

GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PETROFÍSICA E GEOQUÍMICA DE
ROCHAS CARBONÁTICAS SINTERIZADAS COM CONTEÚDO DE
MAGNETITA NANOMÉTRICA

Jonatã Barbosa Teixeira

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Geofísica do Observatório Nacional, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em Geofísica.

Orientador: Dr. Daniel Ribeiro Franco (ON/MCTI)

Coorientadores: Dra. Silvia Lorena Bejarano Bermudez (LRAP-UFRJ)

Dr. Ricardo Ivan Ferreira da Trindade (IAG/USP)

Dra. Gabriella Fazio (ON/MCTI)

Rio de Janeiro

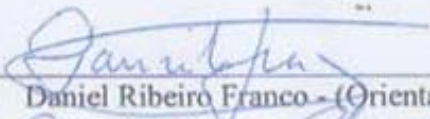
Abril 2025

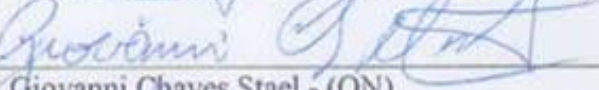
"Geração e caracterização petrofísica e geoquímica de rochas carbonáticas sinterizadas com conteúdo de magnetita nanométrica"

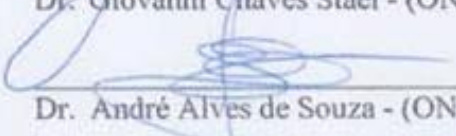
Jonatã Barbosa Teixeira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOFÍSICA DO OBSERVATÓRIO NACIONAL COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM GEOFÍSICA.

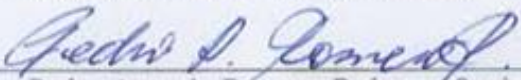
Aprovada por:


Dr. Daniel Ribeiro Franco - (Orientador) – (ON)


Dr. Giovanni Chaves Stael - (ON)


Dr. André Alves de Souza - (ON)

Márcio César Pereira
Dr. Márcio César Pereira - (UFVJM)


Dr. Pedro Antonio Romero Rojas – (Senior Petrophysics Consultant)

RIO DE JANEIRO – BRASIL

29 DE ABRIL DE 2025

Dedico esta Tese à minha família.

Agradecimentos

Ao escrever esses agradecimentos, sou transportado de volta aos tempos do ensino médio no Colégio Pedro II, onde tive meus primeiros contatos com os laboratórios lá existentes. Lembro-me vividamente dos primeiros momentos no laboratório de química, observando as vidrarias dispostas nas bancadas. Foi nesses dias que meu fascínio pela ciência começou a florescer. A realização deste projeto de doutorado nunca teria sido possível sem o apoio essencial de diversas pessoas que tive o privilégio de conhecer ao longo desses anos. Suas contribuições valiosas abriram portas e me permitiram crescer e me desenvolver como pesquisador. Agradeço de coração pelo suporte emocional, técnico e científico que recebi, pois sem ele, este ciclo não poderia ser concluído. Serei eternamente grato pelo impacto significativo que cada um de vocês teve em minha jornada acadêmica.

Aos meus amados pais, Bárbara e Antônio, e à minha irmã Maria Carolina e tia Claudia, gostaria de expressar minha gratidão infinita. O apoio incansável que vocês me proporcionaram, ao acreditarem em mim e me incentivarem. Obrigado por serem minha base sólida e por me inspirarem. Sou eternamente grato por todo amor e apoio que vocês me deram ao longo desses difíceis anos. À minha querida Thatyane Alecrim, por todo apoio incondicional ao longo desses anos, companheirismo e incentivos para me manter no foco.

Ao meu orientador, Dr. Daniel Ribeiro Franco, gostaria de expressar toda a minha gratidão por ter aceitado me orientar. Por toda confiança, apoio, paciência, disposição e incentivos, principalmente quando as coisas no projeto não estavam tão bem. Muito obrigado pelas excelentes discussões, incentivos e mentoria transmitidas em todas as etapas deste trabalho.

À minha coorientadora, Dra. Silvia Lorena Bejarano Bermudez, por todas as discussões, apoio, paciência e incentivos transmitidos.

À minha coorientadora, Dra. Gabriella Fazio, por todas as discussões, *insights*, incentivo, conhecimento, paciência, disposição e amizade.

Ao meu coorientador, Dr. Ricardo Ivan Ferreira da Trindade, pelo apoio e suporte nas análises de caracterização magnética das minhas amostras.

À professora, Dra. Ângela Leão Andrade, por todo apoio, incentivo, disposição, paciência, liderança e ensinamentos passados para a síntese das nanopartículas de magnetita. Muito obrigado por todas as análises químicas e excelentes discussões sobre nossos resultados. Estendo aqui meus agradecimentos aos professores, Dr. José Domingos Fabris, que colaborou com excelentes *insights* para nossas análises, além de

sempre contribuir com excelentes ideias para nossas discussões e, Dr. Adilson Candido da Silva, muito obrigado por todas as discussões acerca das análises catalíticas e de lixiviação.

Ao professor, Dr. Tito José Bonagamba, pelo apoio e suporte nas análises de RMN.

Ao amigo Vitor Emmanuel Paes Silveira, cuja amizade e conhecimento se tornaram referências em minha vida.

Aos colegas de LPC2M, Natalia, Mariane, Jhon, Raysa, Guilherme e Mariana por toda ajuda e discussões sobre os dados e resultados. Obrigado também pelos momentos de companheirismo.

Aos colegas de ON, Lucca, Rodrigo, Roberto e Hugo pelos momentos de descontração e companheirismo.

Ao colega, Dr. Agide Gimenez Marassi e ao Laboratório de RMN de Alta Resolução pela ajuda com as medidas de RMN.

Aos professores, que me receberam em seus laboratórios, Dr. Marco Antônio Rodrigues de Ceia (UENF), Dr. Luiz Carlos Bertolino (CETEM), Dra. Raquel Quadros Velloso (PUC-RJ), Dr. Guilherme Jorge Brigolini Silva (UFOP) e Dr. Rodrigo Corrêa (UFOP) pelos conhecimentos transmitidos, suporte e apoio.

Aos técnicos do ON, Luiz Henrique, André Albernaz, Farias, Kanedy, dentre outros, que sempre estiveram dispostos a me ajudar no que fosse preciso.

Ao Observatório Nacional, por toda infraestrutura e suporte.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida ao longo deste projeto de doutorado, fundamental para o custeio das minhas despesas.

Resumo da Tese apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Geofísica do Observatório Nacional como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Geofísica.

GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO PETROFÍSICA E GEOQUÍMICA DE ROCHAS CARBONÁTICAS SINTERIZADAS COM CONTEÚDO DE MAGNETITA NANOMÉTRICA

Jonatã Barbosa Teixeira

Abril/2025

A presença de magnetita (Fe_3O_4) em sistemas petrolíferos representa um fator importante no entendimento de imprecisões relacionados a formações carbonáticas, que influenciam tanto a exploração, quanto a análise petrofísica desses reservatórios. Nesta tese de doutorado, investigamos os efeitos da magnetita sintetizada, usando o método de co-precipitação, em diversas granulometrias e concentrações, explorando sua relação com o espaço poroso em diferentes porosidades e o fluido presente no reservatório. Os resultados consistem em dois artigos principais. O primeiro artigo, investiga como as variações de pH induzidas por ácido afetam as propriedades de superfície e as atividades catalíticas e de lixiviação de magnetitas nanométricas e micrométricas em detrimento da presença de naftaleno. Estas mudanças são cruciais para os processos de decomposição química em reservatórios carbonáticos. Ao analisar o desempenho catalítico em diferentes condições de pH, o projeto fornece *insights* valiosos sobre os potenciais impactos ambientais e aplicações práticas do fraturamento ácido, especialmente relevantes para a Recuperação Avançada do Petróleo (EOR). Notou-se, que em condições ácidas, os íons Fe^{2+} lixiviados da magnetita oxidam o naftaleno, revelando seu papel crucial na decomposição química de substratos orgânicos no petróleo extraído de rochas com magnetita. Descobriu-se, que a estrutura química e cristalográfica da magnetita influencia significativamente a decomposição do naftaleno, usado como modelo de Hidrocarboneto Aromático Policíclico (PAH). Além disso, a morfologia dos grãos de magnetita, seja micro ou nano granulométrico, desempenha um papel importante como catalisador heterogêneo, juntamente com a acidez do meio aquoso. Catalisadores homogêneos demonstraram maior eficiência na decomposição do naftaleno, seguidos por amostras de magnetita nanométrica e micrométrica, que atuam como catalisadores heterogêneos. O segundo artigo, utiliza de métodos laboratoriais para investigar as interferências, que as magnetitas podem causar no espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e por consequência nas estimativas de petrofísica baseadas em RMN. Foram preparados doze carbonatos sintéticos com diferentes

concentrações de magnetitas e diferentes porosidades, sendo realizadas caracterizações mineralógicas e magnéticas. Além disso, o estudo incluiu análises por porosimetria a gás e a estimativa de permeabilidade por meio de permeâmetro. Observou-se, que os deslocamentos no espectro de T_2 estão fortemente correlacionados com o aumento da susceptibilidade magnética. O gradiente de relaxação difusional contribuiu para a sobreposição da susceptibilidade magnética dos carbonatos em relação à quantidade de porosidade em amostras com concentrações mais elevadas de magnetita, quanto nos carbonatos com menores quantidades de magnetita quem modulou a curva de T_2 foi a relaxatividade superficial. Estes resultados encontram forte correlação entre a taxa de relaxação difusional e a concentração de magnetita. Enfatiza-se, que para utilizar as taxas de relaxação por RMN na estimativa de porosidade e permeabilidade em rochas carbonáticas, é preciso levar em consideração os efeitos causados pela magnetita. Em suma, esses estudos representam uma contribuição significativa para o avanço do conhecimento na caracterização de minerais magnéticos em formações carbonáticas de sistemas petrolíferos, explorando sua interação com o espaço permoporoso, seu preenchimento e aprimorando a compreensão do potencial permoporoso. Oferecendo assim, conhecimentos para futuras pesquisas em reações químicas na caracterização magnética de carbonatos, recuperação avançada de petróleo e na estimativa de porosidade e permeabilidade com base em espectros de T_2 .

Palavras-chave: Petrofísica; Magnetismo de Rocha; Sistema Permoporoso; Interferências no Sinal de RMN; Recuperação Avançada do Petróleo; Catálise.

Abstract of the Thesis presented to the National Observatory's Graduate Program
in Geophysics as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Geophysics.

GENERATION AND PETROPHYSICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF CARBONATE ROCKS SINTERED WITH NANOMETRIC MAGNETITE CONTENT

Jonatã Barbosa Teixeira

April/2025

The presence of magnetite (Fe_3O_4) in petroleum systems represents an important factor in understanding inaccuracies related to carbonate formations, which influence both exploration and the petrophysical analysis of these reservoirs. In this doctoral thesis, we investigate the effects of synthesized magnetite, using the co-precipitation method, in various grain sizes and concentrations, exploring its relationship with the pore space in different porosities and the fluid present in the reservoir. The results consist of two main articles. The first article investigates how pH variations induced by acid affect the surface properties and catalytic and leaching activities of nanometric and micrometric magnetites, particularly in the presence of naphthalene. These changes are crucial for chemical decomposition processes in carbonate reservoirs. By analyzing catalytic performance under different pH conditions, the project provides valuable insights into the potential environmental impacts and practical applications of acid fracturing, particularly relevant to Enhanced Oil Recovery (EOR). It was noted that under acidic conditions, the Fe^{2+} ions leached from magnetite oxidize naphthalene, revealing their crucial role in the chemical decomposition of organic substrates in oil extracted from rocks containing magnetite. It was discovered that the chemical and crystallographic structure of magnetite significantly influences the decomposition of naphthalene, used as a model of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH). Additionally, the morphology of magnetite grains, whether micro or nanometric, plays an important role as a heterogeneous catalyst, along with the acidity of the aqueous medium. Homogeneous catalysts demonstrated greater efficiency in decomposing naphthalene, followed by samples of nanometric and micrometric magnetite, which act as heterogeneous catalysts. The second article employs laboratory methods to investigate the interferences that magnetites may cause in Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra and consequently in petrophysical estimates based on NMR. Twelve synthetic carbonates with different concentrations of magnetites and varying porosities were prepared, and mineralogical and magnetic characterizations were performed. Furthermore, the study included gas porosimetry analyses and permeability estimation using a permeameter. It was observed that shifts in the T_2 spectrum are strongly correlated with increased magnetic susceptibility. The gradient of diffusive relaxation

contributed to the overlap of the magnetic susceptibility of carbonates concerning the amount of porosity in samples with higher magnetite concentrations, while in carbonates with lower amounts of magnetite, the surface relaxivity modulated the T_2 curve. These results show a strong correlation between the rate of diffusive relaxation and the concentration of magnetite. It is emphasized that to utilize relaxation rates from NMR in estimating porosity and permeability in carbonate rocks, one must consider the effects caused by magnetite. In summary, these studies represent a significant contribution to advancing knowledge in the characterization of magnetic minerals in carbonate formations of petroleum systems, exploring their interaction with pore space, their filling, and enhancing the understanding of pore potential. This provides insights for future research on chemical reactions in the magnetic characterization of carbonates, enhanced oil recovery, and the estimation of porosity and permeability based on T_2 spectra.

Keywords: Petrophysics; Rock Magnetism; Porous System; NMR Signal Interferences; Enhanced Oil Recovery; Catalysis.

Lista de Abreviaturas e Simbologia

FORC	Curvas de Reversão de Primeira Ordem
MRI	Magnetização Remanente Isotérmica
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
EDS	Detector de Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raios-X
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
EOR	Recuperação Avançada de Petróleo
PAH	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
psi	unidade de pressão por polegada quadrada
BPP	Bloembergen-Pound-Purcell
FID	<i>Free Induction Decay</i>
FS	Fator suavização
CLG	log-gaussiana cumulativa
rf	radiofrequência
Mrs	Magnetização remanente de saturação
MD	Multidomínio
SD	Domínio simples
PSD	Pseudodomínio
V	Vortex
SP	Domínio superparamagnético
Ms	Magnetização de saturação
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
RT	<i>Room Temperature</i>
mD	mili-Darcy
Tv	Transição de Verwey
TM	Transição de Morin
CC	Carbonato de Controle
CM	Carbonato com Magnetita

k	Permeabilidade
ϕ	Porosidade
M_0	Magnetização de equilíbrio
M_{xy}	Magnetização transversal
V_R	volume da rocha
V_G	volume total dos grãos
V_P	volume de poros
T_1	Tempo de relaxação longitudinal
T_2	Tempo de relaxação transversal
B_0	Campo magnético estático
B_1	Campo magnético oscilante
χ	susceptibilidade magnética
G	Gradiente pulsado de campo magnético
T	Tesla
D	Difusão
I	Intensidade
θ	ângulo de incidência
2θ	ângulo de espalhamento
γ	constante giromagnética
L	precessão de Larmor
$\mathcal{L}$	função de Langevin
A	coeficiente de Rayleigh
H_c	força coercitiva
λ_s	constante anisotrópica magnetostrictiva de saturação
t_E	<i>echo-time</i>
μ	momento magnético
v	velocidade do fluido
q	fluxo

A	área seccional da rocha
μ	viscosidade do fluido
l	comprimento da rocha na direção do fluxo
p	pressão
τ_m	tempo de correlação da difusão superficial das moléculas do fluido na superfície do poro
τ_s	tempo de residência superficial dessas mesmas moléculas

Sumário

1	Introdução.....	1
1.1	Contextualização e Justificativa.....	1
1.2	Objetivos gerais e específicos	4
1.3	Estruturação da Tese.....	5
2	Referencial teórico	9
2.1	Minerais Magnéticos.....	9
2.1.1	Óxidos de Ferro e Titânio.....	9
2.2	Recuperação avançada de petróleo em carbonatos	13
2.3	Minerais portadores de Fe em carbonatos	15
3	Materiais e Metodologia	17
3.1	Preparação das amostras sintéticas.....	17
3.1.1	Síntese de magnetitas	17
3.1.1.1	Magnetitas 10 – 25 nm.....	18
3.1.1.2	Magnetitas 25 – 60 nm e 2 –5 µm.....	19
3.1.2	Amostras carbonáticas sintéticas.....	20
3.2	Petrofísica.....	24
3.2.1	Petrofísica básica.....	25
3.2.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
3.3	Caracterização de Portadores Magnéticos	27
3.3.1	Susceptibilidade Magnética e Curvas Termomagnéticas.....	27
3.3.2	Curvas de Histerese.....	28
3.3.3	Diagramas FORC.....	29
3.3.4	Curvas de Aquisição de Magnetização Remanente Isotérmica (MRI).....	30
3.4	Caracterização mineralógica	32
3.4.1	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Detector de Energia Dispersiva (EDS)	32
3.4.2	Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).....	33

3.5	Testes de catálise e lixiviação de Fe	34
4	Manuscrito # 1: Interaction of the naphthalene-induced catalysis and leaching of magnetite: insights on acid fracturing for oil and gas recovery efficiency	36
5	Manuscrito # 2: Nanometer-sized magnetite and its impact on ¹H NMR petrophysical characterization of synthetic carbonates	54
6	Considerações Finais	86
7	Referências Bibliográficas	90
	Apêndice I.....	114
	Apêndice II	141

Lista de Figuras

Figura 2-1 Diagrama ternário das soluções solidas de titanomagnetitas (x) e titanohematitas (y). Linha tracejada indica o grau de oxidação das titanomagnetitas, o que resulta em composições no campo das titanohematitas (área em cinza Dunlop & Özdemir, 2001). ..	10
Figura 2-2 Estrutura de espinélio inverso da magnetita e o posicionamento de cada cátion que compõe a sua estrutura (modificado de Nadoll et al., 2014).....	11
Figura 2-3 Dados experimentais e o ajuste teórico da variação de magnetização espontânea (M_s) com a temperatura para magnetita (Dunlop & Özdemir, 2001).....	12
Figura 2-4 Remanência de saturação adquirida a $T = 110K$. a) A transição de Verwey é denotada pela queda na remanência nesta temperatura para magnetitas estequiométricas. b) Magnetita parcialmente oxidada (Özdemir et al., 1993).	13
Figura 3-1 a) Modelo mostrando os frascos vedados e unidos por uma mangueira; b) Passagem do hidróxido de amônio concentrado por volatilização; e c) frascos na banca em room temperature (rt).....	20
Figura 3-2 a) Vista de cima da amostra carbonática confeccionada em molde; b) Vista frontal da amostra confeccionada em molde; c) Vista frontal do plugue cortado; e d) Vista de cima do plugue cortado.	23

Lista de Tabelas

Tabela 3-1 Quantidade de arcabouço e fluído cimentante utilizados nos moldes da síntese dos blocos de amostras carbonáticas.....	21
Tabela 3-2 Quantidades de magnetitas (~10 – 60 nm) inseridas nos moldes de blocos carbonáticos.	22
Tabela 3-3 Distribuição de porosidade das amostras sintéticas preparadas com concentrações distintas de magnetitas.	24

Capítulo 1

1 Introdução

1.1 Contextualização e Justificativa

A presença da magnetita (Fe_3O_4) em sistemas petrolíferos desempenha um papel crucial na compreensão das heterogeneidades em formações carbonáticas, influenciando tanto a exploração, quanto a análise petrofísica desses reservatórios. Como um mineral ferrimagnético, que ocorre em quantidades traço, a magnetita tem o potencial de alterar substancialmente as propriedades físicas e químicas dos reservatórios de petróleo, impactando diretamente na aquisição de curvas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), consequentemente na interpretação do espaço permoporoso, e nos resultados práticos de técnicas avançadas de recuperação de petróleo (EOR). Em muitos reservatórios do mundo, cerca de dois terços do petróleo presente não pode ser recuperado por métodos de produção convencionais (Divandari et al., 2019). Portanto, há um enorme potencial no estudo dos efeitos, que a magnetita e a sua relação com o espaço permoporoso preenchido por água e/ou petróleo podem causar nas análises petrofísicas pela RMN e nas reações físico-químicas de técnicas de EOR utilizadas, como o fraturamento ácido em formações carbonáticas (Divandari et al., 2019; Omelyanchik et al., 2021).

Sendo uma das técnicas mais versáteis de investigação científica experimental e de complexidade multidisciplinar, a RMN vem se consolidando nas últimas décadas (Vincent et al., 2011; Min et al., 2019; Mondal & Singh, 2024) como um dos métodos indiretos mais importantes para a caracterização de propriedades petrofísicas de rochas reservatório, e também de seus fluidos saturantes (água e óleo). Isso se deve por ser uma técnica não destrutiva que fornece diversos parâmetros como porosidade, permeabilidade, distribuição de tamanho de poros, saturação de fluídos e molhabilidade no estudo de microporosidade (Kenyon, 1989; 1997; Straley et al., 1995; Kleinberg & Jackson, 2001).

A RMN também se destaca no estudo da dinâmica, estrutura e conformação de materiais. Devido à sua versatilidade, a técnica também tem sido empregada na área de hidrogeofísica (e.g., Clayton, 2006), na caracterização de sistemas aluvionares, bem como em avaliações de condutividade hidráulica (e.g., Shushakov, 1996; Legchenko et al., 2002). Em particular, estudos baseados na RMN para determinação da permeabilidade em poços de reservatórios na exploração de petróleo e gás tem sido propostos desde a década de

1960 (Seevers, 1966; Timur, 1969; Korb et al., 2003; Darling, 2005; Baker et al., 2015b; Min et al., 2019; Alyafei, 2021), haja vista, por se tratar de uma técnica que pode ser utilizada diretamente nos poços de exploração. Ao longo das últimas décadas, a RMN alcançou um papel de destaque em pesquisas na interface rochas/fluídos e impurezas contaminantes (e.g., Godefroy et al., 2001; Korb et al., 2003). Assim, pela utilização da ferramenta como método de investigação em diversas áreas das geociências, há a necessidade de promover avaliações mais profundas acerca dos possíveis efeitos da interação rochas/fluídos, que possam causar interferências em medidas baseadas no fenômeno de relaxação magnética – com consequente impacto sobre a avaliação qualitativa de rochas.

No entanto, a RMN, ainda é pouco difundida para determinar a influência de minerais ferrimagnéticos *sensu stricto* em resultados petrofísicos, bem como seu comportamento em meios permoporosos. Nas últimas décadas, alguns autores (e.g., Kenyon, 1997; Keating & Knight, 2007; 2008; 2010; 2012 Jácomo et al., 2020) introduziram os primeiros estudos da interferência magnética na curva de RMN, mas com alcance limitado por não conter a variação do espaço poroso amplo para todos os tipos de variações porosas quantitativa/qualitativa, além da variação da quantidade de material magnético presente nessas rochas.

O fraturamento ácido em sistemas petrolíferos, tem sido cada vez mais aplicado para Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) em reservatórios carbonáticos (e.g., Anderson e Fredrickson, 1989; Chang, 2022; Al Shargabi et al., 2023). Esta é uma técnica que consiste essencialmente na injeção de ácido em pressões elevadas criando fraturas hidráulicas e, desta forma, melhorando artificialmente a permeabilidade do reservatório (e.g., Zhu et al., 2022; Wang et al., 2024). Com o avanço das técnicas de EOR (e.g., Agi et al., 2020; Wang et al., 2024; Rodriguez e Shaffer, 2024; Baban et al., 2024; Al Malki et al., 2024), faz-se necessário cautelosas considerações acerca dos diversos fatores que podem influenciar esse processo complexo. Nesse contexto, um aspecto de relevância científica envolve o papel da catálise em uma ampla gama de reações químicas, que possibilita a transformação mais rápida de reagentes em produtos, aumentando a eficiência química no processo de fraturamento ácido (e.g., Kannappan e Rajmohan, 2020; Ramzan et al., 2021; Jiao e Stoddart, 2022; Kate et al., 2022; Centi e Perathoner, 2023; Lateef, 2023; Liu et al., 2023; Kader e Rashid, 2023; Zhang et al., 2023).

Particularmente, a magnetita (Fe_3O_4) - discutida como o mineral magnético mais abundante da Terra (Roberts et al., 2013), contém de forma única íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua

estrutura cristalográfica - influencia significativamente em processos catalíticos e interage com reações químicas, como lixiviação mineral e processos de dissolução em ambientes ácidos (Hussain et al., 2021). Este mineral, tem sido extensivamente estudado por suas excelentes propriedades catalíticas em diversas reações redox, especialmente para assembléias de partículas pequenas, com grandes áreas superficiais (e.g., Ranganath e Glorius, 2011; Gawande et al., 2013; Liu et al., 2023).

O potencial catalítico significativo da magnetita pode alterar compostos como o naftaleno ($C_{10}H_8$), que é o hidrocarboneto policíclico aromático (PAH) mais abundante em média global e simples no petróleo. A ocorrência de PAHs em sistemas petrolíferos varia entre 1% a 10%, enquanto o naftaleno pode ser encontrado em quantidades que vão de traços de dezenas de ppm até cerca de 1% em óleos mais pesados (Pampanin e Sydnes, 2013; Itodo et al., 2019; Amakiri et al., 2022). No entanto, o comportamento catalítico e a estabilidade da magnetita em ambientes de baixo pH, que podem levar a fenômenos como lixiviação de íons metálicos com a subsequente queda na atividade catalítica e estabilidade química ao longo do tempo, não foram completamente investigados (Hussain et al., 2021). Essas reações, ao longo do tempo, podem resultar em interpretações imprecisas nas estimativas provenientes de análises de RMN. Nesse contexto, é fundamental uma melhor compreensão do comportamento catalítico e dos fenômenos de lixiviação da magnetita presente em rochas carbonáticas contendo PAHs, que pode proporcionar *insights* potenciais para a EOR (Abu Mukh-Qasem e Gdanken, 2005; Henry et al., 2013; Sukesh e Deka, 2018; Omid et al., 2020; Shen et al., 2021; Hussain et al., 2021).

Desta forma, nos deparamos com duas problemáticas enfrentadas em estudos de rochas reservatórios - que se estende tanto na parte exploratória, quanto na etapa de pesquisas de análise petrofísica baseadas em RMN - em que a presença de magnetita nos sistemas petrolíferos carbonáticos tem papel fundamental na avaliação do reservatório. Na primeira, temos que a verificação de diferentes conteúdos de peso/volume de magnetita – que podem estar dispostos no arcabouço rochoso como cimento, matriz, ou fragmento detrítico - poderia, a princípio, influenciar a avaliação de propriedades petrofísicas de uma rocha reservatório a partir da estimativa de RMN e contribuir com leituras imprecisas (e.g., Godefroy et al., 2001; Korb et al., 2003; Keating & Knight, 2007; 2008). Sabendo-se a participação qualitativo-quantitativa de magnetita, pôde-se identificar a sua interferência nos resultados petrofísicos do sinal de relaxação magnética. Na segunda, investigou-se o desempenho catalítico e o comportamento de lixiviação da magnetita com granulometria nanométrica à micrométrica, em amostras comerciais (micrométrica) e sintéticas

(nanométrica) em condições ácidas ($\text{pH} \approx 2,3$). Além disso, comparou-se esses procedimentos catalíticos nas mesmas condições em um ambiente básico ($\text{pH} \approx 8,4$), que é uma condição natural em ambientes carbonáticos. Essas duas condições foram implementadas para avaliar as variações ambientais e seus efeitos nas propriedades de superfície específica da magnetita e para avaliar sua atividade catalítica em reações específicas durante a diminuição do pH, como nos processos de fraturamento ácido. Adicionalmente, exploramos o comportamento de lixiviação de íons metálicos de amostras de magnetita e seu impacto no desempenho catalítico. Com isso, o principal objetivo foi investigar a estabilidade química e a potencial decomposição do naftaleno dentro de reservatórios carbonáticos contendo magnetita sob condições simuladas de fraturamento ácido.

1.2 Objetivos gerais e específicos

O objetivo central deste doutorado foi contribuir acerca do conhecimento dos efeitos da presença da magnetita nos sistemas petrolíferos, tanto em relação aos ruídos causados em curvas de aquisição de RMN quanto na redução da recuperação de óleo por meio de processos de fraturamento ácido, onde mesmo a magnetita se tratando de um mineral traço em rochas sedimentares, ela pode influenciar tanto a parte exploratória quanto na análise petrofísica. Portanto, o objetivo deste projeto foi investigar a influência da magnetita e suas distintas granulometrias como condicionante em estimativas de pesquisas do espaço permoporoso e como condicionante da qualidade do óleo e na melhor recuperação dele na fase exploratória.

Conforme discutido anteriormente, o objetivo geral da presente proposta de doutoramento visa estudar a influência, por presença de magnetita, no sinal de RMN em amostras carbonáticas sintéticas e a influência na EOR com estudo catalítico das magnetitas em detrimento do naftaleno, por meio de quatro avaliações: (1) variação da distribuição das magnetitas em função da estrutura permoporosa em amostras carbonáticas sintéticas; (2) comparação dos padrões de perturbação no sinal RMN verificados em (1) com resultados obtidos a partir de amostras brancas, sem a presença de magnetita; (3) avaliação da resposta da RMN em função da susceptibilidade magnética e da distribuição permoporosa; e (4) verificação de como as mudanças de pH induzidas por ácido influenciam as propriedades de superfície específica e as atividades catalíticas tanto da magnetita micrométrica quanto da nanométrica.

Os objetivos específicos envolveram as seguintes etapas:

- (i) síntese e preparação de magnetitas (Fe_3O_4 com tamanhos de grãos variáveis) e de matrizes sintéticas carbonáticas (plugues, com variação de distribuição de tamanho de poros);
- (ii) caracterização mineralógica das amostras sintéticas carbonáticas;
- (iii) medidas de petrofísica básica e especial das amostras de plugues preparados a partir de (i);
- (iv) medidas de susceptibilidade magnética e de RMN das amostras de plugues sintéticos;
- (v) avaliação da influência da variabilidade de conteúdo magnético e/ou distribuição de tamanho de poros sobre o sinal RMN;
- (vi) integração dos dados provenientes dos testes com amostras sintéticas com magnetita e comparação dos padrões de perturbação no sinal RMN com amostras branco;
- (vii) caracterização das nanopartículas de magnetitas sintetizadas em (i) em Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV);
- (viii) realização de dois testes catalíticos nas distintas amostras de magnetitas (nanométricas e micrométricas) em detrimento da decomposição do naftaleno e peróxido de hidrogênio (H_2O_2);
- (ix) testes de lixiviação de Fe em pH ácido, emulando o processo de fraturamento ácido, e em pH básico, emulando um sistema petrolífero onde não ocorreu o fraturamento ácido como forma de EOR.

1.3 Estruturação da Tese

Este tema é de grande relevância por preencher uma importante lacuna no estudo de interferências causadas no espectro de RMN na fase de pesquisa da indústria petrolífera, quanto no estudo de reações ocorrentes na fase de exploração do petróleo e sua melhor recuperação (EOR), causados por magnetitas com diferentes granulometria em rochas carbonáticas. Isso é de grande interesse para investigação de meios permoporosos em diferentes campos do setor produtivo e nas Ciências da Terra. A tese está composta por sete capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução ao tema abordado, incluindo a motivação para a escolha do assunto e a exposição dos objetivos gerais e específicos da

tese. Além disso, este capítulo apresenta uma descrição da organização deste doutorado, bem como a justificativa para a seleção do tema.

O segundo capítulo, apresenta a contextualização teórica da tese de doutoramento, no qual discorre acerca dos conceitos fundamentais para o seu desenvolvimento. A discussão apresentada visa um melhor entendimento do comportamento magnético dos minerais, que formam o arcabouço sedimentar de rochas carbonáticas e as mais variadas formas de ocorrência. Adicionalmente, o capítulo discorre sobre os conceitos para o entendimento da EOR em reservatórios carbonáticos, apontando problemáticas quanto a acidez do pacote sedimentar e a ocorrência de magnetita e minerais magnéticos.

