Caçapava do Sul e Pinheiro Machado - RS e Rio Claro – SP, sendo que tais amostras apresentaram uma ampla variação nos valores de susceptibilidade magnética.

Em relação aos estudos acima citados, apesar do aprimoramento das equações de permeabilidade e melhoria significativa nas correlações entre permeabilidade por RMN e permeabilidade a gás, tais equações continuam não incluindo parâmetros dinâmicos, mas somente parâmetros físicos intrínsecos do material. Dessa maneira, este estudo propõe um novo modelo de permeabilidade por RMN, onde será adicionado um parâmetro dinâmico à equação SDR, sendo este a quantidade de magnetização trocada (M, apresentado na Equação 25) entre poros de diferentes tamanhos, de acordo com a Equação 36:

$$K_{LEAR} = a \cdot \phi^b \cdot T_{2LM}^c \cdot \dot{M}^d, \quad (36)$$

sendo $\dot{M} = \kappa_{ij} M_0^i$, onde κ_{ij} é a taxa de troca de magnetização do poro i para o poro j , e M_0^i a intensidade de magnetização total do poro i . Vale ressaltar que tanto a intensidade de magnetização quanto a taxa de troca podem ser obtidas dos experimentos T_2 - T_2 *Exchange* ou T_2 F-TREx. Os parâmetros a , b , c e d serão obtidos pelo método de regressão linear, considerando a permeabilidade a gás como referência.

3.5. Microtomografia computadorizada por transmissão de raios-X

A microtomografia computadorizada por transmissão de raios-X (microCT) consiste em uma técnica não destrutiva, a qual provê um conjunto de imagens bidimensionais que podem ser reconstruídas tridimensionalmente, de modo a obter uma representação digital dos materiais porosos, denominada Meio Poroso Digital (MPD) (LUCAS-OLIVEIRA, 2019). Desta maneira, a microCT permite a visualização tridimensional detalhada da estrutura interna de um material, assim como a disposição do arcabouço e da porosidade (BARSÍ-ANDREETA *et al.*, 2019).

O primeiro equipamento de tomografia computadorizada por transmissão de raios-X (CT), voltado para ensaios não destrutivos (medicina), surgiu por volta de 1970, com o desenvolvimento de computadores com elevada capacidade de processamento. Porém, a capacidade dos raios-X em penetrar na matéria e interagir com a mesma de diferentes formas de acordo com a sua composição era conhecida desde o final do século XIX (TELES, 2016).

Em decorrência da necessidade de se observar estruturas cada vez menores, foi desenvolvida a microCT, cuja característica reside na utilização de tubos de raios-X com tamanho focal da ordem de poucos micrômetros. Portanto, a microCT é uma técnica de ensaios não destrutiva, que utiliza a interação dos raios-X com a matéria, a fim de possibilitar analisar o interior das mesmas.

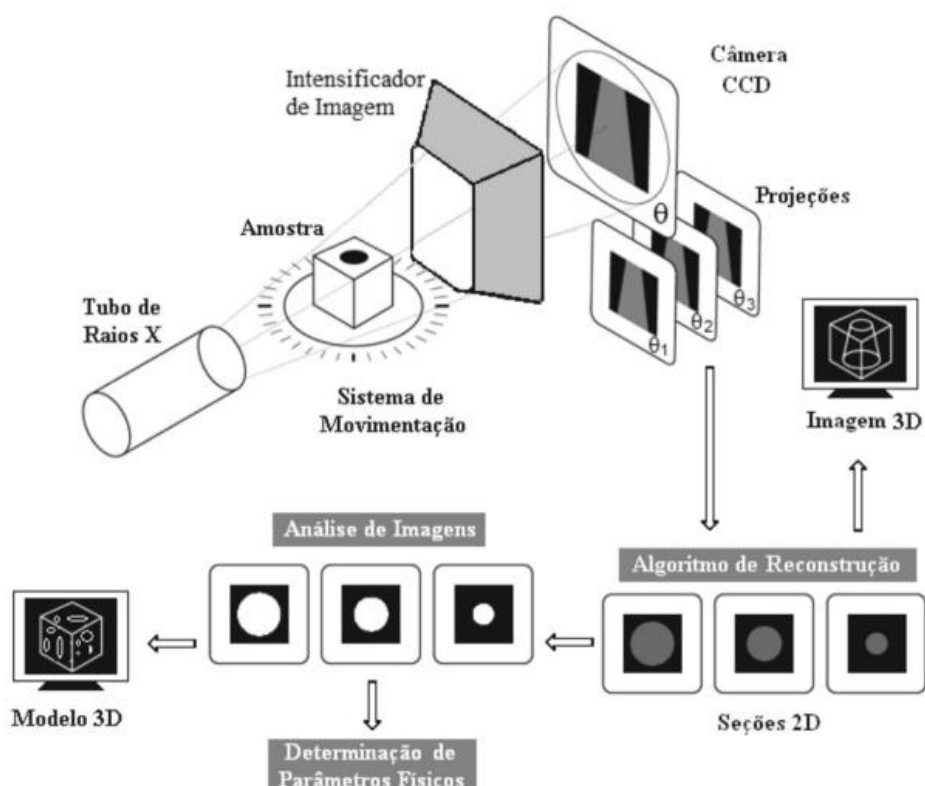
A microCT pode ser aplicada em diferentes áreas, a exemplo da indústria alimentícia para a determinação da distribuição e percentual das diferentes substâncias que compõe o alimento, analisando sua qualidade (VESTER-CHRISTENSEN *et al.*, 2009); indústria de materiais para a realização de medições 3D de estruturas, fabricação de materiais compósitos como cimentos (RIQUE *et al.*, 2015) e inspeção industrial como avaliação da estrutura interna e externa, a fim da detecção de defeitos (DE

CHIFFRE *et al.*, 2014), bem como da indústria do petróleo, geologia e petrofísica para o acompanhamento e determinação do fraturamento ácido de rochas reservatórios, além da caracterização estrutural e mineralógica de rochas (TELES, 2016).

Durante a realização do experimento de microCT, ocorre a incidência de raios-X na amostra. Conforme esses feixes vão interagindo com a estrutura da amostra, ocorre a atenuação da sua intensidade, esta devido à absorção da radiação pelo meio (o efeito fotoelétrico) ou dispersão do feixe (espalhamento Compton), a qual é captada por meio de um detector.

Portanto, de acordo com a Figura 24, primeiramente o material é rotacionado a passos regulares em frente ao feixe de raios-X onde cada imagem detectada é denominada projeção e a distribuição contém uma superposição dos coeficientes de atenuação do material. Assim, após esta etapa é necessário aplicar modelos matemáticos de reconstrução, definidos estes como métodos ou algoritmos de retroprojeção, obtendo diversas imagens bidimensionais da amostra.

Figura 24 - Esquema ilustrativo da aquisição, reconstrução e geração das imagens e modelos tridimensionais.



Fonte: Fernandes *et al.* (2009).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras

Foram utilizadas 13 amostras de afloramentos com características semelhantes à reservatórios de petróleo, em formato cilíndrico com diâmetros de aproximadamente 9,8 mm e altura de aproximadamente 30,0 mm, sendo 08 arenitos e 05 carbonatos, adquiridos da empresa Kocurek. As especificações das amostras como nome, sigla, tipologia de rocha, afloramento, diâmetro, altura, porosidade e permeabilidade a gás são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações das amostras: nome, sigla, tipologia de rocha, afloramento, diâmetro, altura, porosidade a gás (ϕ) e permeabilidade a gás (K).

| Amostra | Sigla | Tipo de Rocha | Diâmetro (mm) | Altura (mm) | $\phi_{\text{Gás}}$ (%) | $K_{\text{Gás}}$ (mD) |
|--------------------|-------|---------------|---------------|-------------|-------------------------|-----------------------|
| Berea Buff | BB | Arenito | 9,8±0,1 | 30,0±0,1 | 24,0±0,2 | 280±30 |
| Bandera Brown | Bbr | Arenito | 9,7±0,1 | 29,7±0,1 | 24,1±0,2 | 65±7 |
| Berea | Berea | Arenito | 9,8±0,1 | 29,7±0,1 | 19,0±0,2 | 130±10 |
| Berea Sister Gray | BSG | Arenito | 9,7±0,1 | 30,0±0,1 | 19,1±0,2 | 83±8 |
| Berea Upper Gray | BUG | Arenito | 9,8±0,1 | 29,9±0,1 | 18,6±0,2 | 88±9 |
| Kirby | Kb | Arenito | 9,7±0,1 | 30,0±0,1 | 20,0±0,2 | 65±7 |
| Leopard | Lp | Arenito | 9,9±0,1 | 30,1±0,1 | 20,2±0,2 | 330±30 |
| Parker | Pk | Arenito | 9,8±0,1 | 30,2±0,1 | 14,8±0,1 | 11±1 |
| Edwards Brown | EdB | Carbonato | 9,8±0,1 | 29,5±0,1 | 26,8±0,2 | 24±2 |
| Edwards White | Edw | Carbonato | 9,8±0,1 | 30,5±0,1 | 16,1±0,2 | 0,7±0,1 |
| Indiana 2/B - 101B | Ilb | Carbonato | 9,8±0,1 | 30,0±0,1 | 16,1±0,2 | 51±5 |
| Indiana 3/B - 101C | Ilc | Carbonato | 9,8±0,1 | 30,1±0,1 | 16,9±0,2 | 150±20 |
| Silurian Dolomite | SD | Carbonato | 9,8±0,1 | 30,2±0,1 | 10,6±0,1 | 100±10 |

Vale ressaltar que a porosidade e permeabilidade a gás foram determinadas pela empresa Petrobras em seu centro de pesquisas, denominado CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello) e localizado na cidade do Rio de Janeiro/RJ.

A Figura 25 é a imagem de todas as amostras de arenitos utilizadas no trabalho. Conforme apresentado na secção 3.1.1.1, os arenitos são compostos principalmente por quartzo e feldspato, podendo haver a presença de óxidos de ferro, cimentos, argilas como biotita e muscovita, bem como minerais pesados provenientes de rochas ígneas e metamórficas como zircão, turmalina, rutilo, apatita e granada (NICHOLS, 2009).

Figura 25 - Imagens das amostras de arenitos utilizadas no trabalho.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O tamanho dos poros dos arenitos pode variar de 1 μm a 100 μm . Além disso, os arenitos tendem a apresentar homogeneidade de suas propriedades petrofísicas ao longo do reservatório, uma vez que há o predomínio de porosidade primária, a qual é influenciada principalmente pelos tamanhos e formas físicas dos grãos. Vale ressaltar que a presença de cimentos e argilas pode interferir significativamente na homogeneidade do reservatório (ROSA, 2006).

Em relação aos carbonatos, conforme apresentado na secção 3.1.1.1, estes são compostos majoritariamente por carbonato de cálcio (CaCO_3). Porém, alguns carbonatos também podem ser constituídos por dezenas de outros elementos como cobre (azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$)), ferro (siderita (FeCO_3)) e magnésio (dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)) (NICHOLS, 2009). A Figura 26 é uma imagem de todas as amostras de carbonatos utilizadas no trabalho.

Figura 26 - Imagens das amostras de carbonatos utilizadas no trabalho.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Em relação às propriedades petrofísicas, os carbonatos são heterogêneos ao longo do reservatório, uma vez que há o predomínio de porosidade secundária devido a processos de dissolução e fraturamento, resultando assim em poros com dimensões que podem variar de 1 μm a 500 μm .

4.2. Experimento de microCT

Tendo em vista que não há a necessidade de nenhum preparo das amostras para o experimento de microtomografia computadorizada por transmissão de raios-X (microCT) este foi o primeiro a ser efetuado. Para tanto, utilizou-se um microtomógrafo de raios-X Skyscan 1272 da empresa Bruker (Figura 27), com resolução máxima de aproximadamente 5 μm (menor resolução possível para este diâmetro, utilizando o modo de câmera central). Vale ressaltar que, para atingir a resolução máxima, não foi possível capturar o comprimento total das amostras. Então, estas foram posicionadas no equipamento para adquirir a região central do volume, resultando em um subvolume de aproximadamente 7 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro.

Figura 27 - Imagem do microtomógrafo de raios-X Skyscan 1272 da empresa Bruker.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Após à aquisição das imagens bidimensionais da amostra, foi utilizado o software comercial fornecido pela InstaRecon® (versão 2.0.2.6) para a reconstrução e tratamento das imagens, o qual permitiu além da obtenção das imagens bidimensionais da amostra, minizar e eliminar artefatos gerados durante a aquisição das imagens.

Também foi utilizado o software comercial PerGeos com a finalidade de diferenciar a matriz dos poros por meio de algoritmos de segmentação e assim de constituir as imagens tridimensionais das amostras (rocha digital). Após esta etapa, foi possível efetuar a análise dessas imagens ou a produção de imagens 3D das amostras por meio da união das imagens bidimensionais.

As imagens de microCT foram tratadas para calcular a porosidade das amostras e conectividade entre poros. A conectividade foi analisada através da modelagem por rede de poros, utilizando o método desenvolvido por Barsi-Andreeta *et al.* (2019). Desta forma, o método permite analisar a conectividade dos poros.

Para tanto, através das imagens de microCT os macroporos de raio maior que 5 μm foram identificados através da análise do nível de cinza das imagens. A imagens 2D foram reconstruídas em um volume e cada voxel deste volume assume valor 1 se for parte de um macroporo, ou 0 se for parte da região de porosidade sub-resolução. Isso foi realizado através da escolha do limiar de nível de cinza automaticamente pelo algoritmo Isodata. Este volume binário foi processado mais uma vez para separar os poros das gargantas e modelar o meio como rede de poros, de modo a permitir identificar a conectividade da macroporosidade das amostras e calcular a permeabilidade absoluta devido a esta macroporosidade.

Para descrever como se dá a rede de poros, o algoritmo funcionou da seguinte forma:

1. Os macroporos foram preenchidos com as maiores esferas que podem ser inscritas no meio, sem que uma esfera esteja contida em outra maior;
2. Para cada esfera identificou-se quem eram suas vizinhas. Cada uma representa um nó da rede. Cada esfera se conectou com sua vizinha e cada conexão foi representada como uma aresta da rede;
3. As esferas representam máximos locais, ou seja, quem possuiu raio maior que todas suas vizinhas foram identificadas como centros de poros;
4. Foram encontrados os caminhos preferenciais entre centros de poros através do algoritmo de busca em rede Dijkstra.

Como resultado final, obtivemos uma rede de poros (esferas) e gargantas (arestas), as quais, através dos raios das esferas, apresentaram uma distribuição do tamanho dos poros para a chamada Rocha Digital. Por fim, por meio dos parâmetros relacionados aos caminhos preferenciais, foi possível analisar a conectividade entre os poros,

4.3. Experimentos de RMN

4.3.1 Preparo das amostras

Foram mensurados os diâmetros e as alturas de todas as amostras utilizando um paquímetro. Posteriormente, as amostras foram introduzidas em uma estufa (Figura 28a) e mantidas a 50°C por um período de cinco horas, a fim de reduzir ao máximo a umidade presente no interior das rochas.

Figura 28 - Sistema utilizado para a saturação das amostras, sendo composto por: a) estufa, b) bomba de vácuo, c) balança analítica e d) dessecador utilizado como uma câmara de vácuo.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Após a secagem das amostras, foram mensuradas as massas (denominadas por massas secas), utilizando uma balança analítica AUY220, Shimadzu (Figura 28c).

Posteriormente, foi efetuada a saturação das amostras com água deionizada como fluido saturante. Utilizou-se água deionizada, pois é um fluido que a indústria do petróleo rotineiramente utiliza para os experimentos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) realizados em laboratório.

As amostras foram inseridas em recipientes de vidro individualizados, os quais foram completamente preenchidos por água destilada. Esses recipientes foram introduzidos em um sistema de saturação constituído por um dessecador (Figura 28d) conectado a uma bomba de vácuo (Figura 28b). Após a introdução dos recipientes com as amostras no dessecador e fechado o sistema, a bomba de vácuo era ligada, a fim de reduzir a quantidade de ar presente tanto no interior do dessecador quanto no interior da rocha. Uma vez reduzida a quantidade de ar presente no interior da amostra, é facilitada a percolação da água destilada (fluido de interesse) para o interior da amostra, de modo a aumentar sua saturação.

As amostras permaneceram no sistema de saturação por aproximadamente uma hora, tempo que garantiu completa saturação. Vale ressaltar que para verificar a eficácia da saturação basta comparar a porosidade pelo método gravimétrico com a porosidade a gás.

Após a saturação das amostras, foram novamente mensuradas as massas das amostras (denominadas por massas saturadas).

Tendo em vista que foram determinados os diâmetros (d) e as alturas (h) das amostras, assim como as massas secas (m_{sec}), massas saturadas (m_{sat}) e a densidade da água de $\rho_f = 1$ g/ml, foi possível determinar a porosidade pelo Método Gravimétrico, o qual consiste na Equação 37.

$$\phi_{Gravimetrico} = \frac{4.(m_{sat} - m_{sec})}{\rho_f .\pi.h.d^2} \quad (37)$$

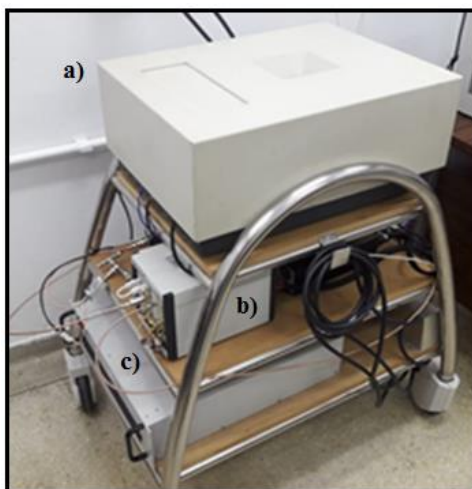
Vale ressaltar que tal metodologia de determinação de porosidade é ligeiramente diferente do método gravimétrico de Arquimedes, considerando que o volume total da amostra é determinado geometricamente, uma vez que todas as amostras possuem formatos cilíndricos. Por outro lado, o método gravimétrico de Arquimedes impõe determinação das massas seca, saturada e submersa das amostras. A metodologia utilizada é mais simples, entretanto somente poder ser aplicada em amostras com formato geométrico conhecido.

Posteriormente, as amostras foram inseridas em um porta amostra cilíndrico, de politetrafluoretileno (*teflon*) (material que não possui sinal de RMN para esse tipo de análise), confeccionado para amostras com diâmetros de até 10 mm e altura variada, o qual era posicionado no interior da sonda, localizada no interior dos magnetos para os experimentos de RMN.

4.3.2. Instrumentação RMN

Para a realização dos experimentos de RMN utilizou-se um magneto permanente de 0,47 Tesla da empresa Bruker (Figura 26a), que resulta na frequência de 20 MHz para núcleos dos átomos hidrogênio e um console de RMN Scout da empresa TECMAG (Figura 26b).

Figura 29 – Equipamento de RMN utilizado nos experimentos sendo: a) magneto permanente de 0,47 Tesla e frequência 20 MHz da empresa Bruker, b) console de RMN Scout da empresa TECMAG e c) amplificador da empresa TOMCO.

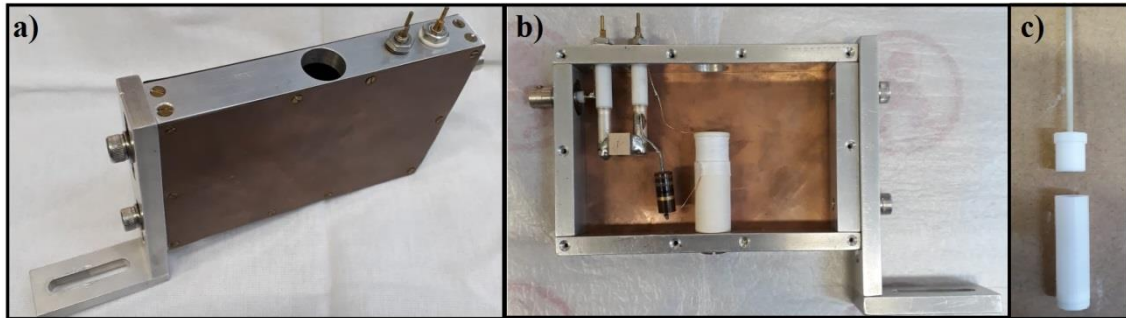


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O magneto de 0,47 T (10 vezes mais intenso que os empregados em perfilagem por RMN) foi escolhido por apresentar o menor campo magnético possível para a adequada observação de troca de magnetização entre diferentes sítios de meios porosos através dos experimentos T_2F -TREx. Apesar de haver troca molecular entre os poros, para o caso do campo de 0,047 T, a relação T_2/T_1 se aproxima de 1, fato que dificulta a observação da troca uma vez que nos ajustes das curvas (Equação 24) o sinal resultante apareceria apenas na diagonal. Além disso, a relação sinal/ruído do experimento é relativamente baixa para a realização dos experimento de troca (*Exchange*), exigindo um número de médias expressivamente maior e tornando os experimentos muito longos.

A sonda utilizada (Figura 30a), a eletrônica dos equipamentos (Figura 30b) e o porta amostra (Figura 30c) para a realização dos experimentos de RMN foram confeccionados pelo grupo LEAR do Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo (IFSC/USP).

Figura 30 – a) Sonda utilizada nos experimentos RMN, b) Interior de uma sonda de RMN assim como sua eletrônica e c) porta amostra utilizado na respectiva sonda.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.3. Experimentos CPMG e $T_2F-TREx$

Para a realização dos experimentos CPMG e $T_2F-TREx$ foram padronizados os seguintes parâmetros:

- Pulso de 90° com duração de aproximadamente $28 \mu s$;
- Pulso de 180° com duração de aproximadamente $56 \mu s$;
- Frequência de excitação de aproximadamente 20 Mhz;
- Tempo ao eco (t_e) de $200 \mu s$;
- 4 médias para cada experimento;
- Número de ecos variável entre as amostras, entre 2.000 e 10.000 ecos, porém suficientes para que ocorresse a total relaxação transversal;
- Tempos de filtro (t_f) variável entre as amostras (para o experimento $T_2F-TREx$).

Tais parâmetros resultaram em tempo experimental total dos experimento CPMG com duração ente 2 e 5 minutos, dependendo do número de ecos necessário para a total relaxação transversal da amostra. Em relação aos experimentos $T_2F-TREx$, o tempo experimental total foi variável, tendo em vista a utilização de diversos t_f para as diferentes amostras e os diferentes números de ecos utilizados para cada amostra. Esses experimentos tiveram duração entre 15 e 40 minutos minutos.

Tendo em vista a necessidade de utilização da Transformada Inversa de Laplace (ILT) para a obtenção das distribuições de T_2 , neste processamento matemático utilizou-se um parâmetro de regularização (α) com valor 1000 para todos os experimentos.

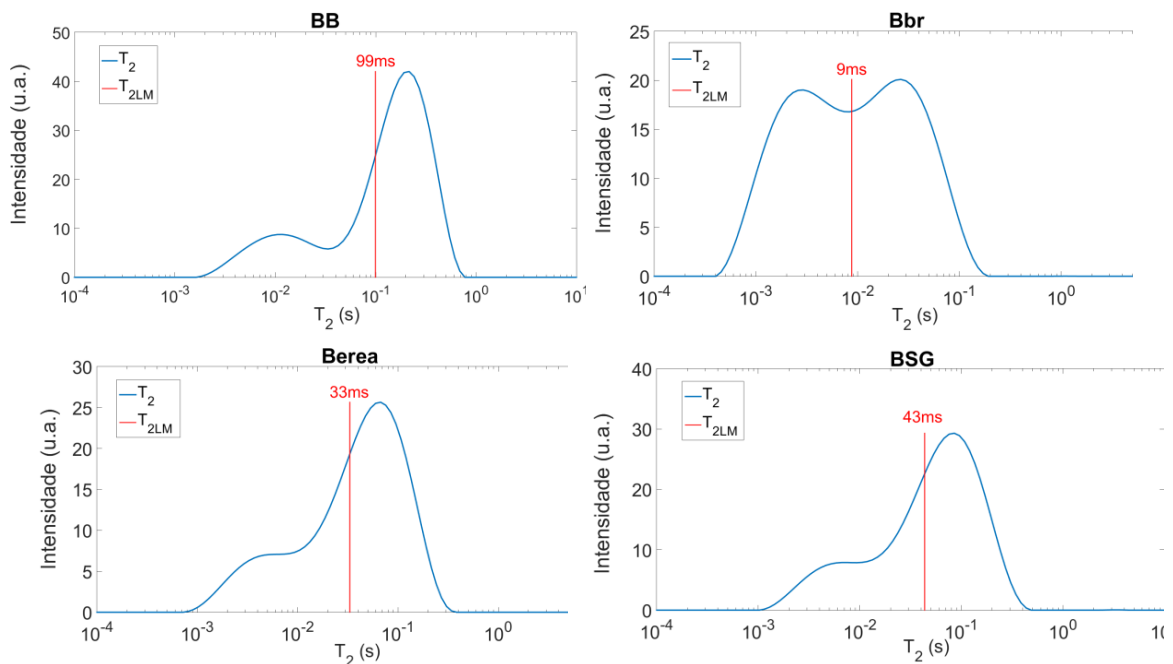
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

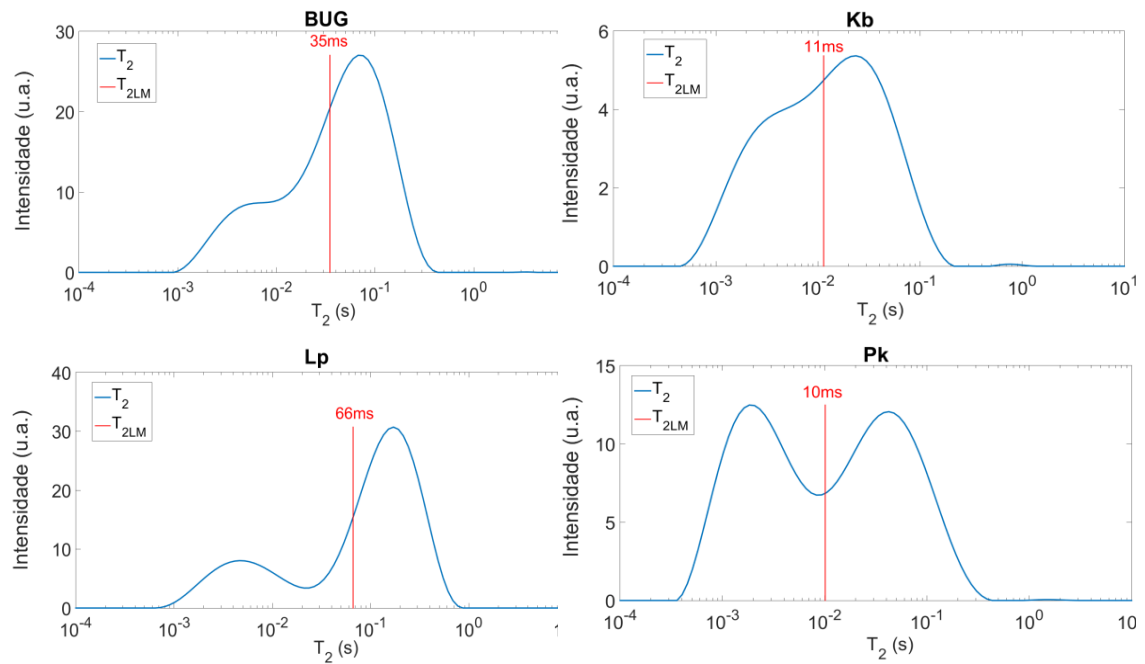
5.1. Experimento CPMG

Conforme abordado na secção 3.4.3.2, o sinal de um experimento CPMG consiste em um decaimento da magnetização transversal em função do tempo, sendo este decaimento uma medida básica obtida pelo espectrômetro.