O terceiro capítulo, apresenta todas as experimentações laboratoriais utilizadas, que foram estruturadas com o objetivo de sintetizar amostras de magnetitas com distintas granulometrias, tanto para os testes de interferências magnéticas no espectro de RMN em plugues de rochas carbonáticas sintéticas, quanto para os testes de catálise e lixiviação da magnetita em detrimento do naftaleno (PAH) ao longo do doutorado.

O quarto capítulo, apresenta o primeiro manuscrito produzido durante o projeto, intitulado *“Interaction of the naphthalene-induced catalysis and leaching of magnetite: insights on acid fracturing for oil and gas recovery efficiency”* e submetido ao periódico *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* em maio de 2024. No manuscrito em questão, investigamos como as mudanças de pH induzidas por ácido que influenciam as propriedades de superfície e as atividades catalíticas tanto da magnetita micrométrica quanto da nanométrica (sintética). Isso contribui significativamente para os processos de decomposição química nos reservatórios de carbonato. Ao comparar o desempenho catalítico em duas diferentes condições de pH, o estudo fornece *insights* valiosos sobre os potenciais impactos ambientais e aplicações práticas do fraturamento ácido, altamente relevantes para os processos de recuperação de petróleo. Dada a profundidade técnica e as implicações práticas dentro da indústria de petróleo, acreditamos que o estudo é de interesse multidisciplinar para geocientistas. As discussões deste trabalho são voltadas ao contexto de produção de petróleo.

O quinto capítulo, apresenta o segundo manuscrito produzido durante o projeto, intitulado *“Nanometer-sized magnetite and its impact on ^1H NMR petrophysical Characterization of Synthetic carbonates”* e submetido ao periódico *Geoenergy Science and Engineering* em março de 2025. Os primeiros resultados deste mesmo estudo foram expostos em uma apresentação no *7th LatinMag Biennial Meeting 2023*, sob título de

“Characterization of synthetic carbonate rocks containing magnetite coprecipitation method”. No manuscrito em questão, através de métodos laboratoriais, examinamos a influência da magnetita, sintetizada pelo método de co-precipitação, no tempo de relaxação T_2 em amostras sintéticas de carbonato utilizando a RMN. Foram utilizadas doze amostras de carbonatos sintetizados, variando a concentração de magnetitas e espaço permoporoso. O estudo foi realizado dividindo as amostras em três grupos com diferentes faixas de porosidade. Os resultados deste estudo indicam que: (1) a síntese produziu com sucesso amostras com propriedades consistentes, mostrando uma diminuição no volume de poros com o aumento do fluido de cimento e um aumento correspondente nas propriedades magnéticas com maior concentração de magnetita; (2) as estimativas de porosidade por meio da RMN foram significativamente afetadas pela presença de magnetita, exibindo uma notável redução na intensidade dos picos de T_2 e um deslocamento nas curvas de relaxação para tempos mais curtos, provavelmente devido ao aumento do gradiente interno nos poros; e (3) o aumento nas concentrações de magnetita induziu distorções não lineares em ϕ_{NMR} , levando a desvios sistemáticos dos valores esperados e, conseqüentemente, causando subestimação da porosidade. As discussões deste manuscrito são voltadas ao contexto de pesquisas na indústria do petróleo.

O sexto capítulo desta tese apresenta as considerações finais do projeto de doutorado, assim como a conexão dos resultados obtidos e perspectivas para trabalhos futuros. No capítulo sete, são apresentados as referências bibliográficas indicadas nos capítulos iniciais (1 ao 3), nos dois manuscritos, nas considerações finais e nos apêndices I e II.

Os apêndices, apresentam fatores que influenciam na relaxatividade medida pela RMN, que contribuem nos resultados e na forma que a curva de relaxação transversal se apresenta após as medidas. A relaxação *bulk*, relaxação de superfície e relaxação de difusão são os principais mecanismos que contribuem nestes resultados, cuja os dois últimos são de maior importância em matriz rochosa com propriedades ferromagnéticas.

Por fim, vale ressaltar, o grande diferencial deste projeto é que boa parte deste estudo foi conduzido a partir de amostras sintéticas, com controle das propriedades permoporosas e das condições físico-químicas das magnetitas. A síntese destas amostras respeitou as características provenientes de rochas naturais, mas com o grande diferencial de variarmos os parâmetros principais para este estudo, que foram: magnetitas sintetizadas, distribuição do tamanho e volume de poros, granulometria dos constituintes

do arcabouço. Adicionalmente, é importante destacar a lacuna científica, que um estudo do comportamento catalítico das magnetitas em detrimento da presença de naftaleno - PAH mais abundante no petróleo – preenche e as implicações ambientais em condições ácidas para os procedimentos de fraturamento ácido em reservatórios carbonáticos, amplamente utilizados na indústria de petróleo e gás, especialmente por se tratar de um contexto de estudo de bancada.

Capítulo 2

2 Referencial teórico

Nesta seção, apresenta-se o referencial teórico desta tese de doutoramento, onde são discutidos os conceitos fundamentais que sustentam seu desenvolvimento. Esses conceitos visam aprimorar o entendimento do comportamento magnético dos minerais que compõem a estrutura sedimentar das rochas carbonáticas e suas diversas formas de ocorrência. Além disso, o capítulo aborda os princípios essenciais para a compreensão da Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) em reservatórios carbonáticos, destacando os desafios associados ao fraturamento ácido.

2.1 Minerais Magnéticos

Toda rocha é composta por um aglomerado de minerais, sendo que uma grande parte deles é de domínio diamagnético e paramagnético. No entanto, alguns minerais possuem a capacidade de aumentar as propriedades magnéticas dessas rochas, o que, por sua vez, pode interferir magneticamente nos resultados de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Entre os fatores que mais influenciam o magnetismo dos minerais, destacam-se: o tipo de mineral magnético que compõe o arcabouço rochoso, o tamanho do mineral, que influencia juntamente com seu hábito e anisotropia magnética, além da forma como a magnetização remanente foi adquirida. Nas próximas subseções, serão abordados os tipos de minerais magnéticos e suas características.

2.1.1 Óxidos de Ferro e Titânio

Dentre os minerais magnéticos, os óxidos de ferro e titânio são os de maior representatividade e importância na crosta terrestre, em sua maioria são opacos e facilmente identificáveis em microscópio (Morad & Aldahan, 1986; Butler, 1998). De maneira geral, as estruturas cristalinas desses minerais são formadas por íons de oxigênio, onde entre os espaços entre as ligações há íons de ferro ferroso (Fe^{2+}), íons de ferro férrico (Fe^{3+}) e titânio (Ti^{4+}). Estes minerais são representados em um diagrama ternário de óxidos de ferro e titânio ($\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$).

Este diagrama é representado na Figura 2-1, onde da esquerda para direita indica enriquecimento das razões férricas (Fe^{3+}) em relação ao ferro ferroso (Fe^{2+}), ou seja, aumento da oxidação também acontece e da base para o topo a concentração das razões férricas e ferrosas diminuem em substituições por íons de titânio (Ti^{4+}) (Tauxe et al., 2020).

Na base do diagrama ternário aparecem a wusita (FeO), onde o íon de oxigênio apresenta valência -2 e por consequência tem um íon ferroso (Fe^{2+}) na composição. A magnetita (Fe_3O_4), principal mineral magnético nesse doutoramento, apresenta dois íons de ferro férrico (Fe^{3+}) e um íon de ferro ferroso (Fe^{2+}), desta forma é mantida a neutralidade elétrica dos íons de oxigênio com carga em -8. A hematita (Fe_2O_3), por sua vez, para manter a neutralidade elétrica dos íons de oxigênio, necessita ser composta por dois íons de ferro férrico (Fe^{3+}) (Butler,1998).

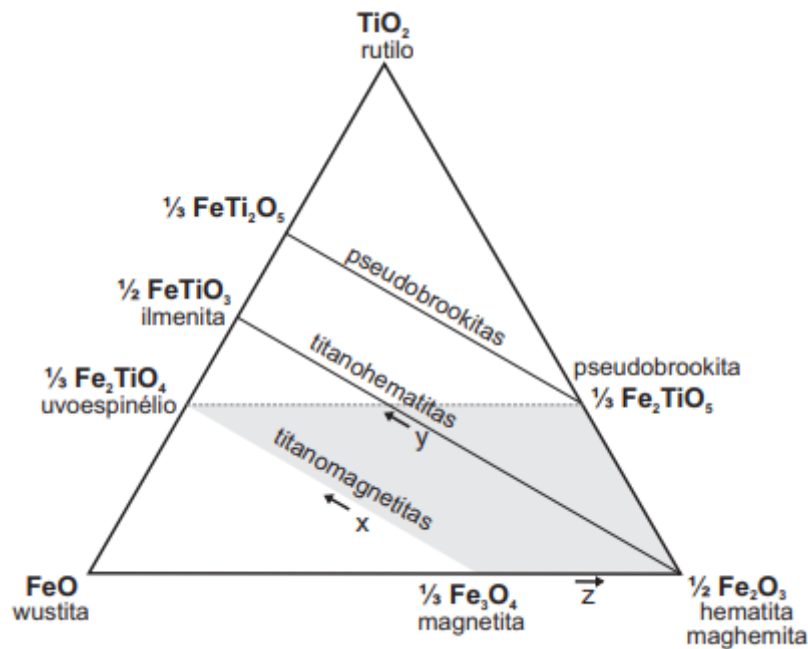


Figura 2-1 Diagrama ternário das soluções sólidas de titanomagnetitas (x) e titanohematitas (y). Linha tracejada indica o grau de oxidação das titanomagnetitas, o que resulta em composições no campo das titanohematitas (área em cinza Dunlop & Özdemir, 2001).

Percebe-se, que no diagrama ternário há duas séries de soluções sólidas, chamadas de série das titanomagnetitas ($(\text{Fe}^{2+}_{(1-x)}\text{Ti}^{4+}_x)(\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4)$) e titanohematitas ($\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{(2-2x)}\text{Ti}^{4+}_x\text{O}^{2-}_3$), onde x indica a concentração de titânio. Membros de ambas as séries são fases de cristalização em rochas ígneas, geralmente constituindo de 1% a 5% do volume das rochas (Butler,1998). As pseudobrookitas são minerais paramagnéticos em temperatura ambiente.

Magnetitas, assim como minerais da série da titanohematitas (incluindo principalmente a ilmenita) ocorrem em material magmático de alta temperatura de oxidação, sendo conhecido também como oxidação deutérica. Nas rochas sedimentares, magnetita ocorre frequentemente como componente detrítico, podendo ser também produzido autigenicamente pela diagênese, assim sendo precipitado nas bordas dos grãos dos

minerais (atuando como cimento) e, não menos importante, sendo formado por bactérias magnetotáticas presentes no pacote sedimentar (Tauxe et al., 2020).

A magnetita é ferrimagnética, sendo o principal óxido de ferro encontrado naturalmente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, possui a estrutura cristalina disposta em um espinélio invertido formado em uma rede cúbica de face centrada, sendo sua estequiometria geral AB_2O_4 . Onde, no sítio A pode ser representado por cátions bivalentes como Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+} e no sítio B por cátions trivalentes como Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} ou Ga^{3+} (Nadoll et al., 2014). Com isso, define-se a magnetita com dois íons de Fe^{3+} e um íon de Fe^{2+} . A cela unitária apresenta um grupo de quatro unidades, sendo formada por sítios tetraédricos e sítios octaédricos. O sítio octaédrico é ocupado aleatoriamente por mesmo número de ferro férrico (Fe^{3+}) e ferro ferroso (Fe^{2+}), ou seja, 16 íons de Fe, com 8 de cada átomo. Enquanto os sítios tetraédricos são ocupados exclusivamente por átomos de ferro férrico (Fe^{3+}), que são menores (Lindsley, 1976a; Wechsler et al., 1984; Waychunas, 1991) (Figura 2-2).

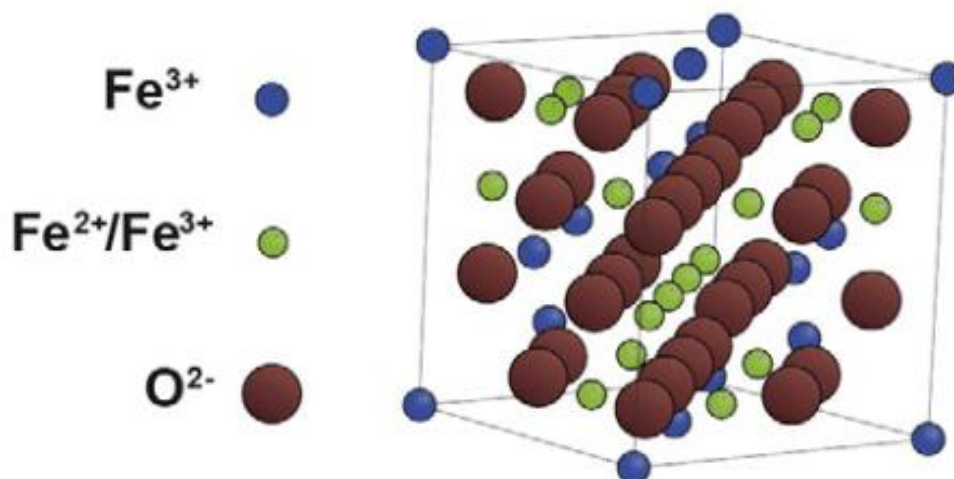


Figura 2-2 Estrutura de espinélio inverso da magnetita e o posicionamento de cada cátion que compõe a sua estrutura (modificado de Nadoll et al., 2014).

Como se observa na Figura 2-2, todos os átomos de ferro são ligados por um átomo de oxigênio, que os conectam sempre formando um ângulo entre eles. Segundo Dunlop e Özdemir (2001), a ligação em $125,2^\circ$ é a que produz interação de troca negativa mais forte e define o caráter ferrimagnético da magnetita. Outros ângulos são definidos pelo autor, mas mostram ligações mais fracas, em ordem decrescente são em 90° , $79,6^\circ$, $154,6^\circ$ e 125° . Estas ligações sempre ligam átomos de ferro por um átomo de oxigênio.

Segundo Dunlop e Özdemir (2001), a magnetização de saturação (M_s) da magnetita

é de 480 kA/m ou emu/cm³ em temperatura ambiente. O mesmo autor também define a temperatura de Curie da magnetita em a 580°C (Figura 2-3). A magnetita apresenta uma transição quando submetida a baixas temperaturas conhecida como Transição de Verwey (T_v), quando a temperatura do mineral fica abaixo de 120K (T < T_v) ocorre um ordenamento dos íons de Fe³⁺ e Fe²⁺ na cela octaédrica, modificando-a simetricamente a tornando monoclínica. Quando a temperatura está acima de 120K (T > T_v) o ordenamento se quebra, ocorrendo troca de posições contínuas entre os íons de ferro férrico e de ferro ferroso na cela octaédrica, assim cada sítio é ocupado em um momento por Fe³⁺ e logo em sequência Fe²⁺ e vice-versa a todo momento, tornando o sitio Fe^{2,5+} (Jackson et al., 2011b). Com isso, a magnetita é convertida de um isolante elétrico a um semiconductor, onde as direções [1,0,0] se equiparam tornando a cela cúbica (Tauxe et al., 2020). No caso da hematita, à T~260K ocorre a transição de Morin (T_M), onde o comportamento antiferromagnético imperfeito (ferromagnetismo parasítico) muda para um paralelismo perfeito de momentos (Bowles et al., 2010).

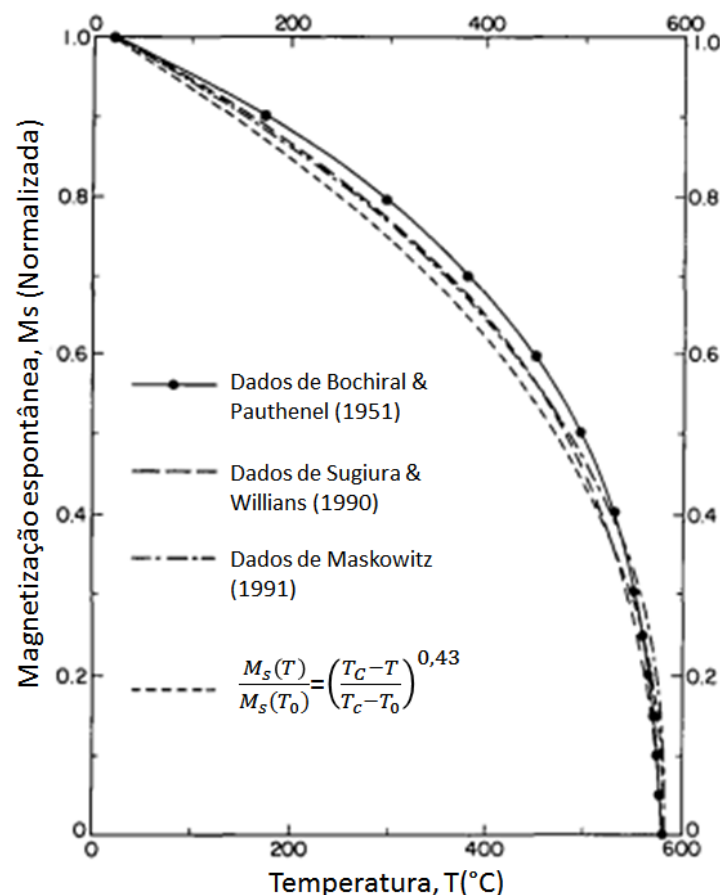


Figura 2-3 Dados experimentais e o ajuste teórico da variação de magnetização espontânea (M_s) com a temperatura para magnetita (Dunlop & Özdemir, 2001).

Acima da temperatura de Verwey, ocorre mudança abrupta das propriedades

magnéticas dependentes da anisotropia magnetocristalina (em temperatura ambiente $k_1 = 1,35 \times 10^4 \text{ J/m}^3$), estas propriedades são susceptibilidade magnética, coercividade e magnetização remanente (Figura 2-4) (Jackson & Moskowitz, 2020).

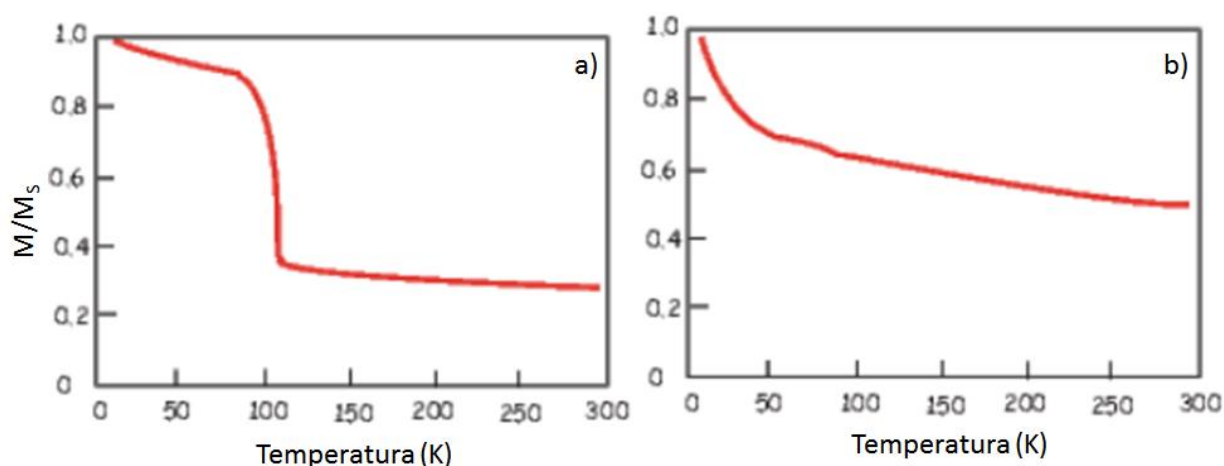


Figura 2-4 Remanência de saturação adquirida a $T = 110\text{K}$. a) A transição de Verwey é denotada pela queda na remanência nesta temperatura para magnetitas estequiométricas. b) Magnetita parcialmente oxidada (Özdemir et al., 1993).

A anisotropia magnetoestrictiva é a propriedade que menos contribui para coercividade da magnetita. A constante anisotrópica magnetoestrictiva de saturação (λ_s) vale $35,8 \times 10^{-6}$, considerando um conjunto de grãos distribuídos aleatoriamente (Dunlop & Özdemir, 2001).

Cristais de magnetitas euédricos em formas cúbicas, octaédricas ou dodecaédricas são frequentemente usados em experimentos magnéticos de laboratórios. Naturalmente, estes cristais não ocorrem tão perfeitamente (Dunlop & Özdemir, 2001). Em rochas ígneas a ocorrência é de forma detrítica, enquanto em rochas sedimentares, como são as rochas deste doutoramento, e metamórficas, as magnetitas se adaptam ao espaço que tem para o crescimento. Quando este crescimento é por exsolução ou de textura poiquilítica em quartzos, esses cristais crescem na forma tabular. Assim, esses grãos em formas tabulares (elipsoidais) tem a coercividade associada à sua forma, o que supera fortemente as produzidas pelas anisotropias magnetocristalina e magnetoestrictiva.

2.2 Recuperação avançada de petróleo em carbonatos

A recuperação avançada de petróleo (EOR) em reservatórios carbonáticos tem sido cada vez mais aplicada, e no caso dos carbonatos, a técnica conhecida como fraturamento ácido tem se mostrado com grande relevância para a modificação da estrutura

permoporosa de rochas que se formam a partir de matéria orgânica (por exemplo, Anderson e Fredrickson, 1989; Chang, 2022; Al Shargabi et al., 2023). A técnica é considerada comum na estimulação de poços e consiste essencialmente na injeção de ácido em pressões elevadas, criando fraturas hidráulicas melhorando artificialmente a capacidade do reservatório transmitir fluídos (Wang et al., 2024).

Com isso, há o contínuo aprimoramento das tecnologias de EOR (e.g., Agi et al., 2020; Wang et al., 2024; Rodriguez e Shaffer, 2024; Baban et al., 2024; Al Malki et al., 2024), o que tem sido cada vez mais importante considerar diversos fatores que possam influenciar nesse complexo processo. Assim, estudos que se concentram em compreender melhor a reatividade entre arcabouço da rocha e os ácidos aplicados, frequentemente discutem sua variabilidade nas técnicas mais eficazes para a abertura dos poros e gargantas de poros (por exemplo, Zhu et al., 2022; Jafarpour et al., 2019; Santos e Ferreira, 2015; Taylor et al., 2004). Essa técnica promove a dissolução da matriz, aumentando a conectividade entre os canais já existentes e, em alguns casos, formando novos canais. A formação desses novos canais é conhecida como *wormholes*.

Os *wormholes* se formam a partir da reação entre o ácido e a rocha em um processo complexo que envolve difusão, advecção, propriedades termodinâmicas e interação rocha-fluido (Lucas et al. 2023), onde o ácido é consumido e neutralizado pelo carbonato de cálcio (CaCO_3), enquanto no caso do carbonato dolomítico ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ocorre a dissolução. Dessa forma, os *wormholes* tendem a aumentar de tamanho e comprimento até que todo o ácido injetado nos canais seja consumido. A estrutura desses novos canais formados depende de uma série de fatores, como (Shechter, 1992): taxa de transferência de massa, cinética da reação ácido-rocha, vazão de tratamento e geometria do escoamento. Identificar os parâmetros dominantes na formação dos *wormholes* ajuda a otimizar as formulações de acidificação e a definir corretamente os parâmetros operacionais. A falta de conhecimento sobre essas interações ou sobre as condições de aplicação da acidificação pode levar a falhas no tratamento e, em alguns casos, até a danos à formação carbonática e consequentemente interferir na melhor EOR (Lucas et al. 2023).

Um importante fator para uma boa recuperação do óleo a partir da injeção de ácido, é que ele esteja em forma de emulsão, onde o contato com o carbonato é reduzido, reagindo mais lentamente, formando assim canais mais profundos e eliminando certos danos, que podem ocorrer no contato entre ácido e o petróleo, reduzindo assim a formação de borra (Nobrega, 2015). Neste contexto, outro aspecto crucial envolve o papel

desempenhado pela catálise em uma ampla gama de reações químicas, que possibilita uma transformação mais rápida de reagentes em produtos, resultando em maior eficiência química (por exemplo, Kannappan e Rajmohan, 2020; Ramzan et al., 2021; Jiao e Stoddart, 2022; Kate et al., 2022; Centi e Perathoner, 2023; Lateef, 2023; Li et al., 2023; Kader e Rashid, 2023; Zhang et al., 2023).

Particularmente a magnetita, mineral magnético mais abundante da Terra (Roberts et al., 2013), influencia significativamente os processos catalíticos e interage com reações químicas, lixiviação mineral e processos de dissolução em ambientes ácidos (Hussain et al., 2021). A magnetita tem sido estudada extensivamente por suas excelentes propriedades catalíticas em diversas reações redox, especialmente para pequenos conjuntos de partículas com áreas superficiais específicas grandes, ou seja, maiores granulometrias (por exemplo, Ranganath e Glorius, 2011; Gawande et al., 2013; Pereira et al., 2018; Liu et al., 2023).

No caso do petróleo, o significativo potencial catalítico da magnetita pode alterar compostos como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), sendo o naftaleno o mais abundante encontrado no óleo. No entanto, o comportamento catalítico e a estabilidade da magnetita em ambientes de baixo pH (ácido) podem resultar em fenômenos pouco investigados, como a lixiviação de íons metálicos e o subsequente declínio na atividade catalítica, o que pode alterar a estabilidade química ao longo do tempo (Pereira et al., 2018; Hussain et al., 2021).

2.3 Minerais portadores de Fe em carbonatos

Carbonatos pelágicos são utilizados para fornecer registros de alta fidelidade do histórico de polaridade geomagnética, mas principalmente para datação estratigráfica (e.g. Tauxe et al., 1983; Mead et al., 1986; Channell et al., 2003; Roberts et al., 2003; Channell et al., 2013). Na desmagnetização térmica destes carbonatos, resultados mostram que o ChRM dessas amostras geralmente persiste em temperaturas entre 550°C e 600°C, o que indica presença dominante de magnetita.

Da mesma forma, dados de desmagnetização em campo alternado (AF) mostram picos entre 70-100 mT, indicando que a trama magnética dos minerais ocorrentes em carbonatos é dominada por um mineral de baixa coercividade como a magnetita (Roberts et al., 2013). Além de fornecer sobre mineralogia magnética, a desmagnetização AF tem sido usada para fornecer informações sobre o estado de domínio (isto é, granulometria) de

minerais magnéticos (Lowrie & Heller, 1982). Lowrie e Fuller (1971), estudaram uma série de carbonatos pelágicos do mesozoico e argumentaram que as magnetizações desses sedimentos são dominadas por minerais de comportamento magnético monodomínio (SD), para amostras que contêm apenas magnetita e, em alguns casos, magnetita e hematita.

Em ambientes de diagênese óxica, comuns em carbonatos pelágicos, que são lentamente depositados (<1 cm/ano), hematita e goethita podem se formar (Channell et al., 1982). Em ambientes subóxicos, onde os oxihidróxido são facilmente reduzidos há ocorrência de óxido férrico hidratado, ferrihidrita e lepidocrocita (Poulton et al., 2004). Em sedimentos sulfídricos anóxicos a dissolução de óxidos de ferro é menos reativa o que causa a dissolução de magnetita e hematita, formando pirita paramagnética por substituição (Kao et al., 2004).

Em ambientes hemipelágicos, onde a diagênese óxica e subóxica persistem ao longo do pacote sedimentar, a magnetita diagenética pode ocorrer em associação a sulfato reduzido com o aumento da profundidade nos sedimentos (Kawamura et al., 2012). Além disso, carbonatos ocorrentes em margem costeira ou em ambientes hemipelágicos, apresentam fortes influências na trama magnética de magnetitas detríticas carregadas pelo sistema fluvial que atua nessas regiões, denotam a esses pacotes sedimentares caráter multidomínio a trama magnética ocorrente nestes tipos de carbonatos.

Finalmente, microambientes diagenéticos podem ser mais importantes em sedimentos pelágicos do que em sedimentos de margem continental, onde as condições diagenéticas são mais penetrantes (Roberts et al., 2013). Em carbonatos de ambientes costeiros e hemipelágicos a trama magnética tende a ser dominada pela influência de sedimentos costeiros, onde há o domínio de minerais magnéticos detríticos como a magnetita micrométrica (multidomínio).

Capítulo 3

3 Materiais e Metodologia

As amostras sintéticas carbonáticas e magnetitas utilizadas neste projeto de doutoramento, seguiram estrutura permoporosa e constituintes do arcabouço a fim de emular rochas carbonáticas naturais. Foram utilizados predominantemente insumos que constituem rochas carbonáticas naturais (leia-se carbonato calcítico, carbonato dolomítico, areia quartzosa e partículas de magnetita). Assim, posteriormente a síntese, as amostras carbonáticas foram cortadas e faciadas de acordo com o tamanho correspondente para cada análise: petrofísica básica (plugues de 1,0" e 1,5"), a caracterização magnética e RMN (cilindros de 21 mm x 21 mm) e aliquotas de magnetitas de diferentes tamanhos para os testes catalíticos e de lixiviação, conforme as subseções a seguir.

3.1 Preparação das amostras sintéticas

A confecção das amostras sintéticas foi realizada com base na litologia das amostras naturais, utilizando moldes em formato de bloco, com dimensões de 150 mm de altura por 120 mm de diâmetro. Durante o processo, foram considerados fatores como o material ferromagnético empregado (magnetitas de diferentes granulometrias), a concentração do material magnético (limitada aos valores encontrados nas amostras naturais) e o hábito e comportamento do material utilizado. As magnetitas foram sintetizadas em diferentes granulometrias para simular distintas superfícies específicas, possibilitando a realização dos testes de catálise e lixiviação.

3.1.1 Síntese de magnetitas

O material magnético avaliado neste doutorado foi a magnetita nanométrica, com granulometria variando entre aproximadamente 10 - 60 nm. As magnetitas utilizadas no projeto foram sintetizadas sob a supervisão da professora Dra. Ângela Leão Andrade, do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (Departamento de Química) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Essas nanopartículas apresentam propriedades físico-químicas típicas do óxido de ferro quando presente em rochas reservatório carbonáticas. A síntese controlada dos óxidos de ferro seguiu procedimentos semelhantes aos descritos por Andrade et al. (2012).

Foram preparados dois tipos de magnetitas – a primeira entre ~ 10 – 25 nm, em

procedimento de síntese rápida, como descrito em Andrade et al. (2012). O segundo tipo foi sintetizado por um processo mais lento, permitindo que as magnetitas nanométricas tivessem um maior tempo de crescimento em comparação à síntese rápida. Esse método possibilitou a obtenção de magnetitas com granulometria variando aproximadamente entre 25 - 60 nm. Os dois tipos de magnetitas foram utilizados nas amostras carbonáticas de maneira a não ultrapassar a quantidade de material ferromagnético ocorrente em amostras de rochas carbonáticas naturais, que no caso das amostras estudadas neste projeto foi de 0,8% parte por peso (Keating & Knight, 2007; 2008). Dessa forma, as magnetitas foram sintetizadas de modo a obter quatro faixas de concentração para os análogos de rochas carbonáticas: 0,2% em parte por peso, 0,4%, 0,8% e 0,0%, sendo esta última utilizada como amostra padrão. Uma alíquota das magnetitas nanométricas foi reservada para análises de lixiviação e catálise.

Todos os compostos químicos para a síntese das magnetitas foram comprados com alto teor de pureza e certificados. Dentre os insumos estão $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Isofar); Na_2SO_3 (Isofar); HCl e NH_4OH (aquisição junto a UFOP); e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) (Sigma-Aldrich, Alemanha).

3.1.1.1 Magnetitas 10 – 25 nm

O procedimento para síntese de magnetitas consistiu em pesar em uma balança de alta precisão 13,520 g de cloreto de Ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), posteriormente o composto foi solubilizado em uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L e homogeneizado. Assim, da mesma forma, 3,151 g de sulfito de sódio foi pesado (Na_2SO_3) e solubilizado em solução aquosa completando o volume de 25 mL.

Um volume de água destilada igual a 400 mL foi colocado em um kitasato, onde o mesmo foi colocado em um ultrassom, sendo o kitasato acoplado a uma bomba a vácuo para a retirada do oxigênio. Após 30 segundos no ultrassom e na bomba, a água foi vertida cuidadosamente para um becker. Posto isso, foi medido 25,4 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), cujo volume foi completado com a água desgaseificada até atingir 400 mL.

Adicionalmente, um volume igual a 15 mL da solução de cloreto férrico foi colocado em um kitasato e misturado a 10 mL da solução de sulfito de sódio, cuja função foi reduzir parte do Fe^{+3} para Fe^{+2} . Esta solubilização resultou em um composto de coloração marrom que foi colocado no ultrassom acoplado a bomba à vácuo com agitação manual por cerca de 30 segundos para desgaseificação. Posteriormente, este composto foi levado à um

agitador magnético por cerca de 10 minutos até que a coloração do composto ficasse de tom amarelado. Após isso, foi adicionada solução diluída de hidróxido de amônio a mistura de cloreto férrico e sulfito de sódio e novamente o kitasato acoplado a bomba de vácuo com agitação manual foi posto no ultrassom por 30 segundos. Por fim, esta solução foi levada ao agitador magnético por mais 30 minutos, quando precipitou a magnetita nanométrica.

Após a síntese, o hidróxido de amônio foi retirado, lavando-se por quatro vezes a magnetita em água destilada por meio de uma centrífuga. Por fim, a magnetita foi colocada em papel filtro com um vidro de relógio, sendo umedecida em acetona e repousada em dessecador. Nesta etapa do projeto foram feitas diversas sínteses, que nos proveram uma quantidade de aproximadamente 21 gramas de magnetita nanométrica.

3.1.1.2 Magnetitas 25 – 60 nm e 2 –5 µm

As magnetitas ~ 25 – 60 nm foram sintetizadas pela mesma metodologia, que as magnetitas de tamanho ~ 10 – 25 nm. O diferencial entre as sínteses foi na forma em que a solução de cloreto férrico com a solução de sulfito de sódio foi misturada ao hidróxido de amônio, que desta vez estava concentrado. Para esta síntese foram feitos testes, onde separamos aliquotas da mistura da solução de cloreto férrico com a solução de sulfito de sódio com distintos pHs, variando entre 7 e 9,5. Para a variação do nível de íons de H^+ da solução, foi utilizada a solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L, até que se pudesse atingir o pH desejado para os experimentos. O pH foi medido por meio de um pHmetro de bancada.

As aliquotas das soluções de cloreto de ferro com sulfito de sódio foram vertidas em frascos fechados e vedados, onde os mesmos foram ligados por meio de uma mangueira a um segundo frasco com hidróxido de amônio concentrado (figura 3-1a). Foram feitas duplicatas do experimento para cada pH, onde a primeira duplicata foi deixada em temperatura ambiente por cerca de 48 h, o hidróxido de amônio por se tratar de uma substância volátil, passa facilmente do estado líquido para o gasoso, chegando ao frasco onde estava a outra solução e precipitando as magnetitas (Figura 3-1b). Já a segunda em forno à 80 °C pelo mesmo tempo que a primeira duplicata (Figura 3-1c).

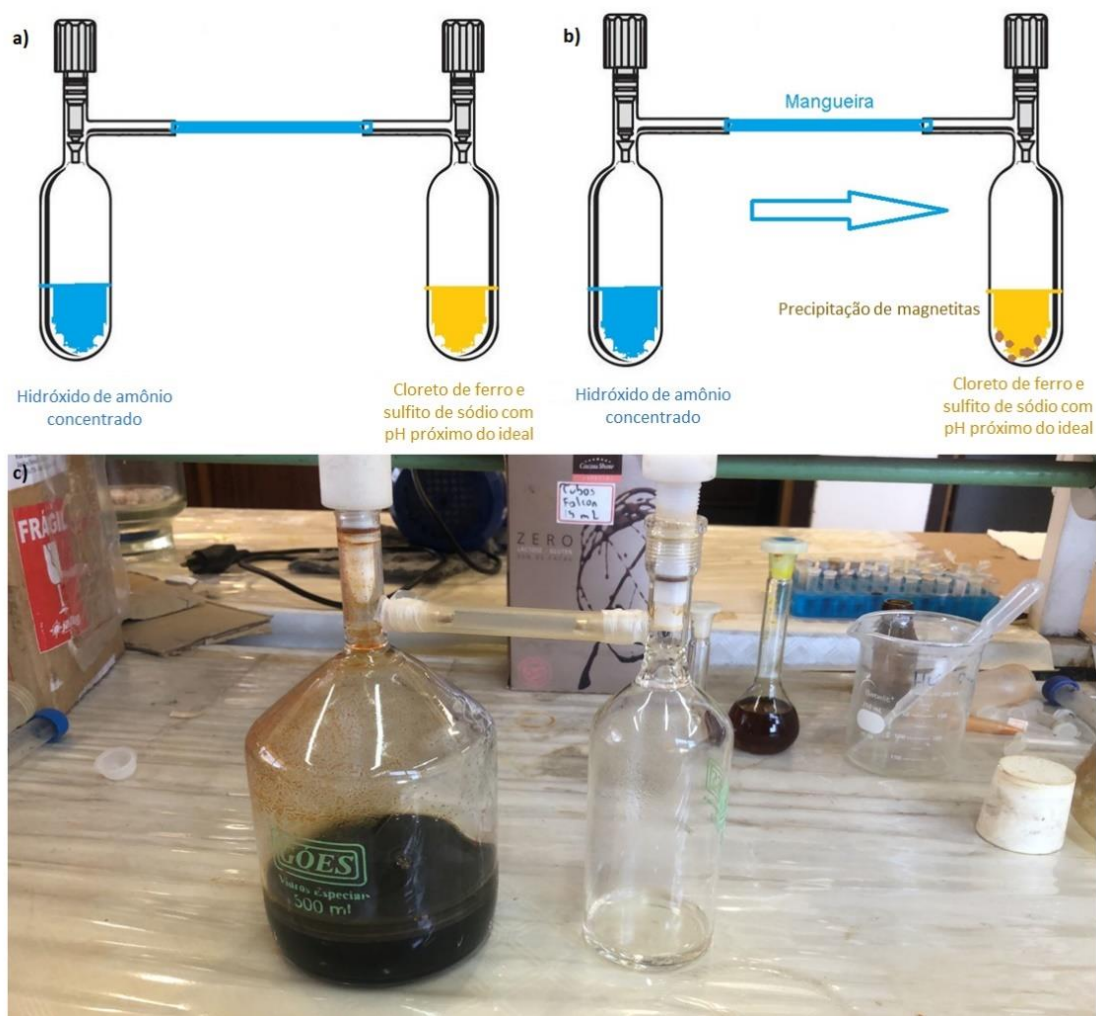


Figura 3-1 a) Modelo mostrando os frascos vedados e unidos por uma mangueira; b) Passagem do hidróxido de amônio concentrado por volatilização; e c) frascos na banca em *room temperature* (rt).

Novamente, após a síntese, as magnetitas ~ 25 – 60 nm foram lavadas em água destilada por meio de uma centrífuga por quatro vezes. Posteriormente, as magnetitas foram colocadas em papel filtro sobre um vidro de relógio, sendo umedecida em acetona e repousada em dessecador. As magnetitas 2 – 5 μm (25 g) foram compradas junto a empresa Sigma-Aldrich (Alemanha) e foram utilizadas para os testes de catalíse e lixiviação em ambiente ácido.

3.1.2 Amostras carbonáticas sintéticas

Os materiais utilizados na confecção dos carbonatos sintéticos foram carbonato dolomítico/calcítico, areia, cimento Portland e água. Foram comprados dois tipos de calcita para a confecção das amostras (P.A. e extraleve, ambas com 98% de pureza da empresa Isofar Ltda), além de carbonato dolomítico (da empresa Dimy, Brasil), e areia de granulometria de 0,30 mm (grãos de tamanho médio adquiridos junto ao IPT-NBR), onde

foram utilizados 95,6% de calcita/dolomita e 4,4% de areia como quantidade base de arcabouço lavado.

Para a preparação dos blocos carbonáticos, em moldes de (150 mm de altura x 120 mm de diâmetro) o arcabouço lavado de carbonato e areia foi pré-pesado, onde foram utilizados cerca de 1000 g de carbonato dolomítico com 100 g de carbonato calcítico e 50 g de areia. Posteriormente a isso, foram misturados a quantidades correspondentes de cimento (em quantidade de 60% do total de agregado) e água (40% do total de agregado) para atingir as características permoporosas pré-definidas (Tabela 3-1). Para que pudesse ser atingidos as porosidades pré-determinadas, o material cimentante (CF = fluído cimentante) foi misturado ao arcabouço em três porcentagens diferentes para cada concentração distinta de magnetitas, sendo 60%, 100% e 140% da quantidade de arcabouço.

Tabela 3-1 Quantidade de arcabouço e fluído cimentante utilizados nos moldes da síntese dos blocos de amostras carbonáticas.

Blocos	Calcário dolomítico (g)	Calcário calcítico (g)	Areia (g)	Cimento (g)	Água (g)	Fluído cimentante (g)
CC _{0,0% 60%}	1000,00	100,00	50,00	378,00	252,00	630,00
CC _{0,0% 100%}				630,00	360,00	990,00
CC _{0,0% 140%}				882,00	588,00	1470,00
CM _{0,2% 60%}	1000,00	100,00	50,00	378,00	252,00	630,00
CM _{0,2% 100%}				630,00	360,00	990,00
CM _{0,2% 140%}				882,00	588,00	1470,00
CM _{0,4% 60%}	1000,00	100,00	50,00	378,00	252,00	630,00
CM _{0,4% 100%}				630,00	360,00	990,00
CM _{0,4% 140%}				882,00	588,00	1470,00
CM _{0,8% 60%}	1000,00	100,00	50,00	378,00	252,00	630,00
CM _{0,8% 100%}				630,00	360,00	990,00
CM _{0,8% 140%}				882,00	588,00	1470,00

CC = carbonato controle; CM = carbonato com magnetita; 2, 4, 8 = quantidade de magnetita em porcentagem por peso, respectivamente 0,2; 0,4; 0,8%; 60, 100, 140 = quantidade de fluído cimentante em relação ao arcabouço.

As misturas, assim, foram uniformemente colocadas em um molde (150 mm de altura x 120 mm de diâmetro) e submetidas a compressão mecânica em prensa hidráulica por 24

h à 10 Mpa. Após a retirada das amostras dos moldes e dos plugues, foram colocadas em estufa por 24 h com aquecimento de 40°C. Finalmente as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente. Com isso, doze blocos (Tabela 3-1) com características distintas foram preparados (Figura 3-2) com 3 *ranges* de porosidades distintos para cada concentração de magnetitas nanométricas. Com intuito de emular ambiente de carbonatos pelágicos (ambiente marinho profundo) concentrações diferentes com distintas quantidades magnetitas (~ 10 – 60 nm) foram feitos em blocos (Tabela 3-2). Em todo o procedimento foi utilizado um misturador de forma a atestar, que todo o arcabouço mineral teria o fluido de cimentação cobrindo todas as superfícies dos minerais de forma homogênea.

Tabela 3-2 Quantidades de magnetitas (~10 – 60 nm) inseridas nos moldes de blocos carbonáticos.

Blocos	Magnetita ~10-25 (g)	Magnetita ~25-60 (g)	Total Magnetita (g)	Magnetita ~10-25 (%)	Magnetita ~25-60 (%)
CC _{0.0% 60%}					
CC _{0.0% 100%}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CC _{0.0% 140%}					
CM _{0.2% 60%}					
CM _{0.2% 100%}	1.89	0.21	2.10	90.00	10.00
CM _{0.2% 140%}					
CM _{0.4% 60%}					
CM _{0.4% 100%}	3.36	0.84	4.20	80.00	20.00
CM _{0.4% 140%}					
CM _{0.8% 60%}					
CM _{0.8% 100%}	5.04	3.36	8.40	60.00	40.00
CM _{0.8% 140%}					

CC = carbonato controle; CM = carbonato com magnetita; 2, 4, 8 = quantidade de magnetita em porcentagem por peso, respectivamente 0,2; 0,4; 0,8%; 60, 100, 140 = quantidade de fluido cimentante em relação ao arcabouço.

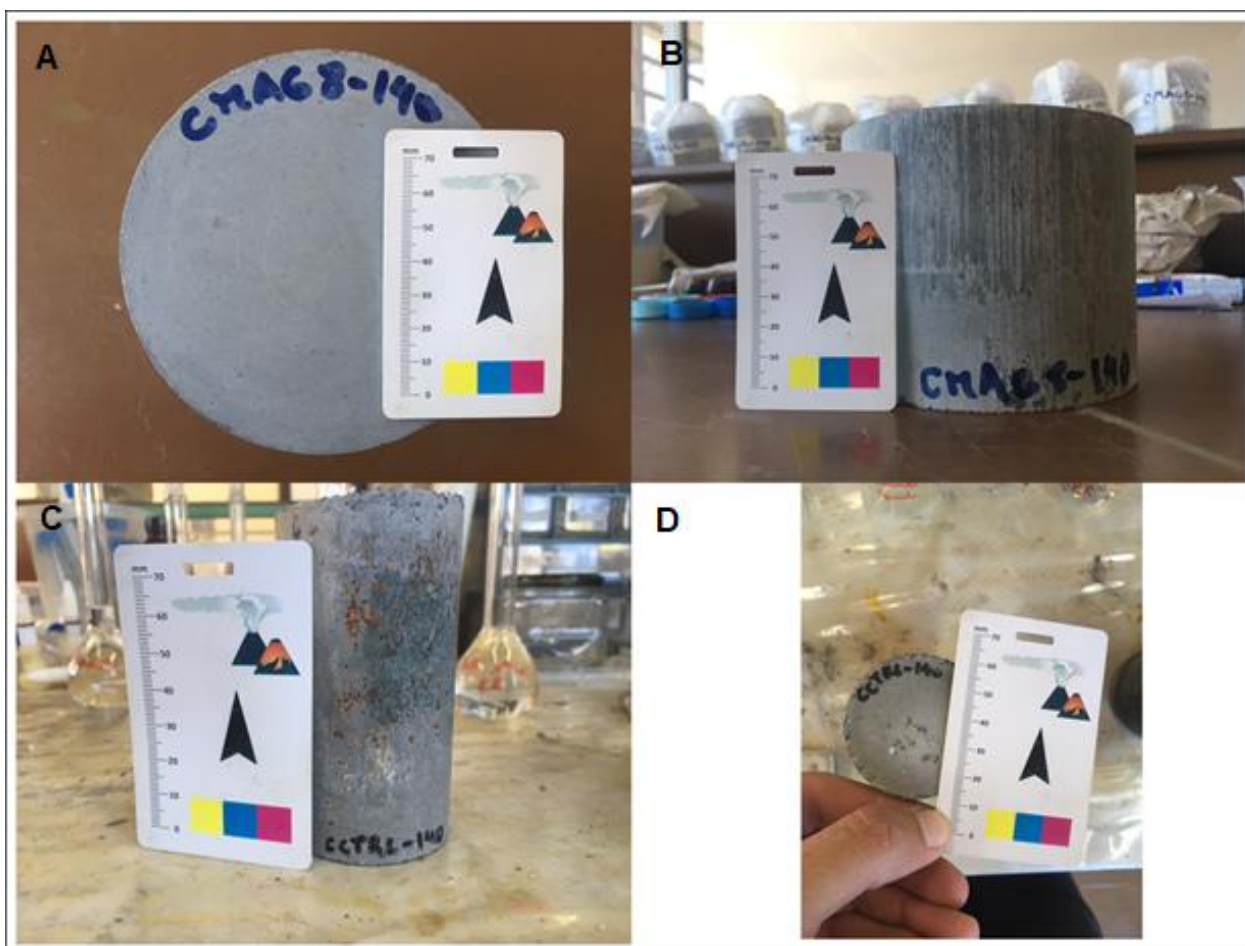


Figura 3-2 a) Vista de cima da amostra carbonática confecciona em molde; b) Vista frontal da amostra confeccionada em molde; c) Vista frontal do plugue cortado; e d) Vista de cima do plugue cortado.

O primeiro grupo de amostras é composto por quatro plugues, com porosidade variando entre ~ 8% e 12%. No segundo grupo, também com quatro plugues, a porosidade varia entre ~ 11% e 15%. Já o terceiro grupo, igualmente formado por quatro plugues, apresenta porosidade entre ~19% e 21%, totalizando 12 plugues de rochas carbonáticas sintéticas. A permeabilidade não foi definida em faixas específicas, desde que apresentasse um valor mínimo suficiente para permitir a completa saturação das amostras, situando-se na escala de $\log 10^0$ e 10^{-3} . Cada grupo de plugues foi impregnado com magnetitas em diferentes concentrações, conforme descrito anteriormente e apresentado na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Distribuição de porosidade das amostras sintéticas preparadas com concentrações distintas de magnetitas.

Concentração magnetita nanométrica	Faixas de porosidade		
	~8,76-12,56%	~11,72-14,70%	~19,05 - 21,10%
Magnetitas (~10 – 60 nm)		0,2%	
		0,4%	
		0,8%	
Amostras controle		0,0%	

As amostras sintéticas foram confeccionadas em um primeiro momento Laboratório de Engenharia e Exploração da Universidade do Norte Fluminense (LENEP-UENF), com coordenação do Prof. Dr. Marco A. R. de Ceia, e uma segunda fase foi sintetizada sob supervisão da professora Dra. Ângela Leão Andrade do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (Departamento de Química) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Os procedimentos adotados na síntese dos carbonatos seguiram os descritos em Fedrizzi et al., (2018), sendo adaptados de acordo com os objetivos de permoporosidade.

3.2 Petrofísica

Dentre os parâmetros petrofísicos que podem ser analisados, a porosidade e a permeabilidade de rochas são de grande importância para a compreensão e determinação da estimativa de propriedades e características do sistema permoporoso das rochas, que são por sua vez resultados das transformações geológicas ocorridas no arcabouço que a constitui, em especial das condições de sedimentação e fenômenos diagenéticos (Lucia, 1983).

A caracterização de rochas carbonáticas em particular é um trabalho complexo, haja vista a alta complexidade do seu sistema poroso, onde é exibida uma grande variedade de texturas, e que impacta diretamente nos parâmetros petrofísicos (Moore, 2001; Ahr, 2008). Muitas dessas rochas podem apresentar espaços porosos com apenas uma única moda, ou poros multimodais, o que pode referir a processos de dissolução ocorridos durante a diagênese. O diâmetro desses poros pode variar de escala nanométrica à milimétrica, tornando as propriedades geológicas menos previsíveis em relação às rochas siliciclásticas (Lucia, 2007). Soma-se a essa complexidade a variabilidade dos paleoambientes em que essas rochas se depositaram e a evolução desse pacote sedimentar, o que contribui para diferentes processos pós deposicionais influenciarem grandemente o sistema poroso e as

propriedades elásticas, o que dificulta a caracterização petrofísica destas rochas.

Os métodos de caracterização em Petrofísica Básica, que foram empregados nesse estudo serão discutidos a seguir, cujos experimentos foram conduzidos no Laboratório de Mecânica de Rochas (PUC-RJ), sob supervisão da Profa. Dra. Raquel Quadros Velloso. Os experimentos em Petrofísica Especial, envolvendo medidas de ressonância magnética nuclear (RMN), foram conduzidos a partir de colaboração com o Laboratório LEAR – *High Resolution NMR Laboratory* do Instituto de Física da USP São Carlos, sob supervisão do Prof. Dr. Tito José Bonagamba.

3.2.1 Petrofísica básica

As técnicas e procedimentos que caracterizam a chamada petrofísica básica permite a análise das seguintes propriedades: (i) porosidade efetiva (medida do armazenamento nos espaços vazios de uma rocha, a qual pode ser interconectada ou não); (ii) permeabilidade absoluta (definida como a capacidade da rocha em escoar fluídos através de suas gargantas de poros); e (iii) densidade de grãos.

As amostras de rochas carbonáticas (1,5" de diâmetro) foram confinadas em uma câmara Corelab (USA) do Laboratório de mecânica de rochas da PUC-RJ para aplicação de pressão hidrostática; as medidas de permeabilidade absoluta foram obtidas pela diferença do gradiente de pressão por emprego do equipamento Ultraperm 610. Foram utilizados dois transdutores, posicionados em ambas as faces das amostras, para medir a pressão do gás antes e depois de percorrer todo o comprimento do corpo de prova. Com esses dados, a equação de Darcy (Apêndice I) foi aplicada para calcular a permeabilidade absoluta.

Quanto à porosidade efetiva (seguindo a Lei de Boyle, Apêndice I), volume de sólidos e densidade de grãos, essas foram realizadas a partir da liberação de gás hélio em um cilindro do equipamento Ultrapore 300, sendo então o volume poroso proporcional ao declínio de pressão do gás. Em um sistema fechado de vasos comunicantes, a amostra de volume conhecido é colocada no porta-amostra fechado e de volume conhecido. Um segundo vaso, de volume também conhecido e inicialmente evacuado foi preenchido por gás hélio a certa pressão. Os vasos foram então conectados até a estabilização da pressão (Souza, 2012).

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Devido à natural dificuldade na caracterização petrofísica de rochas carbonáticas, algumas tecnologias foram desenvolvidas visando a identificação da geometria do meio poroso. Por conta disto, a técnica de RMN tem sido amplamente empregada, com intuito de maximizar e melhorar os resultados estimados na indústria do petróleo em meios permoporosos, além de se tratar de uma técnica que é utilizada em poços (Ferrer et al., 2007; Yao et al., 2010; Machado et al., 2012; Hulea e Nicholls 2012; Gonçalves et al., 2017).

A utilização da RMN é fundamentada no processo de relaxação que passam os núcleos de hidrogênio (prótons) pertencentes ao fluído do meio poroso das rochas confinantes, a partir da aplicação de campos magnéticos sobre esses prótons. Estudos nesta área têm corroborado que os processos de relaxação proporcionam informações relevantes sobre a geometria do meio poroso e a quantidade de fluídos que podem ser armazenados (Ramos, 2016; Romero, 2016; Ferrer et al., 2007; Hulea e Nicholls, 2012). A classificação da rocha pode ser feita de acordo com sua qualidade para o armazenamento e transmissão de fluídos em função da morfologia do meio poroso (Romero et al., 2002; Romero, 2016). Essa classificação denomina-se de petrofácies, as quais estão relacionadas com o raio da garganta de poros, sendo utilizadas análises de curvas de pressão capilar, por meio das quais se podem extrair um perfil de raios de garganta de poros em função da saturação do fluído obtido pela amostra (Ramos, 2016).

As medições de RMN foram conduzidas utilizando o espectrômetro Redstone Tecmag operando a 2 MHz. As amostras foram saturadas com água destilada sob vácuo a uma pressão de 5000 psi, permanecendo na água e no vácuo por 20 minutos. Rotinas CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) foram realizadas com tempos de eco de 200 μ s, detectando 40.000 ecos após 32 varreduras (Kenyon, 1997; Dunn et al., 2002; Anand e Hirasaki, 2007; Keating e Knight, 2010).

Para converter as funções de decaimento em distribuições de T_2 , foi empregada a transformada inversa de Laplace (ILT), implementado no grupo de pesquisa do LEAR da USP – São Carlos, utilizando o método de regularização de Tikhonov com suavização de curvatura e aplicando a derivada de segunda ordem (norma L2) (Golub et al., 1999; Borgia et al., 1998; Kenyon, 1997). As distribuições de T_2 foram analisadas por ajustes de log-normais, levando em consideração a porosidade e a análise de petrofísica básica.

3.3 Caracterização de Portadores Magnéticos

A caracterização magnética dos minerais constituintes das amostras de rochas carbonáticas sintéticas é de extrema importância neste projeto. Essa caracterização proveu informações para que se identifique em quais fases de Fe (e em que condições físicas) estes constituintes se encontram nas amostras. Com essas análises podemos ter uma caracterização de em quais condições de oxidação, além de em qual estado de domínio as magnetitas estão se comportando. Esta etapa foi conduzida no Laboratório de Paleomagnetismo e Mineralogia Magnética do ON/MCTI e no Laboratório de Paleomagnetismo da USP, sob supervisão, respectivamente, dos profs. Dr. Daniel Ribeiro Franco e Dr. Ricardo Ivan Ferreira Trindade.

3.3.1 Susceptibilidade Magnética e Curvas Termomagnéticas

A susceptibilidade magnética (χ) de baixo campo (definida pela magnetização induzida em uma amostra de rocha por um campo aplicado) é uma propriedade intrínseca das rochas, constituindo uma grandeza adimensional, que sempre haverá influência pelas condições de formação e evolução do pacote sedimentar que as formou (Jelenska & Kadzialko-Hofmokr, 1990). De acordo com Sheriff (1999), a susceptibilidade magnética é uma medida do grau segundo o qual uma determinada substância pode ser magnetizada representando a razão entre a magnetização e a força magnetizante.

Nos minerais, o magnetismo é normalmente associado à quantidade de ferro presente na estrutura interna, e a maneira mais fácil de medir o grau de magnetização é expondo estes minerais a um campo magnético. A mensuração dessa propriedade é amplamente aceita como um indicador de evolução diagenética e litificação (Verosub e Roberts, 1995; Retallack et al., 2003; Rivas et al., 2006). Assim, χ é utilizada com frequência como um proxy aproximado para estimar a quantidade de minerais ferrimagnéticos em rochas, independente do tamanho dos grãos e estrutura (Maxbauer et al., 2016a).

Minerais que possuem comportamento superparamagnético, que são minerais recorrentes em carbonatos pelágicos (Roberts et al., 2003), tendem a ser detectados pela aplicação da susceptibilidade magnética dependente da frequência ($\chi_{DF\%}$), sendo determinada pela equação:

$$\chi_{DF\%} = \left(\frac{\chi_B - \chi_A}{\chi_B} \right) \times 100, \quad (3.1)$$

Cuja χ_B é a susceptibilidade a baixa frequência e χ_A a alta frequência medidas por meio do susceptibilímetro. Pelo motivo do tempo de relaxação (τ) dos minerais SP serem curtos, a χ_{DF} vai refletir esta dependência temporal comparando a magnetização estimada nas duas frequências (ω). Com isso, χ_A terá o valor $(1/\omega) < \tau$, onde o mineral vai aparentar ter o comportamento de um grão maior (Dearing et al., 1996).

No que diz respeito, a variação da susceptibilidade magnética de baixo campo em função da temperatura (verificada a partir da aquisição de curvas termomagnéticas) pode prover informações sobre alterações físico-químicas, que afetam os portadores magnéticos, durante o processo de aquecimento/resfriamento de uma amostra de rocha. Algumas propriedades como parâmetros de rede ou temperatura Curie/Néel também podem ser identificadas por meio desta técnica, podendo prover informações sobre mudanças na estrutura magnética e reações químicas envolvendo os minerais ferromagnéticos (Boer e Dekkers, 1998).

Dito isto, as amostras foram medidas no susceptibilímetro MFK1-FA (AGICO, República Tcheca) em modo estático, localizado no Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP), sob a supervisão do coorientador deste projeto de doutoramento, Prof. Dr. Ricardo Ican Ferreira Trindade.

3.3.2 Curvas de Histerese

Fatores como mineralogia, granulometria e hábito dos minerais afetam a resposta de uma rocha ao campo magnético aplicado, além da estrutura de domínio e interações entre essas estruturas. Como explicitado na seção intitulada “Histerese”, que se encontra na seção de Apêndice I desta tese de doutoramento, a contribuição individual destas variáveis pode ser separada por meio de uma curva de histerese (Tauxe et al., 1996).

Com a aplicação de um campo magnético uniaxial crescente de forma progressiva, definido arbitrariamente como positivo ($+H$) temos a aquisição de curvas de histerese. Assim que a amostra atinge a saturação (M_s), onde o campo magnético é conhecido como campo de saturação $+H_s$, a magnetização da amostra se encontra paralela à direção do campo aplicado. Em seguida, a amostra é submetida a um campo contrário ($-H_s$) à magnetização até que seja saturada novamente ($-M_s$). E novamente, alterna-se o campo,

até que o valor de $+H_s$ seja atingido, fechando o ciclo de histerese (Lanza & Meloni, 2006).

Com o ciclo de histerese fechado, alguns importantes parâmetros para a caracterização são obtidos, como o campo de saturação (H_s), que equivale ao campo necessário para saturação dos minerais magnéticos da rocha; a magnetização de saturação (M_s), que equivale ao valor de saturação da amostra; e a magnetização remanente de saturação (M_{rs}), referente a magnetização residual que certos minerais preservam quando o campo aplicado é nulo, ou seja, $H = 0$. Aplica-se um campo, conhecido como campo de coercividade ($-H_c$) na direção oposta ao campo, para que o valor de magnetização da amostra seja nulo novamente ($M = 0$). No entanto, para que a amostra continue desmagnetizada na ausência de um campo magnético, um campo magnético conhecido como campo de coercividade de remanência ($-H_{cr}$) precisa ser aplicado (Butler, 1998). Assim, as razões M_{rs}/M_s (squareness) e H_{cr}/H_c são utilizadas como indicadores dos domínios minerais, o que na magnetita, altos valores da razão M_{rs}/M_s ($>0,5$), vão indicar presença de grãos SD e baixos valores ($<0,1$) serão característicos de magnetitas MD (Tauxe et al., 1996).

As medidas para obtenção das curvas de histerese à temperatura ambiente, foram realizadas para as amostras carbonáticas sintéticas, sob aplicação de campos entre ± 1 T por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Micromag™ 3900 (*Princeton Measurements Corporation, USA*), que se encontra no Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP).

3.3.3 Diagramas FORC

As medidas FORCs (acrônimo em inglês para “curvas de reversão de primeira ordem”) são de grande importância neste projeto de doutoramento, pois a partir delas foram determinados os estados de domínios e séries das amostras (Roberts et al. 2014). O uso de um diagrama foi proposto por Day et al. (1997), em que as razões M_{rs}/M_s e H_{cr}/H_c são plotadas para determinar os estados de domínio. Estes diagramas são calculados a partir de uma série de curvas de histerese parciais, geradas a partir dos seguintes passos (Mayergoyz, 1986; Pike et al., 1999; Roberts et al., 2000): inicialmente, satura-se a amostra em meio a um forte campo aplicado H_s e, posteriormente, reverte-se a direção do campo aplicado até o valor desejado do campo reverso (H_r). Assim, uma FORC é a curva da magnetização medida de H_r a H_s , onde o valor da magnetização a um campo H é denotada por $M_{FORC}(H_r, H)$, sendo $H \geq H_r$.

Um diagrama FORC é obtido a partir da realização de um conjunto de medidas FORCs, cada medida com origem em um campo H_r , específico e espaçado regularmente de acordo com um *grid*. Sendo a distribuição do FORC obtida a partir da derivada parcial de segunda ordem (Roberts et al., 2014):

$$\rho_{FORC}(H_r, H) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M_{FORC}(H_r, H)}{\partial H_r \partial H}, \quad (3.2)$$

Assim, a distribuição $\rho_{FORC}(H_r, H)$ é calculada pelo ajuste de uma superfície polinomial de segunda ordem à quantidade de dados selecionados na magnetização. Onde, os dados dependem do fator suavização (FS), sendo o número de pontos definidos por $(2*FS+1)^2$ (Pike et al., 1999). As coordenadas H_r e H são transformadas para o campo de coercividade ($H_c=(H_r-H)/2$) e interação local ($H_u=(H_r+H)/2$), Onde H_c é plotada no eixo x e H_u no eixo y (Zhao et al., 2017).