Nesse decaimento, foi utilizado o procedimento matemático conhecido como Transformada Inversa de Laplace (ILT) para obter as distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) que estão associados aos respectivos decaimentos. Outro parâmetro importante obtido a partir das distribuições de T_2 é o tempo de relaxação logarítmico ponderado médio T_{2LM} , definido na Equação 29. A Figura 31 apresenta as distribuições de T_2 das amostras de arenitos com seus respectivos T_{2LM} , estes representados pela linha vermelha vertical.

Figura 31 - Distribuição dos tempos de relaxação transversal (T_2) das amostras de arenitos e seus respectivos tempos logarítmicos ponderados médios (T_{2LM}).





Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A partir da Figura 31, pode-se observar que há o predomínio da quantidade de poros maiores nas amostras de arenito. Tal resultado era esperado, em virtude do processo de geração dessas rochas areníticas. Os arenitos são gerados em decorrência do intemperismo (degradação mecânica e/ou química de um material) e erosão de rochas pré-existentes (ígneas, metamórficas e sedimentares), cujos clastos ou detritos são transportados (por meio da água, vento, gelo e gravidade) até uma bacia sedimentar (juntamente com outros materiais como cimentos, argilas e metais) onde são aglomerados. Em decorrência da deposição de camadas sedimentares superiores, estes materiais são compactados; passando assim pelo processo de litificação (geração de uma rocha) (NICHOLS, 2009; TOLEDO *et al.*, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014).

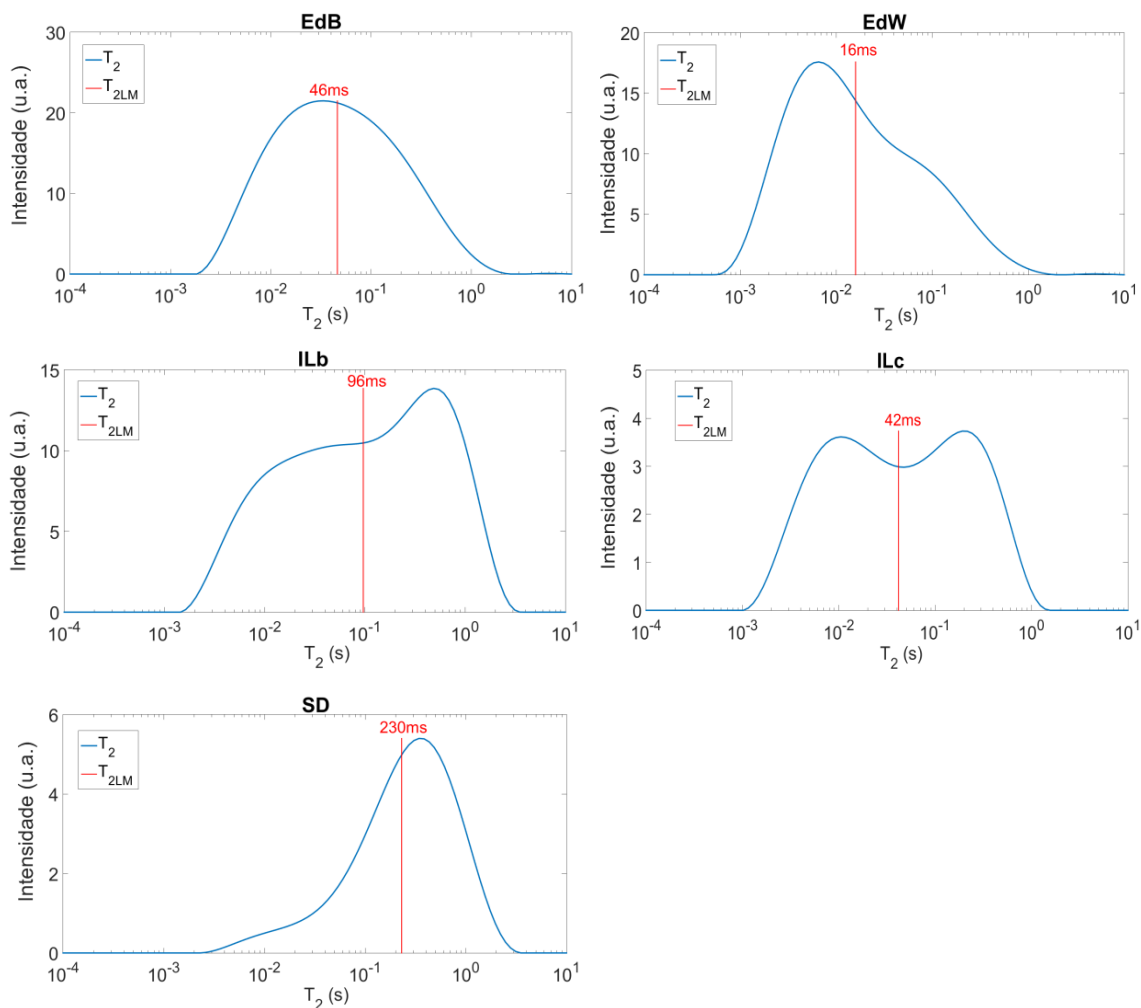
É possível observar também um deslocamento da distribuição de tempos de relaxação transversal (T_2) para valores menores (esquerda), comparados com os resultados obtidos por Lucas-Oliveira *et al.* (2020), o qual utilizou algumas amostras areníticas dos mesmos afloramentos, porém com um magneto com frequência de 2 MHz (0,047 T). Os formatos das curvas foram similares, ou seja, a proporção dos poros foi mantida, porém os mecanismos difusivos da relaxação transversal foram mais intensos neste estudo, conforme abordado na Equação 10 da seção 3.4.2.2, interferindo na relação de Brownstein e Tarr (1979) onde: $(1/T_2 = \rho_2 (S/V))$. Portanto, não foi possível a

determinação da relaxatividade superficial (ρ_2), tendo em vista que a relação S/V pode ser determinada através dos experimentos de microCT.

Isso ocorre porque o campo magnético utilizado é de 0,47 T e este campo é mais sensível às interferências dos mecanismos difusivos. Apesar disso, tal fato não interfere nos resultados obtidos dos experimentos CPMG, T_2 F-TREX, K_{SDR} e K_{LEAR} . Foi utilizado esta intensidade de campo porque este foi o menor campo magnético possível de observar as trocas oriundas dos experimentos T_2 F-TREX.

Em relação aos resultados dos experimentos de CPMG efetuados nas amostras de carbonatos, a Figura 32 consiste nas distribuições de T_2 dessas amostras com seus respectivos T_{2LM} , representado pela linha vermelha vertical.

Figura 32 - Distribuição dos tempos de relaxação transversal (T_2) das amostras de carbonatos e seus respectivos tempos logarítmicos ponderados médios (T_{2LM}).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Diferentemente dos arenitos, os carbonatos apresentaram heterogeneidade quanto à distribuição de T_2 (e, conseqüentemente, quanto aos tamanhos de poros), visto que algumas amostras apresentaram maior quantidade de poros com diâmetro maior e outras amostras apresentaram maior quantidade de poros com diâmetro menor. Tal resultado também era esperado, em virtude de sua formação das rochas carbonáticas, as quais são formadas em bacias marinhas rasas, com grande presença de animais, plantas e bactérias, cujo esqueleto ou secreção é composto majoritariamente por carbonato de cálcio (CaCO_3); ou em ambiente com elevada concentração de minerais carbonáceos dissolvidos na água (NICHOLS, 2009; TOLEDO *et al.*, 2009; TIAB; DONALDSON, 2014). Portanto, dependendo do modo como é formado o carbonato, este pode apresentar diferentes distribuições de tamanhos de poros.

Uma vez obtido os resultados do experimento CPMG (distribuição de T_2 e T_{2LM}), juntamente com as porosidades das amostras (porosidade pelos métodos de injeção de gás inerte ($\phi_{\text{Gás}}$) e gravimétrico ($\phi_{\text{Grav.}}$)), foi possível determinar a permeabilidade SDR (K_{SDR}) através da Equação 28 apresentada na secção 3.4.4.2, cujos valores se encontram na Tabela 2. Além dessas variáveis, são apresentadas a permeabilidade das amostras determinadas pelo método de injeção de gás inerte ($K_{\text{Gás}}$), a fim de comparar os valores determinados.

Os valores de porosidade utilizados para a determinação do K_{SDR} foram os valores determinados pelo método gravimétrico ($\phi_{\text{Grav.}}$), sendo este um método simples de determinação de porosidade, tendo em vista a necessidade da saturação em água das amostras para os experimentos RMN.

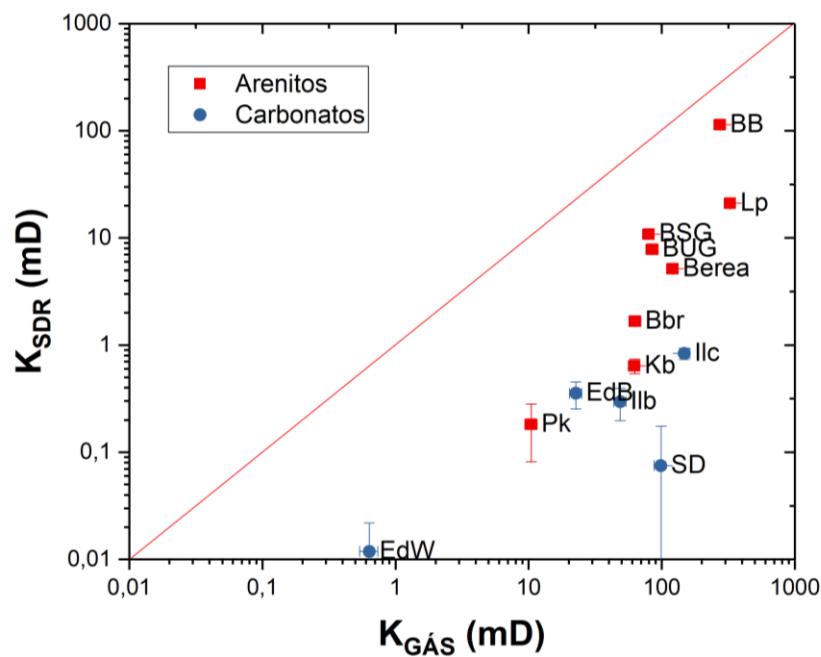
Tabela 2 - Porosidade das amostras pelos métodos: injeção de gás inerte ($\phi_{Gás}$) e gravimétrico (ϕ_{Grav}); tempo médio geométrico da relaxação transversal (T_{2LM}), permeabilidade RMN pelo método SDR (K_{SDR}) e permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$).

| Tipo de rocha | Amostra | $\phi_{Gás}$ (%) | ϕ_{Grav} (%) | T_{2LM} (s) | K_{SDR} (mD) | $K_{Gás}$ (mD) |
|----------------------|----------------|---------------------|----------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| Arenito | BB | 24,0±0,2 | 23,1±0,1 | 0,1 | 114±2 | 280±30 |
| | Bbr | 24,1±0,2 | 25,4±0,1 | 0,01 | 1,7±0,1 | 65±7 |
| | Berea | 19,0±0,2 | 19,4±0,1 | 0,03 | 5,1±0,1 | 130±10 |
| | BSG | 19,1±0,2 | 20,3±0,1 | 0,04 | 10,9±0,2 | 83±8 |
| | BUG | 18,6±0,2 | 18,7±0,1 | 0,04 | 7,8±0,2 | 88±9 |
| | Kb | 20,0±0,2 | 20,0±0,1 | 0,01 | 0,6±0,1 | 65±7 |
| | Lp | 20,2±0,2 | 18,1±0,1 | 0,07 | 21,0±0,4 | 330±30 |
| | Pk | 14,8±0,1 | 14,6±0,1 | 0,01 | 0,2±0,1 | 11±1 |
| Carbonato | EdB | 26,8±0,2 | 24,4±0,1 | 0,05 | 0,4±0,1 | 24±2 |
| | Edw | 16,1±0,2 | 16,5±0,1 | 0,02 | 0,01±0,01 | 0,7±0,1 |
| | ILb | 16,1±0,2 | 16,5±0,1 | 0,1 | 0,3±0,1 | 51±5 |
| | ILc | 16,9±0,2 | 18,5±0,1 | 0,04 | 0,1±0,1 | 150±20 |
| | SD | 10,6±0,1 | 14,1±0,1 | 0,2 | 0,8±0,1 | 100±10 |

Em relação à saturação da amostra, é possível observar que esta ocorreu de maneira satisfatória, uma vez que os valores de ϕ_{Grav} são próximos dos valores de $\phi_{Gás}$. Vale ressaltar que, para algumas amostras, os valores de porosidade gravimétrica são superiores porque as amostras utilizadas são sub-amostras de plugues maiores, com diâmetros de 1,5 polegadas (aproximadamente 38,1 cm) e, assim, podem contemplar regiões ligeiramente anômalas à média do plugue original.

Neste estudo, os valores de permeabilidade SDR encontrados (Tabela 2) apresentaram coeficiente de correlação $R^2=0,55$ com a permeabilidade a gás. A Figura 33 apresenta a correlação entre as duas metodologias. Observa-se que a escala é logarítmica, uma vez que na escala linear não seria possível visualizar todos os resultados em virtude da diferença entre as escalas.

Figura 33 - Correlação entre a permeabilidade a gás ($K_{GÁS}$) e a permeabilidade por RMN segundo a metodologia SDR (K_{SDR}).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os valores de permeabilidade obtidos pela metodologia SDR apresentou divergência dos valores obtidos pela metodologia a gás, uma vez que os valores de K_{SDR} se apresentaram subestimados comparados com os valores de $K_{GÁS}$. Tal fato poderia, por exemplo, inviabilizar um poço de petróleo ou mesmo todo um reservatório caso fossem utilizados apenas os valores de permeabilidade pela metodologia SDR. Observa-se, portanto, a necessidade de melhoria desta metodologia, de modo a aprimorar a precisão de seus resultados, sendo este um dos objetivos deste estudo.

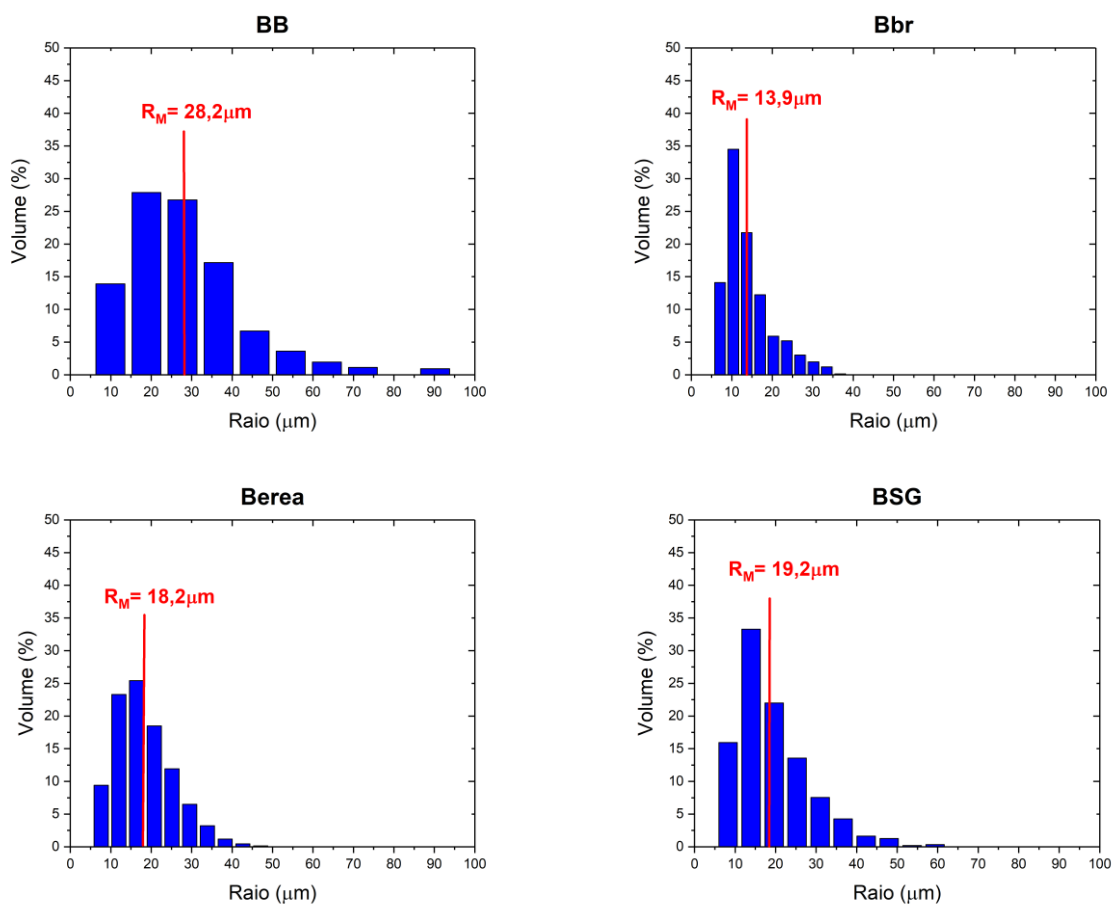
5.2. Experimento microCT

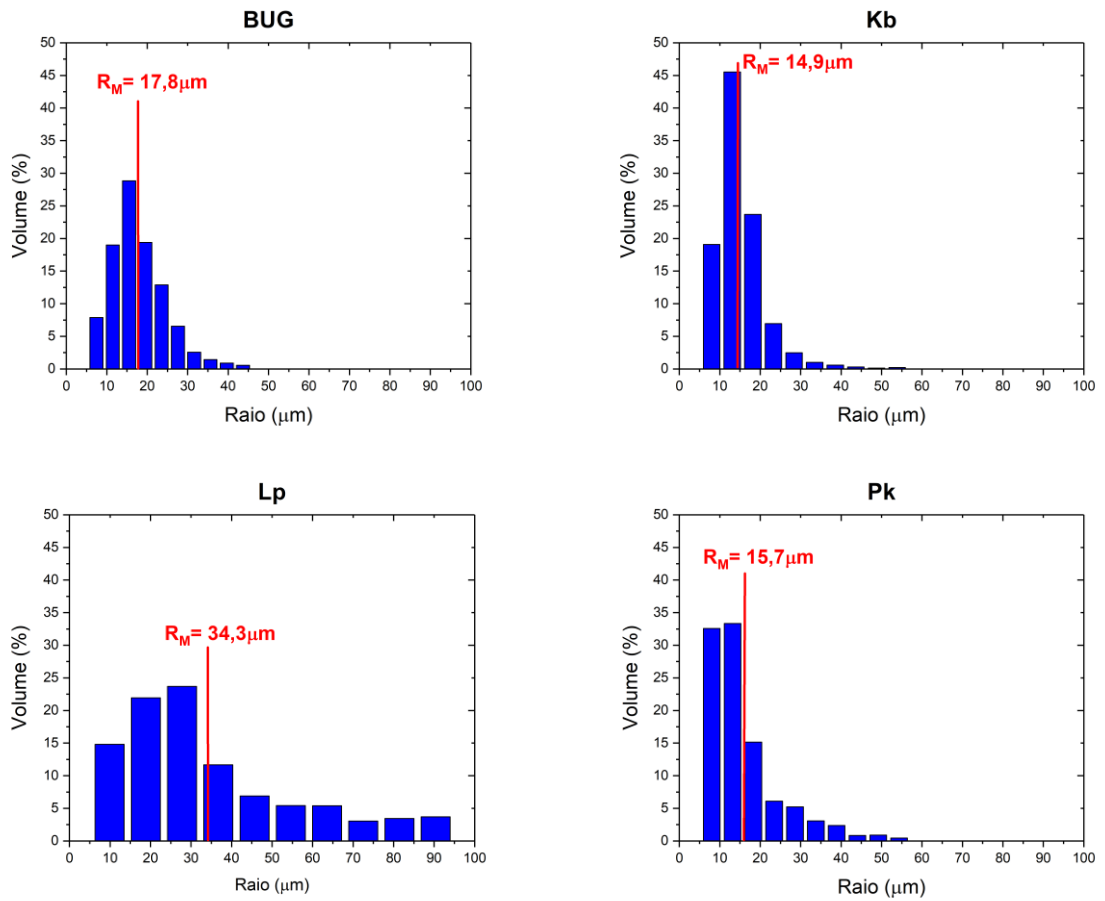
Conforme abordado na seção 3.5, o experimento de microCT consiste na incidência de raios-X nas amostras e, conforme esses feixes vão interagindo com suas estruturas, ocorre a atenuação da intensidade desses feixes, devido à absorção da radiação pelo meio (o efeito fotoelétrico) ou espalhamento Compton. Desse modo, os feixes incidentes são captados por detectores, constituindo os resultados do experimento de microCT. Posteriormente, esses resultados são submetidos a processamentos

matemáticos, os quais permitem a elaboração de imagens bi ou tridimensionais das amostras.

Oriundo dos experimentos de microCT, foi possível obter as distribuições de tamanhos de poros de todas as amostras de arenitos e carbonatos, juntamente com o raio médio dos poros de cada amostra. As Figuras 34 e 35 são as distribuições de tamanhos de poros das amostras de arenitos e carbonatos, onde o eixo-x corresponde aos tamanhos de poros observados (em μm), o eixo y corresponde à porcentagem de frequência de um conjunto de poros com tamanhos próximos e a linha vermelha corresponde ao R_M dos poros observados. A resolução máxima do equipamento de microCT utilizado foi de aproximadamente $5 \mu\text{m}$.

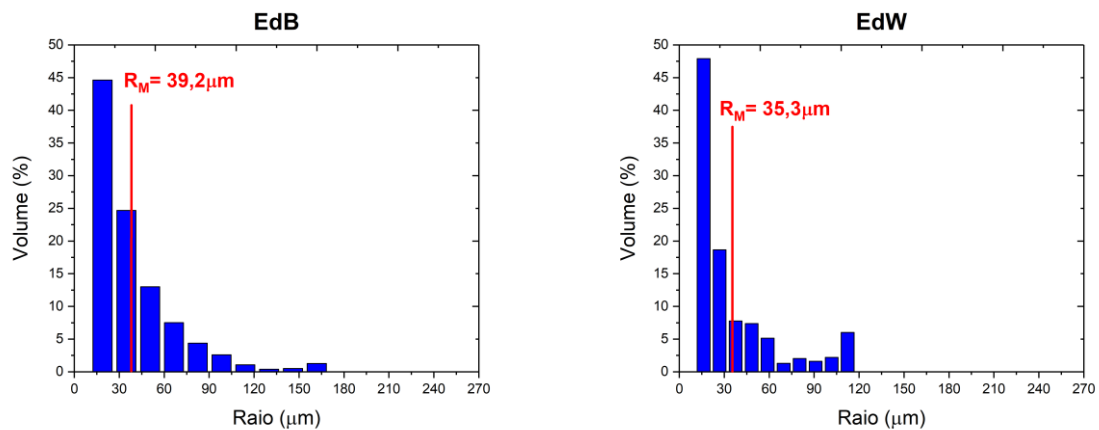
Figura 34 - Distribuições de tamanhos de poros de todas as amostras de arenitos por meio do experimento microCT, sendo a resolução máxima do equipamento utilizado é de aproximadamente $5 \mu\text{m}$. A linha vermelha corresponde ao raio médio dos poros observados.

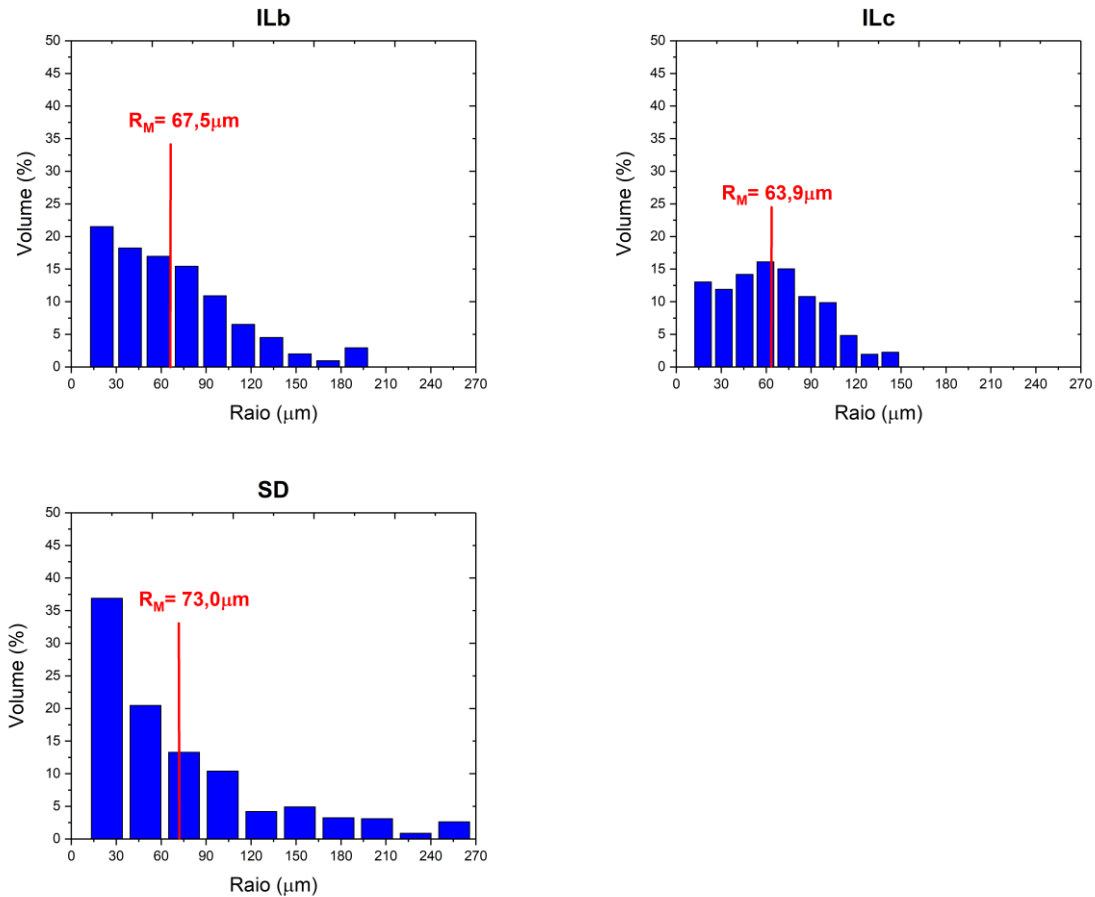




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 35 - Distribuições de tamanhos de poros de todas as amostras de carbonatos por meio do experimento microCT, sendo a resolução máxima do equipamento utilizado é de aproximadamente $5\mu\text{m}$. A linha vermelha corresponde ao raio médio dos poros observados.





Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A partir das distribuições de tamanhos de poros das amostras de arenitos é possível observar apenas um pico, sendo este correspondente aos poros com os maiores valores de T_2 . Isso ocorre porque a resolução máxima do equipamento de microCT utilizado foi de aproximadamente $5 \mu\text{m}$ e, portanto, não foi possível observar poros menores a este valor. Esse resultado é congruente aos resultados apresentados por Lucas-Oliveira *et al.* (2020), os quais observaram apenas um pico que corresponde aos poros de maior diâmetro de amostras areníticas por meio da microCT.

Em relação aos carbonatos, é possível observar nas amostras EdB, EdW, ILb apenas uma parte do pico (correspondendo à aproximadamente 0,5 pico), devido à resolução máxima do equipamento utilizado. Portanto, os tamanhos dos poros observados nesses picos são próximos à resolução do equipamento.

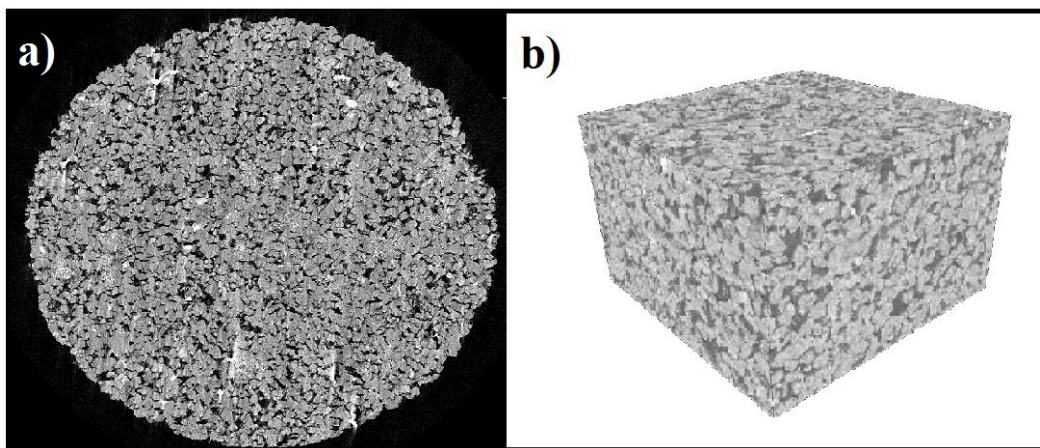
Por outro lado, na amostra ILc é possível observar um pico de tamanhos de poros correspondente aos poros maiores e a porção correspondente ao decaimento do pico dos poros menores. Isso ocorreu porque o tamanho dos poros menores ficou próximo da resolução do equipamento.

Por meio da microCT, os carbonatos apresentaram poros com tamanhos superiores aos arenitos. Estes resultados são congruentes com a discussão apresentada nas secções iniciais, devido ao processo de formação dos carbonatos que podem apresentar poros com dimensões que podem variar de microporos, macroporos até pequenas cavernas (denominadas *vuggs*).

Para análises de parâmetros relacionados à microporosidade tanto de arenito quanto de carbonato, observa-se a necessidade de experimentos de tomografia com maiores resoluções, sendo a nanotomografia computadorizada de Raios-X (nanoCT) um experimento recomendado para esse tipo de análise.

Outra grande vantagem dos experimentos de microCT é a possibilidade de construção de rochas digitais tridimensionais, sendo possível destacar as regiões ou objetos de interesse. A Figura 36 é um exemplo de arenito correspondente à amostra BUG, sendo a) uma imagem bidimensional de uma secção transversal da amostra (similar à uma lamina delgada), cuja região em cinza é correspondente à matriz rochosa e a região em preto é a região ocupada pelo ar. A imagem b) é a rocha digital tridimensional da amostra.

Figura 36 – Resultado do experimento de microCT para o arenito BUG onde: a) é a secção transversal da amostra, sendo a região em cinza corresponde à matriz rochosa e a região em preto correspondente à região ocupada pelo ar; b) é a rocha digital tridimensional da amostra.

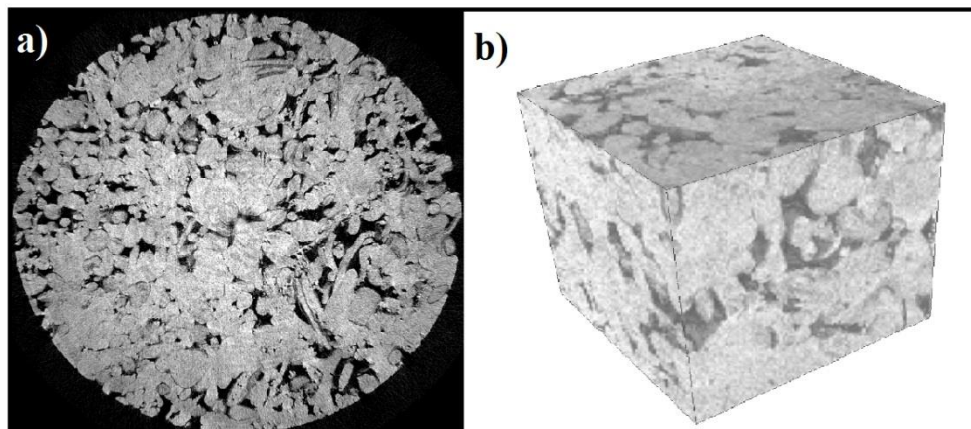


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figuras 37 é um exemplo de carbonato correspondente à amostra ILc, sendo a) a imagem bidimensional de uma secção transversal da amostra (similar à uma lamina delgada) observada tanto na região em cinza, correspondente à matriz rochosa, quanto

na região em preto, correspondente à região ocupada pelo ar. A imagem b) é a rocha digital tridimensional da amostra.

Figura 37 – Resultado do experimento de microCT para o carbonato ILc onde: a) é a secção transversal da amostra, sendo a região em cinza corresponde à matriz rochosa e a região em preto correspondente à região ocupada pelo ar e, b) é a rocha digital tridimensional da amostra.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.3. Experimento T_2F -TREx

O experimento T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2F -TREx) é um experimento derivado do T_2 - T_2 Exchange, sendo constituído por duas sequências de CPMG's separadas por um tempo t_s , o qual permite a migração das moléculas entre diferentes sítios do meio poroso. Diferentemente do experimento T_2 - T_2 Exchange, o T_2F -TREx utiliza a primeira sequência CPMG como filtro T_2 , de modo a suprimir os sinais de sítios com T_2 curtos.

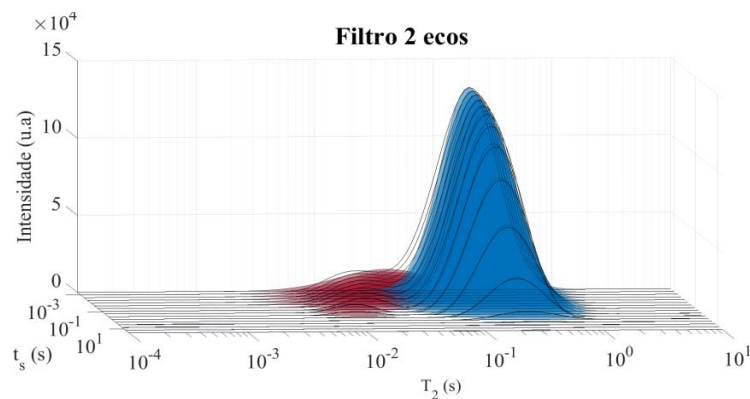
O tempo de filtro (t_f) escolhido para suprimir uma determinada componente da distribuição de T_2 varia de uma amostra para outra. Neste estudo, os valores de filtros utilizados variaram entre as amostras, com exceção do experimento utilizando dois ecos como filtro (t_f equivalente à $400 \mu s$), o qual foi o único aplicado para todas as amostras. Este filtro foi utilizado em todas as amostras porque, considerando este conjunto de amostras, nenhuma componente de T_2 (nenhum poro) foi suprimida e, portanto, este foi considerado o experimento sem filtro.

O experimento sem filtro foi realizado para observar o decaimento original do sinal, sendo este adotado como o resultado de referência para os ajustes (*fittings*) das

curvas de troca e posterior determinação dos parâmetros dinâmicos dos experimentos $T_2F-TREx$.

Para melhor ilustrar estes resultados, a Figura 38 é um exemplo de resultado do experimento $T_2F-TREx$ considerado sem filtro ($t_f = 400 \mu s$) para a amostra do arenito Berea Buff (BB).

Figura 38 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ considerado sem filtro ($t_f = 400 \mu s$) para a amostra do arenito Berea Buff (BB) .



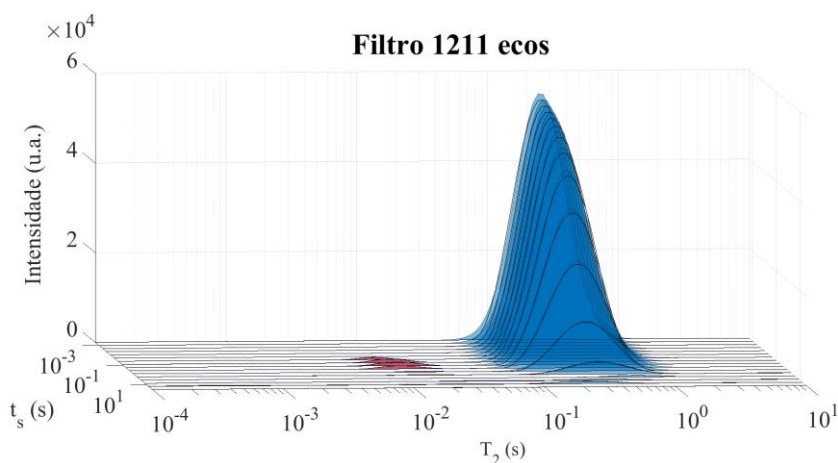
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Inicialmente ($t_s=0$) têm-se a distribuição de T_2 original da amostra (igual à distribuição obtida do experimento CPMG), apresentando dois picos marcantes, os quais representam dois conjuntos de poros com tamanhos característicos; sendo o pico vermelho os poros menores (denominado poro B) e o pico azul os poros maiores (denominado poro A). Vale salientar que, quando mencionado poro A, este não corresponde à somente um único poro, mas sim à um conjunto de poros que apresentam os maiores valores de T_2 , com tempo de relaxação transversal característico (T_{2a}) definido pelas maiores intensidades de magnetizações desse pico. O mesmo vale para o poro B, o qual se refere a um conjunto de poros que apresentam os menores valores de T_2 , com tempo de relaxação transversal característico (T_{2b}) definido pelas maiores intensidades de magnetizações desse pico.

Conforme foi variado o valor de t_s , observa-se uma redução da intensidade de sinal de ambos os picos, até que estes desaparecem, uma vez que o t_s é longo o suficiente para ocorrer tanto o processo de relaxação longitudinal quanto troca entre os poros.

Tendo em vista que a principal característica do experimento $T_2F-TREx$ é a utilização de filtros, a Figura 39 apresenta a distribuição de T_2 da amostra Bera Buff (BB) em função da variação de t_s em um experimento $T_2F-TREx$ com 1211 ecos de filtro ($t_f = 0,242s$), de modo a suprimir o sinal dos poros B .

Figura 39 - Resultados do experimento $T_2F-TREx$ com 1211 ecos de filtro ($t_f = 0,242s$) para a amostra Bera Buff (BB) apresentando a distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) em função de t_s .



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Observa-se que inicialmente ($t_s=0$) todo o sinal oriundo do poro B , representado pela cor vermelha, foi suprimido, restando apenas o sinal poro A , representado pela cor azul. Com a variação dos valores de t_s , observa-se um gradativo reaparecimento de sinal na região referente aos poros menores. Com o gradual aumento dos valores de t_s , todo o sinal da amostra (vermelho e azul) desaparece, uma vez que o t_s é longo o suficiente para ocorrer todo o processo de relaxação longitudinal.

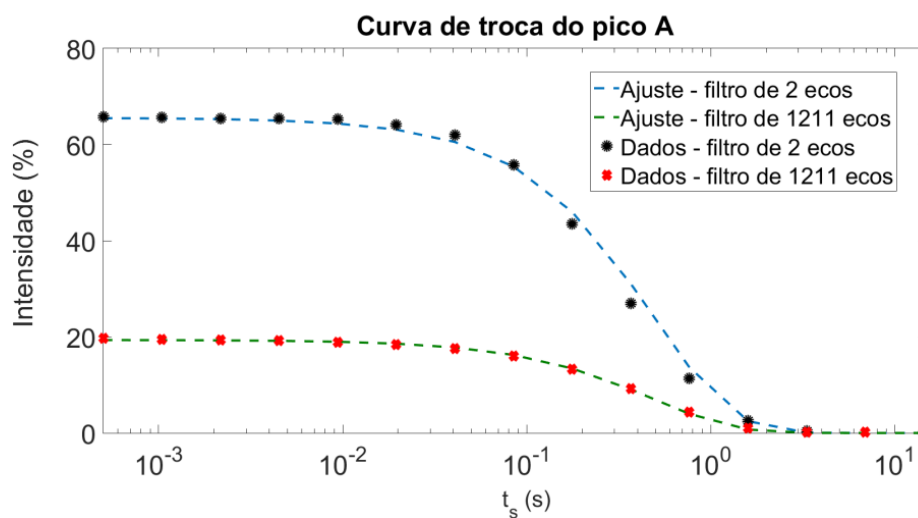
Esse reaparecimento de sinal na região suprimida pelo filtro é o indicativo de troca de moléculas, e conseqüentemente de magnetização, entre os poros azuis e vermelhos. Isto ocorre porque todo o sinal oriundo dos poros B (vermelhos) havia sido suprimido pelo filtro deste experimento e, como houve troca molecular, as moléculas que estavam magnetizadas no poro A (azuis) foram para o poro B , de modo ser detectado sinal neste sítio.

Além disso, foram elaboradas as curvas de troca, sendo estas constituídas de gráficos da intensidade de sinal de cada pico em função de t_s durante os experimentos $T_2F-TREx$. Posteriormente, foram efetuados ajustes dos resultados das curvas de troca

de acordo com a Equação 24, para a determinação dos seguintes parâmetros: $k_{a,b}$, $k_{b,a}$, M_0^a , M_0^b e \dot{M} .

A Figura 40 é a curva de troca correspondente aos poros maiores, representados pela cor azul nas Figuras 38 e 39, referentes à amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T₂F-TREx realizados um com filtro de dois ecos e outro com filtro de 1211 ecos, assim como o ajuste utilizados nestes resultados.

Figura 40 - Curva de troca correspondente aos poros maiores, denominados por A, da amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T₂F-TREx realizados um com filtro de dois ecos e outro com filtro de 1211 ecos, assim como o ajuste utilizados nestes resultados.

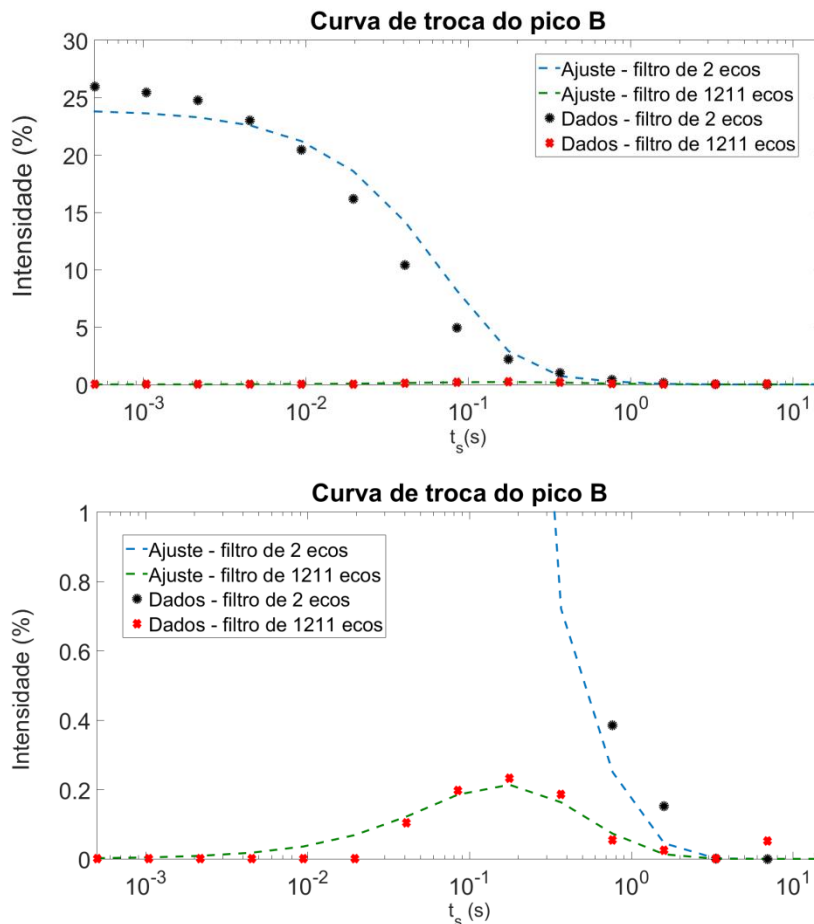


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Observa-se que as intensidades de sinal do pico A somente decresce com a variação de t_s , tanto pelo processo de troca com o poro B quanto pela relaxação longitudinal.

A Figura 41 apresenta a curva de troca relativa aos poros menores, denominados por B, (representados pela cor vermelha nas Figuras 38 e 39), da amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T₂F-TREx realizados um com filtro de 2 ecos e outro com filtro de 1211 ecos; assim como o ajuste utilizados nestes resultados e a ampliação do gráfico na região onde foi observado o reaparecimento do sinal na região referente aos poros B no experimento com 1211 ecos de filtros ($t_f = 0,242$ s).

Figura 41 - Curva de troca dos poros menores, denominado de pico B, da amostra Berea Buff (BB), nos dois experimentos T₂F-TREx realizados um com filtro de 2 ecos e outro com filtro de 1211 ecos; assim como o ajuste utilizados nestes resultados. Além disso, é a apresentada a ampliação do gráfico na região onde foi observado o reaparecimento do sinal na região referente aos poros B no experimento com 1211 ecos de filtros ($t_f=0,242s$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor

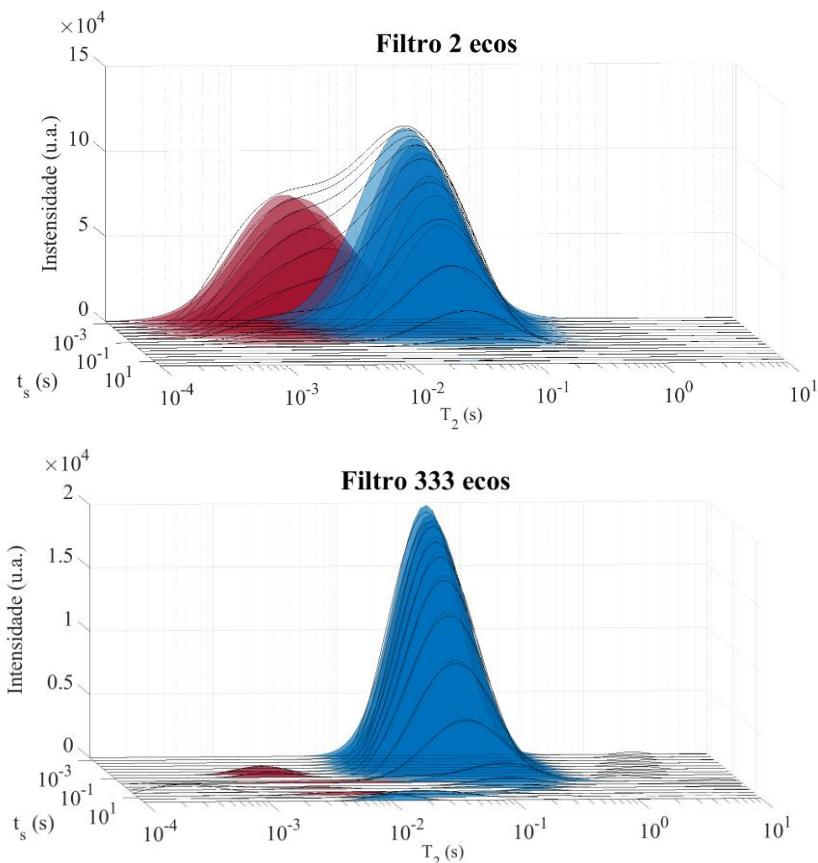
Observa-se que a intensidade de sinal do pico B no experimento com dois ecos de filtros somente decresce conforme foram alterados os valores de t_s , devido aos processos de troca com o poro A e a relaxação longitudinal. Este efeito era esperado, uma vez que em nenhum experimento foi suprimido o sinal proveniente deste conjunto de poros.

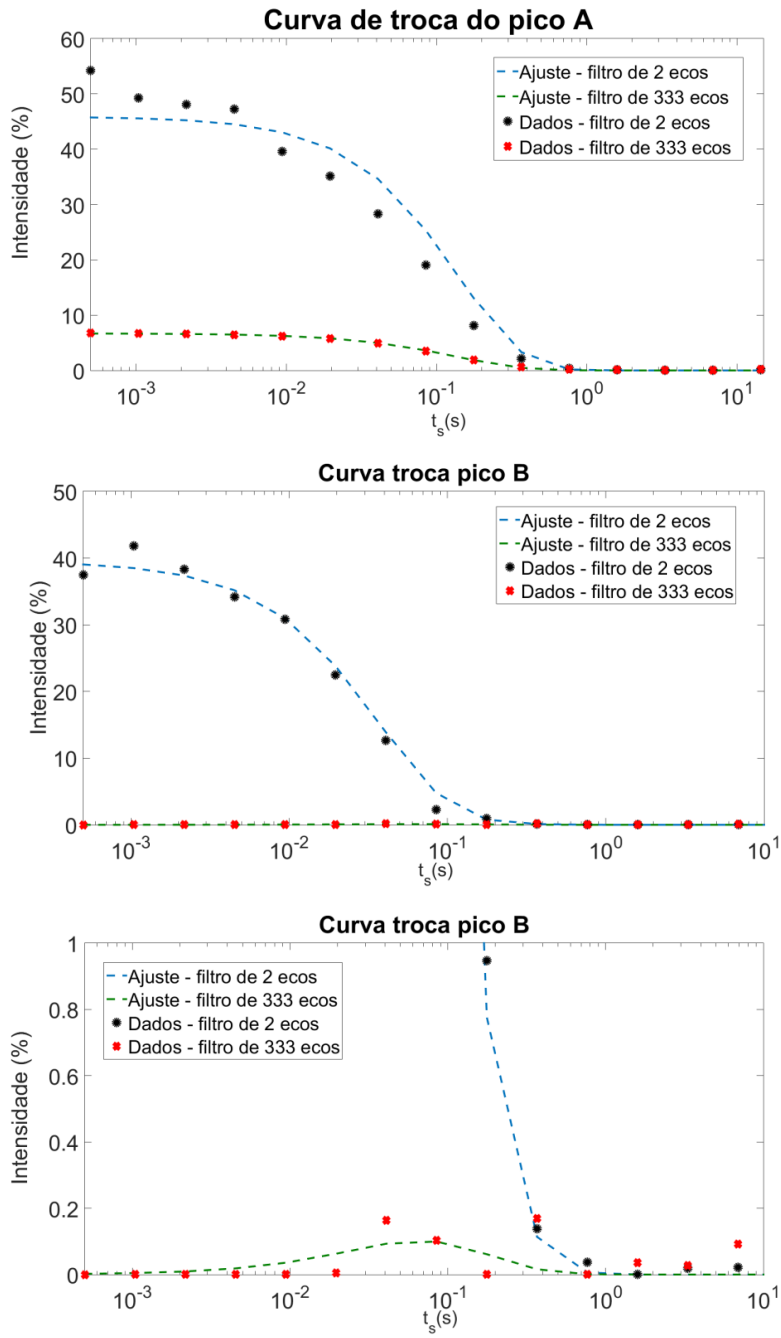
Por outro lado, no experimento com 1211 ecos de filtro, foi possível observar que houve o reaparecimento de sinal na região onde havia sido suprimido todo o sinal, sendo este reaparecimento também observado na Figura 34. Esse reaparecimento, conforme discorrido anteriormente, é o indicativo da troca de moléculas entre os conjuntos de poros com tamanhos diferentes, picos A e B.

Em relação ao ajuste aplicado, observa-se que, em ambos os casos (curvas de troca do poro A e do poro B), este se ajustou de maneira adequada aos dados encontrados, o que garante a qualidade dos resultados apresentados.

Portanto, tal metodologia foi aplicada para todas as amostras. As Figuras de 42 a 48 apresentam os resultados obtidos pelo experimento T_2 F-TREx para o conjunto de arenitos. As Figuras de 49 a 53 apresentam os resultados obtidos pelo experimento T_2 F-TREx para o conjunto de carbonatos. Nestas figuras são apresentadas, para cada amostra, as distribuições de T_2 em função de t_s para os diferentes filtros das amostras, juntamente com suas respectivas curvas de troca, constituídas pela intensidade de sinal dos picos nas distribuições de T_2 em função de t_s das demais amostras de arenitos.

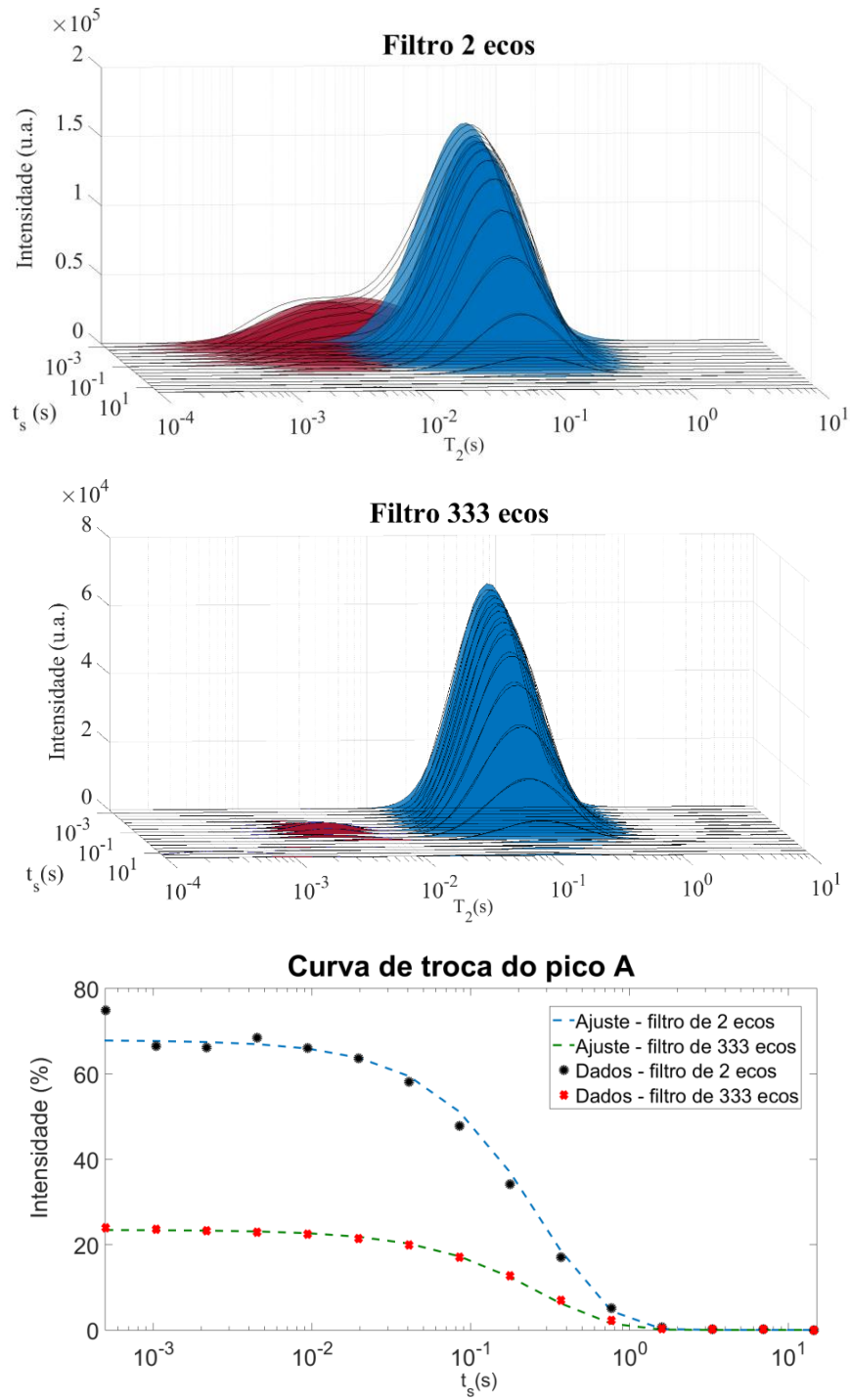
Figura 42 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Bandera Brown (Bbr) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