Com os diagramas FORC é possível interpretar o comportamento magnético das partículas presentes em uma amostra. Estes padrões são reconhecidos a partir de dados já publicados obtidos com amostras sintéticas e naturais. Assim, domínios magnéticos do tipo SP, SD, PSD e MD são identificáveis, mesmo que haja partículas de diferentes estados de domínio no material em análise.

As medidas para obtenção das distribuições dos diagramas FORCs foram realizadas à temperatura ambiente para as amostras carbonáticas sintéticas, sob aplicação de campos entre ± 1 T por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) Micromag™ 3900 (*Princeton Measurements Corporation, USA*), que se encontra no Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP).

3.3.4 Curvas de Aquisição de Magnetização Remanente Isotérmica (MRI)

Rochas com presença de minerais ferromagnéticos (com uma ou mais fases magnéticas, com concentrações e coercividades distintas), são propícias a avaliação do comportamento de sua magnetização por meio da aquisição de curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI). A MRI é obtida a partir da aplicação de um campo uniaxial magnetizado, em passos sucessivamente crescentes, com pulsos de 1 ms de duração, por meio de um magnetizador, em que a energia elétrica é armazenada por capacitores, e

descarregado através de um solenoide ao redor do porta-amostras. Este tipo de magnetizador é conhecido como do tipo “pulse”. Após cada passo de indução, a magnetização remanente (M_r) é medida, compondo assim a curva de MRI.

Tal investigação, provém uma importante ferramenta não-destrutiva para a análise do espectro coercivo (Dunlop & Özdemir, 1997). Além disso, a técnica se revela útil para a identificação do tipo, granulometria e concentração dos minerais magnéticos presentes e para correlacionar amostras contendo um mineral magnético comum, mas derivado de diferentes fontes, uma vez que se sabe que as amostras naturais contêm inevitavelmente misturas de minerais magnéticos, tamanhos de grão e estados de oxidação distintos (Carter-Stiglitz et al., 2001; Peters & Thompson, 1998). Um exemplo, são que minerais ferromagnéticos possuem valores de magnetização remanente isotérmica de saturação (SMRI) em campos entre 0,2 e 0,4 T e minerais antiferromagnéticos atingem a campos entre 1,5 e 2 T (titanoematitas) ou > 5 T no caso da goethita (Robertson & France, 1994; Lanza & Meloni, 2006).

Robertson e France (1994), verificaram experimentalmente, que o espectro de coercividade é reflexo de qualquer fase mineral magnetizável em uma amostra, em uma distribuição de tamanhos de grão do tipo log normal, ou log-gaussiana cumulativa (CLG). Estes autores descrevem a função CLG por três parâmetros: (1) $H_{1/2}$ é equivalente ao campo magnético aplicado correspondente à metade da SMRI, sendo identificável para distintas fases minerais e independente da concentração mineral na amostra; (2) altura da função CLG, que corresponde à SMRI, que depende da concentração mineral; e (3) o parâmetro de dispersão (DP), que reflete a dispersão aparente das coercividades aparentes dos domínios presentes na fase mineral magnetizável. Assim, a presença de uma outra fase mineral pode ser verificada por meio do ajuste de curva, sendo resultado da combinação linear das funções CLG. Com isso, como já mencionado, estimativas relacionadas a fase mineral, tamanho do grão e concentração podem ser identificadas.

As curvas de magnetização remanente isotérmica (MRI) foram obtidas no Laboratório de Paleomagnetismo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP) por meio de um magnetizador “pulse” MFK1-FA AGICO (*Magnetic Measurements, USA*), e um magnetômetro Spinner JR-6^a (AGICO, República Tcheca), sob a supervisão do coordenador deste projeto de doutoramento Prof. Dr. Ricardo Ivan Ferreira Trindade.

3.4 Caracterização mineralógica

A caracterização mineralógica dos constituintes das amostras tem grande importância no sentido de mostrar como estão dispostos os minerais (que serviram de arcabouço) utilizados na síntese dos carbonatos em relação as magnetitas nanométricas que compõem as amostras. A identificação do constituinte do arcabouço das amostras, mostra como os materiais estão dispostos na rocha quanto ao hábito e quantificação. Esta etapa foi conduzida no Laboratório de caracterização mineral do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sob supervisão do prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino, e também, no Centro de microscopia da UFMG, sob supervisão do prof. Dr. José Domingos Ardisson e profa. Dra. Ângela Leão Andrade.

3.4.1 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Detector de Energia Dispersiva (EDS)

Os estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados pela aquisição de imagens de elétrons secundários retroespalhados com a finalidade de reconhecer os minerais presentes nas amostras carbonáticas sintéticas, além da análise de textura do poro e seu comportamento. O MEV é um equipamento que tem a capacidade de produzir imagens de alta ampliação (até 300 000 vezes) e resolução. O fornecimento de imagens pelo MEV tem um caráter virtual, haja vista que as imagens visualizadas no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (Reed, 1996)

Fundamentalmente, o MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de um potencial que pode variar entre 0,5 a 30 Kv. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (catodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção a abertura da lente objetiva. Esta lente, ajusta o foco dos feixes de elétrons, antes dos feixes atingirem a amostra analisada (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005).

O detector utilizado na aquisição dos feixes é de energia dispersiva, conhecido como *Energy Dispersive X-Ray* (EDS OU EDX), é essencial para o estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre o mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao

retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida na qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. O detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de determinados átomos possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que mineral está sendo observado (Goldstein et al., 2003; Reed, 2005).

O uso do EDS em conjunto com o MEV é de grande importância na área de geociências, pois através da combinação dos dois conseguimos fazer a caracterização petrográfica das amostras. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens dos minerais o EDS faz a identificação mineralógica. Os ensaios nas amostras de carbonatos foram feitos no Laboratório de caracterização mineral do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sob supervisão do prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino.

3.4.2 Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta amplamente utilizada na análise morfológica de nanocompósitos. Potencialmente, a técnica permite a identificação da morfologia de estruturas cristalinas, micro-texturas, identificação de vacâncias cristalinas, além da possibilidade de imagens com resolução atômica de mineiras nanométricos (Williams e Carter, 1996).

Dito isto, um microscópio eletrônico, possui uma fonte de feixe de elétrons de alta tensão, que se desloca através de um tubo de vácuo, sendo posteriormente convergidos por uma série de lentes eletromagnéticas, assim focalizando os elétrons em um feixe muito fino (Zuo e Spencer, 2017). Estas lentes desempenham um papel muito importante pois são capazes de controlar o brilho e a área de visualização do feixe que chegam à câmara de amostra, sendo compostas por lentes objetivas, intermediárias e projetoras, sendo a primeira a que fornece imagens da distribuição angular dos feixes difratados pela amostra, e as seguintes (intermediárias e projetoras) as responsáveis por aumentar a magnificação e projetarem a imagem (Williams e Carter, 1996).

Desta forma, uma amostra fina suficiente para que o feixe possa atravessar a mesma, produz uma diversidade de sinais, onde os elétrons transmitidos, predominantemente os espalhados elasticamente chegam a uma tela fluorescente poscionada na parte inferior do MET. Com isso, forma-se a imagem da amostra por diferentes tons de cinza, de acordo com a difração, densidade e espessura. Por fim, a

imagem pode ser observada em uma Câmara CCD (Zuo e Spencer, 2017).

O tamanho e morfologia das partículas sintetizadas foram determinadas por medições diretas de imagens obtidas por meio de um microscópio eletrônico de transmissão da FEI Tecnai G2-12 – Spirit Bio-Twin – 120 kV (*Hillsboro, Oregon, USA*), onde foi utilizada uma gota das amostras de magnetitas diluídas em isopropanol e suspensas em ultrassom, sendo depositadas em uma grade de cobre recoberta por um filme de carbono anamórfica e secas em um dessecador a vácuo. As análises de MET foram feitas no Centro de microscopia da UFMG, sob supervisão do proessor prof. Dr. José Domingos Ardisson e professora profa. Dra. Ângela Leão Andrade.

3.5 Testes de catálise e lixiviação de Fe

Foram realizados dois testes catalíticos distintos nas amostras de magnetita sintética (nanométrica) e comercial (micrométrica) – para a decomposição de naftaleno e de H_2O_2 . O teste de lixiviação foi realizado para avaliar se a catálise é intrinsecamente heterogênea, ocorrendo por adsorção do substrato na superfície do suporte ou via átomos lixiviados do catalisador, promovendo assim a via homogênea tradicional.

Os testes catalíticos foram realizados em um recipiente de vidro de 10 mL com uma barra magnética para agitação. Foi preparada uma mistura contendo o substrato (naftaleno), solvente (álcool etílico) e o catalisador (FeSO_4 , magnetita nanométrica ou micrométrica), alcançando um volume final de 5 mL. A mistura foi agitada magneticamente à temperatura ambiente por 15, 30, 60, 90, 120 e 180 minutos, sendo que a agitação foi interrompida e alíquotas foram coletadas para análise por espectrofotometria UV-VIS (espectrofotômetro Thermo Scientific-Genesys 840) a 276 nm, após centrifugação a 2.000 rpm por 10 minutos para decantação do catalisador.

Para os testes de decomposição do H_2O_2 e produção de O_2 , de acordo com os procedimentos de Schwaminger et al. (2017), o estudo de decomposição de peróxido de hidrogênio foi realizado com 2 mL de solução de H_2O_2 ($1,9855 \text{ mol L}^{-1}$) e 30 mg de catalisador, medindo a formação de O_2 gasoso em um sistema volumétrico de vidro a $\text{pH} \approx 2,3$ para magnetita nano e micrométrica. O H_2O_2 foi utilizado como agente oxidante na catálise com magnetita devido à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), fundamentais para a degradação de compostos orgânicos. Além de participar ativamente do processo catalítico, o H_2O_2 contribui para a manutenção de um pH ácido, condição que favorece a estabilidade e a atividade catalítica

da magnetita. Diferentemente do HCl, que apenas acidifica o meio sem participar ativamente da reação, o H_2O_2 desempenha papel fundamental no mecanismo catalítico, sendo, portanto, a escolha mais adequada para maximizar a eficiência do processo. Os estudos catalíticos foram realizados à temperatura ambiente.

Para a lixiviação de Fe foram preparados dois conjuntos de tubos triplicados (15 mL), cada um contendo 100 mg de magnetita nano e micrométrico, aos quais foram adicionados 5 mL de água do mar artificial com pH 2,36 e 8,40. O conteúdo dos tubos foi misturado por 30 minutos e centrifugado por 15 minutos a 2.000 rpm. A quantidade de Fe lixiviado da solução foi medida utilizando um espectrômetro de absorção atômica de chama Varian AA240FS (FAAS). As análises de catálise e lixiviação do Fe foram feitas sob supervisão da profa. Dra. Ângela Leão Andrade do Instituto de Ciências Exatas e Biológicas (Departamento de Química) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

Capítulo 4

Manuscrito # 1: Interaction of the naphthalene-induced catalysis and leaching of magnetite: insights on acid fracturing for oil and gas recovery efficiency

Este é o primeiro manuscrito resultante deste projeto de doutoramento, submetido em maio de 2024 ao periódico internacional indexado *Petroleum Geoscience*. Neste trabalho, exploramos as propriedades de superfície e a atividade catalítica de partículas de magnetita com tamanhos de grãos nano a micrométricos durante a redução do pH induzida pela injeção de H_2O_2 . Examinamos dois catalisadores: (i) FeSO_4 homogêneo; e (ii) Fe_3O_4 heterogêneo, com diferentes tamanhos de grãos (nano a micrométrico), caracterizados por um conjunto de análises físico-químicas. Testes de lixiviação foram realizados em água do mar artificial com pH 2,36 e 8,40. O foco foi na degradação do naftaleno, um produto importante nos reservatórios de petróleo. A atividade catalítica na degradação de H_2O_2 também foi comparada. Os resultados demonstraram que catalisadores homogêneos foram mais eficientes na remoção de naftaleno, mas os catalisadores sólidos também catalisaram significativamente a degradação do substrato. Magtt S demonstrou maior atividade devido ao aumento da lixiviação de ferro e área superficial. Nossos resultados indicam que a introdução de ácido em rochas reservatórias contendo magnetita solubiliza parcialmente o óxido, liberando íons que intensificam as reações catalíticas, melhorando a decomposição de compostos petrolíferos.

INTERACTION OF THE NAPHTHALENE-INDUCED CATALYSIS AND LEACHING OF MAGNETITE: INSIGHTS ON ACID FRACTURING FOR OIL AND GAS RECOVERY EFFICIENCY

Jonatã Barbosa Teixeira^{1*}, Daniel de Lima Silva², Ângela Leão Andrade², José Domingos Fabris³, Gabriella Fazio¹, Mariane Candido¹, Daniel Ribeiro Franco¹, Silvia Lorena Bejarano Bermudez^{1,4}, André Vicente Alves², Luiz Carlos Bertolino⁵, Rubens Lucas de Freitas Filho³, Guilherme Jorge Brigolini Silva⁶, Rodrigo S. Corrêa², Adilson Candido da Silva², Ricardo Ivan Ferreira Trindade⁷

¹Coordenação de Geofísica, Observatório Nacional, 20921-400 Rio de Janeiro (RJ), Brazil

²Departamento de Química ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto (MG), Brazil

³Departamento de Química ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte (MG), Brazil

⁴Departamento de Engenharia Civil/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21941-972 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

⁵Coordenação de Análise Mineral, Centro de Tecnologia Mineral, 21941908 Rio de Janeiro (RJ), Brazil.

⁶Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000 Ouro Preto (MG), Brazil.

⁷Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, 05508-090 São Paulo (SP), Brazil.

Abstract

Acid fracturing is a widely used method to enhance oil recovery in carbonate reservoirs, but successful application requires consideration of various factors. Magnetite presence significantly impacts catalytic processes, mineral leaching, and dissolution during chemical reactions. Magnetite (Fe_3O_4 - Magtt) is abundant in sedimentary rocks - including carbonates, which constitute over 50% of global petroleum systems. This study explores surface properties and catalytic activity of magnetite nano- to micrometric grain-size particles during acid injection-induced pH reduction. We examined two catalysts: (i) homogeneous FeSO_4 ; and (ii) heterogeneous Fe_3O_4 , with different grain sizes (nano to micrometric), characterized by a set of physical-chemical analyses. Leaching tests were conducted in artificial seawater at pH 2.36 and 8.40. Our focus was on naphthalene degradation, a key component of oil reservoirs. Catalytic activity in H_2O_2 degradation was also compared. Results showed homogeneous catalysts were most efficient in naphthalene removal, but solid catalysts also significantly catalyzed substrate degradation. Magtt S demonstrated higher activity due to increased iron leaching and surface area. Our results indicate that the acid introduction into magnetite-containing reservoir rocks partially solubilizes the oxide, releasing ions that intensify catalytic reactions, enhancing petroleum compound decomposition.

Keywords: Magnetite, acid fracturing, naphthalene degradation, catalysis

1 Introduction

Acid fracturing has been increasingly applied to enhanced oil recovery (EOR) in carbonate reservoirs (e.g., Anderson and Fredrickson 1989; Chang 2022; Al Shargabi et al. 2023). It is a common well stimulation technique that essentially injects acid at higher pressures creating hydraulic fractures, artificially improving the permeability of the reservoir (e.g., Shafiq et al. 2019; Zhu et al. 2022; Wang et al. 2024). Regarding the ongoing refinement of EOR technologies (e.g. Agi et al. 2020; Liu et al. 2024; Soomro 2024; Wang et al. 2024; Rodriguez and Shaffer 2024; Baban et al. 2024; Al Malki et al. 2024), it has been increasingly important to consider various factors that may influence such intricate process carefully. For example, studies focusing on better understanding the reactivity between rock components and applied acids widely discuss its variability in the most effective technique for pore opening (e.g., Jafarpour et al. 2019; Taylor et al. 2004; Lucas et al. 2023; Mahdavi-Kalatehno et al. 2025). In this context, another crucial aspect involves the role played by catalysis in a wide range of chemical reactions, which enables the faster transformation of reactants into products, enhancing chemical efficiency (e.g. Kannappan and Rajmohan 2020; Ramzan et al. 2021; Jiao and Stoddart 2022; Kate et al. 2022; Centi and Perathoner 2023; Lateef 2023; Li et al. 2023; Kader and Rashid 2023; Zhang et al. 2023; Bigdeli and Delshad 2023, 2024).

Particularly, magnetite (Fe_3O_4) - discussed as Earth's most abundant magnetic mineral (Roberts et al. 2013), which uniquely contains both Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in its chemical structure - significantly influences catalytic processes and interacts with chemical reactions, mineral leaching, and dissolution processes in acidic environments (Hussain et al. 2021). Magnetite has been extensively studied for its excellent catalytic properties in various redox reactions, particularly for small particle ensembles, with high surface areas (e.g., Ranganath and Glorius 2011; Gawande et al. 2013; Liu et al. 2023). The significant catalytic potential of magnetite can alter compounds such as naphthalene, the most abundant PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) in petroleum. Yet, the catalytic behavior and stability of magnetite in low-pH environments, which may lead to phenomena like metal ion leaching and subsequent decline in catalytic activity and chemical stability over time, have not been thoroughly investigated (Hussain et al. 2021). In such a context, a better understanding of the catalytic behavior and leaching phenomena of magnetite occurring in sedimentary carbonates containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) offers potential insights for EOR (Abu Mukh-Qasem and Gdanken 2005; Henry et al. 2013; Sukesh and Deka 2018; Omid et al. 2020; Shen et al. 2021; Hussein et al. 2024).

This study investigated the catalytic performance and leaching behavior of micrometric to nanometric grain-size magnetite, commercial (Magtt C) and synthetic (Magtt S) samples in an acidic condition ($\text{pH} \approx 2.3$). It was further compared with the same catalytic procedures in a basic condition ($\text{pH} \approx 8.4$), which is a normal condition in carbonates environments. These two conditions were implemented to evaluate the environmental variations and its effect within the surface properties of magnetite and to assess its catalytic activity in specific reactions during lowering pH, such as within acid fracturing processes. Additionally, to the two pH conditions, this study explored the leaching behavior of metal ions from nano to micrometric-grain size magnetite samples and its impact on the catalytic performance. Hence, our primary objective was to investigate the chemical stability and potential decomposition of naphthalene within carbonate reservoir rocks containing magnetite (both nano- and micro-particles) under simulated acid injection conditions.

2 Experimental Procedures and Analytical Methods

2.1 Materials and reagents

The following commercially grade reagents were used as received from corresponding commercial suppliers: Magnetite, labeled “Magtt C”, mean particle diameter of less than $5\ \mu\text{m}$, according to the supplier (Aldrich code # 310069-25g), iron (III) chloride hexahydrate (Riedel-de Haen, France); sodium sulfite (Sigma-Aldrich); and ammonium hydroxide (Fluka, Germany).

2.2 Magnetite synthesis

To perform magnetite synthesis, this study has adopted the protocol described by Andrade et al. (2012), which provides a good control of nanometric-sized magnetite particles. Essentially, 30 mL of a $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution $2\ \text{mol L}^{-1}$ (dissolved in $0.5\ \text{mol L}^{-1}$ HCl), was mixed with 20 mL of a Na_2SO_3 solution $1\ \text{mol L}^{-1}$. This mixture was kept under a vacuum (between ~ 10 and 2 Torr) atmosphere for 30 s. Initially, the color of the solution changed from yellow to red and, after a few minutes, it became yellow again. A diluted ammonia solution (50.8 mL of an NH_4OH solution diluted to a total volume of 800 mL) was then rapidly transferred into the flask under active stirring; the medium was again kept under vacuum for 30 s, forming a black precipitate. The resulting suspension was stirred for a further 30 min and then centrifuged at 2,000 rpm for an additional 3 min; the supernatant was thrown away. The washing process was repeated five times to obtain a supernatant

with a neutral pH value. In order to avoid oxidation, the final precipitate, labeled as “Magtt S”, was kept under a vacuum.

2.3 Seawater Preparations

The laboratory synthesized seawater was prepared according to the protocol by Souza et al. (2013). This formulation was preferentially chosen for the similar of pH conditions, between 2 and 8, used by those authors. The laboratory seawater was prepared by dissolving 28570 ppm sodium chloride; 3880 ppm magnesium chloride; 1787 ppm magnesium sulphate; 1308 ppm calcium sulphate; 832 ppm potassium sulphate; 103 ppm; potassium bromide and 28.2 ppm boric acid in distilled water (Brown et al. 2004; Zaia 2012), with a total salinity of 36,2082 g/L. The pH values were adjusted with HCl (1.0 mol L^{-1}) or NaOH (1.0 mol L^{-1}) to reach two distinct conditions: 2.36 and 8.4. It is important to highlight that the relatively high total salinity of this synthesized seawater can act as a barrier for field implementation in enhanced oil recovery (EOR) operations (Bigdeli et al., 2023).

2.4 Characterization of the Magtt nanoparticles

The morphology characterization of the Magtt C and Magtt S samples was determined by imaging the samples on a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) FEI Quanta 3D. The particle size was measured with the software ImageJ version 1.54h (NIH, USA). For the SEM analysis, the samples were fastened to a sample holder with double carbon tape and covered with gold. The Magtt S sample was also analyzed with a transmission electron microscopy (TEM) in a thermionic gun (LaB6) transmission electron microscope (TEM) FEI Tecnai G2-20 SuperTwin at 200 kV. The crystalline phases of the bulk samples were identified using a Bruker D2 Phaser 2nd Generation powder X-Ray diffractometer (Bruker Company, USA) with setup routine of $\text{CuK}\alpha$ radiation ($1.54184 \text{ \AA}$), operating at 30 kV and 10 mA, scanning range from 7° to 70° and a step size of 0.02° , 1 s per step. The phase identification was performed using the Jade+ software (Materials Data, Inc.). The Rietveld refinement was carried out with the FULLPROF SUITE 2019 program (Rodríguez-Carvajal 2024). All the standard *.cif files used for phase identification are provided by the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Nitrogen adsorption/desorption analyzes were performed in samples previously degassed at 150°C for 12 hours under vacuum conditions using an AutosorbiQ equipment (Quantachrome Instruments, USA) at -196°C in the relative pressure range of 0.005 - 1.000. The amount of material used was about 300 mg and the analysis time was 8 h. The surface

area of each material was estimated through the BET (Brunauer, Emmett, Teller) method, and the BJH (Barrett-Joyner-Halenda) method estimated the pore size distribution. The acquisition of experimental data and data processing were obtained using ASiQwin version 5.21 software. From the N₂ adsorption isotherm, the specific surface area was calculated by the BET method within the relative pressures range of 0.05 – 0.30. The volume and area of these micropores were determined by using the t-plot method.

2.5 Catalytic tests and iron leaching

Two distinct catalytic tests were conducted on the Magtt S and Magtt C samples - the decomposition of naphthalene and H₂O₂. The leaching test was performed to assess whether catalysis is intrinsically heterogeneous, occurring through substrate adsorption on the support surface. It also aimed to verify the possibility of a homogeneous pathway promoted by leached atoms from the catalyst.

Conducting experiments under high-pressure, high-temperature (HPHT), and high-salinity conditions poses significant technical and logistical challenges. These extreme conditions simulate realistic subsurface environments but complicate laboratory procedures and equipment use. High temperatures (>100 °C) can affect the stability of catalysts, surfactants, and reactive fluids (Soomro 2024). They may alter reaction pathways and reduce efficiency. Elevated temperatures can also trigger unwanted side reactions or accelerate material degradation (Panthi and Mohanty 2024; Hou et al. 2023). High salinity, especially from divalent ions like Ca²⁺ and Mg²⁺, can impair surfactant performance. It may destabilize emulsions and block active sites, reducing catalytic activity (Sari et al. 2020; Hou et al. 2023). High pressure increases complexity. It demands specialized HPHT autoclaves or reactors. Sampling becomes limited. Pressure also affects reaction balance and diffusion, complicating comparisons with ambient conditions.

To overcome these limitations, synthetic seawater formulations were optimized. They mimic field conditions while maintaining experimental control and reproducibility. Replicating key reservoir parameters, even partially, is crucial. It enables the development of predictive models and reliable formulations for field-scale application.

2.5.1 Naphthalene decomposition tests

The catalytic tests were carried out in a 10 mL glass container with a magnetic stirrer bar. A mixture has been prepared containing the substrate (naphthalene), solvent (ethyl alcohol), the oxidizing agent (O₂) and the catalyst (FeSO₄, Magtt C, or Magtt S), reaching a

final volume of 5 mL. The mixture was magnetically stirred at room temperature for 15, 30, 60, 90, 120, and 180 min, at which stirring was stopped and aliquots were collected. These samples were analyzed by UV-VIS spectrophotometry (Thermo Scientific-Genesys 840 spectrophotometer) at 276 nm, after centrifugation at 2,000 rpm for 10 min for decantation of the catalyst. The catalytic study was performed at room temperature (Fig.1).

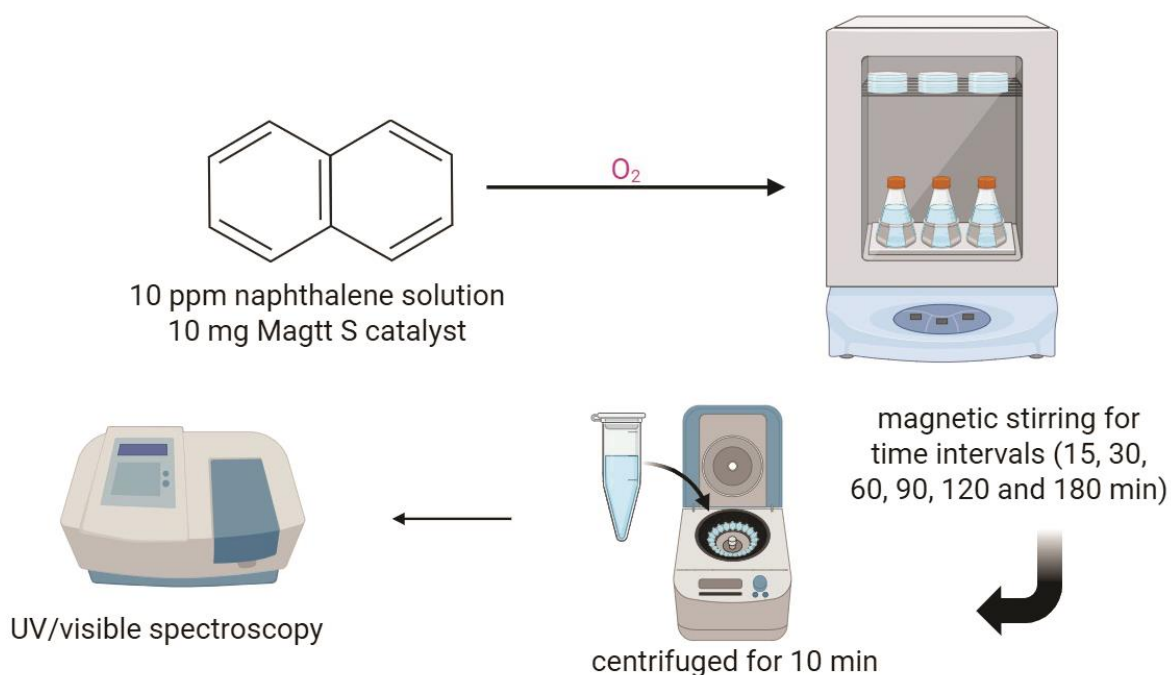


Figure 1. Schematic diagram of the catalysis tests.

2.5.2 Tests for H_2O_2 decomposition and O_2 -production

According to the procedures by Schwaminger et al. (2017), hydrogen peroxide decomposition study was carried out with 2 mL of H_2O_2 solution ($1.9855 \text{ mol L}^{-1}$) and 30 mg of catalyst. The formation of gaseous edO_2 was measured in a volumetric glass system at $pH \approx 2.3$ both for Magtt S and Magtt C. The catalytic study was performed at room temperature.

2.5.3 Iron leaching

Two sets of triplicate tubes (15 mL) each containing 100 mg of Magtt S or Magtt C were added 5 mL of synthetic seawater at pH 2.36 and 8.4. The contents in the tubes were mixed for 30 min and spun for 15 min at 2000 rpm. The amount of Fe leached from the solution was measured using a Varian AA240FS flame atomic absorption spectrometry

(FAAS) (Fig. 2).

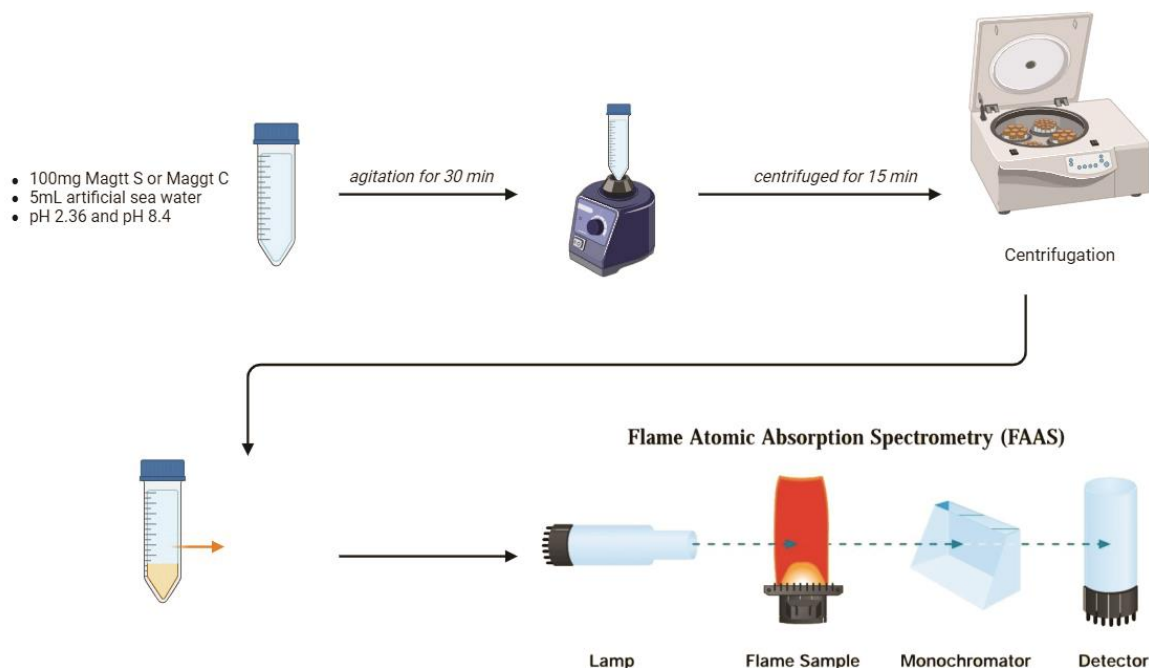


Figure 2. Schematic diagram of the leaching tests.

3 Results and discussion

3.1 Characterization of Magtt C and Magtt S

Fig. 3 shows scanning electron microscopy (SEM) images of the Magtt C and Magtt S samples. The low-magnification SEM image in Fig. 3(a) clearly shows a non-uniform distribution of the size and shape of the Magtt C sample. On the other hand, the Fig. 3(c) shows Magtt S sample with a much smaller size. SEM analysis of magnetite particle size gives an average size $2 \pm 5 \mu\text{m}$ for the Magtt C sample. (Fig. 3(b)).