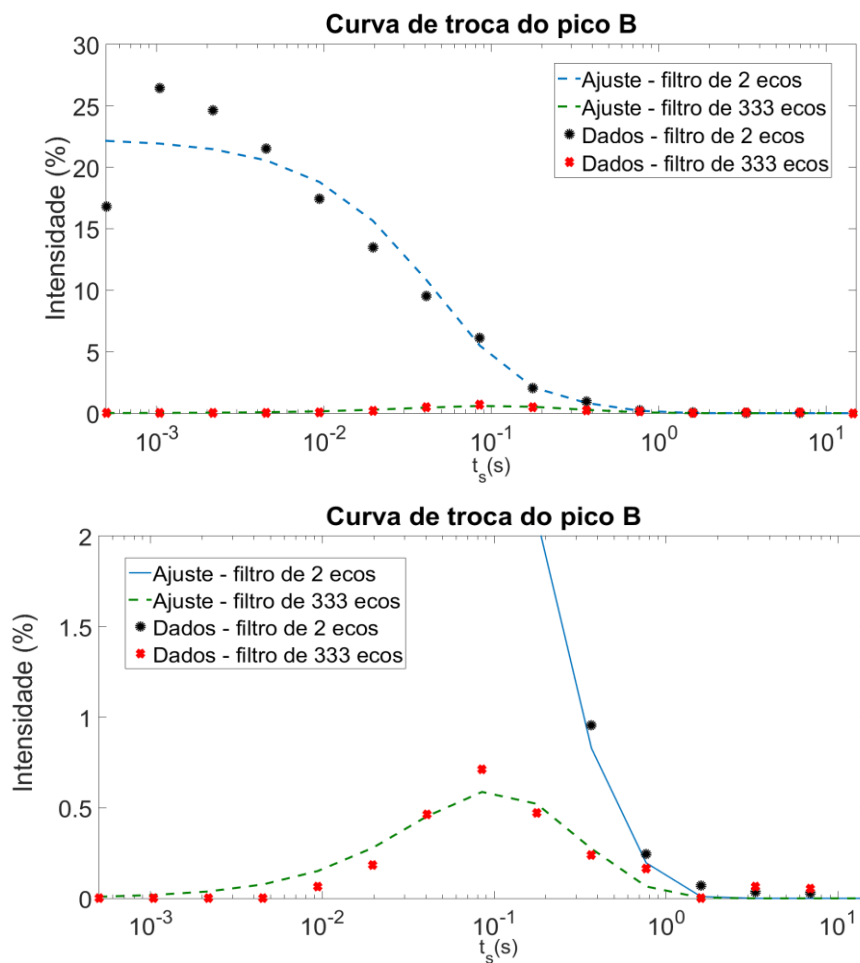




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

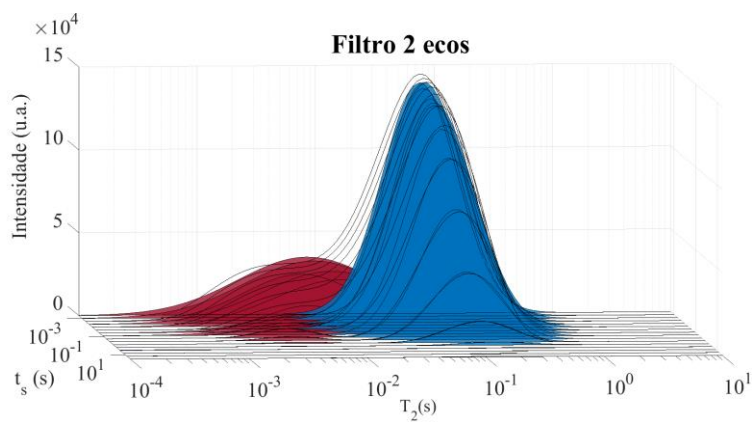
Figura 43 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Berea sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

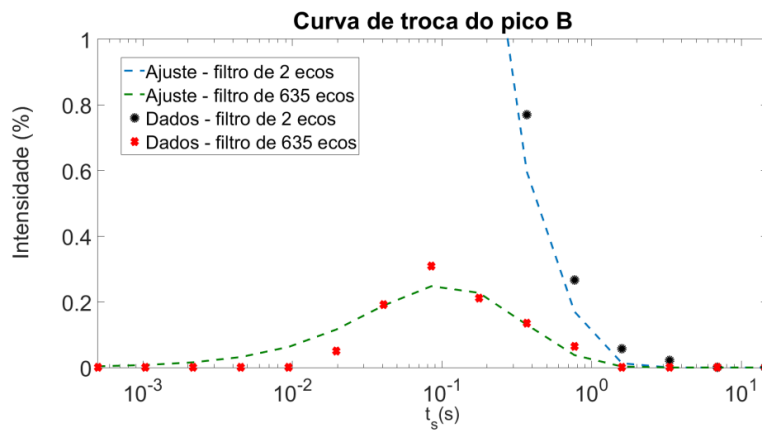
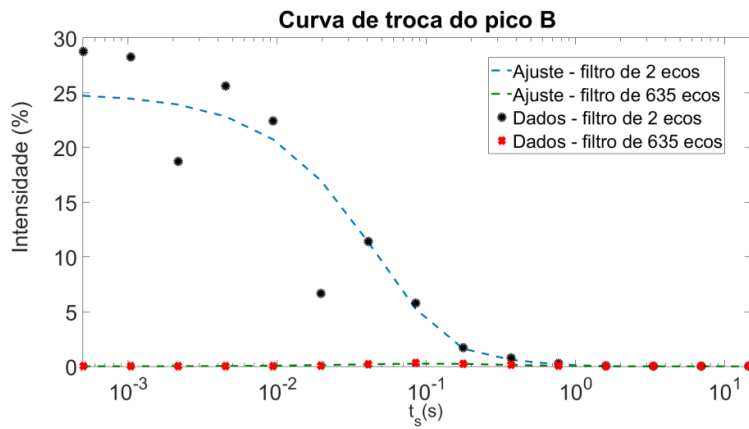
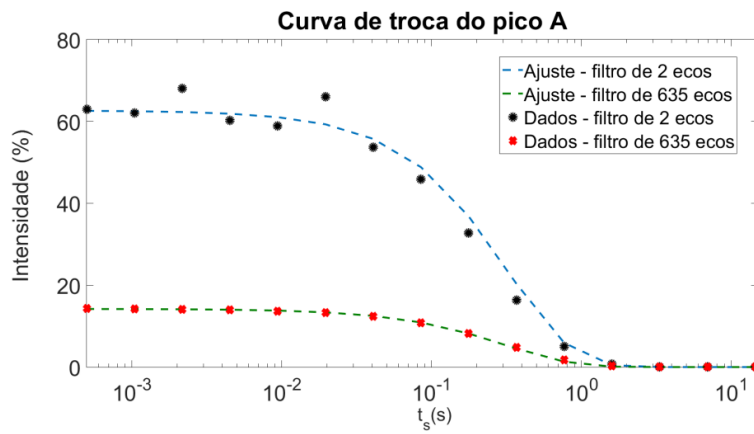
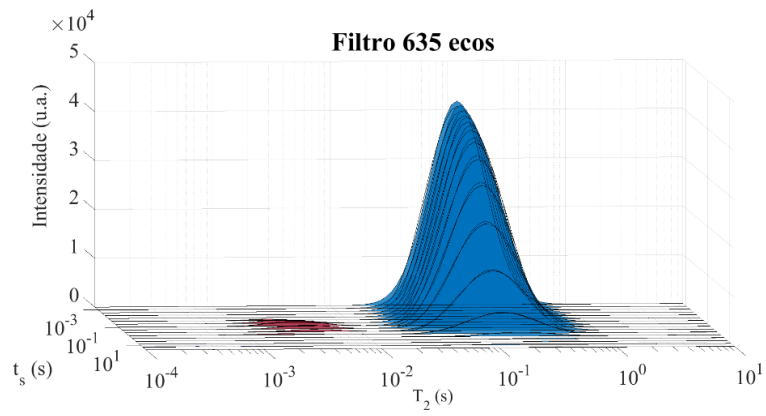




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

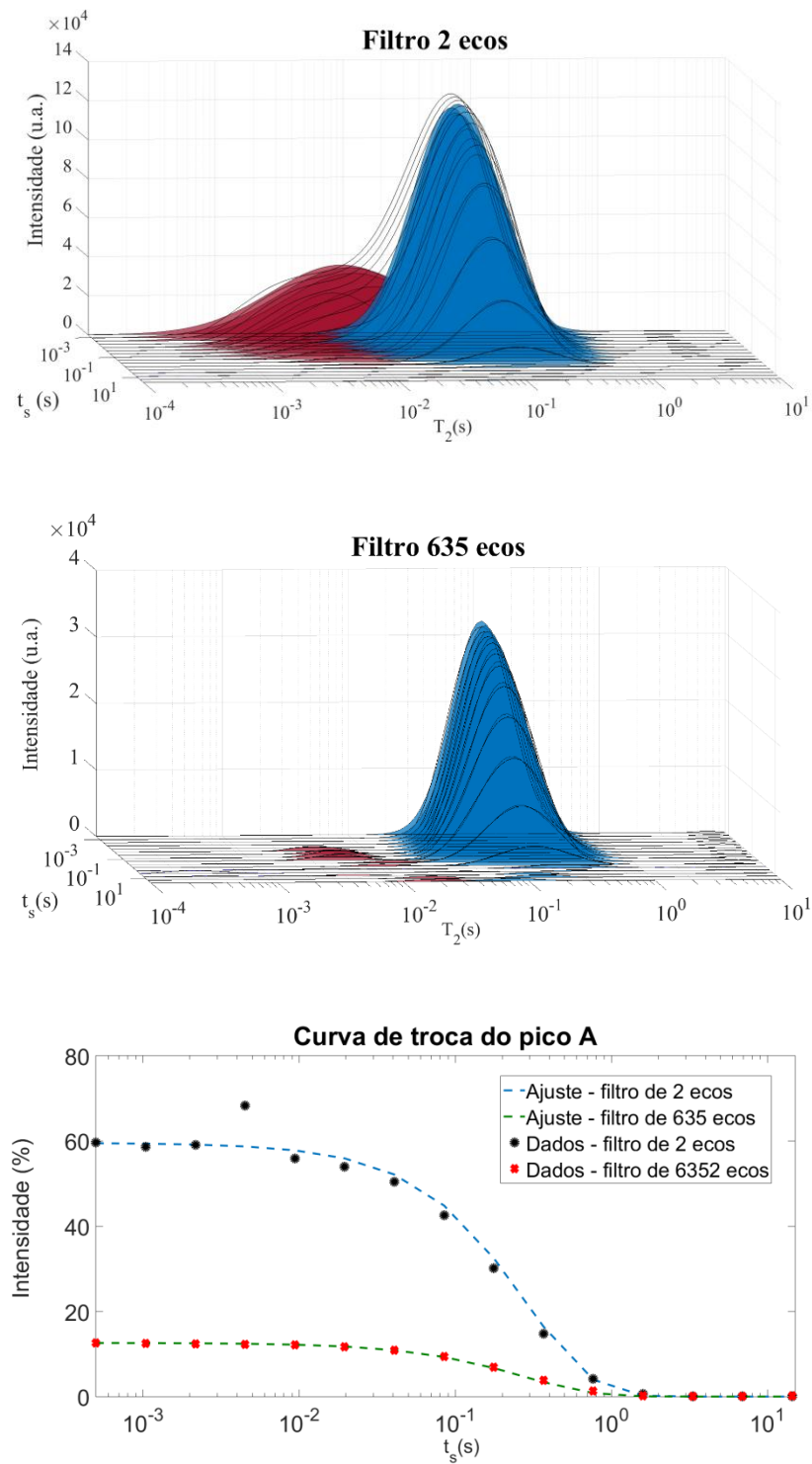
Figura 44 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Berea Sister Gray (BSG) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

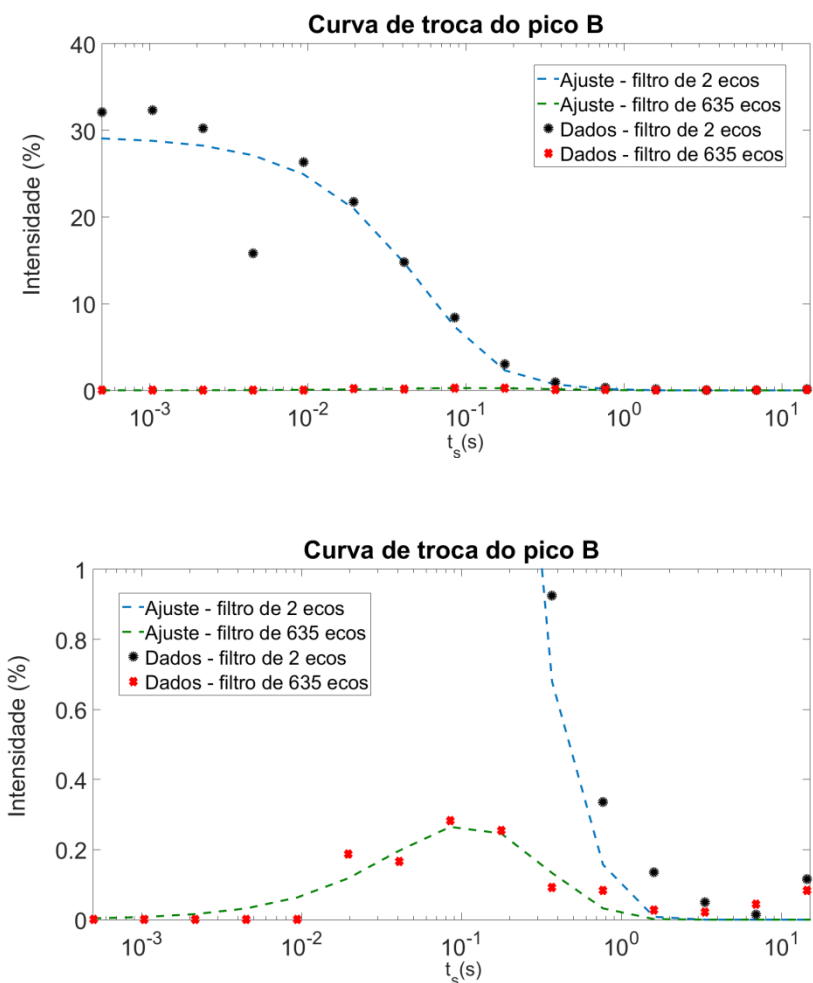




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

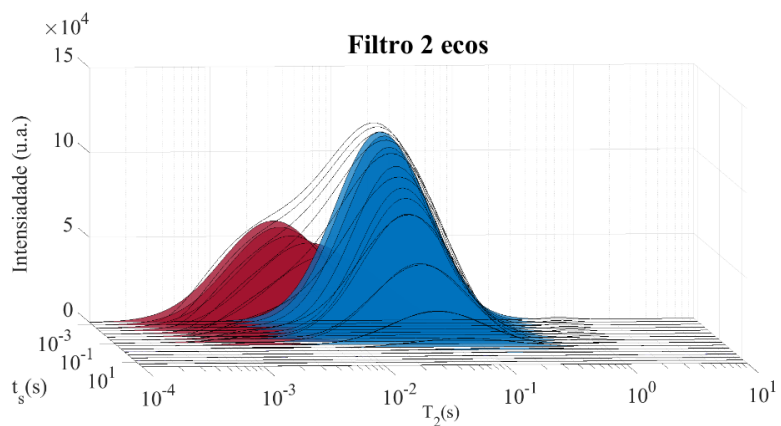
Figura 45 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Berea Upper Gray (BUG) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

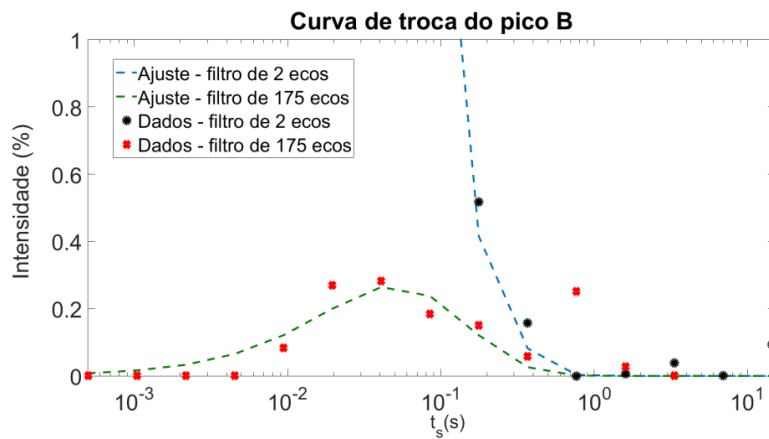
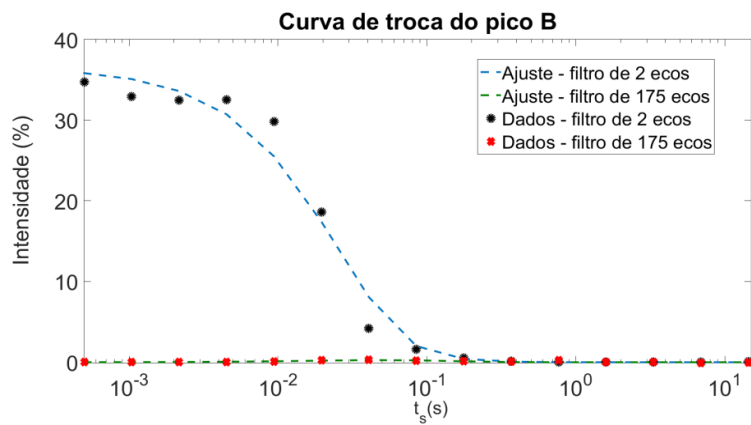
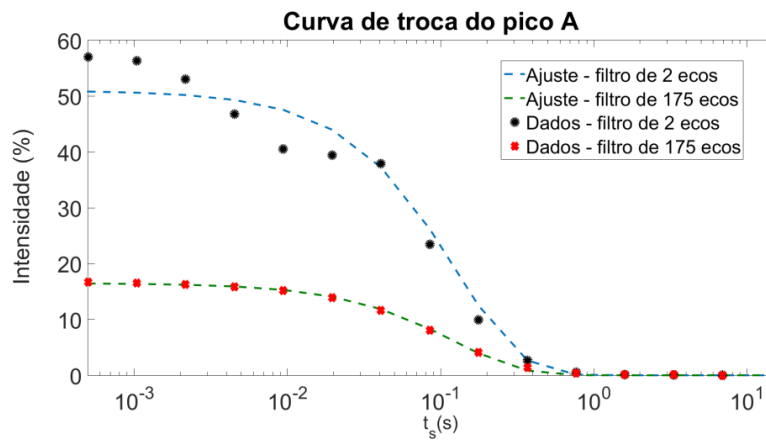
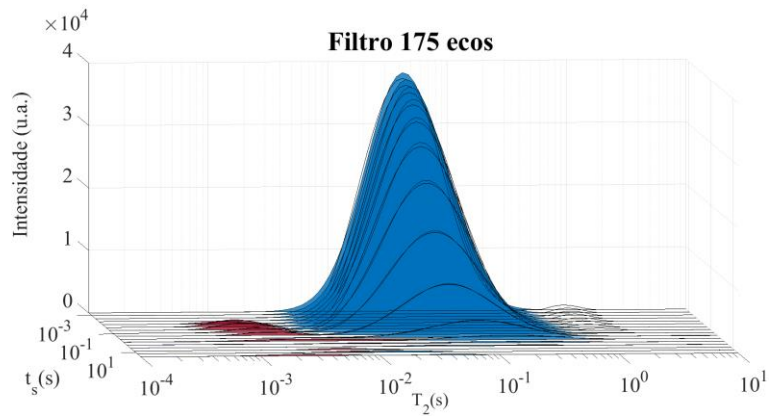




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

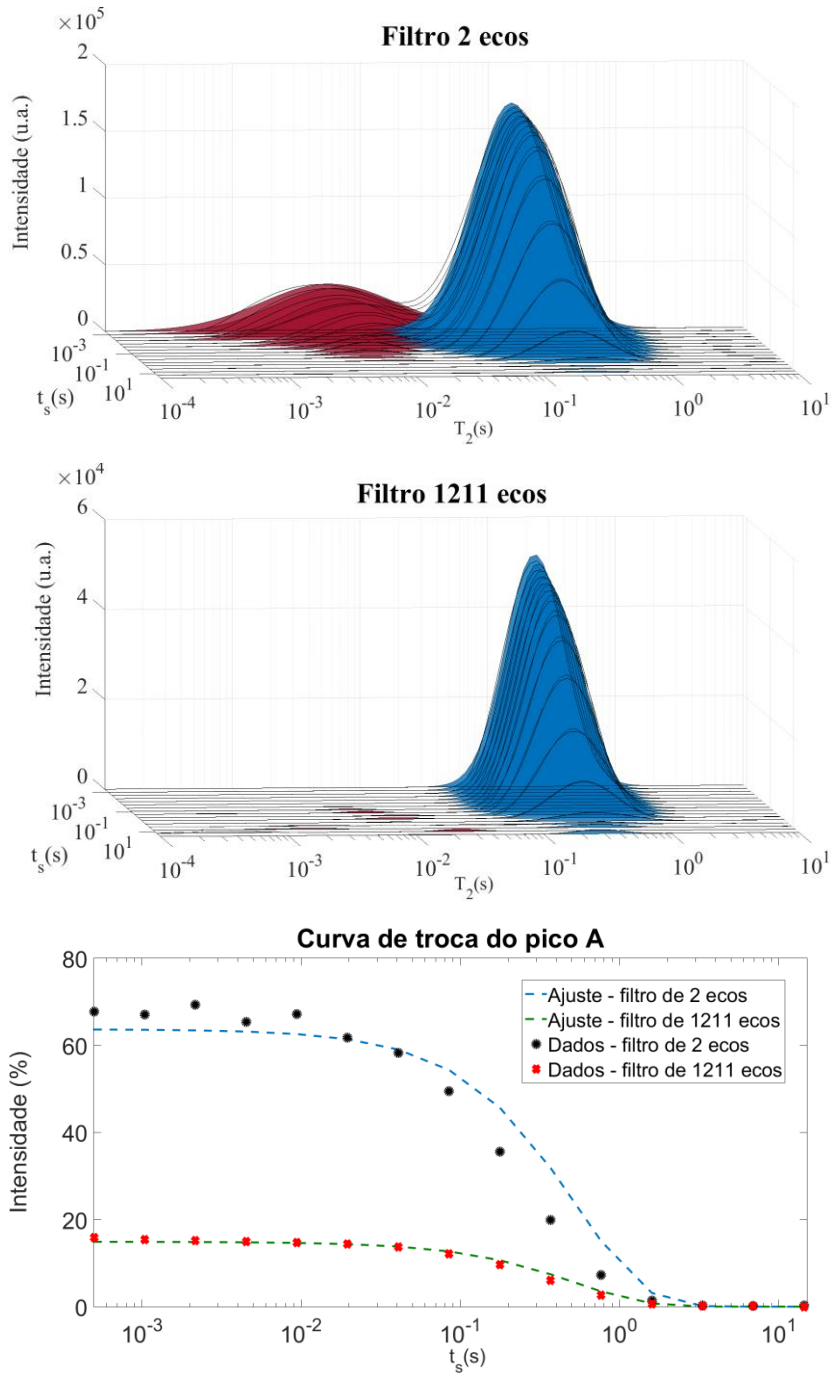
Figura 46 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Kirby (Kb) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

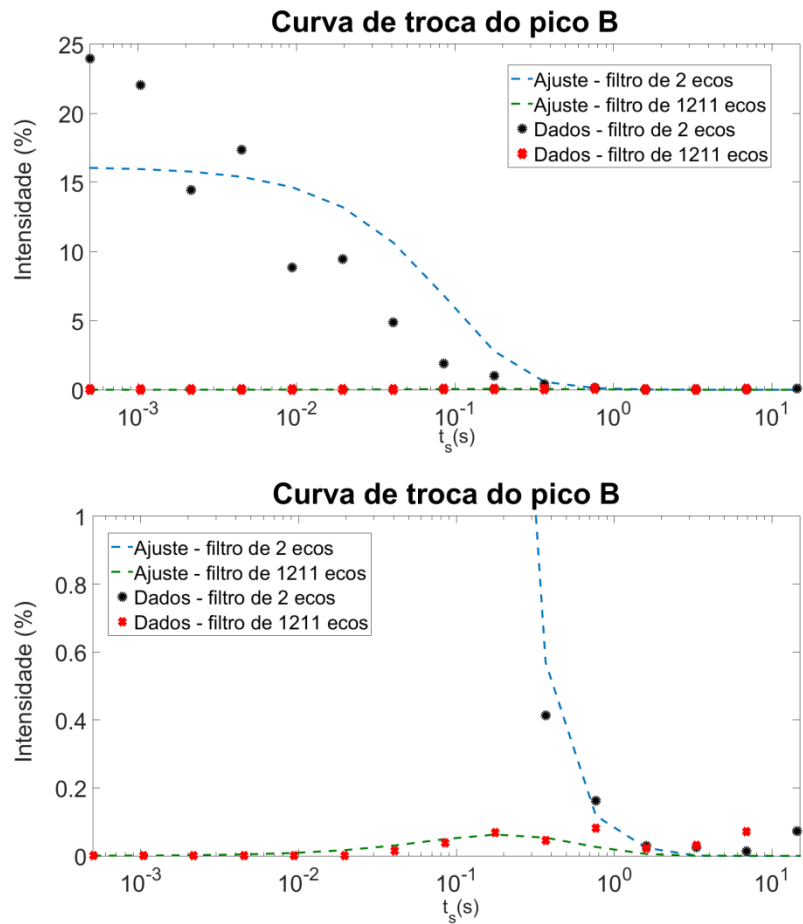




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

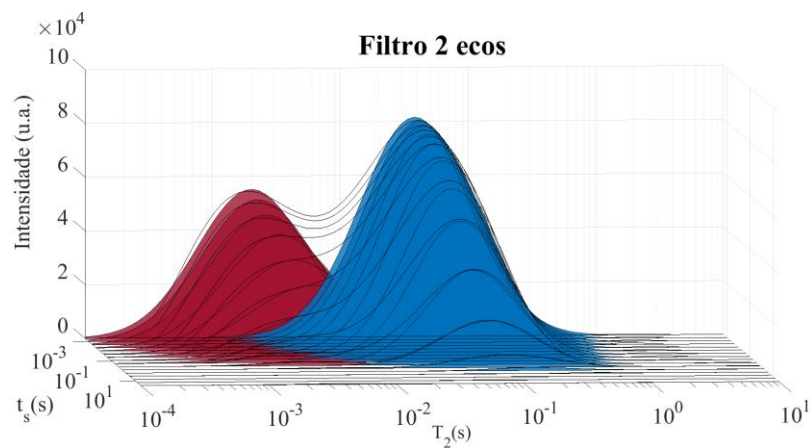
Figura 47 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Leopard (Lp) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