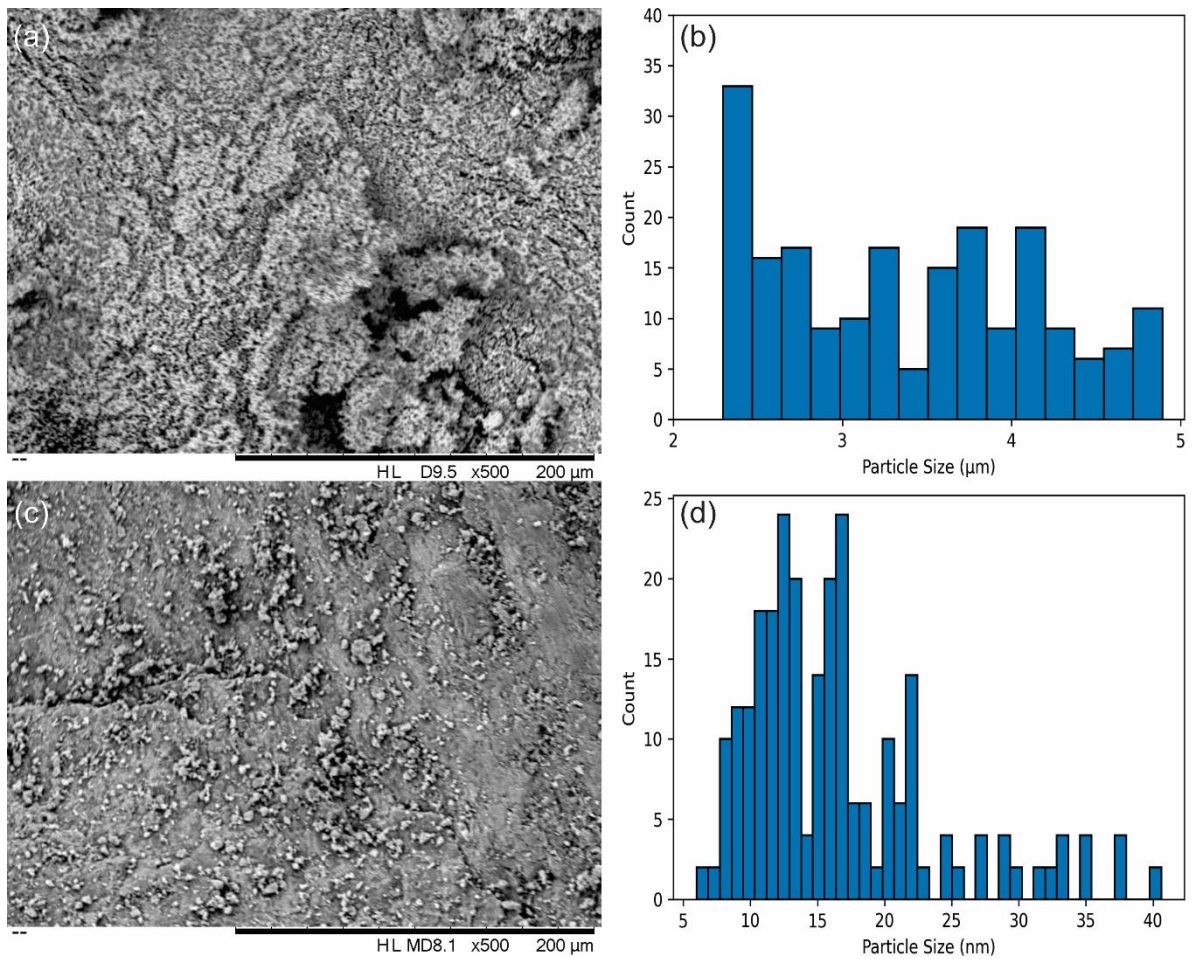


Figure 3. SEM micrographs: (a) and (b) size distribution of Magtt C, (c) and (d) size distribution of Magtt S.

To enhance the visualization of the Magtt S sample particles, TEM images were also captured. Fig. (4) displays these TEM images along with their corresponding particle size distributions, represented as histograms. It is evident from the images that these particles exhibit a tendency to aggregate. From the analysis of Fig. 4(a), it can be observed that the particles exhibit a uniform distribution. Additionally, Fig 4(b) reveals that most of the particles are smaller than 10 nm.

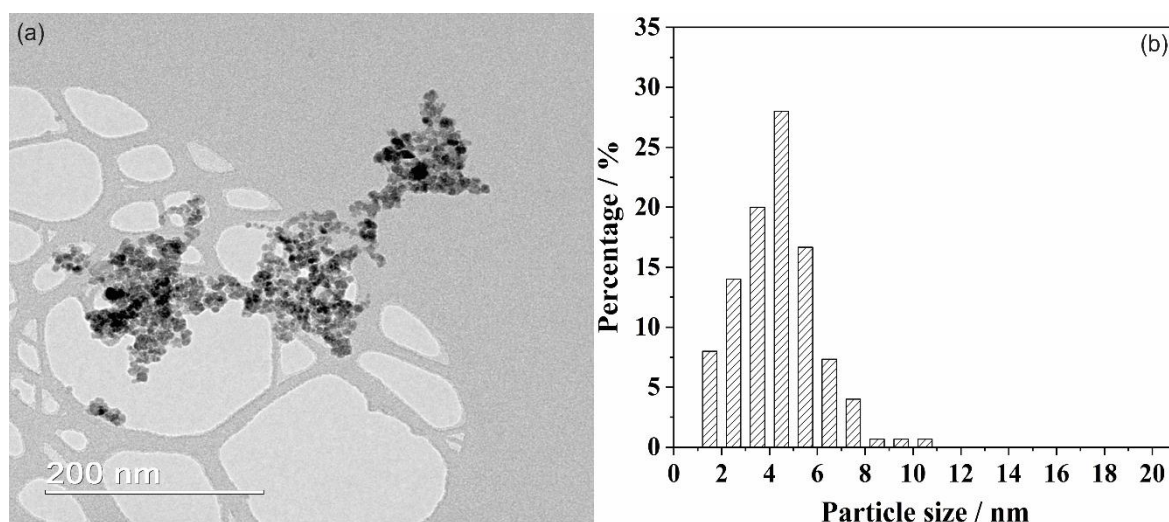


Figure 4. TEM micrograph: (a) aggregated particles, (b) size distribution of Magtt S sample.

The surface area and porous nature are important properties that correlate with the catalytic activity of the as-prepared catalysts. These properties were determined using the N_2 adsorption-desorption isotherms method. The sorption isotherms of N_2 obtained for the Magtt C and Magtt S samples (Fig. 5) exhibit a shape according to the typical IUPAC Type II isotherms, characteristic of non-porous or macroporous materials (Thommes et al. 2015).

For the Magtt C material, the adsorbed N_2 volume is very small, indicating a non-porous material. On the other hand, the Magtt S material presents a higher adsorbed volume, suggesting macroporosity. The pronounced loop observed in the range of p/p° 0.9 – 1.0 is an indication of macroporosity. These materials also exhibit hysteresis (H3) in the p/p° range of 0.6 – 0.9, indicating the presence of mesopores.

Typically, the hysteresis of type H3 is associated with non-rigid aggregates of particles (aggregate mesopores), and a network of macropores that are not completely filled with pore condensate (Thommes et al. 2015). The particle size distribution, as shown in Fig. 5(b), reveals that the Magtt S material has a particle size ranging from 2 – 8 nm, with a distribution centered around 4 nm. TEM observations indicate that the nanoparticles Magtt S are agglomerated, and this agglomeration resembles mesopore-like voids, presenting a specific surface area (S_{BET}) of $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Table 1 illustrates the textural parameters obtained from N_2 sorption isotherms.

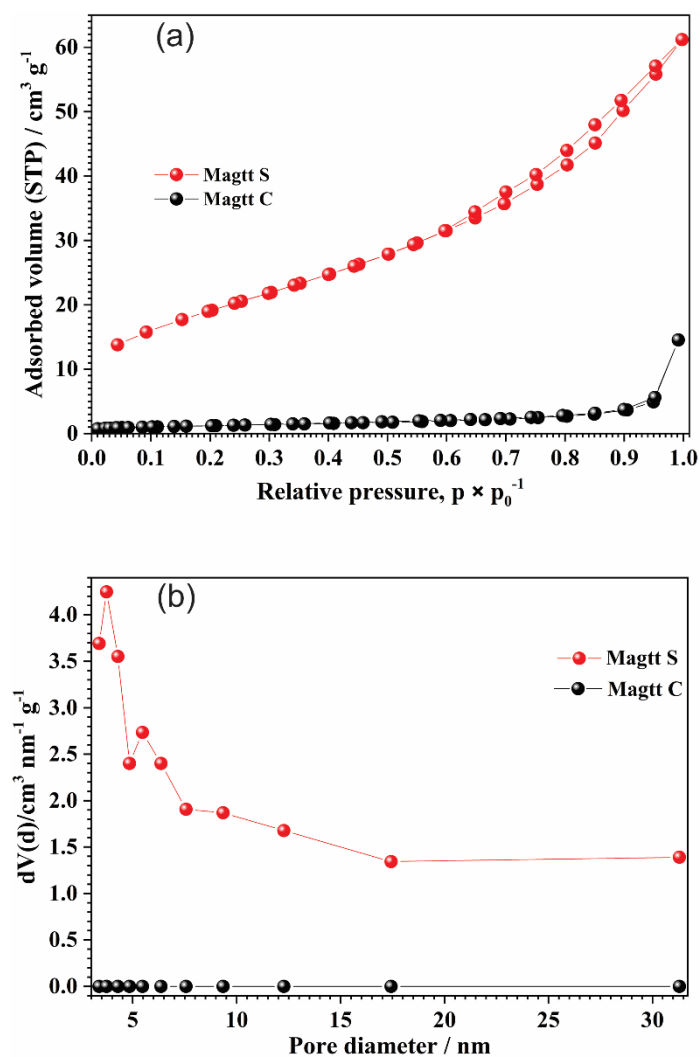


Figure 5. The sorption isotherms of N_2 : (a) N_2 adsorption isotherms of the Magtt C and Magtt S, (b) and pore size distribution by BJH.

Table 1. Textural parameters were obtained from samples Magtt C and Magtt S

Sample	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	P_D
Magtt C	4	0.5	3.5	0	0.007	3.736
Magtt S	68	5	63	0	0.094	5.578

*: Specific Surface Area calculated by BET Method; S_{micro} : Micropore surface calculated by t-plot method; S_{ext} : External surface obtained by subtracting the $S_{\text{BET}} - S_{\text{micro}}$; V_{micro} : Micropore volume obtained by t-plot method; V_{total} : Total pore volume obtained at $p/p^\circ = 0.95$ for Magtt C and 0.99 for Magtt S; P_D : Pore diameter obtained by BJH.

The structural Rietveld refinement of the powder XRD patterns was performed by fitting pseudo-Voight functions [$Fd3m$ for magnetite (JCPDS card no. 1-1111) and maghemite (card # 39-1346), and $R-3c$ for hematite (JCPDS card # 33-664)] (Fig. 6). The cubic crystalline structures of both magnetite and cation-deficient maghemite differ in their

unit cell dimensions (Glotch and Rossman 2009; Chamritski and Burns 2005; Oosterhout and Rooymans 1958; Haneda and Morrish 1977). In maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), all the iron cations are in a trivalent state, and the charge neutrality of the cell is balanced by cation vacancies, whose ordering may give rise to the tetragonal lattice of the superstructure. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ represents the meta-stable phase and undergoes transformations into hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). This phase exhibits weak ferromagnetism, at room temperature, in its rhombohedral hexagonal form (Cornell and Schwertman 2003). Although the documented transition temperature ($T_{\gamma-\alpha}$) varies from 300 to 600°C degrees, it also depends on the synthesis method of the magnetite (Fe_3O_4) phase (Ayyub et al. 1988).

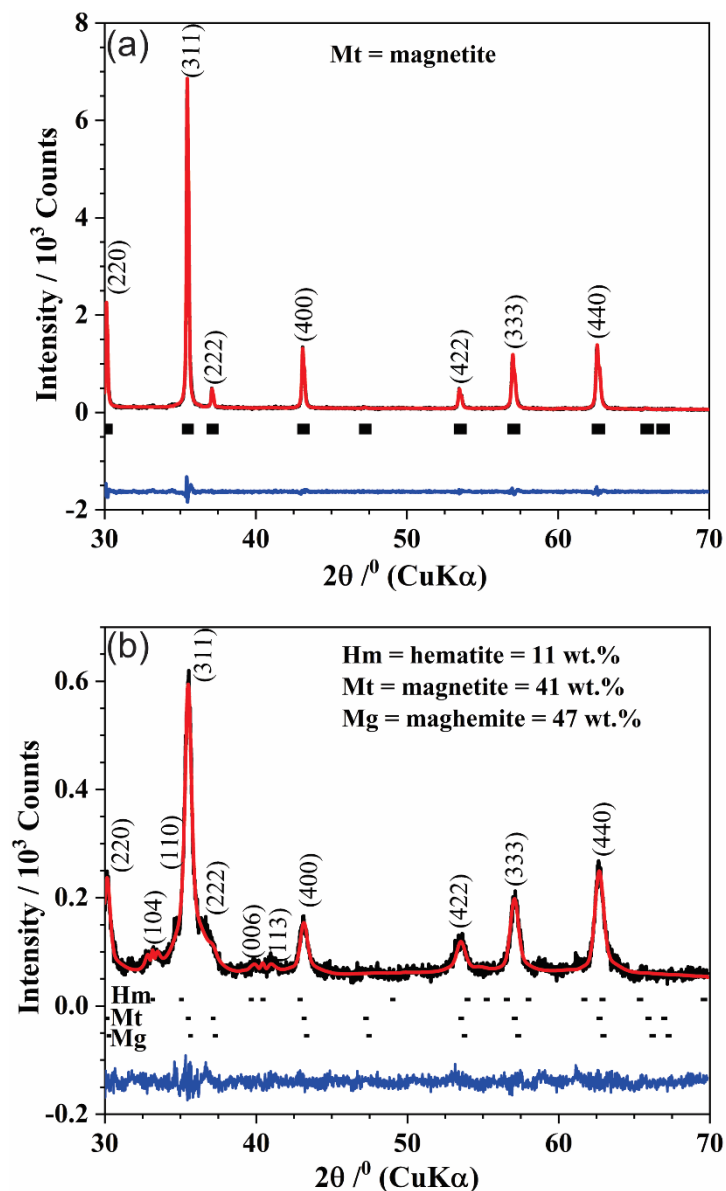


Figure 6. Powder X-ray diffraction patterns (Black) of the samples: (a) Magtt C and (b) Magtt S. The solid (red) lines correspond to the profiles fitted through Rietveld refinement. The hkl indexes in black correspond to the magnetite phase in Fig. 7(a), and they correspond to hematite, magnetite and maghemite in Fig. 7(b).

Broad diffraction peaks (Fig. 6(b)) indicate the nanocrystalline nature of the Magtt S sample. The match of the X-ray pattern with its Rietveld fit serves as an indicator of the fit quality for both samples. The Rietveld analyses of X-ray patterns of Magtt C and Magtt S samples allowed us to estimate the crystallographic phase ratios in samples Magtt C (100% magnetite) and Magtt S (41% magnetite: 47% magnetite: 11% hematite).

The quality of the Rietveld refinement was evaluated from the profile factor (R_p), weighted profile factor (R_{wp}), goodness of fit indicator (S), Bragg Factor (R_B), and crystallographic RF-factor (R_F) parameters. The data are shown in Fig. 6 and Table 2.

Table 2. Structural parameters, Rietveld agreement factors and phase compositions for samples Magtt C and Magtt S

Sample	Crystallographic phase	Lattice parameters (Å)	R_p	R_{wp}	S	R_B	R_F	χ^2
Magtt C	Magnetite	$a = b = c = 8.38855 \pm 0.00028$	5.89	7.87	0.95	1.07	1.37	0.751
	Magnetite	$a = b = c = 8.38448 \pm 0.00144$	7.34	9.53	0.90	1.69	1.49	0.910
	Maghemite	$a = b = c = 8.35300 \pm 0.00567$				2.19	2.02	
Magtt S	Hematite	$a = b = 5.11994 \pm 0.00448$				6.61	4.82	
		$c = 13.63175 \pm 0.01216$						

3.2 Catalytic tests and iron leaching

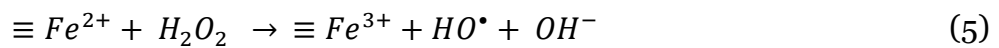
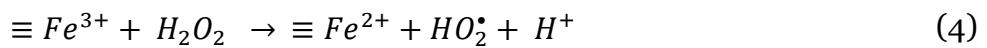
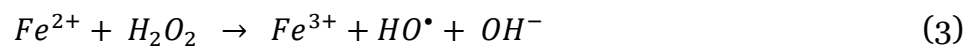
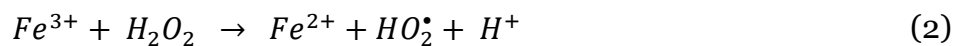
The catalytic activity of the Magtt S and Magtt C samples was evaluated using two reactions:

- H_2O_2 decomposition to O_2 ($H_2O_{2(aq.)} \rightarrow H_2O_{(l)} + 0.5O_{2(g.)}$) (Fig. 7);
- Oxidation of a hydrocarbon model of petroleum component: naphthalene, with O_2 in an aqueous medium (Fig. 8).

The mixture of $Fe^{2+}_{(aq.)}$ and $H_2O_{2(aq.)}$ form an oxidant system based on the Fenton

mechanism (homogeneous process), $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq.})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq.})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{aq.})} + \cdot\text{OH}_{(\text{aq.})} + \cdot\text{OH}_{(\text{aq.})}$, which is one of the most effective systems for the oxidation of organics contaminants in water (Vitolins et al. 2003; Lemley et al. 2004; Chan and Chu 2003).

On the other hand, heterogeneous catalysis is initiated on the catalyst surface by two main mechanisms: (i) the iron leaching mechanism (which is usually observed in acidic conditions) and (ii) subsequent hydroxyl radical production in the aqueous phase (equation 1 to 3); and the hydroxyl radical generation on the catalyst surface (equation 4 and 5).



Production of oxidative radicals on the surface of the solid implies that substrates must be adsorbed onto the catalyst, in order to be oxidized. This accounts for the high reactivity and short half-life of hydroxyl radicals in the aqueous phase (10^{-9} s). In this case, the oxidation will rely on the affinity of the substrate to the catalyst surface (Lee et al. 2013). However, the leaching of iron increases oxidation of substrates with low interaction with the catalyst surface. If so, the oxidation rate will be increased, as a conventional homogeneous Fenton reaction will take place in the aqueous solution. This contribution may be promoted in acidic medium, reductive species, and other circumstances that may cause iron leaching from the catalyst surface (de la Plata et al. 2010; Zhao et al. 2010; Zhang et al. 2014).

Fig. 7(a) presents the degree of H_2O_2 decomposition vs. reaction time in the presence of FeSO_4 , and the magnetite (Magtt S and Magtt C samples) catalysts at 298 K. According to the results obtained, FeSO_4 showed higher activity, with 28.7% decomposition of H_2O_2 . After, the Magtt S sample showed a degree of decomposition 7.9%, whereas the Magtt C sample showed 1.1% of H_2O_2 decomposition within 60 min. The logarithmic kinetic curves are presented in Fig. 7(b). They indicate that the experimental data are well described by the first-order kinetic model ($R^2 = 0.9711$; 0.9873 and 0.9722, for FeSO_4 , Magtt S and Magtt C, respectively), with a rate constant of H_2O_2 removal of $5.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (FeSO_4); $6.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ (Magtt S) and $1.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (Magtt C). This indicates that the essayed iron minerals had diverse catalytic performance on the H_2O_2 decomposition.

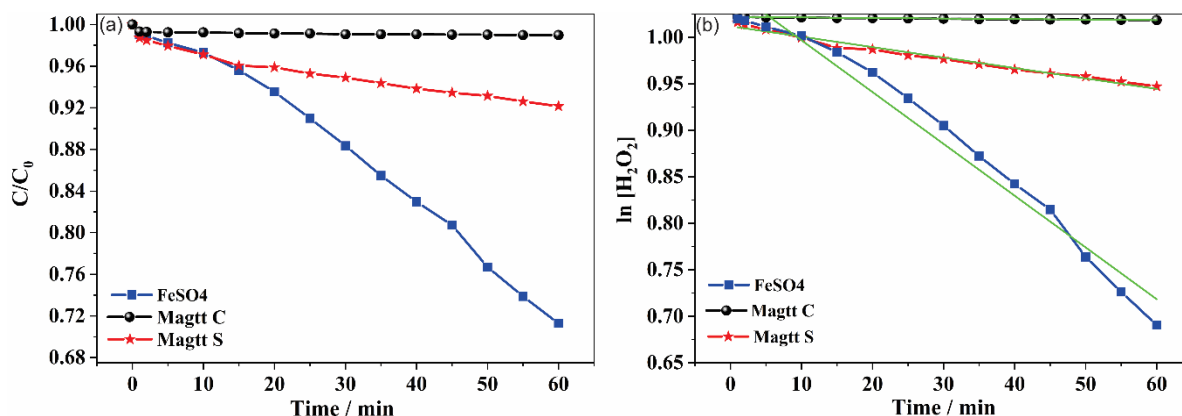


Figure 7. Decomposition kinetics of H_2O_2 in presence of the Magtt S and Magtt C samples.

Fig. 8 shows the oxidation profile of a model molecule for a hydrocarbon petroleum component, the naphthalene, with H_2O_2 in aqueous medium. From this result, as expected, it is evident that iron ions catalyze more efficiently, followed by the Magtt S and Magtt C samples. These findings align with expectations, considering that a large BET surface area and more abundant pore volumes on the catalyst could provide more active sites. This provides advantages for the adsorption and degradation of organic pollutants in solution.

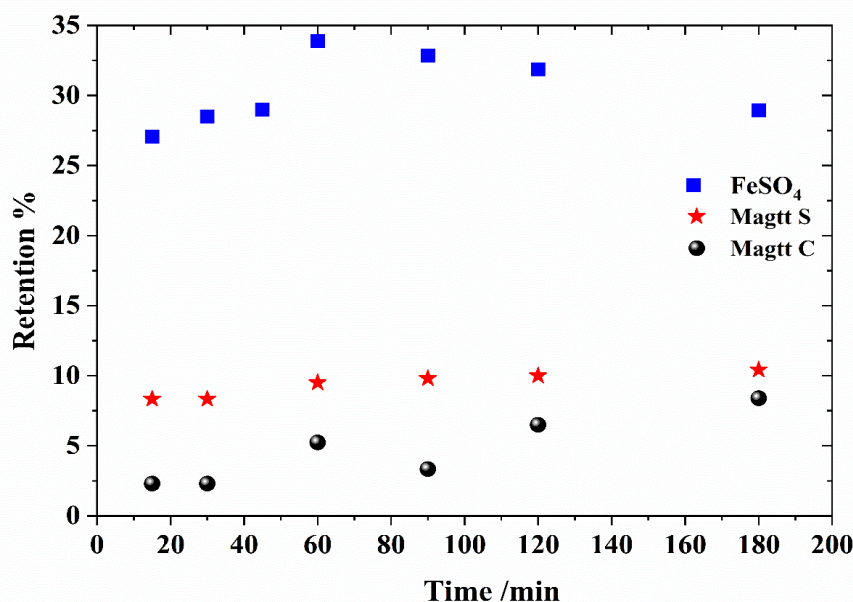


Figure 8. Decomposition of naphthalene in the presence of the Magtt S and Magtt C samples.

Several reports (e.g., Chen and Zhu 2011; Huang et al. 2011) in the scientific literature have observed that the leaching of iron in heterogeneous Fenton-like systems was often dominant the removal of organics in water, attributed to their high catalytic actions. To

verify this, and to investigate whether marine magnetite can leach and consequently decompose petroleum chemical components, a leaching assay of organics was conducted in synthetic seawater. The tests were performed at pH 2.36 (similar to the pH of the H₂O₂ decomposition essay and certain oceanic regions (Charlou et al. 2002), and at pH 8.4 similar to other regions of seawater (Marion et al. 2011). Table 3 shows the soluble iron concentration after 30 min lapsed from the beginning of the leaching essay.

Table 3. The concentration of leached iron in this synthetic seawater after contact with the substrate for 30 min at pH 2.36 and 8.4.

Sample	Leached iron (mg/L)	
	pH 2.36	pH 8.4
Magtt S	2.3657	0.3321
Magtt C	0.7895	0.2121

From Table 3, it is observed that a higher concentration of iron can be leached from Magtt S, at pH 2.36. This is related to the efficiency of the iron oxides when acting as catalysts in Fenton reactions. This could be ascribed to the fact that the reaction of Fe²⁺ on the surface of the Fe₃O₄ catalyst along with H₂O₂ is more efficient at acidic conditions, thus generating more hydroxyl radicals. In addition, the Fe₃O₄ catalyst is easily dissolved to produce Fe²⁺ and Fe³⁺ at acidic conditions, which could also account for the high efficiency in substrate degradation (Nie et al. 2020). The leaching of iron from magnetite can have significant implications for the long-term stability of carbonate sedimentary packages. As iron leaches, it can alter the mineralogical composition and geochemical environment of the sediment, potentially affecting the mechanical properties of the rock, which may weaken the structure of the carbonate matrix. This weakening can lead to increased susceptibility to subsidence, erosion, and other geological processes that may compromise reservoir stability (Lian et al., 2008). Changes in porosity and fluid dynamics could lead to altered flow paths within the reservoir, affecting oil recovery processes and overall reservoir performance (Sari et al., 2020; Jia et al., 2024). Moreover, the geochemical changes associated with iron leaching could potentially influence microbial activity (Arcadi et al., 2023), which plays a crucial role in the diagenesis of carbonate sediments. An altered microbial community could further influence the stability and integrity of the sedimentary package over time.

The findings of this study provide relevant insights for improving acid fracturing treatments in carbonate reservoirs. Understanding catalytic behavior under specific conditions allows for better acid formulation and injection strategies. This helps to maximize reaction efficiency and minimize unwanted effects, such as excessive face dissolution or rapid acid spending near the wellbore (Lucas et al., 2023). An informed design, based on catalytic performance and reaction kinetics, may lead to deeper acid penetration and improved fracture conductivity. As a result, hydrocarbon production can increase. In contrast, conventional or randomly designed treatments may fail to address these aspects, reducing stimulation efficiency (Zhu et al., 2022).

Catalytic activity also contributes to the degradation of organic compounds like naphthalene. This reduces pore blockage and improves matrix permeability. Moreover, catalysis can extend the acid front reactivity, enhancing wormhole formation and treatment depth (Lucas et al., 2023). The practical implications are significant. Using magnetite's catalytic properties, especially under low pH conditions, may: (i) reduce operational costs by lowering acid demand, (ii) decrease environmental impact by accelerating organic degradation, and (iii) improve hydrocarbon recovery. These effects can enhance productivity and economic viability. Incorporating these catalytic insights into field design can help bridge the gap between laboratory results and real-world applications. This may represent a paradigm shift in acid stimulation of carbonate reservoirs containing magnetite. Although the results of this study provide valuable insights into the catalytic behavior of magnetite under acid fracturing conditions, some limitations must be acknowledged. First, the experiments were conducted under controlled laboratory conditions using synthetic seawater and pure naphthalene as the target PAH. While this approach ensures precise control of experimental variables, it does not fully represent the complex heterogeneity of reservoir conditions, including mineralogical variability, fluid–rock interactions at the pore scale, and the presence of multiple hydrocarbon types. Another limitation relates to the observation scale. The study focused on the catalytic performance and leaching behavior of nano- to micrometric magnetite samples in batch systems. Future research should aim to bridge the gap between laboratory-scale findings and reservoir-scale applicability. This includes: (i) conducting experiments with real carbonate rock samples containing hydrocarbon mixtures to validate degradation and leaching behavior under flow conditions; (ii) performing high-pressure and HPHT simulations to replicate downhole environments and evaluate catalyst performance and stability.

4 Conclusions

In this study, kinetic assays were conducted under laboratory bench conditions to better understand the catalytic behavior and leaching phenomena of magnetite in sedimentary environments containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Specifically, this study aimed to understand the potential chemical decomposition of hydrocarbons within carbonate reservoir rocks undergoing the acid fracturing technique for oil recovery. The findings are as follows:

- It was observed that the decomposition of naphthalene, is significantly influenced by the chemical and crystallographic structure. Moreover, this decomposition is also affected by the morphological nature of micro- or nano-sized magnetite grains acting as a heterogeneous catalyst, and by the acidity of the aqueous medium.
- The homogeneous catalyst (FeSO_4) exhibited the highest catalytic efficiency, followed by the Magtt S sample (nanometric) and, finally, by the Magtt C sample (micrometric).
- The acidic environment promotes the leaching of Fe^{2+} ions from magnetite, which increases the production of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) and enhances the chemical degradation of hydrocarbons.
- The presence of magnetite can negatively interfere with the oil recovery process (EOR), promoting the undesired decomposition of hydrocarbons (PAHs) during acid fracturing.
- Fe^{2+} leaching from magnetite can compromise the geomechanically stability of the reservoir, increasing susceptibility to subsidence and erosion. The resulting geochemical changes may increase porosity and negatively impact microbial activity, which is essential for the diagenesis of carbonate sediments.

As future perspectives, it is proposed to carry out experiments under more representative field conditions, including variations in parameters such as salinity, pressure, temperature, and solution composition. Such investigations will allow for a more accurate assessment of the catalytic system's feasibility and robustness in more realistic scenarios, contributing to its potential application at an industrial scale.

Capítulo 5

Manuscrito # 2: Nanometer-sized magnetite and its impact on ^1H NMR petrophysical characterization of synthetic carbonates

Este é o segundo manuscrito resultante deste projeto de doutoramento e foi submetido em março para o periódico *Geoenergy Science and Engineering*. Neste estudo, investigamos como a magnetita de tamanho nanométrico - encontrada como principal óxido de Fe em carbonatos - impacta os tempos de relaxação T_2 em amostras sintetizadas de carbonato com porosidade controlada e concentrações de magnetitas distintas. Doze amostras de carbonato foram sintetizadas com conteúdo variável de magnetita (0,0%–0,8% em peso), garantindo um ambiente controlado para avaliar as respostas da RMN. Essas amostras passaram por caracterizações petrofísicas (volume total, volume de poros, densidade de grãos e RMN), mineralógicas (DRX e SEM-EDS) e magnéticas (susceptibilidade magnética, *loop* de histerese, FORC e medições de MRI) para garantir a integridade tanto da síntese quanto na presença de magnetita. Nossos resultados indicam que (1) a síntese produziu com sucesso amostras com propriedades consistentes, mostrando uma diminuição no volume de poros com o aumento do fluido cimentante e um aumento correspondente nas propriedades magnéticas com maior concentração de magnetita; (2) as estimativas de porosidade baseadas em RMN foram significativamente afetadas pela presença de magnetita, exibindo uma forte redução na intensidade dos picos das curvas de relaxação T_2 e uma redução nos tempos de relaxação, provavelmente devido aos efeitos de relaxação difusional; e (3) o aumento nas concentrações de magnetita induziu distorções não lineares em ϕ_{NMR} , levando a desvios sistemáticos dos valores esperados e, conseqüentemente, causando subestimação da porosidade. Esses resultados destacam a necessidade de levar em conta a presença de minerais magnéticos nas análises de RMN de reservatórios de carbonato e ressaltam a importância de pesquisas controladas sobre o impacto da magnetita nas avaliações petrofísicas.