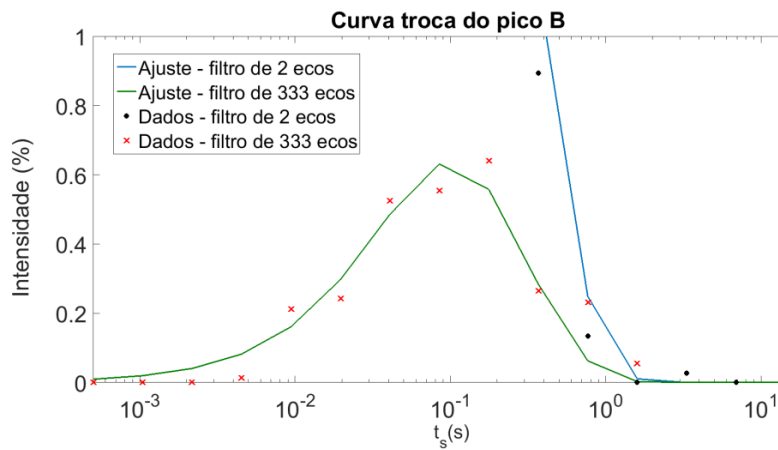
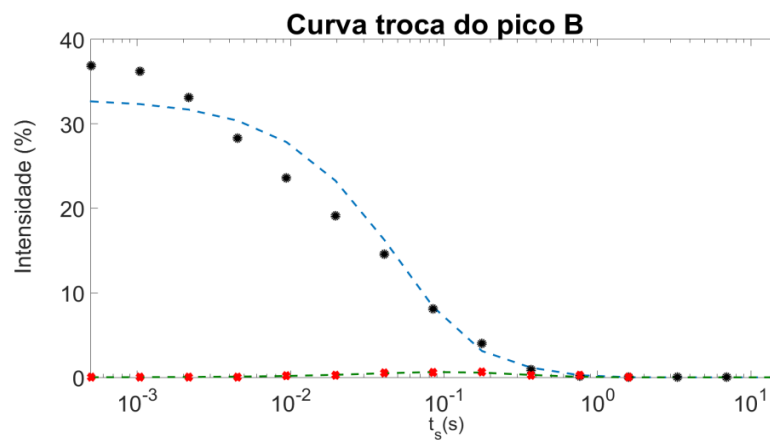
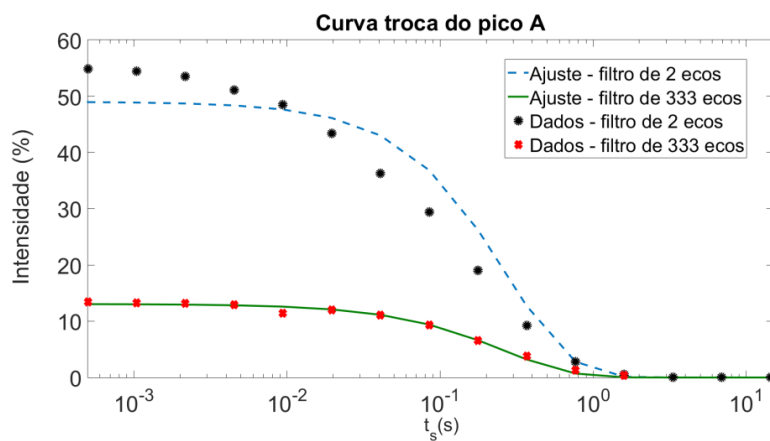
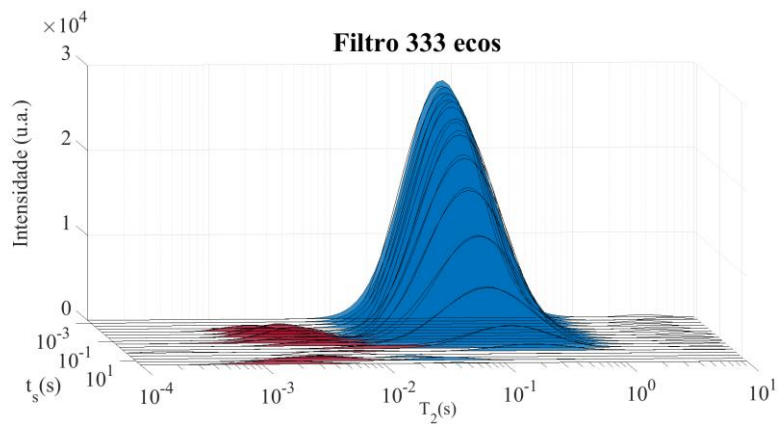




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

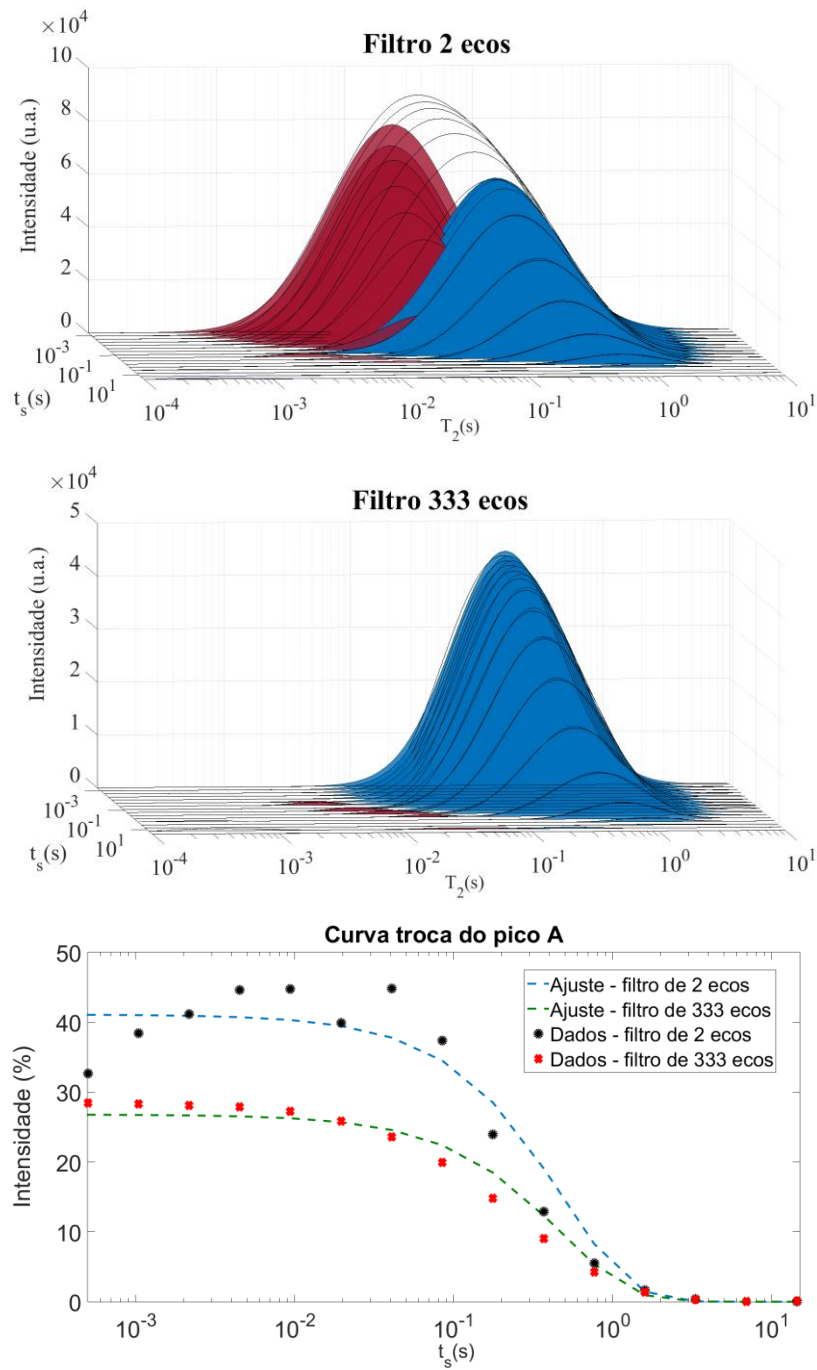
Figura 48 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Parker (Pk) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

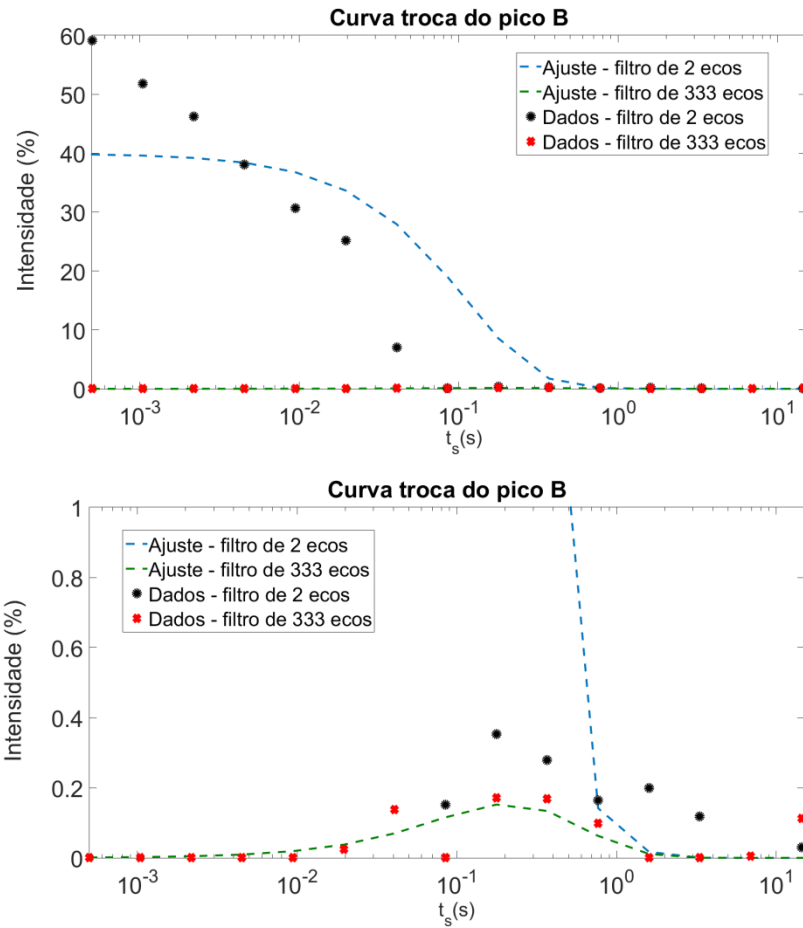




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

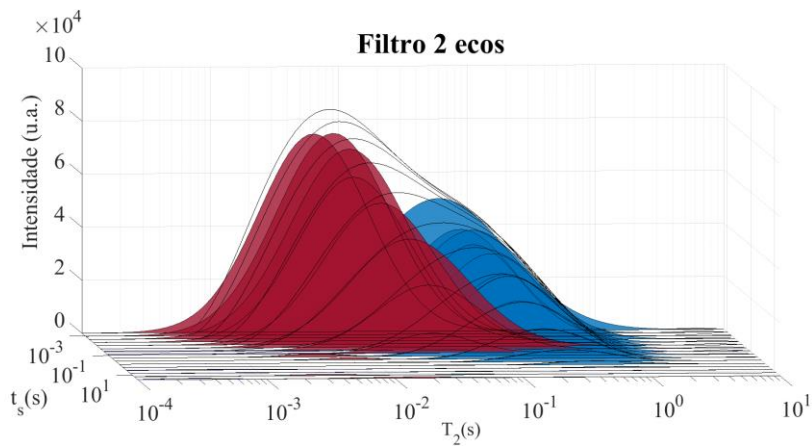
Figura 49 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Edwards Brown (EdB) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

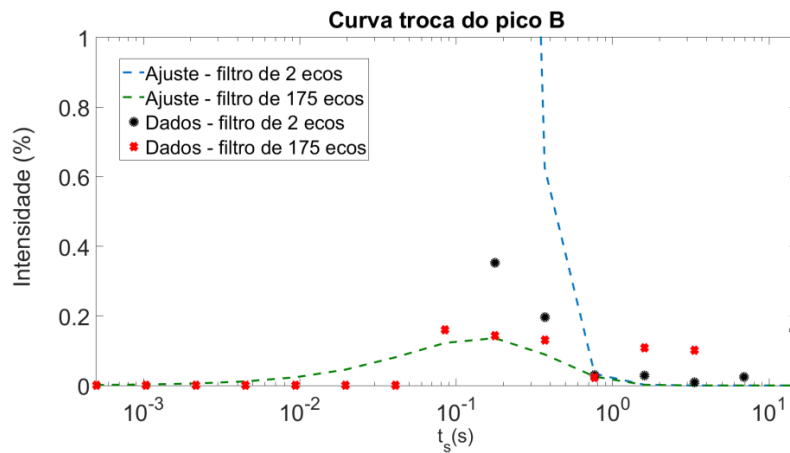
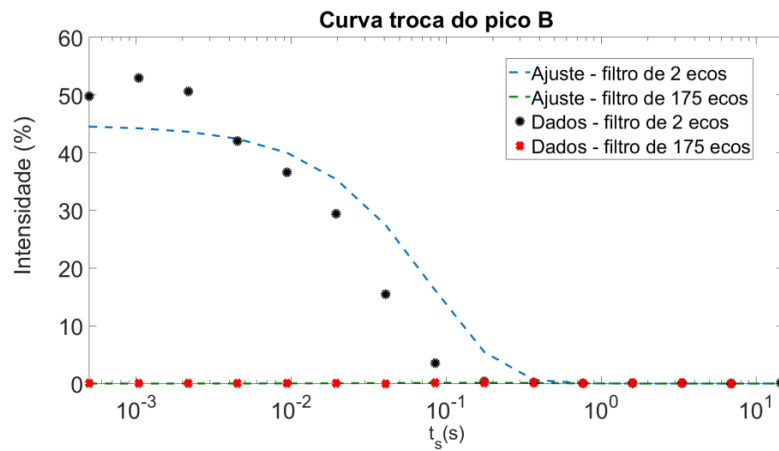
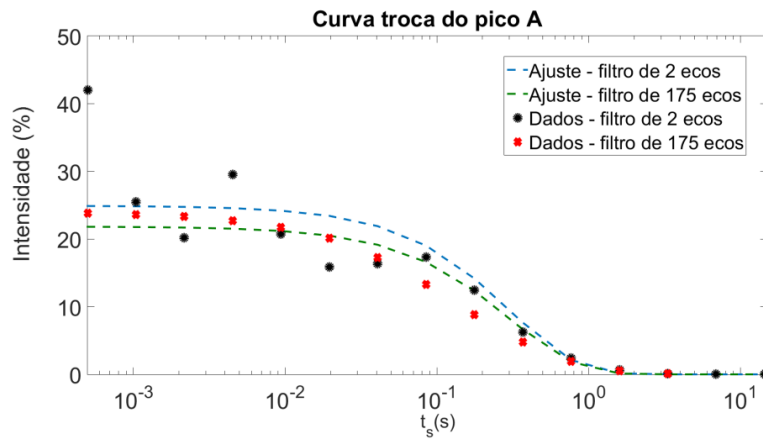
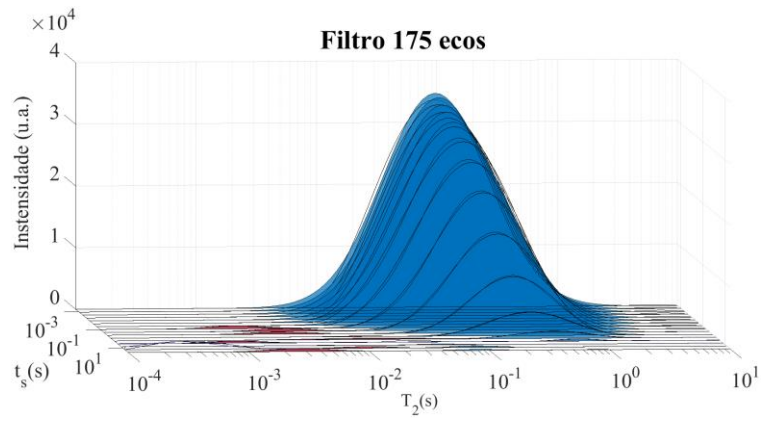




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

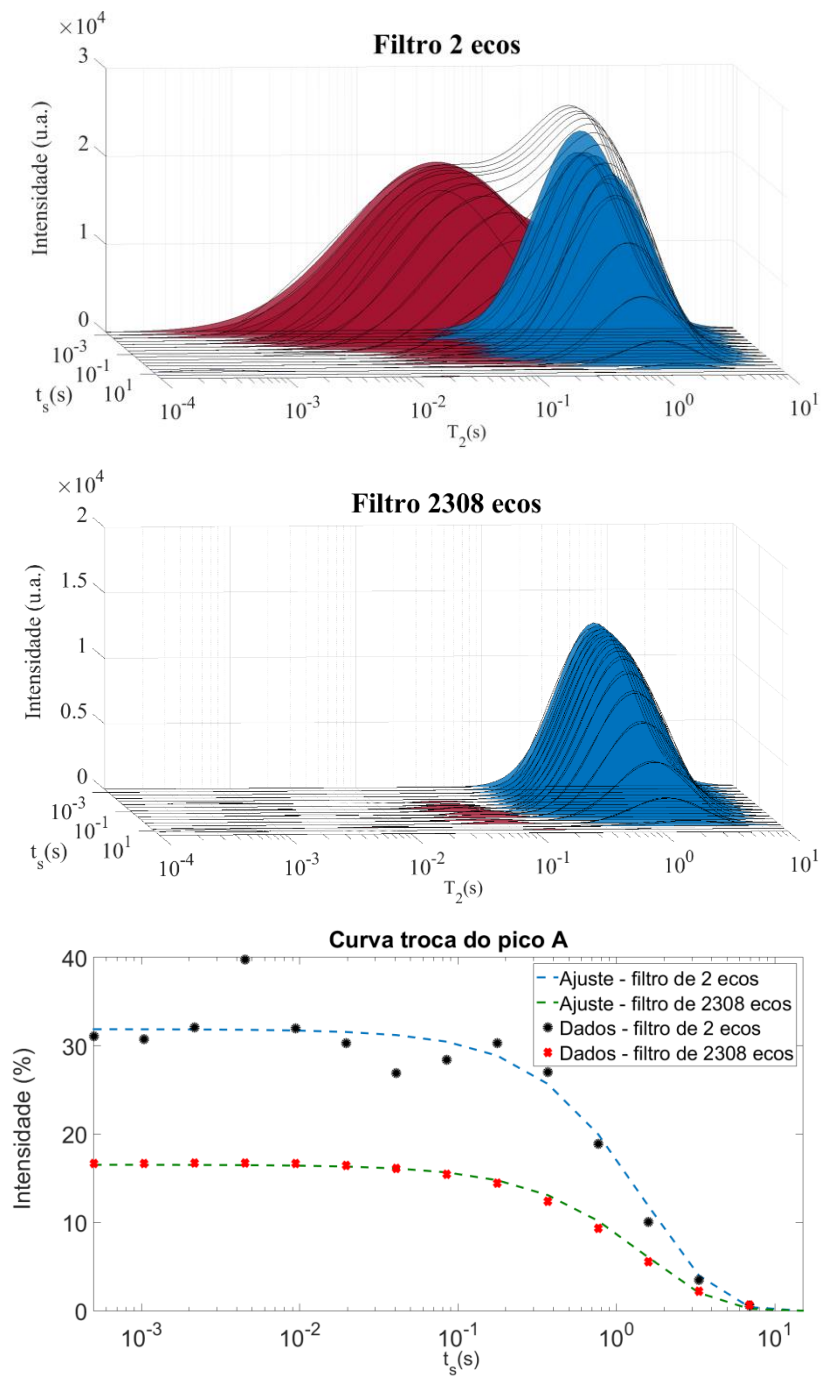
Figura 50 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Edwards White (EdW) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

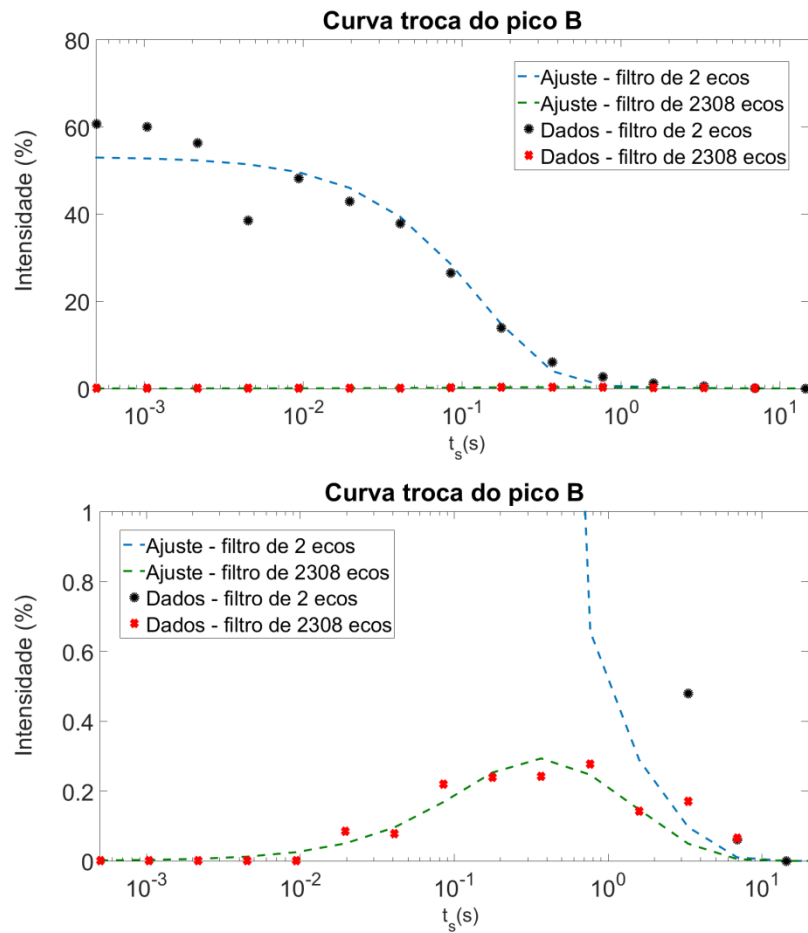




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

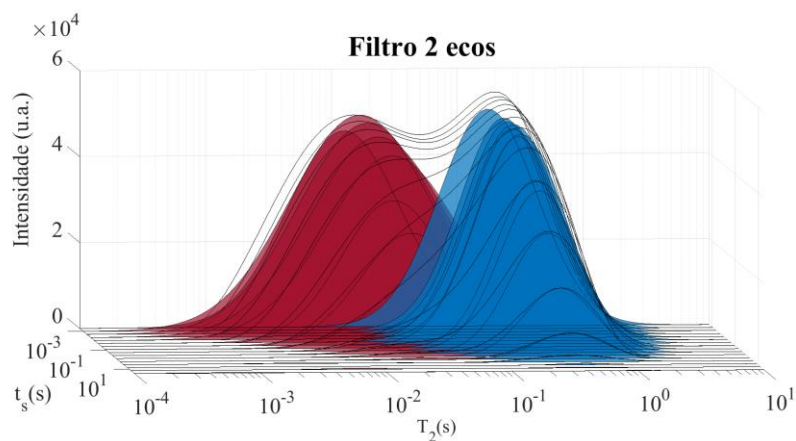
Figura 51 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Indiana 2/B-101B (ILb) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

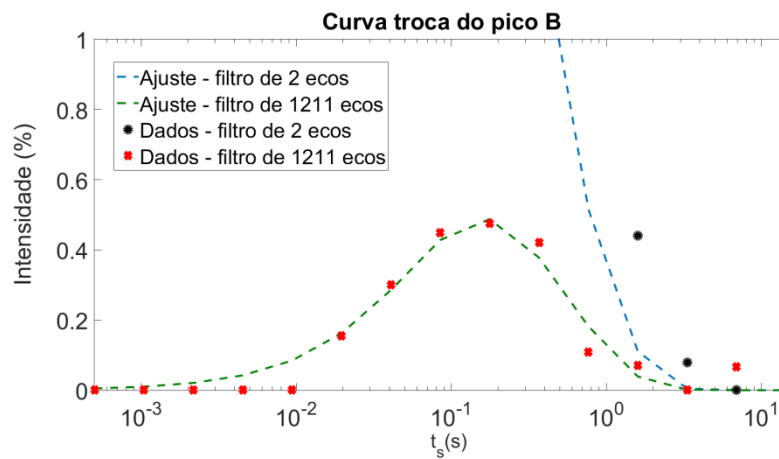
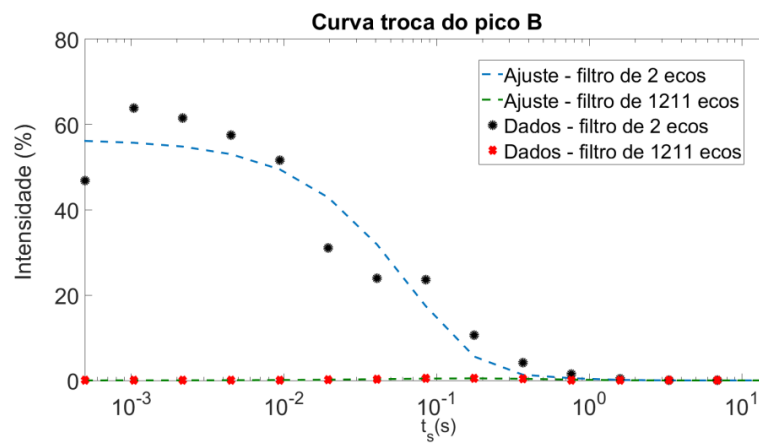
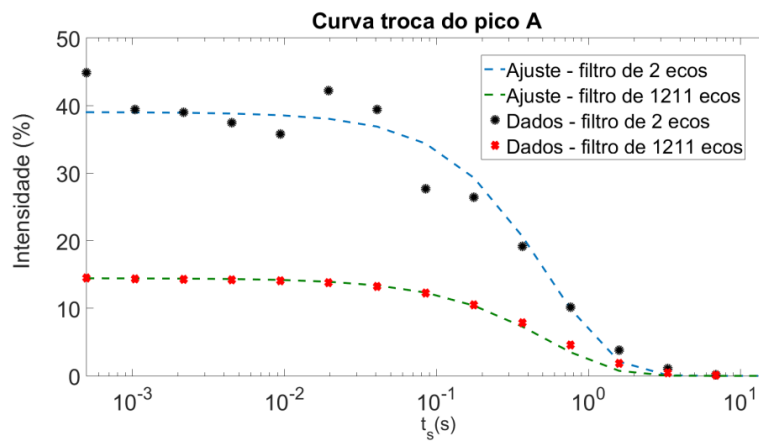
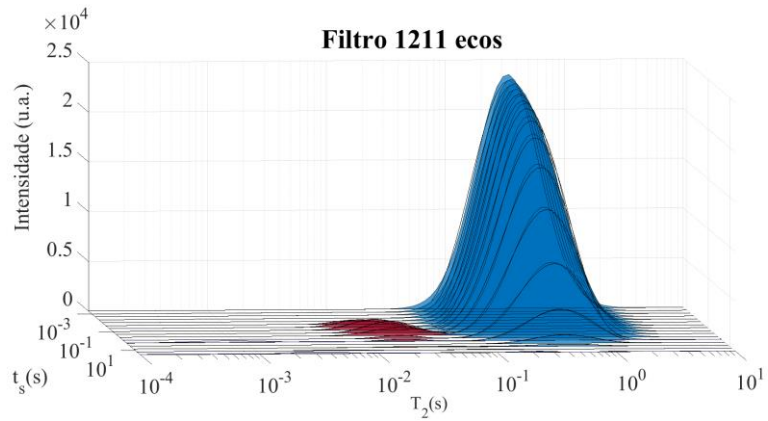




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

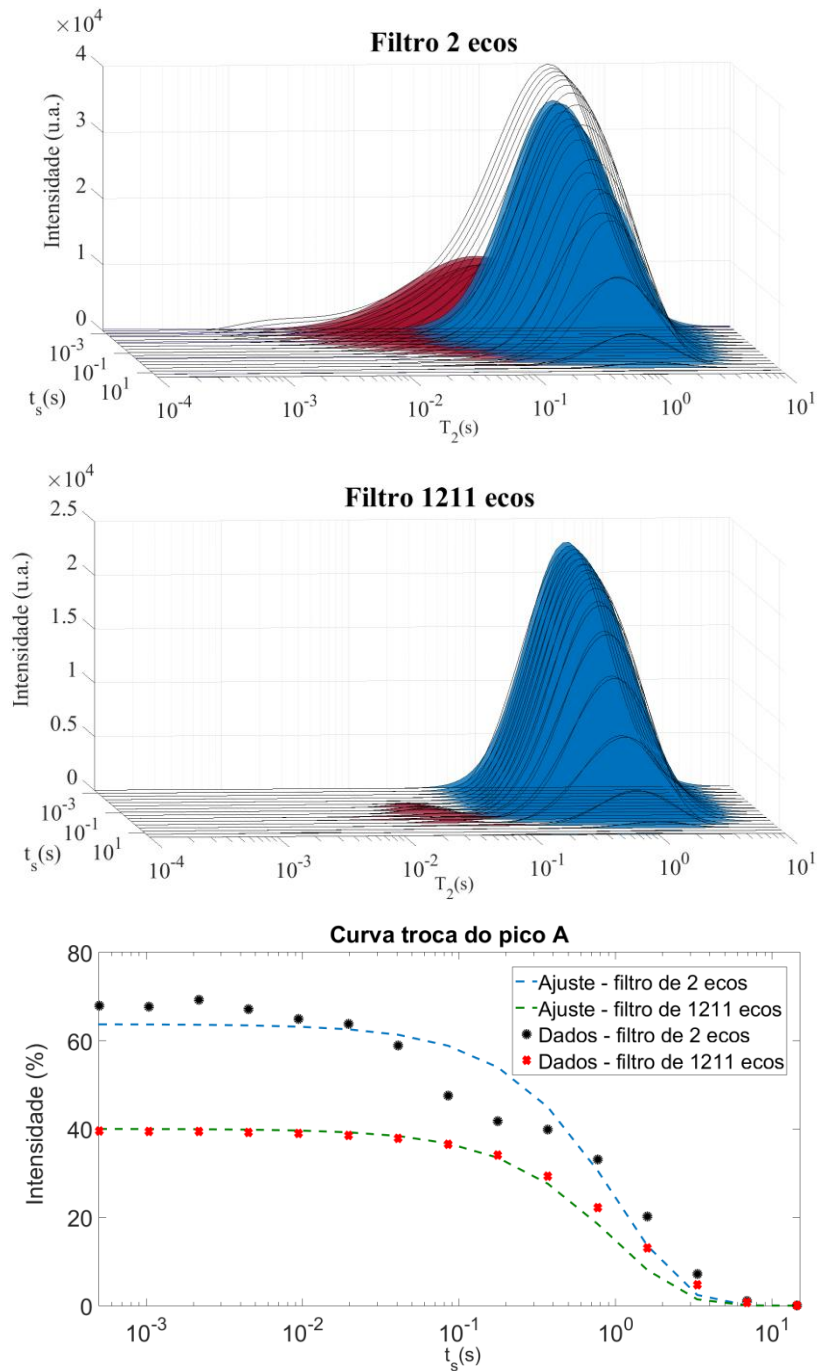
Figura 52 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Indiana 3/B -101C (ILc) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.