NANOMETER-SIZED MAGNETITE AND ITS IMPACT ON ^1H NMR PETROPHYSICAL CHARACTERIZATION OF SYNTHETIC CARBONATES

Jonatã Barbosa Teixeira¹, Gabriella Fazio¹, Silvia Lorena Bejarano Bermudez^{1,2}, Ângela

Leão Andrade³, Vitor Emmanuel Paes Silveira¹, Agide Gimenez Marassi⁴, Mariane Candido¹, Arthur Gustavo de Araújo Ferreira⁴, José Domingos Fabris⁵, Luiz Carlos Bertolino⁶, Marco Antônio Rodrigues de Ceia⁷, Daniel Ribeiro Franco¹, Tito José Bonagamba⁴, Ricardo Ivan Ferreira Trindade⁸

¹ Coordenação de Geofísica, Observatório Nacional, Rio de Janeiro – RJ, 27700-000, Brazil

² COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 21941-592, Brazil

³ Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 35400-000, Brazil

⁴ Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, 13566-590, Brazil

⁵ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte – MG, 31270-901, Brazil

⁶ Coordenação de Análise Mineral, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro – RJ, 21941-908, Brazil

⁷ Laboratório de Engenharia do Petróleo e Exploração, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes – RJ 28013-602, Brazil

⁸ Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP 05508-090, Brazil

Abstract

Magnetic minerals, such as magnetite, can significantly influence ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) measurements, introducing biases that can affect petrophysical interpretations in reservoir rocks. Understanding these effects is crucial for improving the accuracy of fluid content estimations in subsurface evaluations. In this study, we investigate how nanometric-sized magnetite impacts T₂ relaxation times in synthesized carbonate samples with controlled porosity and magnetite concentrations. Twelve carbonate samples were synthesized with varying magnetite content (0.0 %–0.8 % wt.), ensuring a controlled environment for evaluating NMR responses. These samples underwent petrophysical (bulk volume, pore volume, grain density, and NMR), mineralogical (XRD and SEM-EDS), and magnetic (low-field magnetic susceptibility, hysteresis loop, FORC, and IRM measurements) characterization to ensure the integrity of both the synthesis and the magnetite contamination. Our findings indicate that (1) the synthesis successfully produced

samples with consistent properties, showing a decrease in pore volume with increasing cementing fluid and a corresponding enhancement of magnetic properties with higher magnetite contamination; (2) ^1H NMR-based porosity estimates were significantly affected by magnetite contamination, displaying a noticeable flattening of T_2 relaxation curves and a reduction in relaxation times, likely due to enhanced diffusional effects; and (3) increasing magnetite concentrations induced nonlinear distortions in porosity ϕ_{NMR} , leading to systematic deviations from expected values and, consequently causing porosity underestimation. These results underscore the need to account for magnetic mineral contamination in NMR analyses of carbonate reservoirs and highlight the importance of controlled research into magnetite's impact on petrophysical assessments.

Keywords: NMR; Magnetite; Magnetic minerals; T_2 distribution; Permoporosity.

1. Introduction

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) is a highly versatile technique in experimental scientific investigation with multidisciplinary complexity. In recent decades, it has become one of the most essential indirect methods for characterizing the petrophysical properties of reservoir rocks and their saturating fluids (Vincent et al., 2011; Dick et al., 2022; Zhang et al., 2024). It is due to its non-destructive nature and ability to provide various parameters such as porosity, permeability, pore size distribution, fluid saturation, and wettability in the study of microporosity (Kenyon, 1989; 1997; Howard et al., 1995; Kleinberg and Jackson, 2001). NMR also stands out in the study of materials' dynamics, structure, and conformation (Kirkpatrick and Brow, 1995; Dyson and Wright 2002; Pardi et al., 1983). Because of its versatility, the technique has also been applied in hydrogeophysics (Clayton, 2006), characterization of alluvial systems, and assessment of hydraulic conductivity (Shushakov, 1996; Legchenko et al., 2002).

NMR-based studies for determining permeability in oil and gas reservoir wells have been proposed since the 1960s (Seevers, 1966; Timur, 1969; Korb et al., 2003; Darling, 2005; Baker et al., 2015b; Alyafei, 2021), as it is a technique that can be used directly in exploration wells. Over the past decades, NMR has gained prominence in research at the rock/fluid and contaminant interface research (Godefroy et al., 2001; Korb et al., 2003). Thus, due to the use of this tool as an investigative method in various geoscience areas, there is a need to promote more in-depth assessments of possible rock/fluid interaction effects. These may cause interference in measurements based on the magnetic relaxation phenomenon, consequently impacting the qualitative evaluation of rocks.

The transverse relaxation time T_2 is the most used NMR parameter due to its ability to correlate well with several properties of interest and its reliable and accurate characteristics compared to longitudinal relaxation time. The equation that expresses all the contribution terms to the global value is as follows (Marassi *et al*, 2023) (Eq. 1):

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2bulk}} + \frac{1}{T_{2surface}} + \frac{1}{T_{2diffusion}} \quad (1)$$

The first term ($1/T_{2bulk}$) on the right side refers to the free fluid contribution, which may not happen in porous media except when large pores or vugs are present, as in the case of natural carbonate formations. The second term ($1/T_{2surface} = \rho S/V$) represents the contribution of fluid-surface interaction, which depends on the ratio between surface-volume pore times a quantity known as the surface relaxivity constant, which reflects the strength of this interaction. The last term ($1/T_{2diffusion} = \frac{1}{12} D(\gamma G t_e)^2$) describes the influence of diffusional effects, which may happen by influences of using a strong magnetic field, inhomogeneous magnetic field gradients, and long echo times in pulse sequences (Marassi *et al*, 2025).

Despite its various applications, there is a notable gap in the search on the investigation of potential natural sources of interference on the NMR signal, which could lead to biasing in the borehole-logging estimates. It is widely recognized that minerals bearing Fe^{3+} and Fe^{2+} in their composition can influence the NMR signal, with the increase of paramagnetic sites affecting the surface relaxivities and increasing the decay rate (Bloembergen *et al.*, 1948; Foley *et al.*, 1996; Bryar *et al.*, 2000, Bryar and Knight, 2002, Keating and Knight, 2007, 2010, 2012; Keating *et al.*, 2008; Grunewald and Knight, 2009 and 2011). In summary, a multiexponential decay can be observed when measuring several pores simultaneously (Dunn *et al.*, 2002). In this scenario, several studies on examining ferromagnetic mineral (I.s.) content in reservoir rocks as an interference factor have been increasingly discussed in the literature (Kenyon, 1997; Keating and Knight, 2007; 2008; 2010; 2012; Jácomo *et al.*, 2020). Such plausibility arises from the established correlation between pore size distribution and transverse relaxation times, which is impacted by ferrous minerals between grain surfaces and pores. These Fe-bearing phases generate magnetic field gradients, causing a pronounced shift in pore size distributions derived from NMR transverse relaxation times (Keating and Knight, 2007, 2010, 2012). However, these studies have generally been limited in scope as they often do not capture the full range of porosity types (both quantitative and qualitative) or account for the variation in contaminating material

present in these rocks.

In this study, we present our investigation into the effects of varying quantities and magnetic domain states of synthesized magnetite on the ^1H NMR signal within synthesized carbonate blocks. We employed magnetic measurements (magnetic susceptibility, magnetic hysteresis, isothermal remanent magnetization, and first-order reversal curves) to characterize the magnetites in combination with the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) NMR technique (Carr and Purcell, 1954; Meiboom and Gill, 1958). Synthetic carbonate analogs are essential, as they allow precise control over experimental conditions across a wide range of carbonate porosity, yielding outcomes comparable to those in natural environments. This synthetic approach enhances understanding of the underlying mechanisms that affect NMR measurements in complex reservoir environments (Korb et al., 2003; Liu et al., 2023). Furthermore, applying such controlled methodologies provides new insights into the role of magnetic minerals in petrophysical assessments, ultimately contributing to more effective practices in oil and gas exploration.

2. Carbonate rocks × Fe-bearing phases: an overview

Carbonates (CaCO_3) play a crucial role in the petroleum industry, comprising nearly half of the world's sedimentary deposits and containing approximately 50% of global oil reserves (Blatt et al., 1980). Lowrie and Fuller (1971) studied a series of Mesozoic pelagic carbonates. They argued that the magnetizations of these sediments are dominated by nanometric-sized magnetic minerals in samples containing only magnetite and, in some cases, magnetite and hematite. In addition to nanometric magnetite, hematite, and goethite can form in oxic diagenetic environments typical in pelagic carbonates, which are slowly deposited at a rate of < 1 cm/year (Channell et al., 1982). In suboxic environments, where oxyhydroxides are quickly reduced, hydrated ferric oxide, ferrihydrite, and lepidocrocite occur (Poulton et al., 2004). In anoxic sulfide-rich sediments, the dissolution of iron oxides is less reactive, leading to the dissolution of magnetite and hematite, forming paramagnetic pyrite by substitution (Kao et al., 2004). Thus, diagenetic microenvironments may be more important in pelagic sediments than continental margin sediments, where diagenetic conditions are more pervasive and act as a good precursor for carbonates with reservoir capacity (Roberts et al., 2013).

The occurrence of iron oxides within these carbonate reservoir systems not only impacts the rock's physical characteristics but also significantly influences exploration techniques and petrophysical evaluations. In particular, iron oxides in reservoir

environments can interact with saturating fluids, thereby modifying essential NMR parameters such as the estimated porosity. Due to carbonate deposits' porous and permeable nature, their porosity is often estimated using the NMR technique, in which the transverse relaxation times can be significantly influenced by interactions with iron oxides, particularly ferromagnetic minerals, such as magnetite (Kenyon, 1997; Keating and Knight, 2007; 2008; 2010; 2012; Jácomo et al., 2020). Studies have indicated that magnetite can notably impact NMR data interpretation, leading to altered assessments of pore space in rock formations (Kleinberg and Jackson, 2001; Godefroy et al., 2001).

As discussed previously, we aim to investigate the possible influence of magnetite on the ^1H NMR distribution of transverse relaxation times, which would lead to bias on the petrophysical inferences of carbonate rocks. The correlation between NMR relaxation data and the presence of iron oxides is a rapidly evolving field fueled by the necessity to comprehend how these minerals influence measurement accuracy. Despite its importance, the characterization of petrophysical properties inferred by NMR for rocks containing ferromagnetic (I.s.) minerals remains relatively unexplored. However, it is essential for enhancing reservoir evaluations in the oil industry.

Previous works evidenced the interference of magnetite on the NMR relaxation times. For instance, Keating and Knight (2007) compared estimates of relaxation rates for iron oxide-coated sands saturated with water containing known concentrations of ferrihydrite, goethite, hematite, lepidocrocite, and magnetite. The authors observed that surface relaxation rate increases in the presence of Fe-bearing phases and that adding magnetite enhances the internal magnetic field gradient, influencing the diffusion relaxation mechanism. However, they did not investigate a possible variation in the influence of magnetite in distinctive grain-size ranges on the NMR signal. These authors addressed these aspects in a second work (Keating and Knight, 2008), which aimed to evaluate the effect of grain size and concentration of magnetite on NMR signal in sand mixtures with three distinctive magnetite types. It was discussed that surface relaxation rate is the dominant mechanism, which increases with the increase in the surface area of the magnetite or grain size. Despite its importance, such a study did not reach carbonate samples with synthetic magnetites dispersed throughout the framework. Recently, Jácomo et al. (2020) explored how iron oxides influence NMR signals in sandstones from the Solimões Basin's Uerê and Juruá formations (northern Brazil). They observed that the resulting heterogenous porosities complicate analysis when iron oxides are present in pores. The study noted that high surface relaxivity constant shifts the T_2 curve to shorter values, impacting porosity measurements.

Furthermore, magnetic minerals may introduce magnetic field gradients that contribute to porosity underestimation. However, this work did not comprise synthetic carbonate samples with controlled nano-magnetite levels, and the magnetic materials were unevenly distributed. Additionally, there was no comparison of porosity measurements to track changes in angular coefficients as magnetite content increased. The aforementioned studies did not provide comparisons between the porosities measured by gas and NMR.

This study focuses on the influence of pore-space variations and contaminants like magnetite, exploring how nanometric-sized magnetite particles impact the petrophysical properties of carbonate rocks through controlled experimental synthesis and analysis. By introducing synthesized magnetite nanoparticles into artificially created carbonate samples, this research allows for precise control over experimental conditions, leading to a clearer understanding of the relationships among grain size, mineral composition, and magnetic behavior within porous media. This approach provides insight into how magnetite influences NMR measurements and can establish a foundation for more accurate petrophysical assessments of carbonate reservoirs.

3. Materials and Methods

This project used synthetic carbonate samples, and magnetite followed a pore-space structure and framework constituents to emulate natural carbonate rocks. Raw materials that constitute natural carbonate rocks were predominantly used (namely, calcitic carbonate, dolomitic carbonate, quartz sand, and magnetite nano-sized particles). Thus, after synthesis, the carbonate samples were cut and faced according to the corresponding size for each analysis, which are detailed in the following subsections.

3.1 Magnetite synthesis

Samples of Fe_3O_4 nanoparticles were obtained through the reduction-precipitation method, following the procedure described by Andrade et al. (2009; 2012). Essentially, the method consisted of adding 15 mL of 1 mol L^{-1} Na_2SO_3 to 22.5 mL of 2 mol L^{-1} $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ previously dissolved in 0.5 mol L^{-1} HCl , into a 1000 mL necked round bottom flask while bubbling-in N_2 gas, in order to assure as much as possible a chemically inert atmosphere. Immediately upon mixing Fe^{3+} and SO_2^{-3} , the color of the solution changed from light yellow to red and afterward back to yellow. Meanwhile, 600 mL of a 0.5 mol L^{-1} ammonium hydroxide solution was quickly poured into the solution under vigorous stirring, and, as a result, a black precipitate was formed. The suspension containing the precipitate was

centrifuged at 3000 rpm for 2 min, and the supernatant was discarded. We have repeated this procedure five times by redispersing the resultant cakes in distilled water. The precipitate resulted in synthetic magnetites in the nanometric size (grain size range: ~ 10 - 60 nm). Certified chemical compounds of high purity were employed to precipitate synthetic magnetites. These syntheses were performed at the Universidade Federal de Ouro Preto (Ouro Preto, Brazil).

3.2 Carbonate block sample preparation

The synthetic carbonate block samples followed a porous structure and framework constituent materials to emulate natural carbonate rocks. Mostly natural carbonate rock components were utilized to accomplish this, including dolomite (Dimy, Brazil), calcite (high purity CaCO_3 powder – Isofar Ltda, Brazil), quartz (IPT-NBR, Brazil), Portland cement, and water. The primary framework material consisted of 95.6 % calcite/dolomite and 4.4 % sand, with an average quartz particle size of 0.30 mm (Fedrizzi et al., 2018; Morais et al., 2023). To manufacture the block samples, we used specialized molds with dimensions of 150 mm in height and 120 mm in diameter. The framework material of washed carbonate and sand was pre-weighed using approximately 1000 g of dolomite carbonate, 100 g of calcium carbonate, and 50 g of quartz sand. Subsequently, corresponding quantities of cement (60 % of the total aggregate) and water (40 %) were mixed to achieve the predefined permeable characteristics. The cementitious material (cementing fluid = CF) was mixed with the framework in three different percentages, resulting in 60 %, 100 %, and 140 % of the framework amount, as described in Table 1. These procedures were performed at the Universidade Federal de Ouro Preto (Ouro Preto, Brazil).

Table 1: Amount of framework and CF for the molds in synthesizing carbonate blocks sample.

Samples	Dolomite (g)	Calcite (g)	Quartz (g)	Portland (g)	Water (g)	CF (g)
CC _{60%}	1000.00	100.00	50.00	378.00	252.00	630.00
CM _{60%}						
CC _{100%}				630.00	360.00	990.00
CM _{100%}						
CC _{140%}				882.00	588.00	1470.00
CM _{140%}						

CC = carbonate control; CM = carbonate with magnetite.

As a result, 12 blocks with distinct characteristics were prepared: 9 samples with the addition of magnetite (CMs) and three control samples (CCs; without magnetite addition), one of each CF (60, 100, and 140 %). We have added a controlled ferromagnetic contaminant material (magnetite) concentration for each block sample with a specific range of porosities.

We have also added specific quantities of magnetites with distinct ranges (Table 2). To represent pelagic carbonates (deep marine environment), the carbonate block samples were manufactured with magnetites at concentrations of 0.2, 0.4, and 0.8 % by weight (Keating and Knight, 2008; Roberts, 2013).

Table 2: Quantities of magnetite (between ~ 10 - 60 nm) percolated into the molds of carbonate blocks.

Samples	Magnetite ~10-25 (g)	Magnetite ~25-60 (g)	Total Magnetite (g)	Magnetite ~10-25 (%)	Magnetite ~25-60 (%)
CC _{0.0% 60%}					
CC _{0.0% 100%}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CC _{0.0% 140%}					
CM _{0.2% 60%}					
CM _{0.2% 100%}	1.89	0.21	2.10	90.00	10.00
CM _{0.2% 140%}					
CM _{0.4% 60%}					
CM _{0.4% 100%}	3.36	0.84	4.20	80.00	20.00
CM _{0.4% 140%}					
CM _{0.8% 60%}					
CM _{0.8% 100%}	5.04	3.36	8.40	60.00	40.00
CM _{0.8% 140%}					

CC = carbonate control; CM = carbonate with magnetite; 0.0%, 0.2%, 0.4%, and 0.8% = Amount of magnetite in percentage by weight, respectively; 60%, 100%, and 140% = amount of CF relative to the framework.

Throughout the procedure, a mixer was used to ensure that the CF covered all mineral surfaces of the framework uniformly. The mixtures were then uniformly placed into a mold and subjected to mechanical compression in a hydraulic press for 24 hours at 10 MPa (Fedrizzi et al., 2018). After removing the samples from the molds, they were placed in an oven for 24 hours, heated at 40 °C to prevent the oxidation of the magnetites. Finally, the samples were cooled to room temperature (Fig. 1).

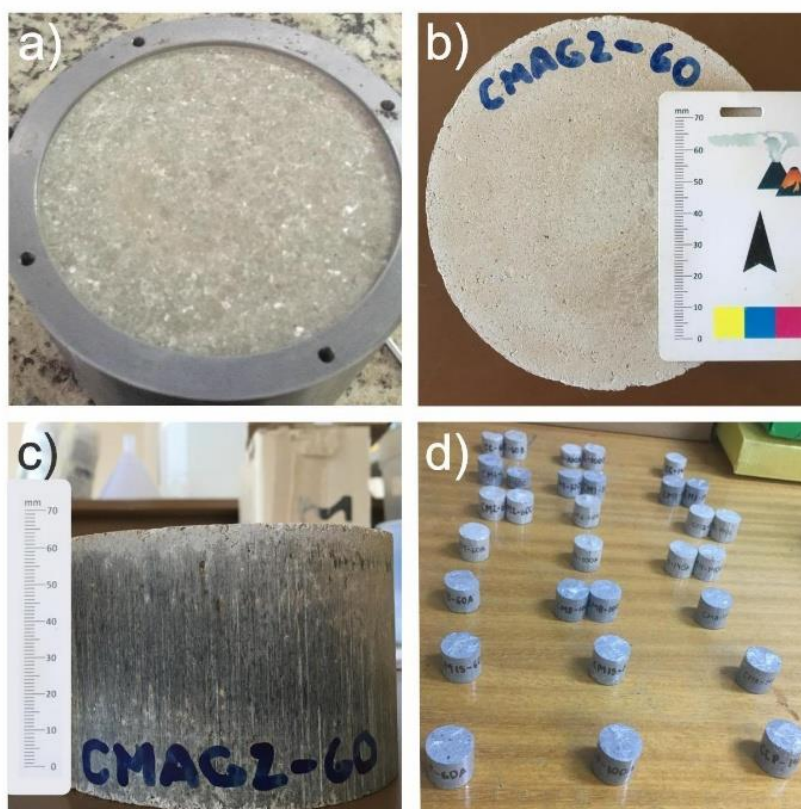


Figure 1: Production of synthetic carbonates with different concentrations of magnetite and cementing fluid (CF). a) carbonate block.

3.3 Carbonate characterization

X-ray diffraction

The crystalline phases of the bulk samples were identified using a Bruker D2 Phaser 2nd Generation powder X-Ray diffractometer (Bruker Company, USA) with setup routine of CuK α radiation (1.54184 Å), operating at 30 kV and 10 mA, scanning range from 7 to 70° and a step size of 0.02° ($\Delta t = 1$ s per step). The X-ray diffraction (XRD) measurements were conducted at the Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, Brazil). The identification of mineral phases was achieved using Jade+ software (Materials Data, Inc.). The Rietveld refinement was completed with the FULLPROF SUITE 2019 program (available at <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>).

Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectroscopy

The morphology of the synthetic magnetite samples was assessed by Scanning Electron Microscope (SEM), where it was possible to provide clear images of the minerals. Additionally, measurements of Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) performed

mineralogical identification. For this purpose, a Zeiss Sigma Vacuum Field Emission SEM and an Oxford Instruments EDS Penta Precision detector were used. These measurements were carried out at CETEM/MCTI (Rio de Janeiro, Brazil).

Rock magnetism

Low-field magnetic susceptibility measures the extent to which a particular substance can be magnetized, representing the ratio between magnetization and magnetizing field (Sheriff, 1999). Samples were measured using the Multifunction Kappabridge MFK1-FA (AGICO, Czech Republic) in static mode, operating at 976 Hz. Furthermore, the magnetic susceptibility was also measured at a frequency of 15.616 Hz to calculate the frequency-dependent magnetic susceptibility following the approach of Dearing et al. (1996) (Eq. 2):

$$\chi_{FD\%} = 100 \times (\chi_{LF} - \chi_{HF})/\chi_{LF}, \quad (2)$$

where χ_{LF} and χ_{HF} are the magnetic susceptibilities measured at low and high frequencies, respectively. $\chi_{FD\%}$ is used to estimate the concentration of SP particles. Magnetite grains in the SP size range (< 30 nm) yield higher magnetic susceptibility at low-frequency magnetic fields. However, at higher frequencies, they behave as slightly larger stable single-domain grains (SSD), resulting in reduced magnetic susceptibility and, consequently, a higher $\chi_{FD\%}$ (Dearing et al., 1996).

Hysteresis loop, first-order reversal curves (FORC), and isothermal remanent magnetization (IRM) curves measurements were conducted at room temperature for the synthetic carbonate using a vibrating sample magnetometer (VSM) MicromagTM 3900 (Princeton Measurements Corporation, USA). Hysteresis loop analysis can help interpret the contributions of mineralogy, grain size, and domain state (Tauxe et al., 1996; Butler, 2004; Liu et al., 2012). Parameters such as the saturation remanent magnetization (M_{rs}), the magnetic saturation (M_s), the coercivity (H_c), and the coercivity of remanence (H_{cr}) were obtained from the hysteresis curves. The ratios M_{rs}/M_s (squareness) and H_{cr}/H_c are used as indicators of the domain state of magnetite, being M_{rs}/M_s values > 0.5 characteristic of the presence of SD grains (< 0.07 μm), while low values (< 0.02) are indicative of multidomain magnetites (> 2 μm) (Dunlop, 2002). Additionally, FORC diagrams were measured for a more precise domain size and coercivity characterization (Roberts et al. 2014, 2018). FORC diagrams were measured to a maximum magnetic field of 400 mT with field steps of 2 mT and measurement averaging 300 ms. The field space was defined by $B_c = [0, 100 \text{ mT}]$ and $B_u = [-40, 40 \text{ mT}]$, with 100 FORCs measured. The distributions were computed using the FORCSensei software (Heslop et al., 2020).

IRM curves were obtained by subjecting the samples to increasing DC fields ranging from 0.01 to 500 mT in 30 increments at room temperature. Analysis of IRM curves provides insights into the type, coercivity, and relative concentration of magnetic minerals present in samples. All the above-mentioned rock magnetic measurements were carried out at the Laboratório de Paleomagnetismo (USPMag) of the Instituto de Astronomia, Geofísica, e Ciências Atmosféricas of the Universidade de São Paulo, Brazil.

Porosity and permeability measurements

The routine petrophysical properties were characterized to determine clean and dry rock samples' effective porosity and absolute permeability. The Bulk volume (V_{bulk}), pore volume (V_{pore}), and grain density (ρ) were measured using a gas expansion porosimeter (Ultrapore 300, Corelab, USA), with the porous volume being proportional to the gas pressure drop. Permeability tests were conducted in parallel, using the same hydrostatic core holder. Absolute permeability measurements were obtained by calculating the pressure gradient using the Ultraperm 610 (Corelab, USA) equipment. All petrophysical characterization was conducted at the Laboratório de Mecânica de Rochas of Pontifícia Universidade Católica (Rio de Janeiro, Brazil). For further details on the operating principle of the experimental setup described here, refer to Tiab and Donaldson (2004) and API (1998).

Nuclear Magnetic Resonance

When ^1H nuclei diffuse within pores, they experience varying internal magnetic field gradients, with the most significant variations near the pore walls. (Hürlimann, 1998). Internal magnetic field gradients affect nuclear relaxation and diffusion in porous media, changing the relationship between T_2 relaxation time and pore size (Song, 2003). Applying the multi- τ NMR technique compensates and mitigates this effect by using CPMG sequences with varying echo spacings, allowing quantification of signal attenuation due to translational diffusion through internal magnetic field gradients. These magnetic field gradients arise from magnetic susceptibility contrasts between the pore fluid and solid matrix. Even at low concentrations, magnetite significantly influences these magnetic field gradients due to its high susceptibility, which varies with particle size and concentration (Keating and Knight, 2008).

NMR measurements were performed using a Redstone Tecmag spectrometer operating at 2 MHz at the Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância

Magnética Nuclear – LEAR (São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, Brazil). Samples with 25.4 x 25.4 mm dimensions were saturated with distilled water using an isostatic press at a pressure of 5000 psi for 5 minutes, carried out in two stages. Subsequently, the samples underwent vacuum saturation. For the experiment, the samples were encased in cylindrical Teflon. The mass of each sample ranged from 20.64 to 25.99 g. The experiment involved a T_1 - T_2 inversion recovery sequence, followed by the CPMG sequence with the following parameters: 90° and 180° pulse durations of 22 μ s and 44 μ s, respectively, an echo time of 200 μ s, 5000 sampled echoes, 32 scans, 16 encodings in the second dimension, and a total acquisition time of 18 minutes. Although waiting for the ^1H NMR signal to recover equilibrium entirely is necessary, it ensures more reliable measurements of longitudinal relaxation time. T_2 distributions were analyzed using log-normal fittings in conjunction with helium porosity measurements.

4. Results and Discussions

Petrophysical data

The basic petrophysical analysis refers to porosity (ϕ) and permeability (k) measurements using helium and nitrogen gas and NMR techniques. Grain density (ρ), bulk volume (V_{bulk}), and pore volume (V_{pore}) values are shown in Table 3 and range from 2.27 to 2.47 g/ml. Notably, samples with higher quantities of magnetite, SD/SP (CM_{0.8%|60%}, CM_{0.8%|100%}, and CM_{0.8%|140%}), present higher grain densities. It can be attributed to the higher density of magnetite compared to the other mineral constituents of the samples.

Table 3: Petrophysical (basic and NMR) results for all synthetic carbonate samples.

Sample	ϕ_{He} (%)	k_N (mD)	ϕ_{NMR} (%)	PD (%)	DS (g)	WS(g)	ρ (g/ml)	CF (%)
CC _{0.0% 60%}	19.05	0.0761	20.96	-9.11	1.60	1.78	2.43	60.00
CM _{0.2% 60%}	20.55	0.0782	17.97	12.55	1.75	1.91	2.45	
CM _{0.4% 60%}	21.10	0.1350	20.33	3.65	1.54	1.71	2.45	
CM _{0.8% 60%}	19.34	1.0000	14.93	2.28	1.83	1.96	2.47	
CC _{0.0% 100%}	13.08	0.0214	14.20	-8.56	1.69	1.81	2.29	100.00
CM _{0.2% 100%}	14.32	0.0051	14.30	0.14	1.78	1.91	2.32	
CM _{0.4% 100%}	14.70	0.0228	13.98	4.90	1.66	1.78	2.36	
CM _{0.8% 100%}	11.72	0.0139	9.63	17.83	1.87	1.96	2.37	
CC _{0.0% 140%}	11.16	0.0061	11.37	-1.88	1.76	1.86	2.27	140.00
CM _{0.2% 140%}	12.56	0.0096	11.71	6.77	1.77	1.88	2.30	
CM _{0.4% 140%}	8.76	0.0050	12.07	-37.79	1.75	1.86	2.30	
CM _{0.8% 140%}	9.66	0.0142	8.99	6.94	1.88	1.96	2.34	

Porosity (ϕ_{He}), permeability, (k_N), porosity (ϕ_{NMR}), percentual difference between porosity results (PD), dry samples (DS), wet samples (WS), grain density (ρ), CF, and pore volume.

All samples exhibited a significant variation in porosity (8.76 to 21.10 %) and permeability (1.00 to 0.0050 mD; Table 3). An evaluation of permeability *versus* porosity (Figure 2) indicates a decreasing pattern for both parameters as the amount of CF increases: samples with 60 % CF ranged in porosity between 19.05 % and 21.10 %, while samples with 100 % CF mostly ranged between 11.72 % and 14.70 %. Furthermore, samples with 140 % CF showed porosity results ranging from 8.76 % to 12.56 %.

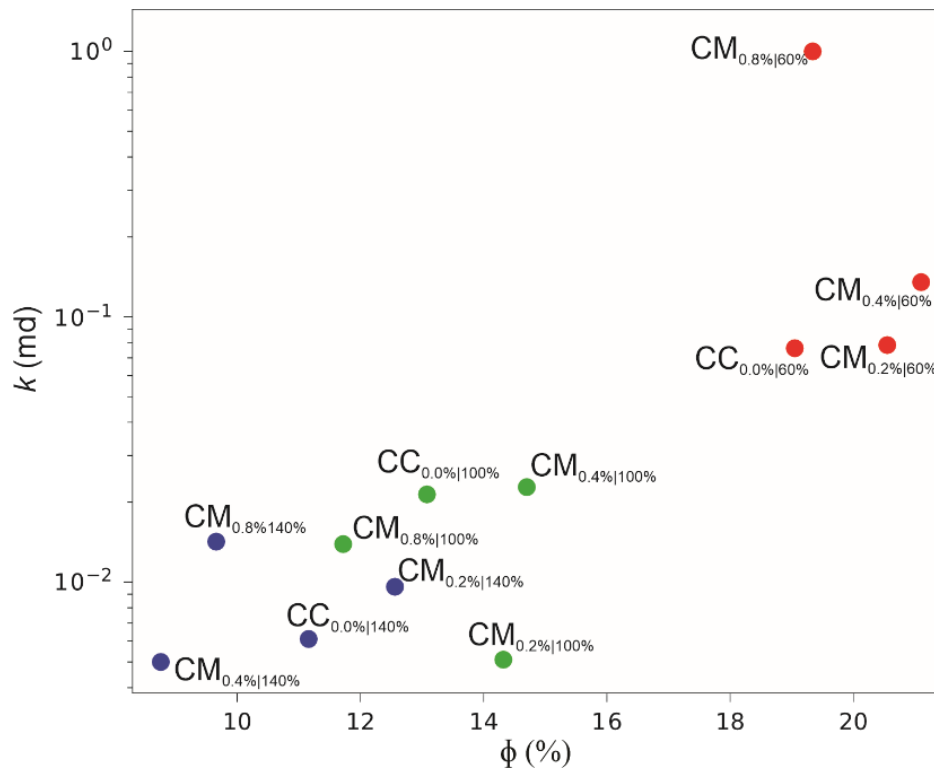


Figure 2: Evaluation of permeability *versus* porosity. Blue: samples with 140 % CF; green: samples with 100 % CF; red: samples with 60 % CF.