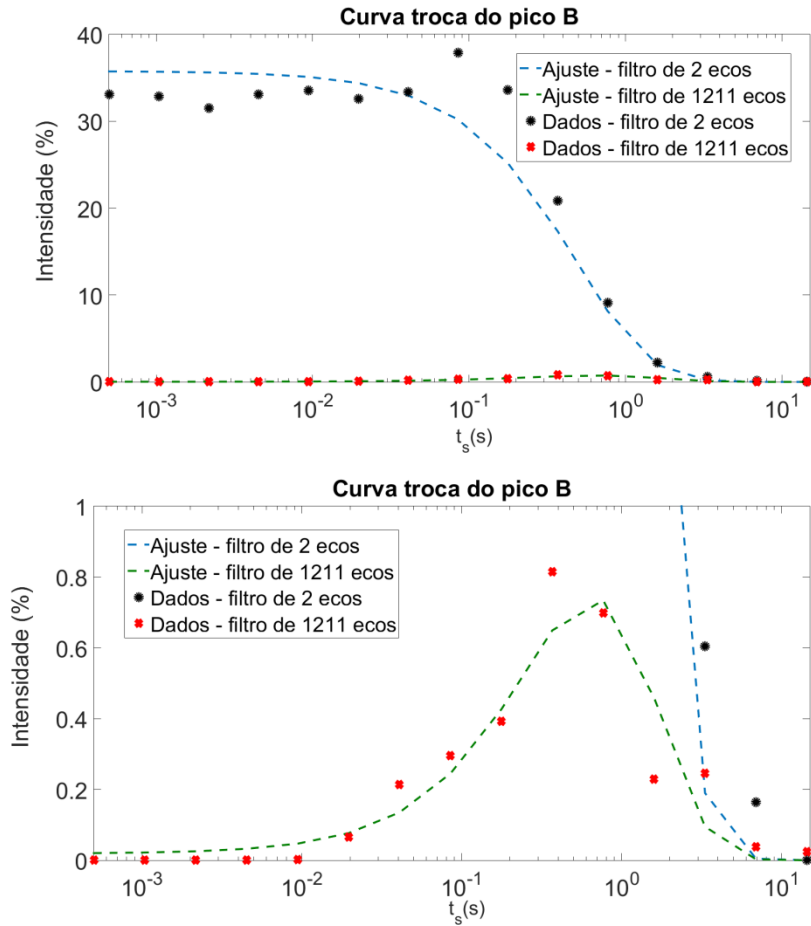




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 53 - Resultados do experimento T_2 F-TREx para a amostra Silurian Dolomite (SD) sendo: distribuições dos tempos de relaxação transversal (T_2) para os diferentes filtros, curva de troca do poro maior (A), curva de troca do poro menor (B) e curva de troca do poro pequeno (B) com aproximação na troca.





Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

De maneira geral, foi possível observar as trocas de moléculas entre os diferentes tamanhos de poros das amostras de arenitos e carbonatos. Essas trocas são observadas por meio do reaparecimento de magnetização onde o filtro havia suprimido os sinais.

Por meio dos ajustes das curvas de troca, foi possível a obtenção das magnetizações de cada poro (M_{0n}) normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio, os tempos de relaxação transversal para cada poro (T_{2n}), as taxas de troca entre cada poro ($\kappa_{n,m}$) e a magnetização total trocada entre os poros (\dot{M}) normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio, e portanto, normalizados pela porosidade. Esses dados estão dispostos na Tabela 3, juntamente com a permeabilidade a gás.

Tabela 3 - Resultados obtidos do ajuste das curvas de troca dos experimentos T₂F-TREx, sendo estes as magnetizações de cada poro (M_{0n}) normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio, os tempos de relaxação transversal para cada poro (T_{2n}) e as taxas de troca entre cada poro ($\kappa_{n,m}$); juntamente com a permeabilidade das amostras ($K_{Gás}$) determinada pelo método de injeção de gás inerte e velocidade de troca de magnetização entre os diferentes poros (\dot{M}) normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio, normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio.

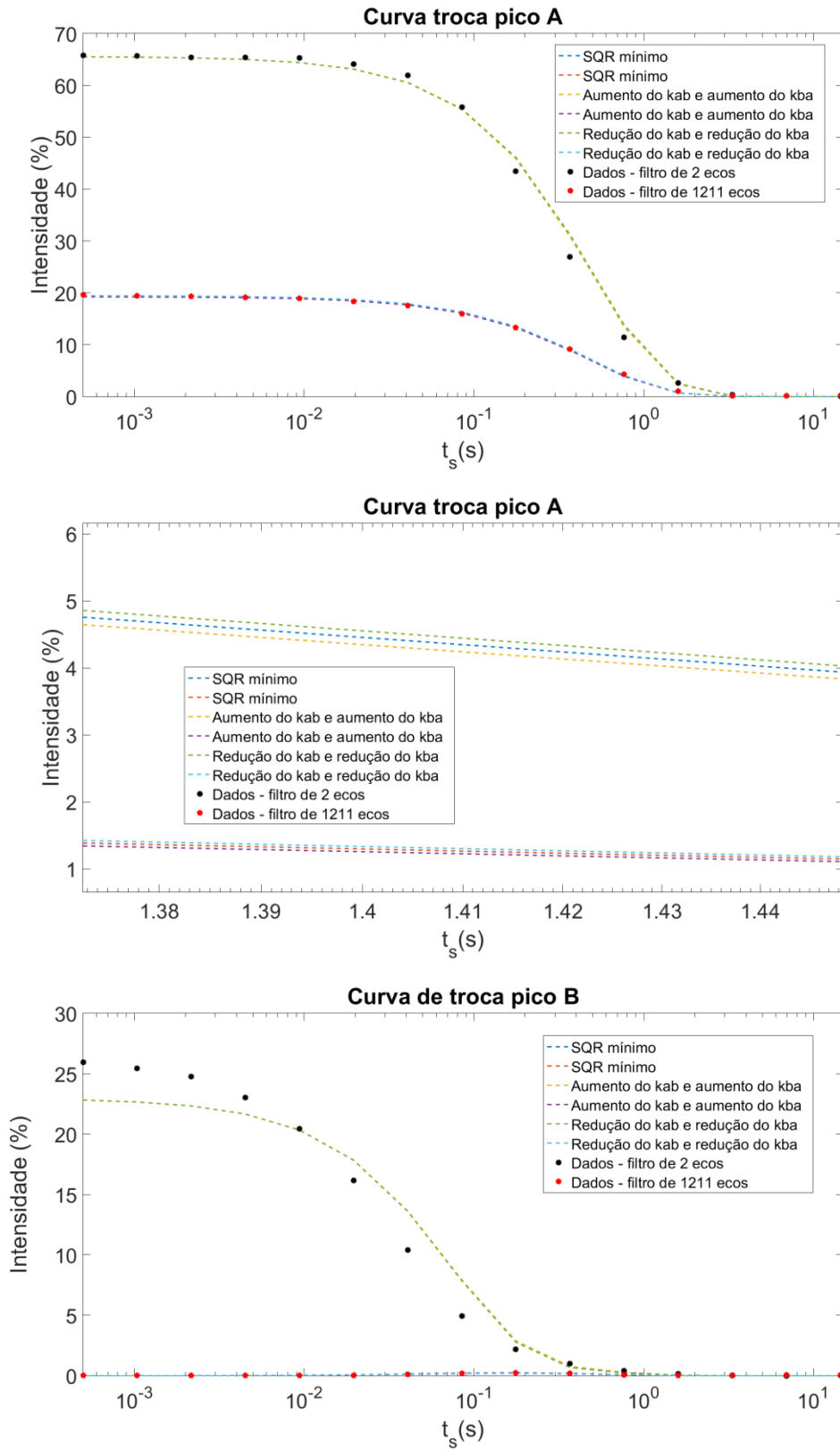
| Amostra | $K_{Gás}$ (mD) | M_{0a} (u.a.) | M_{0b} (u.a.) | T_{2a} (s) | T_{2b} (s) | $\kappa_{a,b}$ (1/s) | $\kappa_{b,a}$ (1/s) | \dot{M} (u.a./s) |
|---------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| BB | 280±30 | 0,65±0,01 | 0,34±0,01 | 0,2 | 0,001 | 0,21±0,03 | 0,41±0,07 | 0,14±0,02 |
| Bbr | 65±7 | 0,53±0,01 | 0,46±0,01 | 0,03 | 0,001 | 0,6±0,3 | 0,7±0,3 | 0,3±0,2 |
| Berea | 130±10 | 0,68±0,01 | 0,31±0,01 | 0,06 | 0,001 | 0,8±0,1 | 1,7±0,3 | 0,5±0,1 |
| BSG | 83±8 | 0,62±0,01 | 0,37±0,01 | 0,09 | 0,001 | 0,5±0,1 | 0,9±0,2 | 0,34±0,09 |
| BUG | 88±9 | 0,60±0,01 | 0,40±0,02 | 0,09 | 0,001 | 0,6±0,2 | 0,9±0,3 | 0,4±0,1 |
| Kb | 65±7 | 0,51±0,01 | 0,48±0,01 | 0,03 | 0,001 | 1,0±0,5 | 1,1±0,5 | 0,5±0,3 |
| Lp | 330±30 | 0,36±0,02 | 0,64±0,02 | 0,2 | 0,004 | 0,1±0,1 | 0,06±0,05 | 0,04±0,03 |
| Pk | 11±1 | 0,49±0,02 | 0,51±0,01 | 0,05 | 0,001 | 1,5±0,2 | 1,4±0,2 | 0,7±0,1 |
| EdB | 24±2 | 0,41±0,01 | 0,58±0,01 | 0,2 | 0,001 | 0,08±0,06 | 0,05±0,03 | 0,03±0,02 |
| Edw | 0,7±0,1 | 0,25±0,01 | 0,75±0,01 | 0,3 | 0,001 | 0,1±0,1 | 0,04±0,02 | 0,03±0,02 |
| ILb | 51±5 | 0,32±0,01 | 0,68±0,01 | 0,8 | 0,002 | 0,17±0,07 | 0,08±0,04 | 0,05±0,02 |
| ILc | 150±20 | 0,38±0,01 | 0,61±0,02 | 0,3 | 0,005 | 0,7±0,3 | 0,5±0,2 | 0,3±0,1 |
| SD | 100±10 | 0,63±0,01 | 0,37±0,01 | 0,5 | 0,03 | 0,08±0,07 | 0,1±0,1 | 0,05±0,04 |

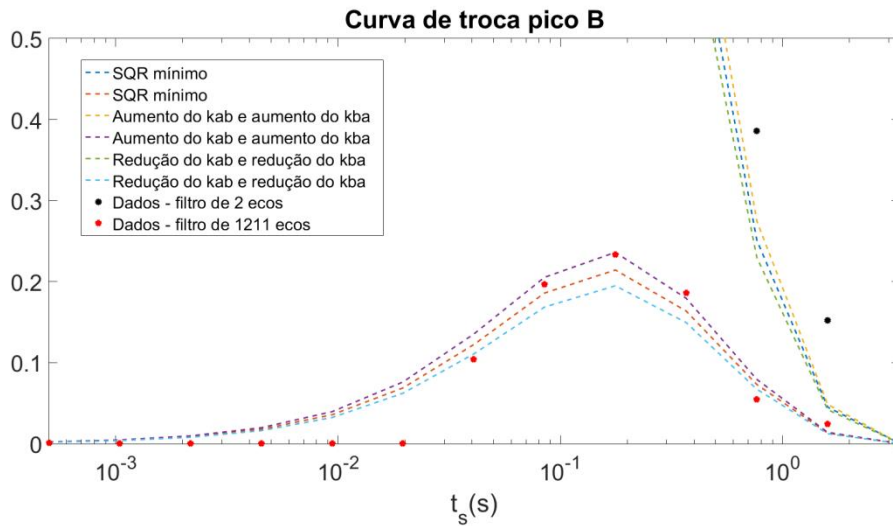
O ajuste ótimo das curvas de troca foi obtido minimizando a soma dos quadrados dos resíduos (SQR), em que cada resíduo é dado pela diferença entre o ponto ajustado e ponto experimental. As incertezas dos parâmetros $\kappa_{a,b}$, $\kappa_{b,a}$, M_{0a} e M_{0b} , apresentados na Tabela 3, foram determinadas através de um aumento do SQR mínimo. Dessa maneira, o parâmetro da incerteza era variado até a obtenção de um aumento de 5% do SQR mínimo. Vale ressaltar que os demais parâmetros eram fixados.

Como $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$ estão correlacionados pela equação do balanço detalhado, esses eram permitidos variar simultaneamente para obter as incertezas dos dois simultaneamente. As incertezas de M_{0a} e M_{0b} também foram obtidas simultaneamente, uma vez que a soma das duas tem que ser a magnetização total fixada.

De modo a exemplificar o procedimento acima descrito são apresentadas nas Figuras 54 e 55 o ajuste ótimo e os ajustes permitindo um aumento de 5% no SQR mínimo variando somente as taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$) e as magnetizações de equilíbrio (M_{0a} e M_{0b}), respectivamente, para a amostra do arenito BB.

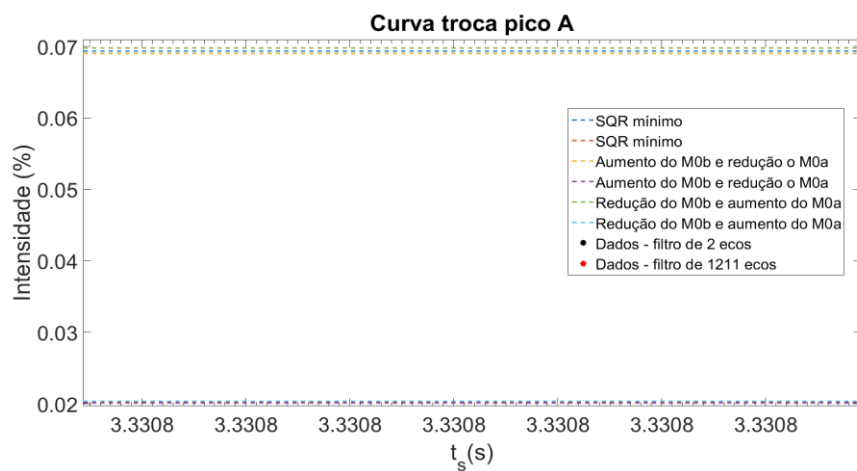
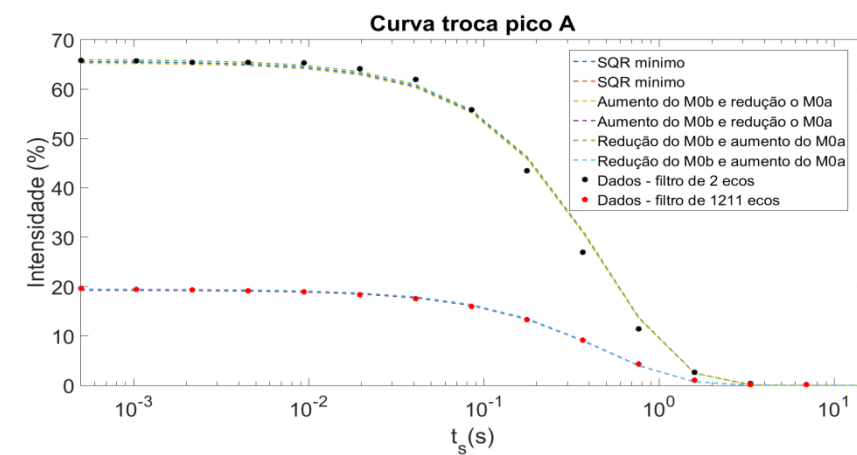
Figura 54 – Ajustes das curvas de troca do arenito BB sendo apresentado o ajuste ótimo e os ajustes permitindo um aumento de 5% no SQR mínimo variando somente as taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$).

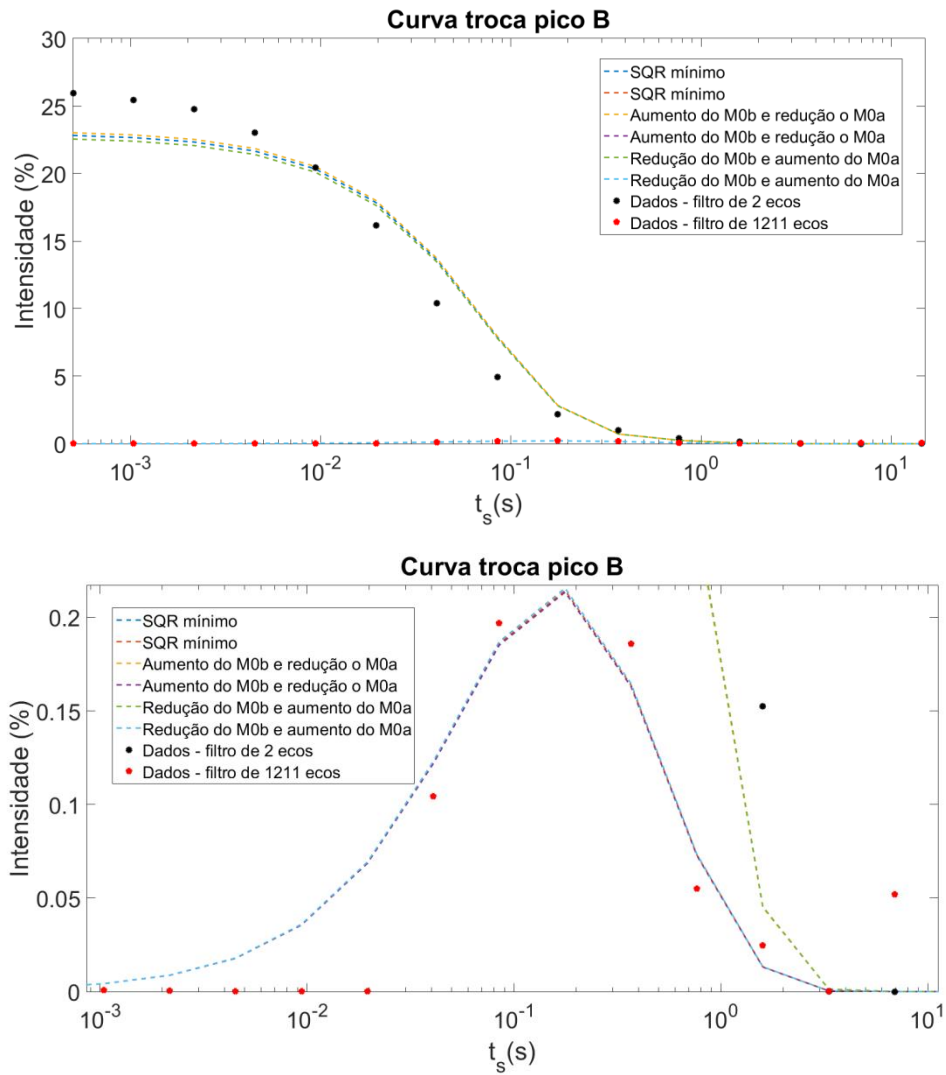




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 55 – Ajustes das curvas de troca do arenito BB sendo apresentado o ajuste ótimo e os ajustes permitindo um aumento de 5% no SQR mínimo variando somente as magnetizações de equilíbrio (M_{0a} e M_{0b}).





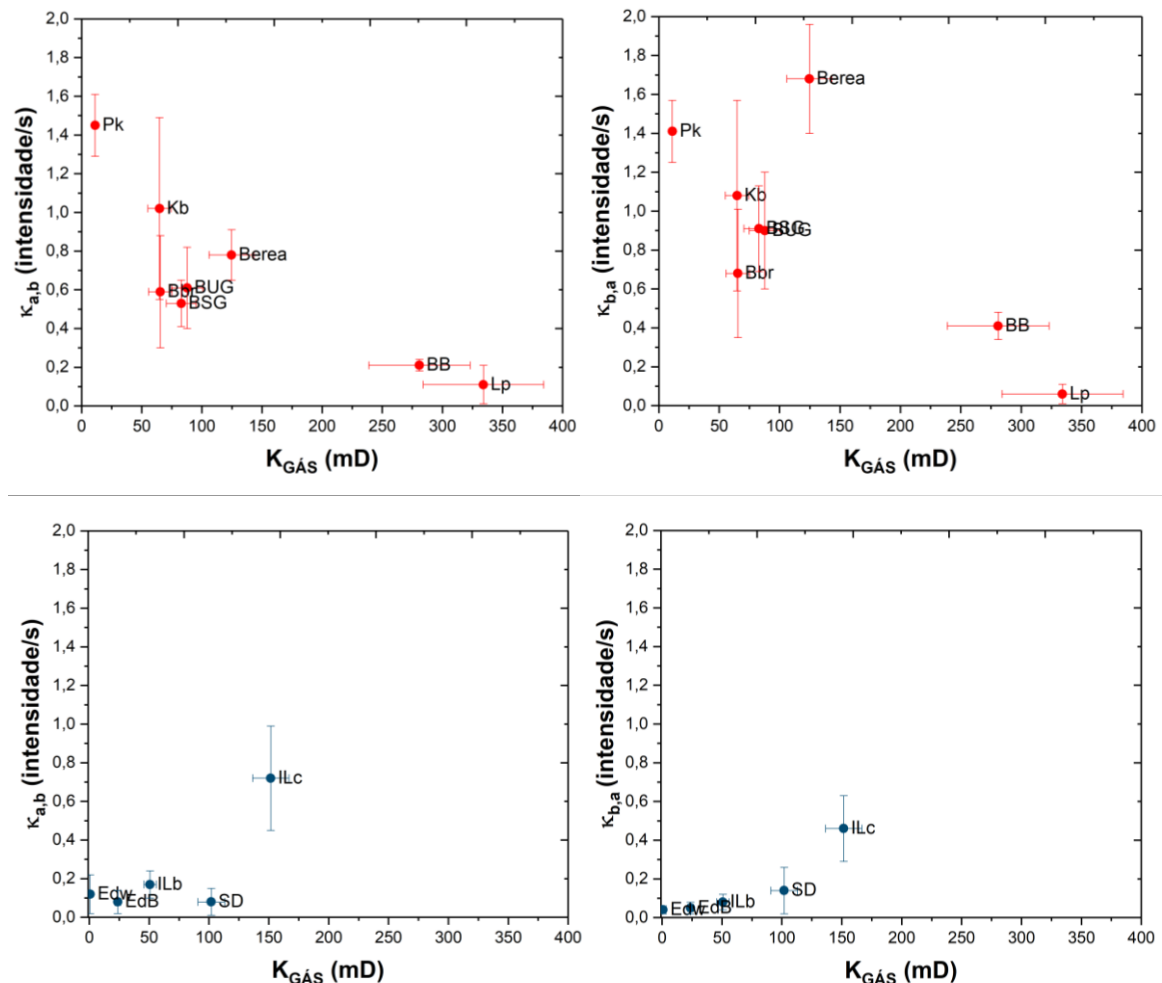
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Uma vez obtido as incertezas dos parâmetros $\kappa_{a,b}$, $\kappa_{b,a}$, M_{0a} e M_{0b} , estas foram propagadas para \dot{M} e K_{LEAR} .

5.4. Correlações entre permeabilidade e parâmetros de RMN

Ao analisar a correlação entre as taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$) com a permeabilidade das amostras, a Figura 56 apresenta gráficos de $\kappa_{n,m}$ *versus* a permeabilidade a gás das amostras de arenitos e carbonatos.

Figura 56 - Relação entre as taxas de troca $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$, respectivamente, com a permeabilidade a gás das amostras de arenitos (vermelho) e de carbonatos (azul).

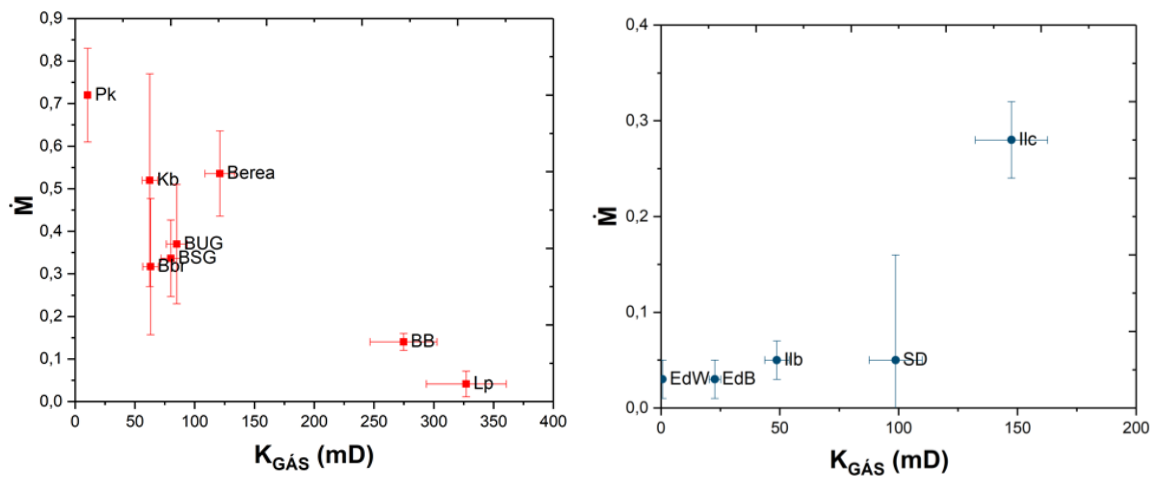


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para os arenitos, é possível observar que ambas as taxas de troca, $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$, possuem tendência a ser inversamente proporcionais à permeabilidade. No caso dos carbonatos, enquanto a taxa de troca $\kappa_{a,b}$ não apresentou correlação com a permeabilidade, a taxa de troca $\kappa_{b,a}$ apresentou tendência a ser proporcional à mesma.

Além das taxas de troca, a velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}), determinada no experimento T₂F-TREx, também está associada ao processo de migração de moléculas entre os grupos de poros A e B. Na Figura 57 são apresentados os gráficos de \dot{M} versus a permeabilidade à gás ($K_{Gás}$).