The observed reduction in permo-porosity values with increasing CF content is attributed to the progressive occlusion of pores and pore throats. This filling increases the tortuosity of the throats, thereby narrowing the passage for percolating fluids (Fedrizzi et al., 2018; Ghanbarian et al., 2013; Fu et al., 2021). It can be explained by the fact that permeability decreases when the quantity of CF exceeds 60 %.

Mineral Characterization

The mineral characterization was performed by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive Detector (EDS) data on sample CM_{0.8%} due to its higher magnetite/CF content. SEM analysis revealed characteristic angular and sub-rounded shape dolomite grains ranging from 10 – 25 μm (Figs. 3(a), 3(b),

and 3(c)), which seemed to constitute ~ 90 % of the sample framework. EDS analyses (Figs. 3(d), 3(e), and 3(f)) pointed out a substantial chemical similarity among the distinctive dolomitic grains dispersed at the framework of sample CM_{0.8%}|60%, as summarized in Table 4. The main elements in the carbonate framework are oxygen and calcium in higher proportions (35 - 39 % and 36 - 46 %, respectively), along with magnesium (~ 3 - 4 %), aluminum (~ 3 - 7 %), silicon (~ 9 - 13 %), and sulfur (~ 0 - 1 %). The high calcium content compared to the magnesium for sample CM_{0.8%}|60% indicates that it has not reached a high degree of dolomitization (substituting calcium with magnesium in carbonate minerals) at its mineral framework (Gregg et al., 2015). Despite using dolomitic carbonate to synthesize the samples, calcium remained the predominant element contributing to mineral formation.

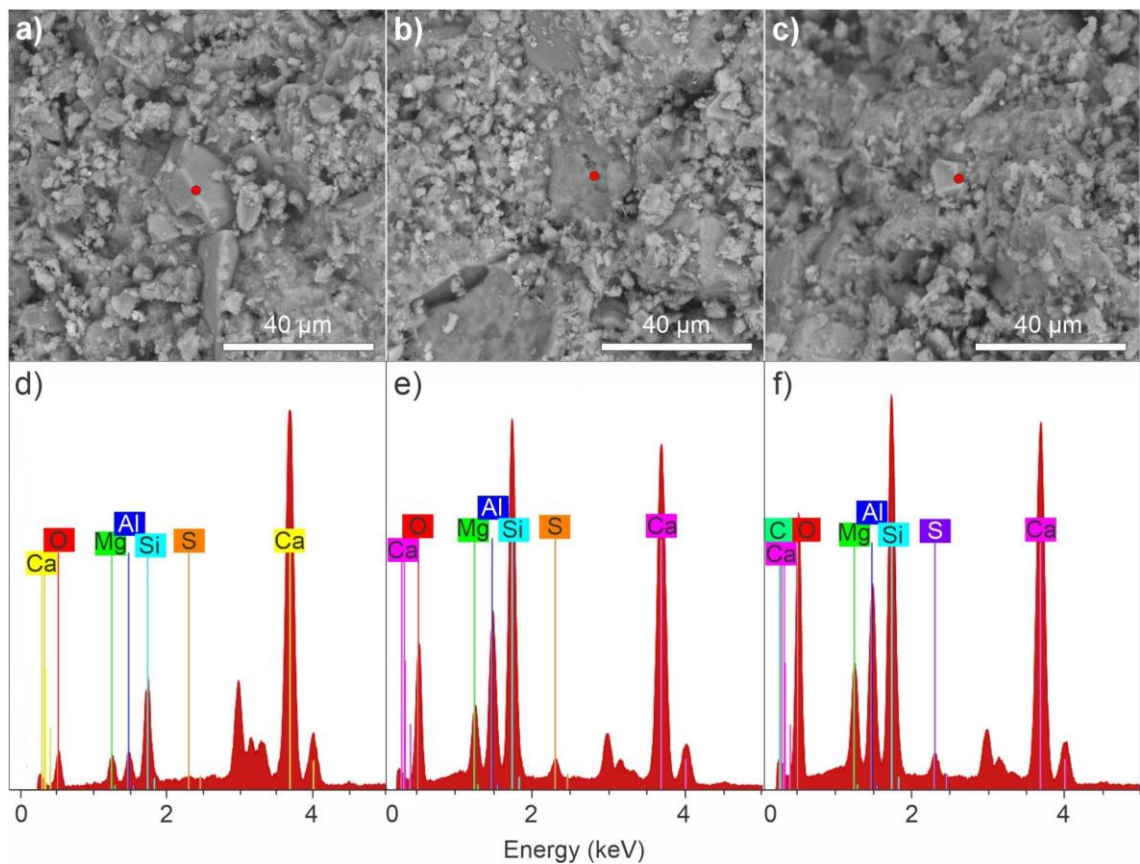


Figure 3: Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging and its respective EDS points of analysis for sample CM_{0.8%}|60%. (a) secondary electron imaging with the first point of analysis (angular grain); (b) secondary electron imaging with the second point of analysis (rounded grain); (c) secondary electron imaging with the third point of analysis (grain smaller than the first, but also angular); (d) EDS spectrum for chosen grains at image (a); (e) EDS spectrum for chosen grains at image (b); (f) EDS spectrum for chosen grains at image (c).

Table 4: Summary table of the chemical elements found in the minerals constituting the framework of synthetic sample CM_{0.8%}|60%.

Element	Normalized mass 1 (%)	Normalized mass 2 (%)	Normalized mass 3 (%)	Mean value (%)
Oxygen	39.10± 8.75	35.78±13.39	39.34±11.36	38.07±11.17
Magnesium	4.35±0.52	3.86±0.56	3.41±0.48	3.87±0.52
Aluminum	6.93±0.67	3.36±0.46	6.98±0.75	5.76±0.63
Silicon	12.36±1.01	9.77±0.84	13.24±1.18	11.79±1.01
Calcium	36.24±1.95	46.99±2.34	36.11±2.15	39.78±2.14
Sulfur	1.02±0.16	0.24±0.18	0.92±0.19	0.73±0.18
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

XRD results (Fig. 4) suggested that the synthesized samples predominantly comprise calcite, dolomite, and quartz. In order to compare the major mineral constituents of the synthetic sample $CM_{0.8\%|60\%}$, Figure 4 displays the XRD patterns for the 10 - 60 nm synthetic magnetite aliquot (used for the synthesis of the sample $CM_{0.8\%|60\%}$) and the $CM_{0.8\%|60\%}$ carbonate framework. The position of diffraction peaks for the carbonates are characteristic of calcite (JCPDS card 05-0586), dolomite (JCPDS card 11-0078), and quartz (JCPDS card 05-0490). Additionally, lower peak intensities of other mineral phases were observed, such as kaolinite (JCPDS card 74-1784) and muscovite (JCPDS card 19-0814) as possible trace constituents of the sample. Once again, $CM_{0.8\%|60\%}$ was used as the representative sample for the analysis.

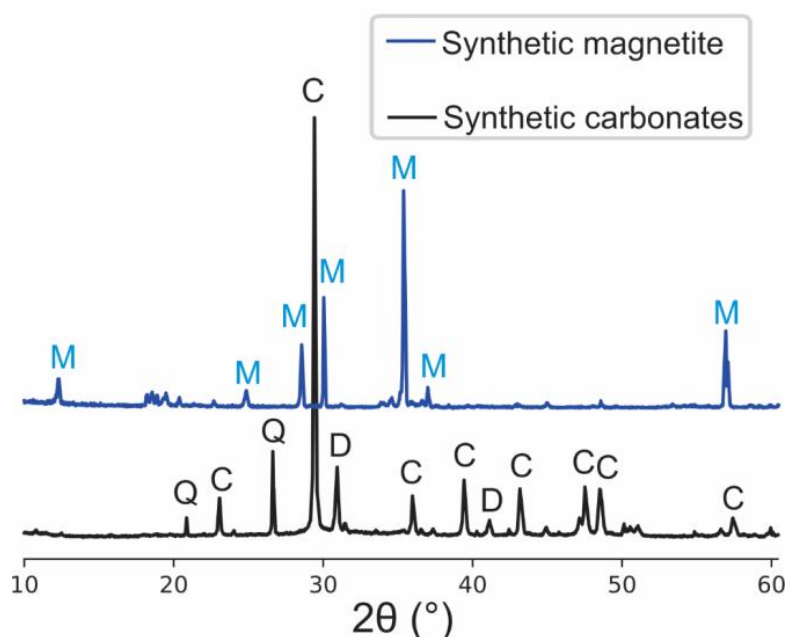


Figure 4: XRD spectra of sample $CM_{0.8\%|60\%}$ (representative) overlapped with the 10-60 nm synthetic magnetite spectrum. Spectrum of the carbonate matrix (bottom) compared to the

spectrum of magnetite (top). C (calcite), D (dolomite), Q (quartz) and M (magnetite).

Magnetic characterization of synthetic magnetite content on the carbonate samples

The magnetic susceptibility values (χ) of the analyzed samples ranged between 10^{-2} and 10^{-4} m³/kg (Table 5). The samples showing the highest susceptibility values are CM_{0.8%|60%}, CM_{0.8%|100%} and CM_{0.8%|140%}, which contain 0.8 % SP and SD magnetite content. We observe a dependence of the magnetic susceptibility with magnetite concentration, as predicted by previous works (Berryman, 1995; Crook et al., 2002) (Fig. 4). It can be observed by the amount of magnetite contaminant content in the synthetic samples - from the highest (CM_{0.8%}: 0.8 % of magnetite contamination in the carbonate synthetic sample) to the lowest (CC_{0.0%} - control sample, no magnetite contamination, with the lowest susceptibility values).

The sample CM_{0.2%|100%} showed a slightly higher value than expected compared to CM_{0.2%|60%}, which the intergrowth of magnetite grains can explain. When it occurs, the coupling of grains can present some magnetic properties that do not correspond to what they exhibit individually (Muxworthy and Williams, 2009). It could be associated with the homogenization process of the synthetic framework.

The shift in values may indicate that there was control over the synthesis of the carbonates. As we increase the concentration of magnetite, more efficient control over the synthesis process is observed, evidenced by an indirect signature of the permoporous system in the samples. It suggests that the amount of CF in the pore walls, even with a constant magnetite concentration between the samples, tends to reduce magnetic susceptibility. Thus, magnetic susceptibility is a good proxy to characterize high-quality permo-porous systems, where the higher the magnetic susceptibility, the greater the connectivity between pores. The error associated with estimating magnetic susceptibility is smaller than the point representing each sample datum, illustrated in Fig. 5.

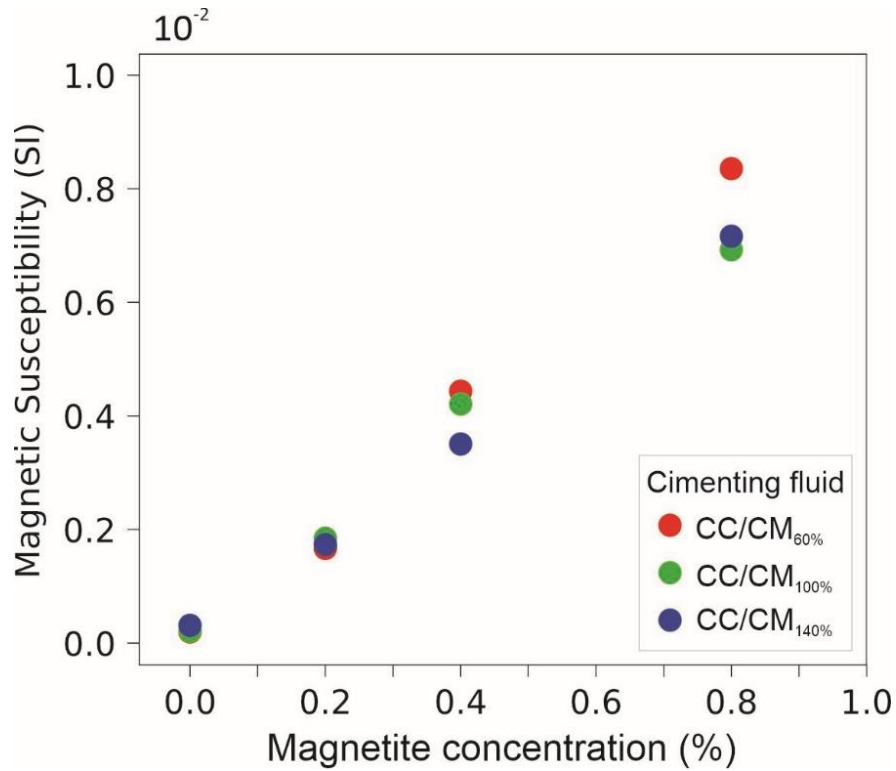


Figure 5: Magnetic susceptibility by magnetite concentration for the mixtures of carbonates and magnetites. CC is the control sample (no magnetite contamination). Uncertainty bars are smaller than the data points.

Low-field magnetic susceptibility (χ) and frequency-dependent magnetic susceptibility measurements ($\chi_{FD\%}$) (Table 5) for sample sets labeled CM_{0.8%} and CM_{0.4%} presented the highest range percentages: between 3.79 % – 4.30 % and 4.15 % – 4.62 %, respectively. Meanwhile, the remaining samples had lower values, ranging between 1.07 % – 1.65 %, as is the case with the sample sets CM_{0.2%} (Tab. 5). According to Dearing et al. (1996), values of ($\chi_{FD\%}$) above 6 % indicate a large proportion of superparamagnetic (SP) magnetite grains. In contrast, values below 5 % are associated with single-domain (SD) particles. Elevated values of low-frequency susceptibility (χ_{LF}) with $\chi_{FD\%}$ close to zero may be associated with the presence of MD. On the other hand, values above 10 % would indicate that SP particles dominate the magnetite mineral assembly, which is not valid for any of the samples studied.

Table 5: Magnetic susceptibility (χ) and frequency-dependent susceptibility ($\chi_{FD\%}$) values obtained for the carbonate samples.

Samples	χ ($10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$)	$\chi_{FD\%}$
CC _{0.0%} 60%	0.19	3.90
CC _{0.0%} 100%	0.21	3.69
CC _{0.0%} 140%	0.31	2.15
CM _{0.2%} 60%	1.67	1.07
CM _{0.2%} 100%	1.85	1.65
CM _{0.2%} 140%	1.73	2.19
CM _{0.4%} 60%	4.44	4.62
CM _{0.4%} 100%	4.21	4.28
CM _{0.4%} 140%	3.51	4.15
CM _{0.8%} 60%	8.35	4.30
CM _{0.8%} 100%	6.93	3.89
CM _{0.8%} 140%	7.42	3.79

Hysteresis loops (Figure 6) showed the presence of ferromagnetic minerals, as indicated by the steep slope of the curves near the origin and by the saturation behavior. Parameters obtained from the hysteresis curves are listed in Table 6. Notably, M_{rs} is higher in sample sets impregnated with SD and SP magnetites. Therefore, it indicates not only a higher magnetite concentration but also the presence of SD particles due to their characteristic higher magnetic remanence (Dunlop and Özdemir, 1997). Samples with higher M_{rs} were those comprised by the CM_{0.8%} sample set, ranging between 60.04 – 104.69 Am^2 , followed by the CM_{0.4%} sample set, between 34.75 – 39.09 Am^2 and CM_{0.2%} sample set, between 9.01 – 11.64 Am^2 . Additionally, the sample set without magnetite impregnation exhibited the lowest M_{rs} values (6.61 – 8.97 Am^2).

We observed that the M_s values decreased according to the amount of magnetic material impregnated. The highest values were recorded in the CM_{0.8%} sample set, presenting saturation above 100 Am^2 . In contrast, the lowest M_s values were observed for the CC_{0.0%} sample set (ranging between 24.14 and 16.23 Am^2) by the absence of impregnated magnetites in its structure.

Two distinct behaviors could be identified among the hysteresis loops, illustrated in Fig. 6. Samples with impregnated SP/SD magnetites showed a decline in H_c following the decrease in magnetite impregnation. However, on average, the CM_{0.2%} sample set exhibits higher coercivity than the CM_{0.4%} set. The CC_{0.0%} sample set yielded the lowest M_s and highest H_c . Therefore, this evidence may indicate that the lower quantity of impregnated

magnetites in the CM_{0.2%} sample set is not dominating its magnetization. Instead, another mineral within the carbonate matrix might be influencing the magnetization of these samples.

Table 6: Hysteresis curve parameters.

Samples	M_{rs} (10^{-7} Am ² /kg)	M_s (10^{-6} Am ² /kg)	M_{rs}/M_s (10^{-1})	H_{cr} (mT)	H_c (10^{-3} mT)	H_{cr}/H_c
CC _{0.0% 60%}	6.61	16.23	0.41	0.03	9.56	3.95
CC _{0.0% 100%}	8.97	24.14	0.37	0.04	8.38	4.84
CC _{0.0% 140%}	7.44	20.12	0.37	0.04	9.94	5.94
CM _{0.2% 60%}	9.01	25.62	0.35	0.03	3.32	10.60
CM _{0.2% 100%}	11.64	47.22	0.25	0.03	3.21	11.70
CM _{0.2% 140%}	10.47	39.26	0.27	0.04	3.48	12.20
CM _{0.4% 60%}	34.75	75.85	0.46	0.03	2.55	12.50
CM _{0.4% 100%}	39.09	97.56	0.40	0.03	2.86	12.90
CM _{0.4% 140%}	37.20	84.02	0.44	0.03	3.52	8.69
CM _{0.8% 60%}	104.69	149.29	0.70	0.03	4.72	7.55
CM _{0.8% 100%}	60.04	101.34	0.59	0.03	4.78	7.61
CM _{0.8% 140%}	70.06	138.86	0.50	0.03	4.15	9.59

M_{rs} : saturation remanent magnetization; M_s : saturation magnetization; H_{cr} : coercivity remanent field and H_c : coercivity field.

The hysteresis curve for sample CM_{0.8%|140%} (Fig. 6(c)) evidenced a dominance of minerals with very low coercivity, like MD magnetite. Sample CC_{0.0%|140%} provided a hysteresis curve (Fig. 6(b)) suggestive of a slightly higher magnetic coercivity in comparison to the remaining samples.

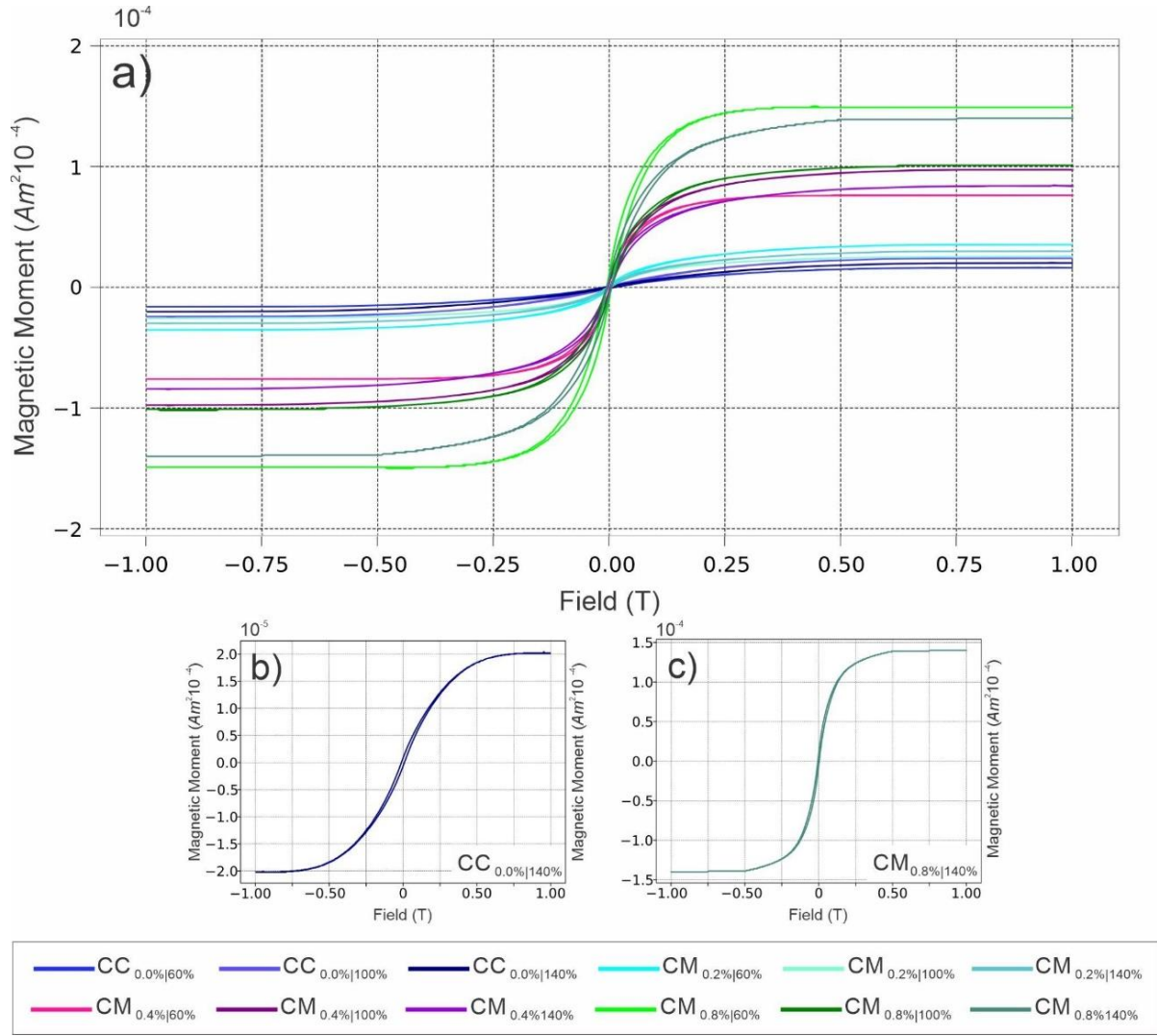


Figure 6: (a) Hysteresis curves (with gradient correction) for all sets of synthetic carbonate samples, varying the magnetite concentration (0-0.8 wt. %) and CF (60 %, 100 % and 140 %); (b) and (c): respectively, hysteresis curves of samples CC_{0.0%|140%} and CM_{0.8%|140%}.

In general, the IRM curves acquired ~ 90 % of the total remanent magnetization in magnetic fields below 200 mT, and most of the samples reach saturation up to 300 mT. This behavior indicates that low-coercivity minerals like magnetite dominate the signal. The interpretation of IRM curves and acquired hysteresis curves allowed the separation of the samples into three groups regarding their saturation.

The first group (sample sets of CC_{0.0%} and CM_{0.2%}) is characteristic of saturation above ~ 0.3 T. This indicates that magnetization is dominated by higher coercivity phases, typically found in titanium-poor minerals, such as titanomagnetites in a pseudo-single-domain state or hematite (Kruiver and Passier, 2001). The second group is characteristic of presenting saturation close to 0.3 T, as observed in the CM_{0.4%} sample set, which can be interpreted as a slight oxidation of magnetites. The last group of samples (CM_{0.8%}) exhibits

magnetization saturating between 0.2 T and 0.3 T, indicating the dominant presence of magnetite. The $CM_{0.8\%}$ curve is further shifted to the left compared to the others, suggesting lower coercivity and higher magnetization at lower fields; as expected, the samples $CM_{0.4\%}$ and $CM_{0.2\%}$ followed from left to right according to their magnetization. (Fig. 7; Dunlop and Özdemir, 2001; Tauxe et al., 2020).

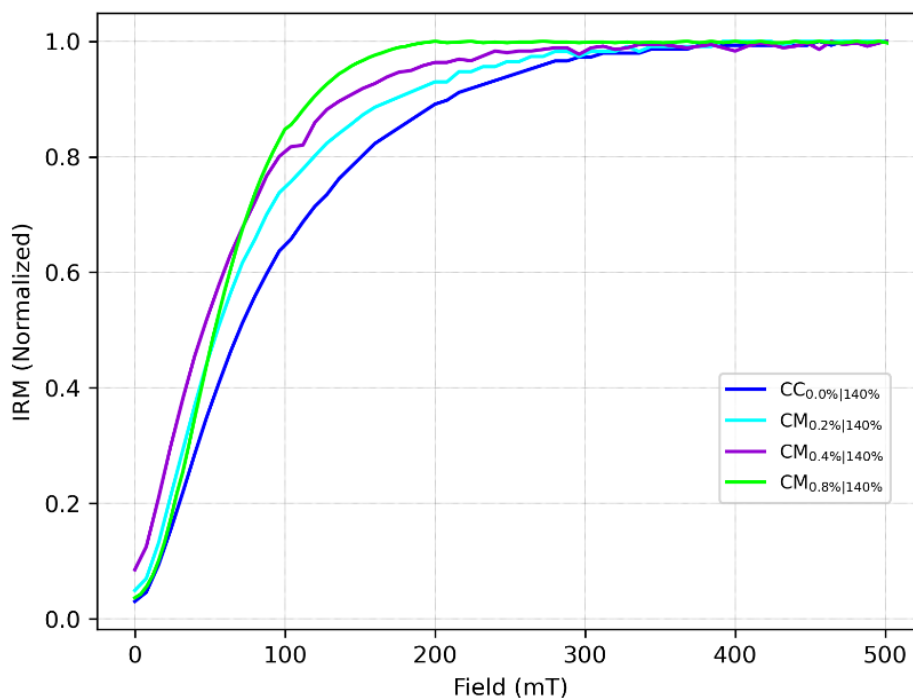


Figure 7: Overlay of IRM acquisition curves obtained for representative samples from each magnetite concentration group. The IRM curves depict the remanence carried by each sample group with synthetic magnetites.

The representative curve of the $CM_{0.8\%}$ sample sets indicated magnetic behavior dominated by magnetites, reaching $M_s \sim 200\text{mT}$. However, despite having higher magnetization, as seen in the $CM_{0.8\%}$ sample set, its IRM curve is further shifted to the left compared to the $CC_{0.0\%}$ ones, indicating higher coercivity. It might suggest that the magnetic domain of the $CC_{0.0\%}$ sample set is predominantly denoted by most grains with PSD characteristics, presenting higher coercivity denoted by other minerals. In contrast, the $CM_{0.8\%}$ sample set consists of smaller-sized magnetites.

The FORC diagrams aim for qualitative interpretation. Through their shapes, they attest to the domain state of ferromagnetic grains, indicating the grain size at which magnetites are present (Pike et al., 1999; Roberts et al., 2000). Higher intensities along the horizontal axis (B_c) indicate that fine-grained particles with high coercivity, typical of the SD behavior, dominate the magnetic signal. Particles with intensity centered more around the

origin and spreading along it indicate grains of low viscosity with thinner granulation, a typical result for SP particles (Roberts et al., 2014).

The results of FORC diagrams indicated the domain state of magnetic particles in each studied sample set. The first set of samples (CM_{0.2%}, CM_{0.4%}, and CM_{0.8%} - with magnetite content) shows intensity distributions that resemble a mixture of distinct domain states (Fig. 8c). The representative FORC diagram for this group is characterized by a distribution centered at the origin, which indicates the presence of SP particles; by a spread along the coercivity axis centered in $B_u = 0$ with peak at ~ 15 mT, likely indicating the presence of SD minerals; and, by a typical PSD FORC diagram with distribution diverging from the peak toward the B_u axis (Roberts et al., 2014). Therefore, these samples are interpreted as mixtures of SP + SD + PSD magnetic particles. Interestingly, these samples are plotted to the right of the PSD region and above the MD region on the Day-plot, close to the area where SP + PSD mixtures were defined theoretically and experimentally, with SP concentration ranging between 25 and 50 % (Dunlop, 2002). An alternative explanation for this set of samples plotted in this area is the occurrence of single-vortex PSD magnetites with oblate shape (axial ratio $\approx 0.52\text{--}0.72$) according to micromagnetic models showing a diagonal trend crossing this Day-plot region (Williams et al., 2023).

The second set of samples (CC_{0.0%} sample set) does not contain impregnated magnetites. It is evidenced by one order of magnitude difference between FORC diagrams from sample sets with magnetite ($10^{-3} \text{ Am}^2/\text{T}^2$) and samples without magnetite ($10^{-4} \text{ Am}^2/\text{T}^2$). However, the magnetic behavior of this group still suggests the presence of natural magnetic particles contained in the dolomitic carbonate used in the framework. Despite the weak signal observed in the FORC diagrams, the distribution suggests the presence of PSD particles, which agrees with the Day-plot results plotted closer to the PSD region (Fig. 8a and 7b).

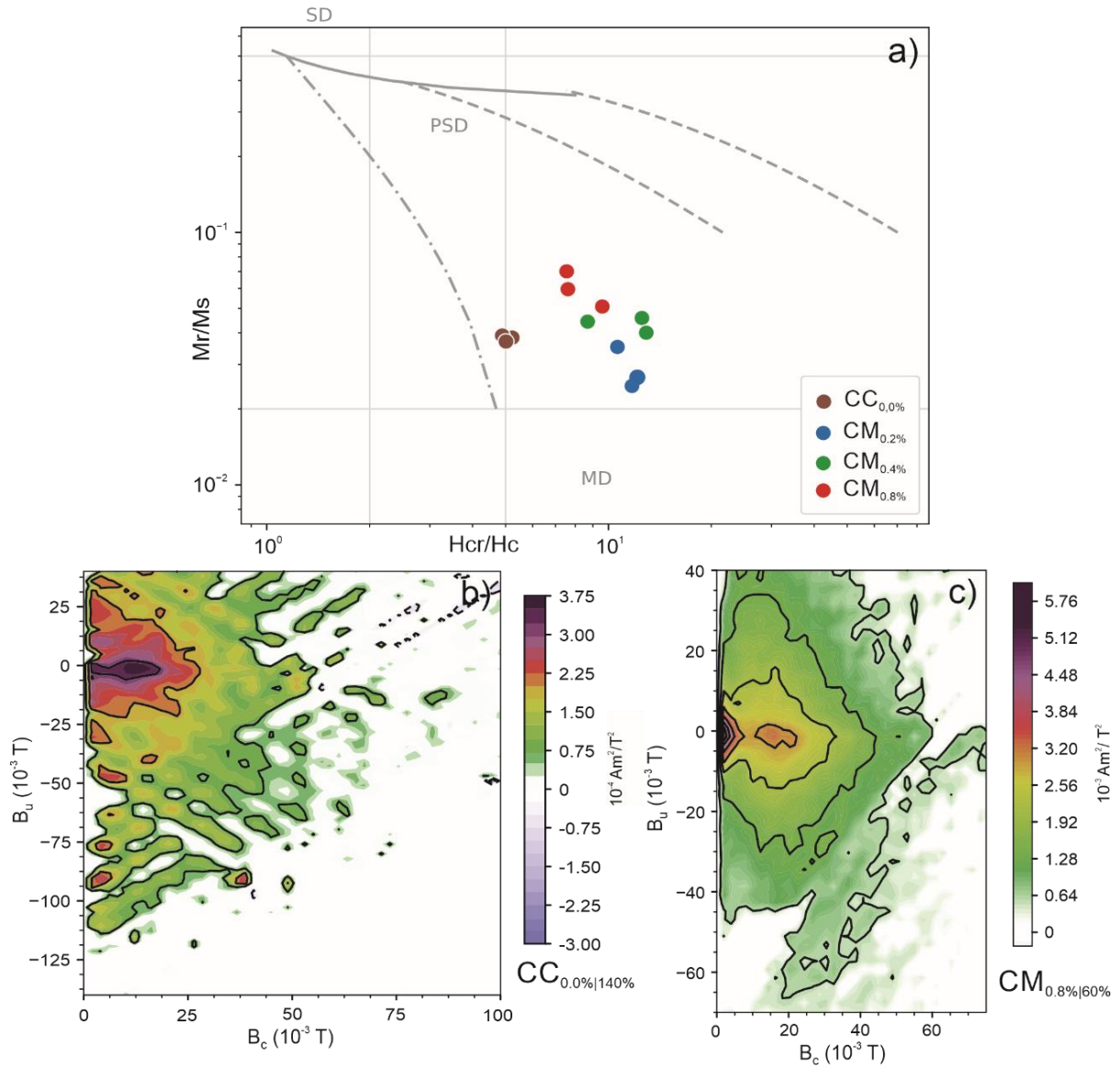


Figure 8: Day-plot and FORC diagrams of representative samples for each set. (a) Day-plot showing the magnetic character of all samples. (b) FORC diagram of the $CC_{0.0\%|140\%}$ sample presenting a PSD domain state; (c) FORC diagram of the $CM_{0.8\%|60\%}$ sample indicating SP character.