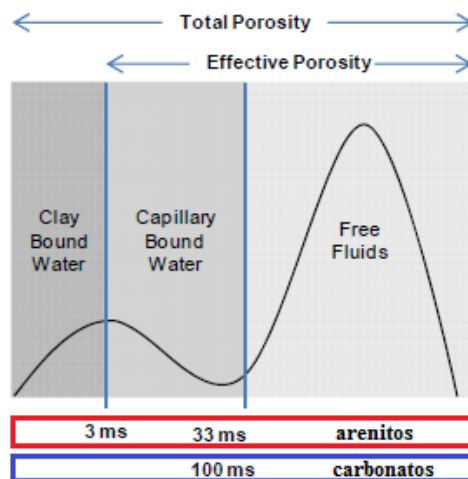
Figura 57 - Correlação entre a velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}) com a permeabilidade ($K_{Gás}$) das amostras de arenitos (vermelho) e carbonatos (azul).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É possível observar que a velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}) tende a ser inversamente proporcional à permeabilidade dos arenitos, apresentando esta mesma tendência para as taxas de troca, $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$. Tal fato ocorre devido à quantidade de argilas presentes nas amostras. Segundo Zolfaghari e Dehghanpour (2015), todos os fluidos que apresentam T_2 inferiores à 3 ms correspondem a fluidos aprisionados em argilas, conforme ilustrado na Figura 58. Ou seja, quanto maior a quantidade de magnetização nesta região, maior a quantidade de argila presente. Vale ressaltar que isto é válido somente para os arenitos.

Figura 58 – Ilustração dos diferentes tipos de fluidos e porosidade de uma amostra, ambos caracterizados por RMN.



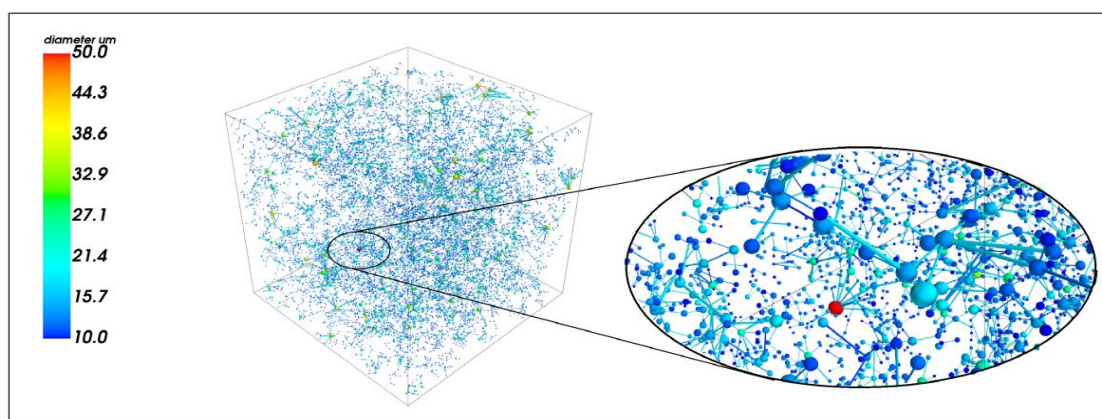
Fonte: Zolfaghari e Dehghanpour (2015)

Segundo a literatura, todas as amostras de arenitos utilizadas neste estudo apresentam argilas em sua composição, como por exemplo: calcita, ilita, dolomita, kaolinita, entre outras (Chen *et al.*, 2005; Shehata *et al.*, 2015; Piñerez *et al.*, 2016; He *et al.*, 2019; Kamal *et al.*, 2019).

Observa-se que a amostra Lp, a qual apresentou menor quantidade de argila ($T_2 < 3$ ms), também foi a amostra que apresentou menor velocidade de troca de magnetização entre os poros (\dot{M}) e maior permeabilidade. Vale ressaltar que a presença de argilas causa redução dos tamanhos de poros e entupimento das gargantas de poros. Por outro lado, a amostra Pk foi a que apresentou maior quantidade de argila ($T_2 < 3$ ms) e conseqüentemente menor valor de permeabilidade, porem apresentou maior velocidade de troca de magnetização entre os poros.

De modo a complementar estas afirmações, a Figura 59 ilustra o processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Pk. É possível observar poros grandes com diâmetros entre 10 a 30 μm dispersos, cujas conexões apresentam também tamanhos reduzidos, sendo tais valores próximas ou inferiores ao limite de resolução da microCT. Portanto, tais afirmações são condizentes ao maiores valores de \dot{M} e menor valor de permeabilidade.

Figura 59 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Pk. Na região ampliada ao lado direito da figura pode-se observar a conexão entre os poros.

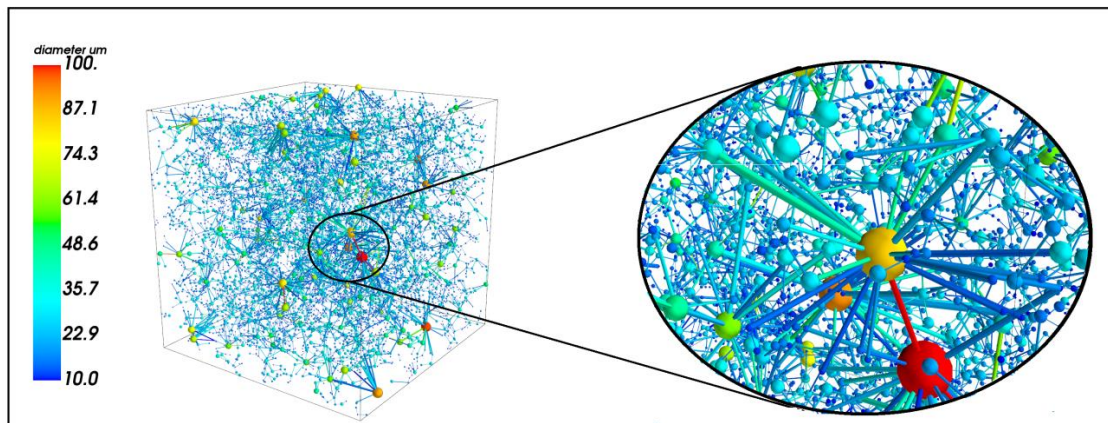


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Por outro lado, a Figura 60 ilustra o processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Lp. É possível observar a maior quantidade de poros grandes, com diâmetros entre 10 e 100 μm , conectados muitas vezes por gargantas de

poros com dimensões superiores à resolução da microCT. Portanto, tais afirmações são condizentes ao menor valor de \dot{M} e maior valor de permeabilidade.

Figura 60 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de arenito Lp. Na região ampliada ao lado direito da figura pode-se observar a conexão entre os poros.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Vale ressaltar que em ambas as Figuras (59 e 60) não foi possível a observação dos poros pequenos (tamanhos inferiores à 10 μm), estes diretamente relacionados à argilas.

Em relação aos carbonatos, estes apresentaram \dot{M} proporcional à permeabilidade, conforme observado na Figura 57, sendo que tais resultados apresentam a mesma correlação que a taxa de troca $\kappa_{b,a}$.

Destaca-se que os carbonatos podem apresentar desde microporos até poros grandes (*vuggys*, por exemplo). Porém, uma vez que foram detectados valores significativos de permeabilidade nas amostras de carbonatos, este parâmetro pode ser oriundo tanto da conexão direta dos grandes poros quanto pela conexão desses poros grandes através dos microporos.

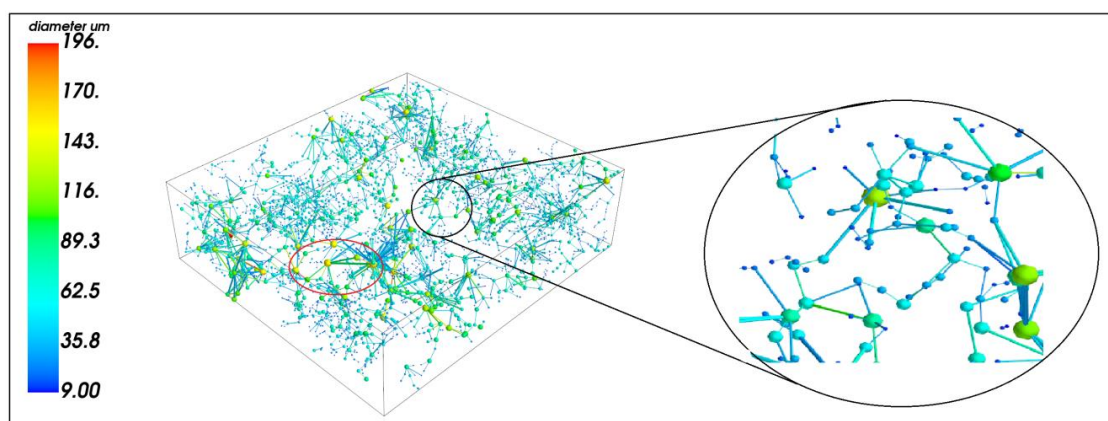
No caso da conexão direta dos poros grandes, os valores de permeabilidade tendem a ser elevados, porém a troca no experimento T₂F-TREx seria reduzida, uma vez que o fluxo principal do fluido ocorre majoritariamente através de poros localizados no mesmo sítio (ou seja com valores de T₂ próximos uns dos outros), e a troca com os poros pequenos é reduzida.

Por outro lado, no caso onde conexão desses poros grandes ocorre através dos microporos, espera-se que os valores apresentados de permeabilidade sejam reduzidos, uma vez que o fluxo principal deve atravessar estreitas gargantas de poros até que se

encontrem poros com tamanhos maiores. Neste caso, espera-se que a troca observada nos experimentos T₂F-TREx seja favorecida.

Com o auxílio da microCT, foi observado que nas amostras de carbonatos os poros grandes não são diretamente conectados entre si por toda amostra, uma vez que essa conexão é feita através de poros menores, conforme observado na Figura 61, a qual é um exemplo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato ILc.

Figura 61 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato ILc. Na região destacada em vermelho observa-se a conexão direta de poros grandes e na região ampliada ao lado direito da figura é possível observar a conexão por meio de poros menores, cujos diâmetro atingem até 30 μm .



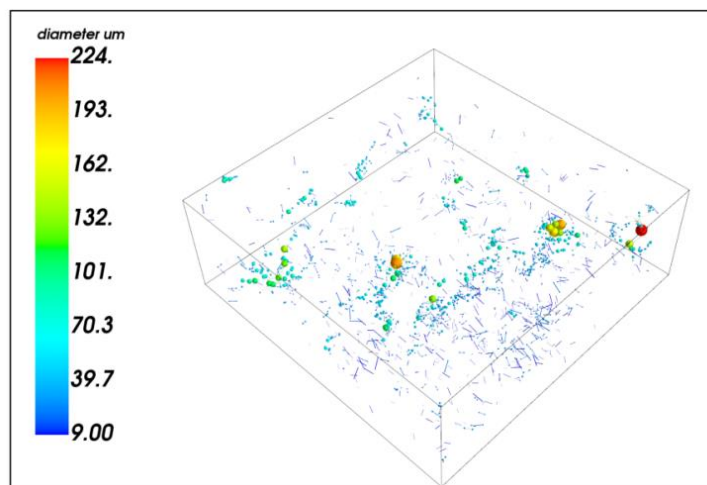
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É possível observar que na amostra ILc apesar de haver alguns poros grandes (de 30 a 150 μm) diretamente conectados (região destacada pela cor vermelha), na maioria dos casos, essa conexão ocorre por meio de poros menores, cujos diâmetros podem atingir até 30 μm . Portanto, tais afirmações são congruentes com os maiores valores de \dot{M} e de permeabilidade. Vale ressaltar, de acordo com a Figura 32, a amostra ILc foi a que apresentou quantidade de poros pequenos similar a quantidade de poros grande, indicando esta conectividade entre macro e micro poros.

A Figura 62 é outro exemplo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato Edw. É possível observar uma reduzida quantidade de poros grandes, os quais apresentaram diâmetros de 9 a 225 μm , sendo estes pouco conectados entre si. Portanto, de acordo com os resultados de RMN, provavelmente esta conexão seja feita por meio de poros menores, com diâmetros inferiores à resolução da microCT, uma vez que tal amostra apresentou maior frequência desses microporos. Portanto, tais

afirmações são congruentes aos menores valores de permeabilidade e \dot{M} . De maneira a complementar tal afirmação, a Figura 32 demonstra que esta amostra apresenta predomínio de microporosidade e reduzida quantidade de macroporosidade.

Figura 62 – Ilustração do processo de redes complexas aplicada em uma região da amostra de carbonato Edw.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Vale destacar ainda que, a maioria das amostras de carbonatos existem poros com tamanho tão reduzido (abaixo de $5 \mu\text{m}$), que são valores abaixo da resolução do microCT e, portanto, não são perceptíveis nos experimentos de microCT. Entretanto, estes foram detectados pela RMN e, apesar disto, esses microporos tem papel fundamental e de grande impacto para a permeabilidade dessas amostras.

5.5. K_{LEAR}

Tendo em vista que a velocidade de troca de magnetização (\dot{M}) trocada entre os poros de diferentes tamanhos apresentou correlações com a permeabilidade, foi efetuada a Regressão Linear (Equação 25) dos resultados da permeabilidade ($K_{\text{Gás}}$) com a porosidade (ϕ), média logarítmica dos tempos de relaxação magnética nuclear transversal ($T_{2\text{LM}}$) e \dot{M} de modo a determinar as constantes a, b, c e d para a determinação da nova equação de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}). Como as relações de \dot{M} com a permeabilidade foram distintas para os arenitos e carbonatos, foi determinado um K_{LEAR} para cada tipo de rocha.

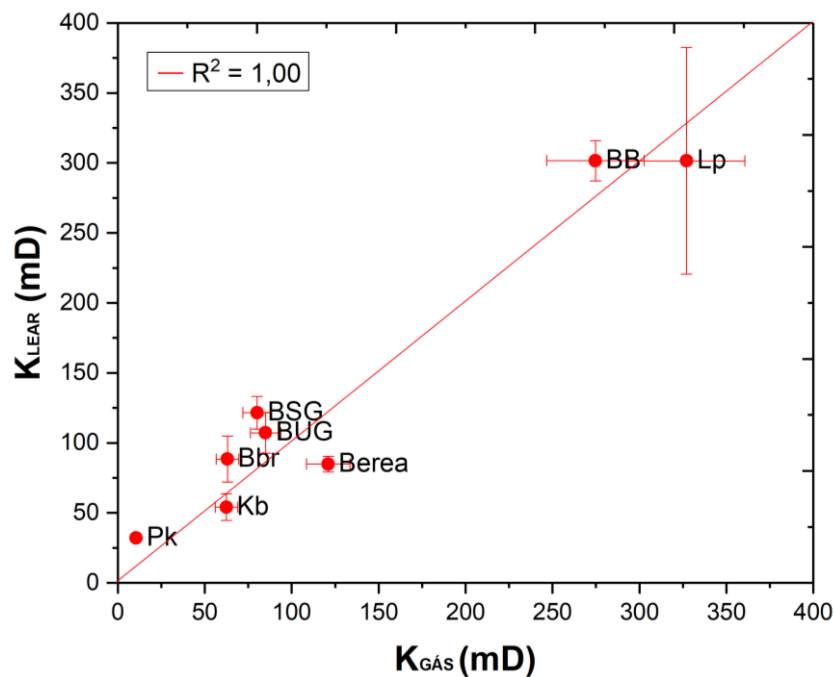
A equação de K_{LEAR} encontrada para os arenitos foi:

$$K_{LEAR} = 7,95 \cdot \phi^{1,25} \cdot T_{2LM}^{0,45} \cdot \dot{M}^{-0,38} \quad (38)$$

Em comparação com a permeabilidade a gás, o K_{LEAR} apresentou um coeficiente de correlação $R^2=0,94$. Vale ressaltar que, para os arenitos, o coeficiente d , vinculado ao \dot{M} , é um coeficiente negativo, o que indica que a permeabilidade é inversamente proporcional à este fator, conforme observado na Figura 57 e discutido anteriormente.

A Figura 63 apresenta a correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de arenitos, cuja linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$).

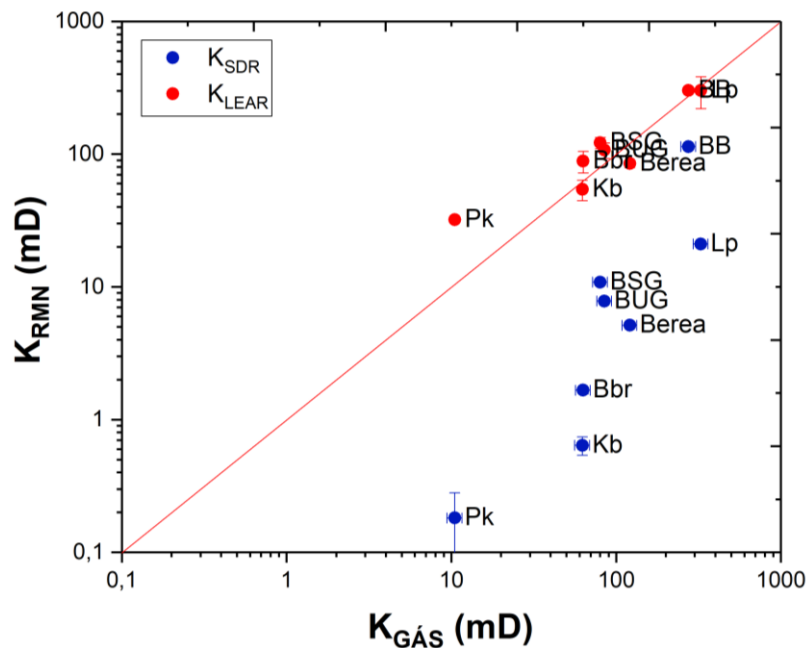
Figura 63 - Correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de arenitos, valores os quais apresentaram $R^2=0,94$. A linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

De modo a comparar os resultados de permeabilidade pelas metodologias SDR e LEAR, a Figura 64 apresenta a correlação destas duas metodologias com a permeabilidade a gás para as amostras de arenitos.

Figura 64 – Correlação entre os resultados obtidos por meio da nova metodologia de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) quanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da metodologia SDR (K_{SDR}) com os dados de permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{GÁS}$) (ambos para as amostras de arenitos).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É possível observar que com a adição de um parâmetro dinâmico à equação de permeabilidade SDR houve uma melhora significativa na precisão dos resultados de permeabilidade.

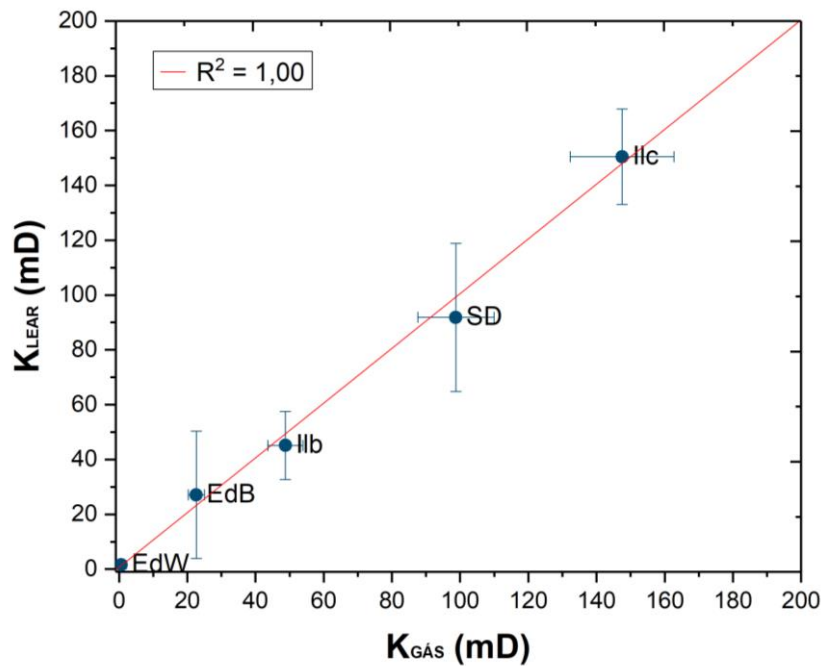
Em relação aos carbonatos, a equação de K_{LEAR} encontrada foi:

$$K_{LEAR} = 11,56 \cdot \phi^{3,24} \cdot T_{2LM}^{1,59} \cdot \dot{M}^{1,39} \quad (39)$$

Em comparação com a permeabilidade a gás, o K_{LEAR} apresentou um coeficiente de correlação $R^2=0,99$. Vale ressaltar que, para os carbonatos, o coeficiente d , vinculado à velocidade de troca de magnetização (\dot{M}), é um coeficiente positivo, o que indica que este fator é proporcional à permeabilidade, conforme observado na Figura 57 e discutido anteriormente.

A Figura 65 apresenta a correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de carbonatos, cuja linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$).

Figura 65 - Correlação entre a permeabilidade a gás e o K_{LEAR} para as amostras de carbonatos, valores os quais apresentaram $R^2=0,99$. A linha vermelha presente na diagonal representa uma correlação perfeita ($R^2=1$).



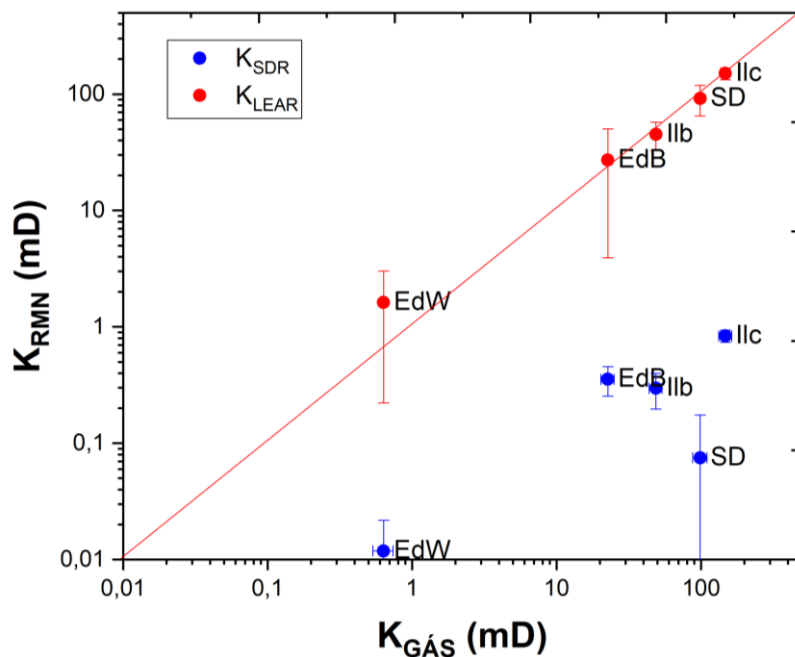
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Observa-se que os valores de K_{LEAR} para as amostras de carbonatos são mais próximos dos valores da permeabilidade de $K_{GÁS}$ e, por consequência, apresentam melhor correlação, comparados com as amostras de arenitos. Tal fato deve-se pela maior dependência da microporosidade para a permeabilidade nas amostras de carbonatos comparados com as amostras de arenitos, uma vez que nos arenitos os poros maiores estão mais conectados entre si, de acordo com o coeficiente exponencial negativo do termo \dot{M} na Equação 25.

Nos carbonatos, os poros grandes, em algumas ocasiões, necessitam da microporosidade para sua conexão de acordo com o coeficiente exponencial positivo do termo \dot{M} na Equação 26. Tais evidências também podem ser observadas na Figura 49, onde a correlação de \dot{M} com $K_{GÁS}$ nos arenitos foi negativa e nos carbonatos positiva.

De modo a comparar os resultados de permeabilidade pelas metodologias SDR e LEAR, a Figura 66 apresenta a correlação destas duas metodologias com a permeabilidade a gás para as amostras de carbonatos.

Figura 66 – Correlação entre os resultados obtidos por meio da nova metodologia de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) quanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da metodologia SDR (K_{SDR}) com os dados de permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$) (ambos para as amostras de carbonatos).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Após compilarmos os resultados de K_{LEAR} e compará-los aos resultados do K_{SDR} (Tabela 4), foi possível apresentar tanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da nova metodologia de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) quanto a correlação entre os resultados obtidos por meio da metodologia SDR (K_{SDR}) com os dados de permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$) (ambos para as amostras de arenitos e carbonatos).

Tabela 4 – Resultados obtidos de permeabilidade RMN pelos métodos SDR (K_{SDR}) e LEAR (K_{LEAR}) em comparação com a permeabilidade por injeção de gás inerte ($K_{Gás}$).

| Tipo de rocha | Amostra | $K_{Gás}$ (mD) | K_{SDR} (mD) | K_{LEAR} (mD) |
|----------------------|----------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Arenito | BB | 280±30 | 114±2 | 300±10 |
| | Bbr | 65±7 | 1,7±0,1 | 90±20 |
| | Berea | 130±10 | 5,1±0,1 | 85±6 |
| | BSG | 83±8 | 10,9±0,2 | 120±10 |
| | BUG | 88±9 | 7,8±0,2 | 110±10 |
| | Kb | 65±7 | 0,6±0,1 | 50±10 |
| | Lp | 330±30 | 21,0±0,4 | 300±80 |
| | Pk | 11±1 | 0,2±0,1 | 32±2 |
| Carbonato | EdB | 24±2 | 0,4±0,1 | 30±20 |
| | Edw | 0,7±0,1 | 0,01±0,01 | 2±2 |
| | ILb | 51±5 | 0,3±0,1 | 50±10 |
| | ILc | 150±20 | 0,1±0,1 | 150±20 |
| | SD | 100±10 | 0,8±0,1 | 90±30 |

Tendo em vista que a qualidade e precisão das informações obtidas da perfilagem de poços têm impacto significativo para a determinação estratégica da viabilidade de um reservatório de petróleo (MIALL; TYLER, 1991; DUNN *et al.* 2002; HOWELL *et al.*, 2014), as equações de K_{LEAR} se ajustam melhor aos resultados de permeabilidade a gás comparadas com o modelo tradicional (K_{SDR}). Deste modo, a metodologia de permeabilidade K_{LEAR} apresenta grande potencial para ser utilizada pela indústria do petróleo tanto em atividades de perfilagem de poços quanto em análises laboratoriais. Ressaltamos, com os resultados obtidos nessa dissertação, a eventual aplicabilidade da técnica T_2 -Filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2 F-TREx) para estudos em condições de perfilagem, tendo em mente que esta técnica proposta pelo nosso grupo, é muito mais rápida que as técnicas originalmente propostas, que inviabilizam totalmente suas aplicações para well-logging. No entanto, sabe-se que seria necessário o avanço e adaptação da instrumentação utilizada em poços considerando a utilização de campos magnéticos da ordem 0,47 T.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

De maneira geral, foi possível observar as trocas de moléculas entre os diferentes tamanhos de poros tanto das amostras de arenitos quanto de carbonatos, utilizando os experimentos T₂F-TREx. Para as amostras de arenitos, as taxas de troca $\kappa_{a,b}$ e $\kappa_{b,a}$ apresentaram tendência a ser inversamente proporcionais à permeabilidade. Em relação aos carbonatos, a taxa de troca $\kappa_{a,b}$ não apresentou relação com a permeabilidade e a taxa de troca $\kappa_{b,a}$ apresentou tendência a ser proporcional à permeabilidade.

Tendo em vista que as taxas de troca ($\kappa_{a,b}$ ou $\kappa_{b,a}$) são valores dependentes da magnetização de equilíbrio de cada poro, a qual é variável dependente da porosidade da rocha e este parâmetro é variável entre as amostras, é inadequada sua comparação direta entre as amostras. Para tanto, definiu-se a velocidade de troca de magnetização (\dot{M}) para a correlação com a permeabilidade das rochas reservatório, uma vez que esta é relacionada a conectividade dos poros de cada amostra, além de ser comparável diretamente entre as diferentes amostras, uma vez que seus valores são normalizados pela intensidade de magnetização do equilíbrio e, portanto, normalizados pela porosidade.

Para os arenitos, a velocidade de troca de magnetização se mostrou inversamente proporcional à permeabilidade. Por outro lado, os valores de \dot{M} dos carbonatos se apresentaram diretamente proporcionais à permeabilidade. Desse modo, foi elaborada uma nova equação de permeabilidade por RMN (K_{LEAR}) para os arenitos e outra para os carbonatos, cuja diferença está basicamente nas constantes a, b, c e d que acompanham as variáveis de porosidade, média logarítmica dos tempos de relaxação transversal e o \dot{M} , respectivamente.

Essas novas equações de permeabilidade se ajustam melhor aos resultados de permeabilidade a gás ($K_{Gás}$) comparadas com o modelo tradicional (K_{SDR}). O coeficiente de correção (R^2) entre K_{SDR} e $K_{Gás}$ foi de 0,55. Por meio da metodologia K_{LEAR} , o coeficiente de correlação (R^2) entre o K_{LEAR} e o $K_{Gás}$ foi de 0,94 para os arenitos e 0,99 para os carbonatos.

Vale ressaltar que o magneto utilizado possuía campo magnético de 0,47 T (10 vezes mais intenso que os empregados em perfilagem por RMN) e este foi escolhido por apresentar o menor campo magnético possível para a adequada observação de troca de magnetização entre diferentes sítios de meios porosos através dos experimentos T₂F-

TREx. Para as atividades de perfilagem de poços a indústria utiliza magnetos com campos de 0,047 T, cuja a relação T_2/T_1 se aproxima de 1, fato que dificulta a observação da troca uma vez que nos ajustes das curvas (Equação 24) o sinal resultante apareceria apenas na diagonal. Além disso, a relação sinal/ruído do experimento é relativamente baixa para a realização dos experimentos de troca (*Exchange*), exigindo um número de médias expressivamente maior e tornando os experimentos muito longos.

Tendo em vista que a qualidade e precisão das informações obtidas da perfilagem de poços têm impacto significativo para a determinação estratégica de viabilidade de um reservatório de petróleo, a metodologia de permeabilidade K_{LEAR} sugere grande potencial para ser utilizado pela indústria do petróleo tanto em atividades de perfilagem de poços quanto em análises laboratoriais em conjunto com a técnica proposta pelo grupo intitulada T_2 -filtered T_2 - T_2 Exchange (T_2F -TREx).

Em relação à técnica de microCT, esta se apresentou importante para o estudo de rochas reservatório, uma vez que permitiu a determinação de parâmetros importantes para a indústria do petróleo como a distribuição de tamanhos de poros, raio médio, imagens bidimensionais e tridimensionais das amostras. Além disso, por meio do emprego da técnica de redes complexas, foi possível observar a conectividade dos poros no interior das rochas. Porém, a resolução máxima da microCT neste estudo foi de 5 μm , sendo que a maioria das amostras apresentou microporos com tamanhos inferiores a tal resolução, de modo que não foi possível a análise desses poros. Para análises com foco de microporos, é sugerida a utilização da técnica nanoCT, a qual permite efetuar medidas similares à microCT, porém com resolução nanométrica. Essas medidas foram fundamentais para consolidar a proposta de uso das expressões K_{LEAR} na estimativa da permeabilidade de rochas reservatório.

Como perspectivas futuras, pretende-se aplicar a metodologia de permeabilidade K_{LEAR} em um magneto unilateral (single-sided), recentemente adquirido pelo grupo LEAR com apoio da Petrobras, durante os experimentos T_2F -TREx. Vale ressaltar que tal magneto é similar aos utilizados em atividade de perfilagem de poços, tanto em relação à unilateralidade quanto ao campo magnético de 0,047 T. Assim, serão realizados experimentos com a amostra em modo estático ou em movimento, de modo a simular os movimentos aos quais a ferramenta de RMN é submetida durante a perfilagem de poços.

Desse modo, tal estudo permitirá estudar as adversidades apresentadas durante estas atividades relacionadas: i) ao baixo campo magnético utilizado (0,047 T) que

prejudica a observação das trocas, ii) aos gradientes naturais de campo magnético apresentado por esse tipo de magneto e, iii) aos movimentos periódicos aos quais as ferramentas de perfilagem são submetidas.

7. REFERÊNCIAS

- AHMED, T. Reservoir engineering handbook. **Gulf Professional Publing**. 2018.
- ARNS, C. H.; SHEPPARD, A. P.; SAADATFAR, M.; KNACKSTEDT, M. A. Prediction of permeability from NMR response: surface relaxivity heterogeneity. In: **SPWLA 47th Annual Logging Symposium**. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts. 2006
- BARSI-ANDREETA, M.; LUCAS-OLIVEIRA, E.; DE ARAUJO-FERREIRA, A. G.; TREVIZAN, W. A.; BONAGAMBA, T. J. Pore Network and Medial Axis Simultaneous Extraction through Maximal Ball Algorithm. **arXiv preprint arXiv:1912.04759**, 2019.
- CASTRO, A. M. E. Depósitos marinhos juro-cretácicos em afloramentos de cuba: nanofósseis calcários e microfácies carbonáticas. 2005.
- COUTINHO, B.; NETTO, P.; TREVIZAN, W.; RIOS, E.; MACHADO, V.; SHAO, W.; CHEN, S. NMR permeability model developed with production logging data: a new RBF approach in a Brazilian complex carbonate reservoir. In: **SPWLA 55th Annual Logging Symposium**. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts. 2014.
- DE CHIFFRE, L., CARMIGNATO, S., KRUT, J. P. Industrial applications of computed tomography. **CIRP annals**, v. 63, n. 2, p. 655-677, 2014.
- D'EURYDICE, M. N., MONTRAZI, E. T., FORTULAN, C. A., & BONAGAMBA, T. J. T₂-Filtered T₂- T₂ Exchange NMR. **The Journal of chemical physics**, v. 144, n. 20, p. 204201, 2016.
- DORTCH, R. D.; HORCH, R. A; DOES, M. D. Development, simulation, and validation of NMR relaxation-based exchange measurements. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 16, p. 164502, 2009.
- DUNN, K.-J.; BERGMAN, D.J.; LATORRACA, G.A. Nuclear magnetic resonance: Petrophysical and logging applications. **Elsevier**. 2002.

FERNANDES, J. S., APPOLONI, C. R., & FERNANDES, C. P. Determinação de parâmetros microestruturais e reconstrução de imagens 3-D de rochas reservatório por microtomografia de raios -X. **RECEN-Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 11, n. 1, p. 35-47, 2009.

FILSHTINSKY, M.; QUINN, J. New Tools Improve the Economics of Coring. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 1983.

GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações. **Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian**, 1987.

GUERRA, G. S.; BORGUI, L. Fácies sedimentares gravitacionais e deformacionais da Formação Maracangalha em afloramento e sua importância na exploração da Bacia do Recôncavo. In: **2º Congresso Brasileiro de P&D de Petróleo e Gás. Anais. Rio de Janeiro**. 2003.

HAHN, E. L. Spin echoes. **Physical review**, v. 80, n. 4, p. 580, 1950.

HOWELL, J. A., MARTINIUS, A.W., GOOD, T.R. The application of outcrop analogues in geological modelling: a review, present status and future outlook. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 387, n. 1, p. 1-25, 2014.

KLEINBERG, R. L., HORSFIELD, M. A. Transverse relaxation processes in porous sedimentary rock. **Journal of Magnetic Resonance (1969)**, v. 88, n. 1, p. 9-19, 1990.

KLEINBERG, R. L. Well logging overview. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 13, p. 342-343, 2001.

LEE, J. H., LABADIE, C., SPRINGER JR, C. S., & HARBISON, G. S. Two-dimensional inverse laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 17, p. 7761–7764, 1993.

LIMA, K. T. P. de. Utilização de Métodos Sísmicos, Perfilagem e Testemunho de Poços para Caracterização dos Turbiditos da Formação Urucutuca na Bacia de Almada (BA). **UENF, Macaé-RJ**. 2005.

LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Feldspatos: conceitos, estrutura cristalina, propriedades físicas, origem e ocorrências, aplicações, reservas e produção. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, p. 110-117, 2013.

LUCAS-OLIVEIRA, E. Difusão de spins nucleares em meios porosos-uma abordagem computacional da RMN. Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2019.

LUCAS-OLIVEIRA, E.; ARAÚJO-FERREIRA, A.G.; TREVIZAN, W.A.; DOS SANTOS, B.C.C.; BONAGAMBA, T.J. Sandstone surface relaxivity determined by NMR T2 distribution and digital rock simulation for permeability evaluation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. 2020.

LUCATORTO, T., DE GRAEF, M., WONG, P. Methods of the Physics of Porous Media. **Academic Press**, 1999.

MACHADO, L. C. R.; KOWSMANN, R. O.; ALMEIDA-JR, W.; MURAKAMI, C. Y.; SCHREINER, S., MILLER; D. J.; PIAUILINO, P. O. V. Geometria da porção proximal do sistema deposicional turbidítico moderno da Formação Carapebus, Bacia de Campos; modelo para heterogeneidades de reservatório. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 12, n. 2, p. 287-315, 2004.

MCDONALD, P. J., KORB, J. P., MITCHELL, J., & MONTEILHET, L. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study. **Physical Review E**, v. 72, n. 1, p. 011409, 2005.

MIALL, A.D., TYLER, N. The three-dimensional facies architecture of terrigenous clastic sediments and its implications for hydrocarbon discovery and recovery. 1991.

MITCHELL, J., GRIFFITH, J. D., COLLINS, J. H. P., SEDERMAN, A. J., GLADDEN, L. F., & JOHNS, M. L. Validation of NMR relaxation exchange time measurements in porous media. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 23, p. 234701, 2007.

MONTEILHET, L., KORB, J. P., MITCHELL, J., & MCDONALD, P. J. Observation of exchange of micropore water in cement pastes by two-dimensional T_2 - T_2 nuclear magnetic resonance relaxometry. **Physical Review E**, v. 74, n. 6, p. 061404, 2006.

MONTRAZI, E. T. Estudo da difusão de moléculas de fluidos em meios porosos por técnicas de Relaxation Exchange NMR. Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo, São Carlos. 2017.

MONTRAZI, E. T., LUCAS-OLIVEIRA, E., ARAUJO-FERREIRA, A. G., BARSII-ANDREETA, M., BONAGAMBA, T. J. Simultaneous acquisition for T_2 - T_2 Exchange and T_1 - T_2 correlation NMR experiments. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 289, p. 63-71, 2018.

MONTRAZI, E. T., BONAGAMBA, T. J. Saturation-recovery as a T_1 -filter for T_2 - T_2 exchange NMR. **Journal of Magnetic Resonance**. v. 301, p. 67-72, 2019.

NICHOLS, G. Sedimentology and stratigraphy. **John Wiley & Sons**. 2009.

PYLE, H. C.; SHERBORNE, J. E. Core Analysis. **Transactions of the AIME**, v. 132, n. 01, p. 33-61, 1939.

ROSA, A. J., DE SOUZA CARVALHO, R., & XAVIER, J. A. D.. Engenharia de reservatórios de petróleo. **Interciência**. 2006.

RIQUE, A. M., MACHADO, A. C., OLIVEIRA, D. F., LOPES, R. T., LIMA, I. X-ray imaging inspection of fiberglass reinforced by epoxy composite. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 349, p. 184-191, 2015.

SACCO, T., SUSLICK, S. B., VIDAL, A. C. Modelagem Geológica 3D do Campo de Namorado Utilizando Dados de Perfilagem de Poços Verticais. In: **40 Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**. p. 1-9. 2007.

SHAO, W.; CHEN, S.; CHENG, Y., EID M.; HURSAN, G. Improved RBF-Based NMR Pore-Throat Size, Pore Typing, and Permeability Models for Middle East Carbonates. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers. 2016.

OLIVEIRA-SILVA, R. Utilização da RMN no estudo de rochas reservatório siliciclásticas. Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo. 2014.

SOLDAN, A.; CERQUEIRA, J.; FERREIRA, J.; TRINDADE, L.; SCARTON, J.; CORÁ, C. Giant Deep Water Oil Fields in Campos Basin, Brazil: a Geochemical Approach. **Revista Latino-Americana de Geoquímica Organica**, v. 1, p. 14-27, 1995.

SONG, Y. Q; VENKATARAMANAN, L; HÜRLIMANN, M. D; FLAUM, M; FRULLA, P; STRALEY, C. T_1 - T_2 correlation spectra obtained using a fast two-dimensional Laplace inversion. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 154, n. 2, p. 261-268, 2002.

SOUZA, A. A. D. Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear. 2012. 236p. Tese Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2012.

SUN, B., SKALINSKI, M., BRANTJES, J. G., LIU, C., LATORRACA, G. A., MENARD, G., DUNN, K. J. Accurate NMR fluid typing using functional T_1/T_2 ratio and fluid component decomposition. In: **International Petroleum Technology Conference**.2008.

TELES, A. P. Aplicação da Microtomografia computadorizada de raios-X por dupla-energia na caracterização de materiais porosos. Tese Doutorado em Engenharia Nuclear - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2016.

TIAB, D., DONALDSON, E. C. Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties. **Gulf professional publishing**. 2015.

TIMUR, A. Producibile porosity and permeability of sandstone investigated through nuclear magnetic resonance principles. **The Log Analyst**, v. 10, n. 01, 1969.

TOLEDO, Maria Cristina Motta de; FAIRCHILD, Thomas Rich; TEIXEIRA, Wilson. Decifrando a terra. **São Paulo: IBEP**, v. 98, 2009.

THOMAS, J. E. Introdução a Engenharia do Petróleo. 2001.

TREVIZAN, W; COUTINHO, B; NETTO, P; RIOS, E; RAMOS, P; SALAZAR, J; BRESSAN, Magnetic resonance (NMR) approach for permeability estimation in carbonate rocks. In: **OTC Brasil**. Offshore Technology Conference, 2015.

VENKATARAMANAN, L., SONG, Yi-Qiao., HURLIMANN, Martin D. Solving Fredholm integrals of the first kind with tensor product structure in 2 and 2,5 dimensions. **IEEE Transactions on Signal Processing**, v. 50, n. 5, p. 1017-1026, 2002.

WASHBURN, K. E.; CALLAGHAN, P. T. Tracking pore to pore exchange using relaxation exchange spectroscopy. **Physical review letters**, v. 97, n. 17, p. 175502, 2006.

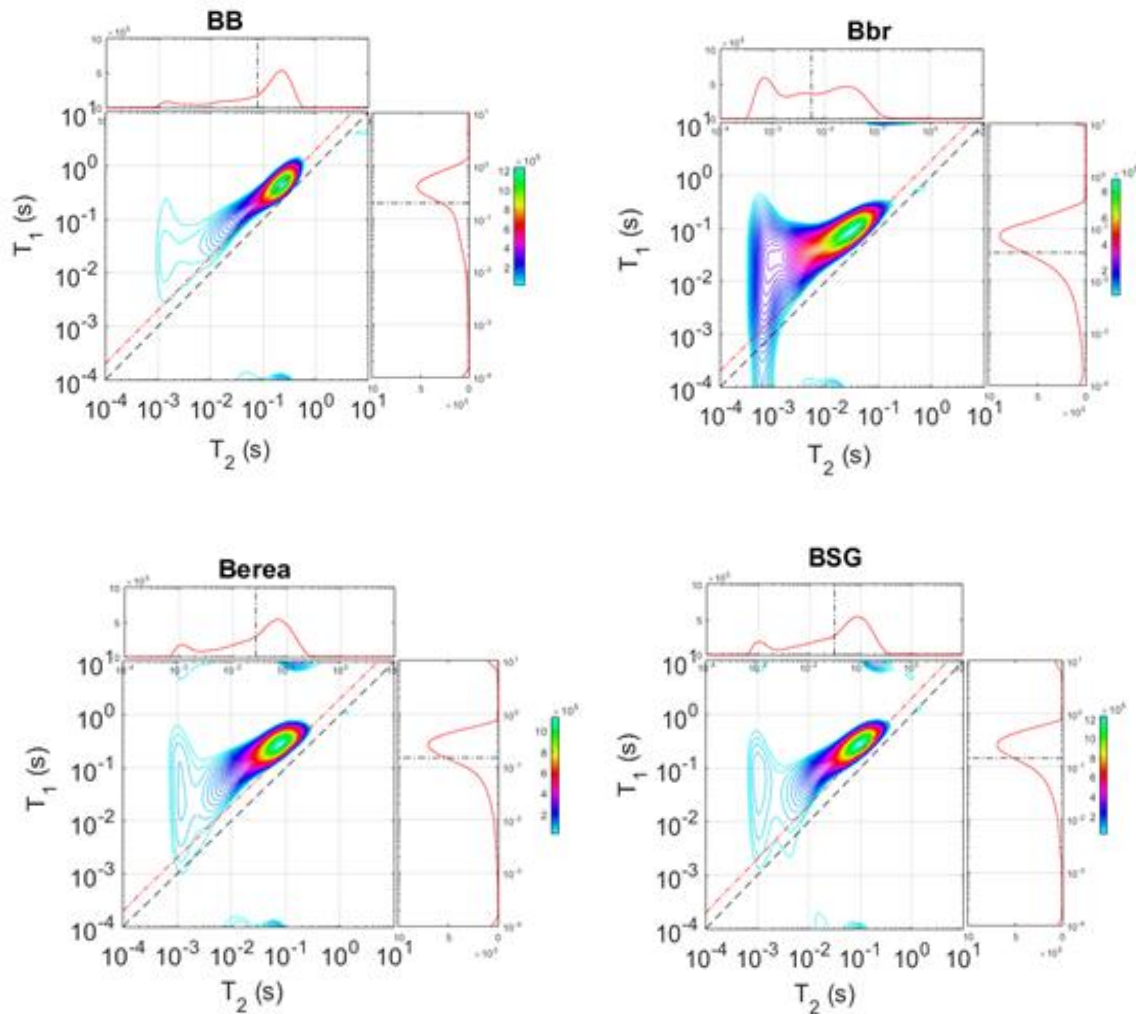
ZOLFAFHARI, A., DEHGHANPOUR, H. A comparative study of pore size distribution in gas shales. In: **SPE Asia Pacific Unconventional Resources Conference and Exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2015.

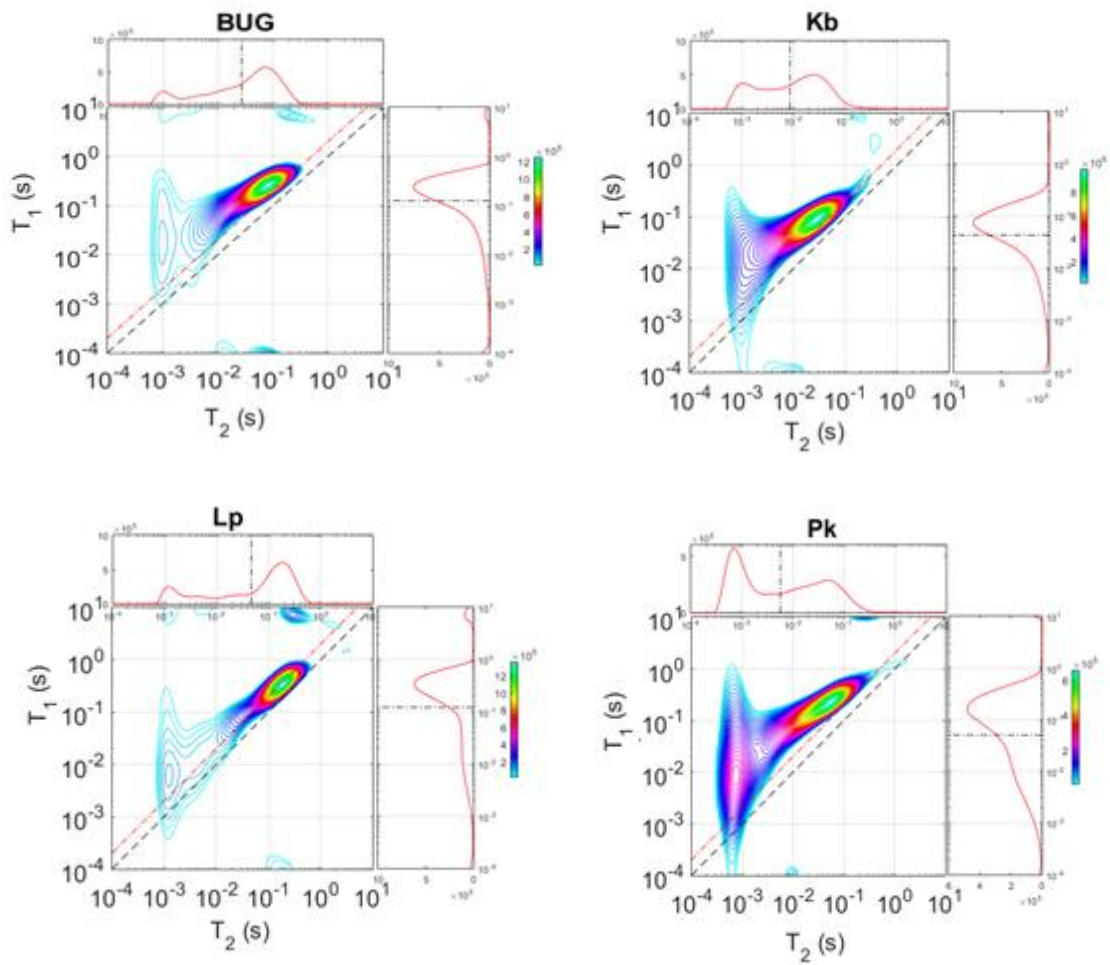
ZUCCHI, M. R. Implementação da técnica de espectroscopia in vivo por RMN e sua aplicação na fisiologia do exercício. Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo. 1997.

8. APÊNDICE - T_1 - T_2 Simultâneo

Uma vez efetuado o experimento T_2 F-TREx, foi possível obter os mapas bidimensional T_1 versus T_2 por meio do experimento T_1 - T_2 Simultâneo. Dessa maneira, as Figuras 67 e 68 são os mapas bidimensional T_1 versus T_2 das amostras de arenitos e carbonatos, respectivamente) para os experimentos sem filtro.

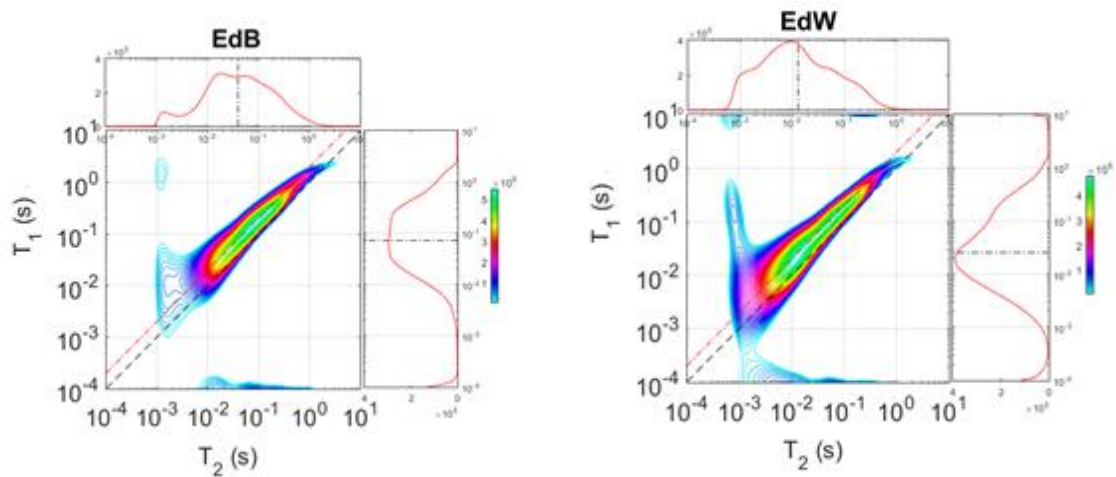
Figura 67 – Mapas T_1 - T_2 oriundos do Experimento T_1 - T_2 Simultâneo das amostras de arenitos.

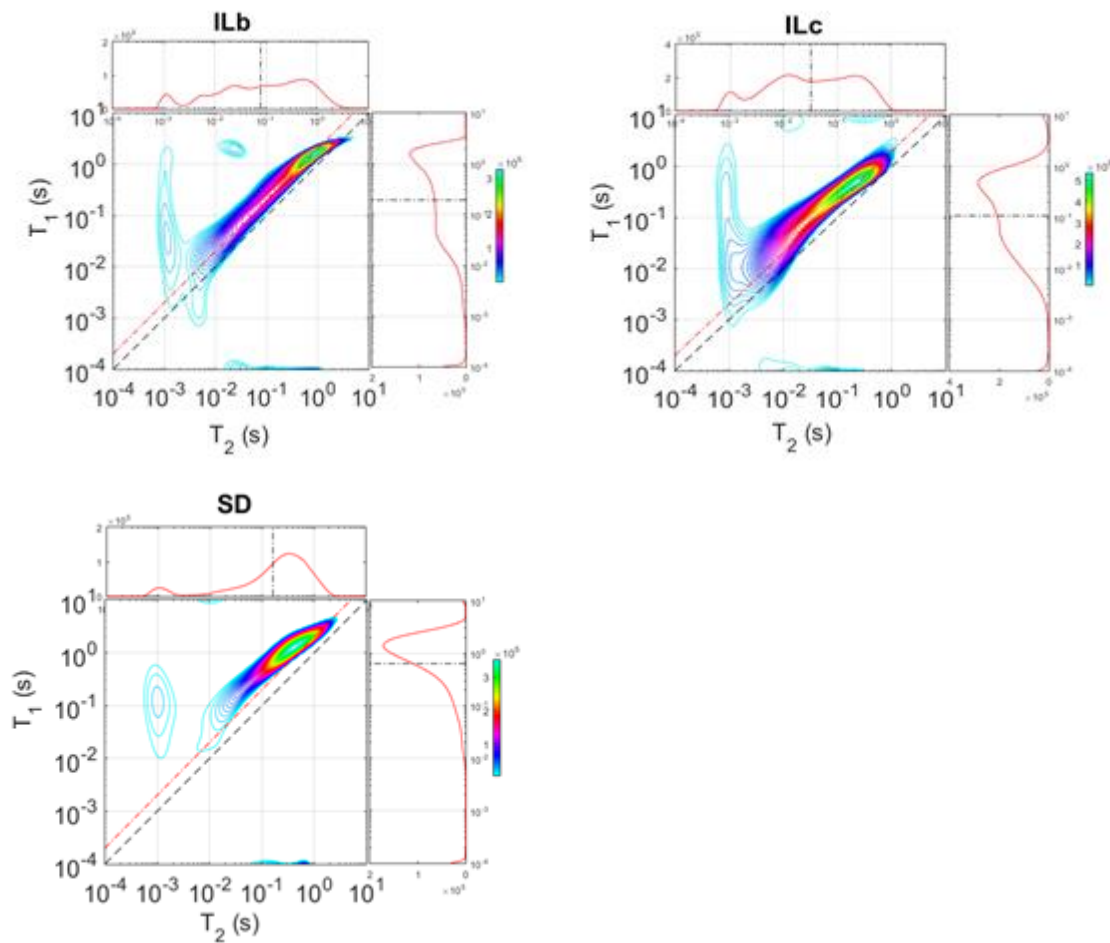




Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 68 – Mapas T_1 - T_2 oriundos do Experimento T_1 - T_2 Simultâneo das amostras de carbonatos.





Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É possível observar que algumas amostras apresentaram mais de um tempo de relaxação longitudinal (T_1) para um único tempo de relaxação transversal (T_2). Tendo em vista que as amostras foram saturadas somente com água deionizada, tal fato pode indicar a presença de diferentes ambientes porosos.

Por outro lado, quando existem poros com T_2 em poros com T_1 muito curto, isto pode causar um problema na confecção dos mapas bidimensionais, de modo que pode haver T_2 com qualquer T_1 , o que faz aparecer sinais alongados verticalmente. Tal fato pode ser observado nas Figuras 43 e 44. Além disso, quando os T_1 e os T_2 apresentam sinais muito curtos, a Transformada de Laplace pode estar considerando os ruídos, fazendo com que apareça sinal onde não existe.

Vale ressaltar que este experimento não é o foco do estudo, mas cabe demonstrar que por meio do experimento T_2 F-TREx é possível obter os mapas bidimensional T_1 versus T_2 por meio do experimento T_1 - T_2 Simultâneo, experimento proposto pelo grupo LEAR.