Nuclear Magnetic Resonance

^1H T_2 NMR measurements for each CF-grouping (60 %, 100 %, and 140 %), in which the nm-sized magnetite (M) content varied from 0.0 wt % to 0.8 wt %, provided T_2 distributions displayed in Figure 9.

Notably, each group exhibits distinctive characteristics in the shape of the T_2 distribution curves. Solely based on the pore distribution and the shape of the T_2 distribution curves, the relaxivity value can be divided into two groups, possibly linked to the amount of magnetic material in the pores, which attenuates the relaxivity of larger pores in samples with higher concentrations of magnetite (Keating and Knight, 2008, 2012). Regardless of

the amount of CF in the framework, the first group of samples, such as CM_{0.8%}, exhibits a single pore size distribution (between 5.70×10^{-5} s and 0.19×10^1 s). The second group (samples CC_{0.0%}, CM_{0.2%}, and CM_{0.4%}) exhibit relaxation times ranging from 5.70×10^{-5} s to 2.71×10^1 s and could be associated with two distinctive pore distributions.

Table 7 respectively provides values of the shorter ($10^{-4} - 10^{-2}$ s) and the more extended ($10^{-2} - 10^0$ s) areas, in addition to the peak T_2 , where it is the highest value of the T_2 distribution. It is possible to observe (Fig. 9) that the highest intensity peak remained in the shorter area in all the CF-grouping studied samples (CC_{0.0%}, CM_{0.2%}, CM_{0.4%}, and CM_{0.8%}). Additionally, all samples exhibited peak values lower than the cutoff T_2 of clay-bound water (0.3×10^{-2} s), suggesting that the porosity observed in the samples is not interconnected, as evidenced by the low permeability values. Despite the three intervals of porosity among the fixed sample groups, we can observe that the shape of the T_2 curves was modulated by magnetic susceptibility, as confirmed by the shorter and longer areas. Therefore, the trend towards an increase in the amount of magnetite in the samples is associated with the shift curve towards shorter times, as seen in the sample group (e.g., CM_{0.4%} and CM_{0.8%}). Conversely, samples with lower magnetite concentrations, such as CC_{0.0%} and CM_{0.2%}, did not exhibit this pattern.

Table 7: T_2 values of peak on the 2 MHz NMR distribution.

Samples	Peak T_2 (10^{-3} s)	Shorter Area (%)	Longer Area (%)	Samples	Peak T_2 (10^{-3} s)	Shorter Area (%)	Longer Area (%)
CC _{0.0% 60%}	0.94	91%	9%	CM _{0.4% 60%}	1.49	83%	17%
CC _{0.0% 100%}	0.77	95%	5%	CM _{0.4% 100%}	0.77	88%	12%
CC _{0.0% 140%}	0.96	92%	8%	CM _{0.4% 140%}	0.77	90%	10%
CM _{0.2% 60%}	0.96	86%	14%	CM _{0.8% 60%}	1.33	90%	10%
CM _{0.2% 100%}	0.96	95%	5%	CM _{0.8% 100%}	0.86	96%	4%
CM _{0.2% 140%}	0.77	91%	9%	CM _{0.8% 140%}	0.55	99%	1%

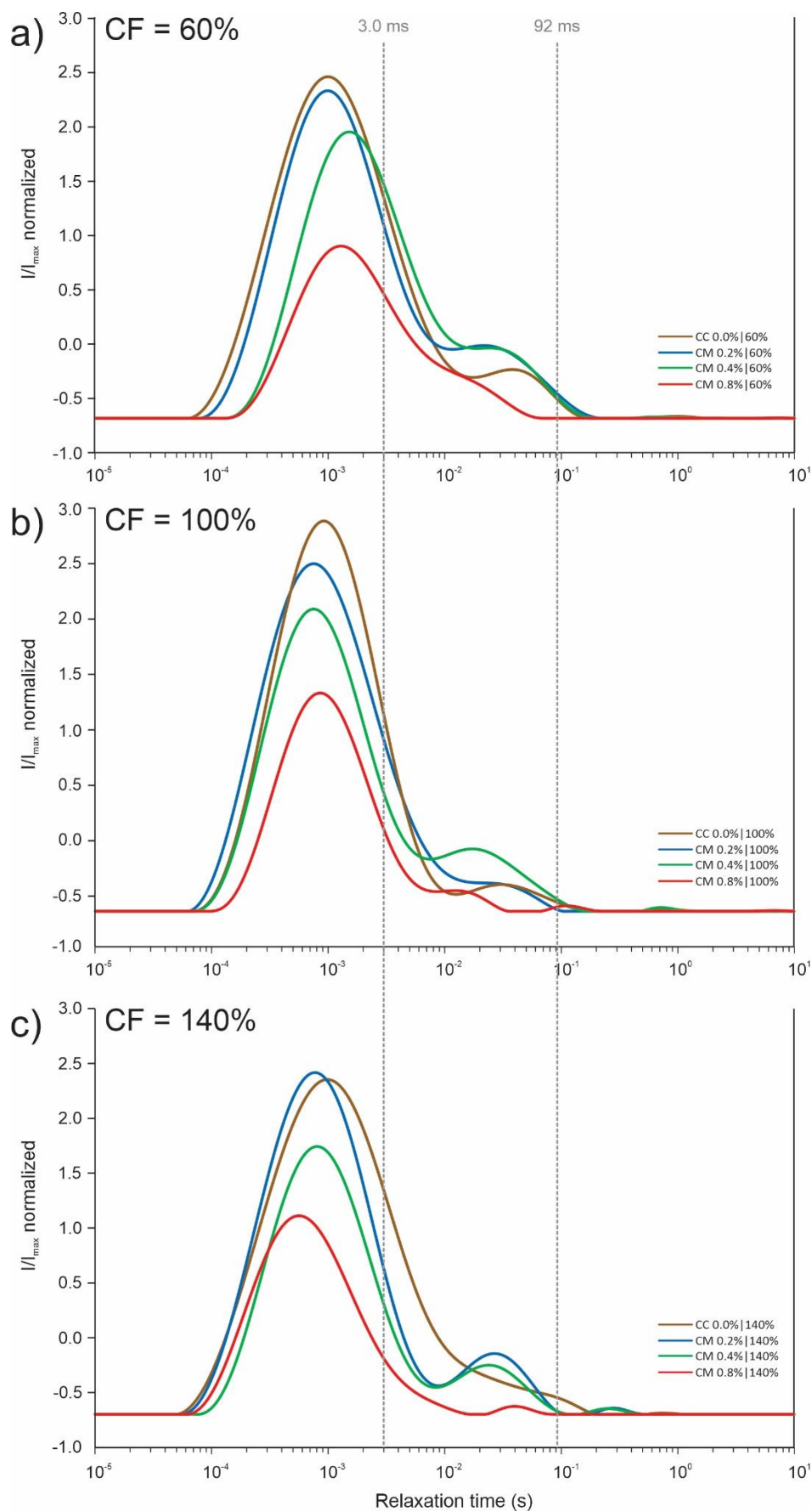


Figure 9: T₂ distributions (NMR measurements at 2 MHz) for all synthetic carbonate samples. a) T₂ spectra for CF = 60 %; b) T₂ spectra for CF = 100 %; and c) a) T₂ spectra for CF = 140 %.

The main factors affecting the relationship between T_2 relaxation times and pore sizes include diffusion coupling (Kenyon, 1997; Anand and Hirasaki, 2005; Grunewald and Knight, 2011; Jácomo et al., 2018), increased S/V ratio (Livo, 2016; Jácomo et al., 2019), and increased surface relaxivity due to paramagnetic and ferromagnetic minerals (Keating and Knight, 2007, 2012). The internal magnetic field gradient induced by the difference in magnetic susceptibility between the pore surface and the pore fluid is generally negligible at low external magnetic fields when CPMG is used, but it may occur in some cases (Rueslåtten et al., 1998; Zhang et al., 2001; Keating and Knight, 2007, 2012).

Noteworthy, the presence of the nm-sized magnetite contamination seems to induce shifts in specific parameters of the relaxivity curves. It was verified through two distinctive approaches: by comparing (i) the relaxation time of the T_2 peak vs the amount of CF (Approach 1; Figure 10 (a-d)); and (ii) the normalized intensity of the T_2 peak vs M content (Approach 2; Figure 10 (e-g)). These analyses are detailed below.

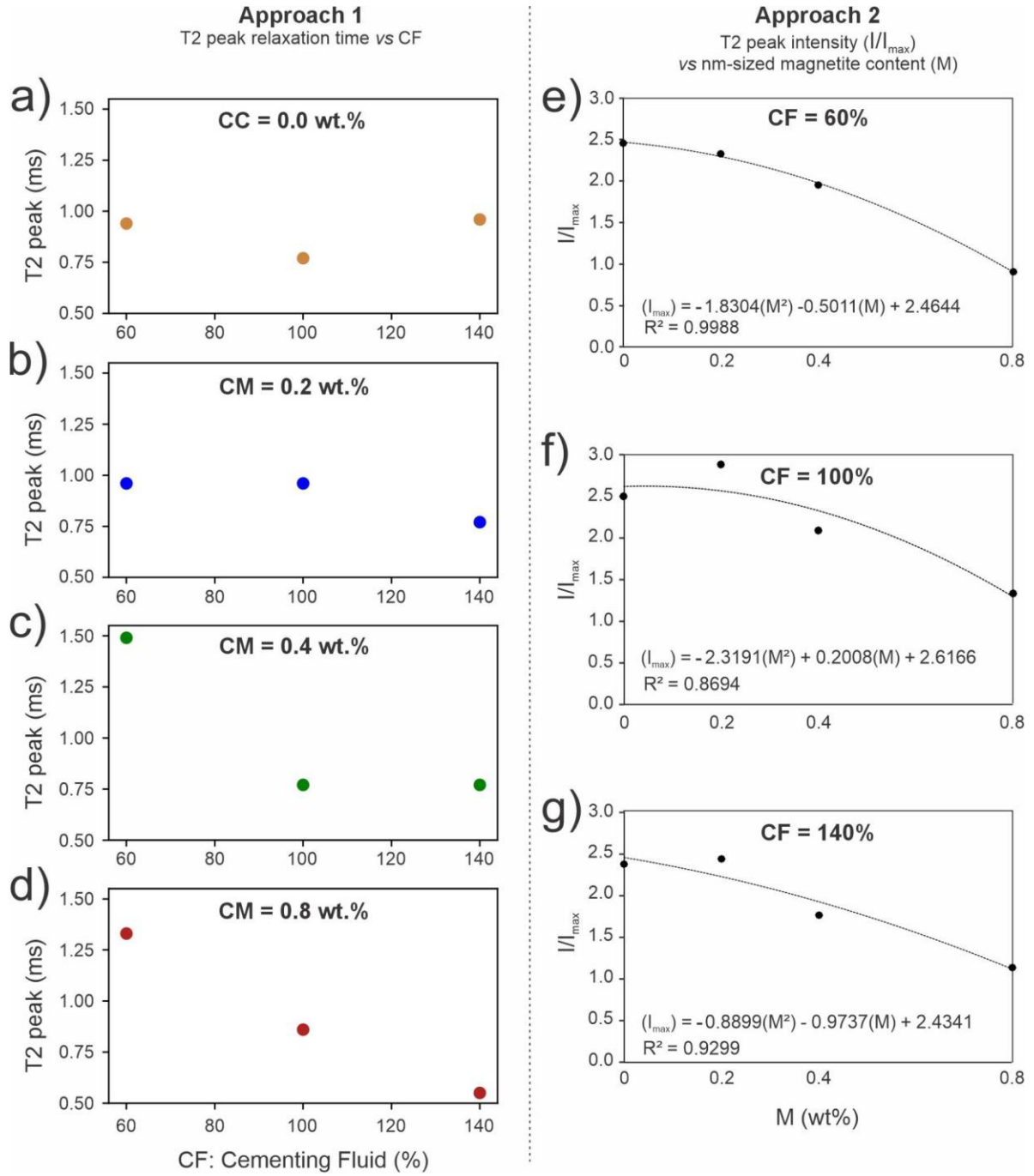


Figure 10: Presence of the nm-sized magnetite induces shifts in specific parameters of the T_2 spectra. a - d) approach 1: T_2 peak relaxation time vs CF: a) carbonates with no content magnetite; b) carbonates with 0.2 wt %; c) carbonates with 0.4 wt %; and d) carbonates with 0.8 wt %. e - g) approach 2: T_2 peak intensity (normalized) vs nm-sized magnetite content (M): e) carbonates with CF = 60 %; f) carbonates with CF = 100 %; and g) carbonates with CF = 140 %.

To better understand the influence of nm-sized magnetite on relaxation behavior, we first examine the relationship between T_2 peak relaxation time and CF content (Approach 1). From CC= 0.0 wt% (= no nm-sized magnetite contamination; Fig. 10(a)) to CM = 0.2 wt%

(Fig. 10(b)), T_2 peak values seem to be stable for all CF values, ranging from 0.75 - 1.00 ms. However, a distinct pattern emerges from CM = 0.4 wt% (Fig. 10(c)), in which T_2 peak values (1.50 – 0.50 ms) show a decreasing trend as CF content increases, with stabilization from CF = 100% to 140% at ~ 0.75 ms. At CM = 0.8 wt% (Fig. 10(d)), an increase in the monoexponential decay and a third, linearly decreasing pattern of T_2 peak relaxation time vs CF can be observed, resulting in the lowest value (~ 0.55 ms) at CF = 140% which is particularly distinctive from the previous trends due to the absence of stabilization. It could be explained by the higher CF and magnetite content, which imply reduced S/V and lower T_2 peak relaxation time values. Notably, similar to the magnetic susceptibility results, an increase in magnetite concentration leads to a more significant disparity in T_2 peak intensity times among samples with the same CF content.

When examining the relationship between T_2 peak intensity (normalized) and M content (Approach 2), we observe that T_2 peak intensity remains nearly constant from M = 0.0 wt % (Fig. 10(e)) to M = 0.2 wt % (Fig. 10(f)). Noticeably, an inverse relationship between the normalized I ($I/I_{\max}$) and the M-content can be suggested (Fig. 10(e-g)). In order to assess the best model that describes the relationship (and its possible evolution regarding the amount of CF) between $I/I_{\max}$ and M-content, we conducted distinctive curve fitting tests and evaluated the degree of variability of the dependent variable ($I/I_{\max}$) as a function of the independent variable (M content) using the coefficient of determination (R^2). The highest R^2 values (0.9988, 0.8694, and 0.9299, for CF = 60 %, CF = 100 % and CF = 140 %, respectively) were reached by second-order polynomial fittings to the data (Fig. 10(e-g)). The reached fitting suggests that the relationship between T_2 peak intensity and M-content is not linear.

This behavior could be attributed to increased internal gradient (M-content) as CF content rises, reducing V_{pore} . This explanation is plausible, as a cluster of adjacent pores that would generally exhibit multiexponential behavior (no M-content) instead transitions to a monoexponential response. Consequently, $I/I_{\max}$ is governed by diffusional rather than surface relaxation, resulting in a flattened curve.

Building on the previous analyses particularly approaches 1 and 2, an additional test was conducted to quantify the extent of the effect of magnetite contamination on petrophysical parameters indirectly derived from NMR curves. To this end, we compared porosity values obtained from a helium gas porosimeter with those derived from NMR measurements (Fig. 11). Ideally, the standard reference line should have a 45° angular

coefficient, with deviations indicating inconsistencies in the measurements. In CC = 0.0 wt % (no nm-sized magnetite contamination; brown line in Fig. 11), the relationship between the two ϕ values follows a line with an angular coefficient of 0.8337, serving as the baseline for our controlled analysis. However, as magnetite concentration increases, the angular coefficient progressively shifts to higher values, demonstrating a clear dependence on M-content (1.3045, 1.3718, and 1.5553 for 0.2, 0.4, and 0.8 wt %, respectively). This trend reflects corresponding changes in the NMR response.

To quantitatively describe this observation, we analyzed the variation in the angular coefficient as a function of magnetite content and applied a second-degree polynomial fit to the data ($R^2 = 0.9491$). The adjacent graph illustrates this trend, showing a distinct intensity pattern from 0.0 to 0.2 % magnetite and a gradual decline beyond 0.2 %. It demonstrates the increasing and nonlinear disturbance in the ϕ_{NMR} results due to the increasing concentration of nm-sized magnetite contamination. Consequently, porosity estimates from NMR methods are lower than expected compared to those obtained from the helium gas porosimeter.

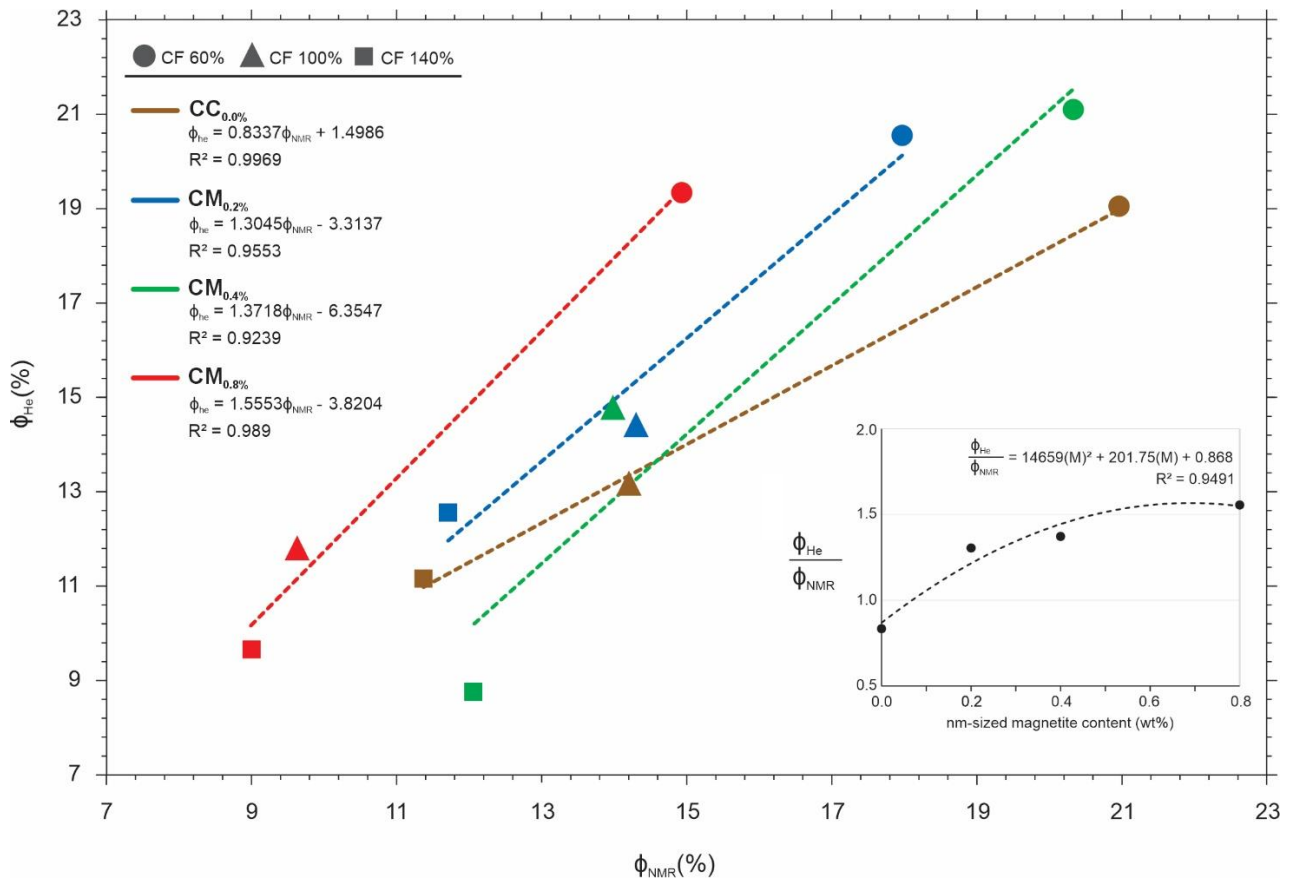


Figure 11: Relationship between the porosities estimated by helium gas porosimeter and ^1H NMR.

5. Conclusions

In this study, we investigated the potential bias introduced by nm-sized magnetite (Fe_3O_4) in synthesized carbonate rock samples on T_2 relaxation time measurements obtained through Nuclear Magnetic Resonance (NMR). We analyzed samples with varying magnetite concentrations (0.0% to 0.8% by weight) to determine whether this iron oxide could significantly affect fluid content estimates in reservoir rocks. A combination of petrophysical, mineralogical, and magnetic characterization techniques was employed to ensure the integrity of the synthesized samples and to validate the variations in magnetite content. Our findings provide key insights into how magnetite contamination influences NMR-based petrophysical estimations:

i) **Successful Synthesis:** The synthesized carbonate samples exhibited consistent petrophysical, mineralogical, and magnetic properties. Petrophysical data confirmed a reduction in V_{pore} with increasing cementing fluid (CF) content. Mineralogical characterization verified the presence and distribution of the mineral phases, while magnetic characterization confirmed varying concentrations of magnetite across samples. This synthesis approach enables controlled experiments to explore mineralogical effects on petrophysical assessments, opening new avenues for reservoir characterization.

ii) **NMR Analysis:** Magnetite contamination significantly impacted NMR-based porosity estimations, leading to measurable deviations from expected values. Samples with higher magnetite content (0.4 wt. % and 0.8 wt. %) displayed a noticeable flattening of T_2 relaxation curves and reduced relaxation times, likely due to enhanced diffusional relaxation effects. In contrast, samples with lower magnetite concentrations (0.0 – 0.2 wt. %) exhibited minimal variation in T_2 patterns, suggesting surface relaxivity as the dominant mechanism.

iii) **Impact on Porosity Estimates:** The observed relaxation behavior indicates that magnetite contamination leads to an underestimation of porosity when using NMR-based methods. The increasing concentration of magnetite induced a nonlinear disturbance in ϕ_{NMR} results, which could significantly affect reservoir evaluations and fluid content predictions in real-world applications.

These findings underscore the critical need to account for magnetic mineral contamination in NMR analyses, especially in carbonate reservoirs containing varying magnetite concentrations. Additionally, they emphasize the importance of understanding the mineralogical framework and the diagenetic evolution of these reservoirs to interpret pore systems and improve petrophysical assessments accurately. Since diagenetic processes commonly produce larger, multidomain magnetite grains, future research should also

explore the impact of grain size variations to achieve a wider quantification of magnetite's effects on NMR measurements. Therefore, this study represents a pioneering effort in controlled investigations of these effects, highlighting the need for further research with expanded variables to deepen our understanding of magnetite's influence on NMR-based petrophysical assessments.

Capítulo 6

Considerações Finais

As formações carbonáticas são pacotes sedimentares de alta complexidade, seja na fase de deposição das partículas que as constituem, ou na fase de litificação, e principalmente na sua evolução diagenética com o tempo geológico. A eficiência do armazenamento e a capacidade de escoamento de fluídos nessas formações está diretamente relacionada às transformações diagenéticas, às propriedades mineralógicas e à evolução do espaço permoporoso. Estes processos de evolução faz das rochas carbonáticas formações que possuem papel fundamental na indústria de petróleo e gás, pois constituem cerca de 50% das reservas petrolíferas do planeta (Blatt et al., 1980). Vale destacar, que dentre os óxidos presentes nessas formações, as magnetitas nanométricas são as mais recorrentes, e sua magnetização desempenha papel dominante nesses sedimentos (Lowrie e Fuller, 1971).

Neste ínterim, este doutoramento visou investigar se a presença de magnetita em tais rochas pode influir de maneira proeminente tanto na qualidade do reservatório e recuperação de hidrocarbonetos, como também sobre as estimativas de parâmetros petrofísicos obtidos via RMN para magnetitas em escala nanométrica. Diante da complexidade de reações ocorrentes no arcabouço rochoso, identificou-se uma lacuna científica para estudar as reações químicas ocorrentes na formação do espaço permoporoso. Na fase de pesquisa, especificamente na análise petrofísica, esse entendimento é essencial para avaliação do arcabouço rochoso como qualidade de armazenamento e transporte de petróleo e gás. Já na fase exploratória da indústria petrolífera, o mesmo estudo se relaciona com a abertura de canais nas rochas carbonáticas e obtenção da máxima recuperação de petróleo possível. Com isso, testes de laboratório foram conduzidos para emular condições mais fidedignas, seja de fase de pesquisa, ou na fase de exploração do petróleo, para um melhor entendimento do que ocorre no espaço permoporoso de rochas carbonáticas na presença de magnetita.

Na primeira fase deste trabalho de doutoramento, tivemos por intuito buscar subsídios que levassem à uma melhor compreensão acerca do comportamento catalítico e as implicações da magnetita em condições ácidas, particularmente no contexto dos procedimentos de fraturamento ácido em reservatórios de carbonato, que são amplamente

empregados na indústria.

O artigo intitulado “*Interaction of the naphthalene-induced catalysis and leaching of magnetite: insights on acid fracturing for oil and gas recovery efficiency*” (capítulo 4), artigo submetido à *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, traz contribuições relevantes sobre o comportamento catalítico e as implicações da magnetita em condições de pH ácido, particularmente no contexto dos procedimentos de fraturamento ácido em reservatórios carbonáticos. Os resultados indicam que a presença da magnetita, em interação com o H_2O_2 utilizado no processo de fraturamento, promove a lixiviação de íons Fe^{2+} , que, por sua vez, oxidam o naftaleno.

Estes resultados têm implicações diretas para a indústria de petróleo e gás, pois sugere que, embora o fraturamento ácido seja uma técnica amplamente empregada para aumentar a permeabilidade e a eficiência da extração, a interação com minerais magnéticos pode induzir reações químicas, que impactam a composição dos hidrocarbonetos presentes no reservatório, o que corrobora com trabalhos recentes sobre a influência da magnetita em processos catalíticos e sua estabilidade em meios ácidos. Estudos prévios já indicam que a magnetita, especialmente em escalas nanométricas, apresenta alta reatividade devido à sua elevada área superficial específica e presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} (Ranganath e Glorius, 2011; Gawande et al., 2013; Liu et al., 2023). Estudos como os de Abu Mukh-Qasem e Gdanken (2005) e Henry et al. (2013) apontam que hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, como o naftaleno, podem sofrer oxidação catalítica na presença de minerais contendo ferro, o que se alinha os resultados desta tese.

Outro aspecto relevante dos resultados obtidos é a influência do tamanho dos grãos de magnetita sobre sua atividade catalítica e estabilidade química em ambientes de pH ácido. Como demonstrado, magnetitas de diferentes granulometrias (nano à micrométrica) apresentaram variações significativas em suas propriedades catalíticas, impactando diretamente os mecanismos de degradação do naftaleno e, consequentemente, dos hidrocarbonetos no reservatório. Esse ponto é consistente com trabalhos anteriores que analisaram a relação entre a reatividade da magnetita e suas características físico-químicas, incluindo tamanho de grão, área superficial e grau de oxidação (Omidi et al., 2020; Shen et al., 2021; Hussein et al., 2024).

O artigo intitulado “*Nanometer-sized magnetite and its impact on ^1H NMR petrophysical Characterization of Synthetic carbonates*” (Capítulo 5) visa investigar o comportamento do espectro de RMN em detrimento da presença de magnetitas nanométricas em diferentes

proporções quantitativas. Os resultados deste artigo mostram que a magnetita nanométrica introduz um viés de subestimação significativo nas medições petrofísicas baseadas em RMN, similar aos de Jácomo et al. (2020), onde verificou que a presença de óxidos de Fe nos poros resulta em porosidades heterogêneas, o que dificulta a análise, onde no artigo que compreende esta tese de doutoramento, isto ocorre especialmente em concentrações de magnetita superiores a 0,4 w.t %.

Observou-se que a presença da magnetita interfere diretamente as estimativas de porosidade, uma vez que amostras com maiores concentrações de magnetita apresentaram uma forte redução na intensidade dos picos nas curvas de relaxação de T_2 , além do deslocamento para tempos mais curtos, efeito atribuído ao mecanismo de relaxação difusional pelo aumento do gradiente interno, o que corrobora com Keating & Knight (2007 e 2008) e posterior Jácomo et al. (2020), onde investigou-se que a relaxação superficial é o mecanismo dominante e que seu efeito aumenta com o aumento da área superficial da magnetita ou do tamanho do grão. Adicionalmente, verificou-se que a partir de um determinado limiar de concentração de magnetita, a relaxação difusional se torna o mecanismo predominante, sobrepondo-se aos efeitos da relaxação superficial e modulando significativamente as estimativas petrofísicas.

Dessa forma, este estudo preenche uma importante lacuna ao utilizar amostras carbonáticas sintéticas e controlar rigorosamente a concentração de nano-magnetita no arcabouço, permitindo uma avaliação mais precisa da influência desse mineral nos parâmetros petrofísicos estimados por RMN. Ao integrar nossos resultados com os consagrados da literatura, reforçamos a necessidade de considerar a presença de magnetita e seus efeitos sobre a relaxação difusional na caracterização petrofísica, uma vez que esse fator pode comprometer significativamente as estimativas de porosidade e permeabilidade, e por consequência subestimando a qualidade de reservatórios carbonáticos.

Esses artigos fornecem informações valiosas para a compreensão dos efeitos da presença de minerais magnéticos em arcabouços carbonáticos no contexto de sistemas petrolíferos e sua relação com o espaço permoporoso e seu preenchimento. A integração dessas informações ampliam o entendimento da caracterização do potencial permoporoso de um sistema petrolífero carbonático e pode, inclusive, orientar futuros trabalhos de reações químicas na caracterização magnética em carbonatos, recuperação avançada de petróleo (EOR) e estimativas de porosidade e permeabilidade baseadas no espectro de T_2 .

Ademais, quanto a contribuição desta tese no estudo do espaço permoporoso em presença da magnetita, propõe-se as seguintes sugestões: Aponta-se que seja feita caracterização dos minerais magnéticos em carbonatos, quanto a concentração e estados de domínio, haja vista que as reações químicas diagenéticas representam o processo de todos os componentes sedimentares em direção ao equilíbrio, e controlam a estabilidade de longo prazo dos minerais ricos em Fe, similar aos estudos de Roberts et al., (2013) e Roberts (2015). Outro aspecto importante a se considerar são os efeitos da magnetita na modificação do petróleo na presença de meio ácido, bem como os impactos na qualidade do petróleo e na eficácia da recuperação avançada, especialmente quando amostras carbonáticas são submetidas a novos testes petrofísicos em laboratório. É fundamental analisar as reações catalíticas e de oxidação entre minerais magnéticos e óleo (Schwaminger et al., 2017; Liu et al., 2023). Por fim, com a caracterização magnética completa dos espécimes, considerar sempre o deslocamento causado no espectro de RMN pela presença de minerais magnéticos, como aponta o segundo artigo desta tese, dentre outros autores, Keating & Knight (2007; 2008; 2010; 2012) e Jácomo et al., (2020), que utilizaram não somente a magnetita como mineral magnético causador de interferências, mas também greigita, goethita, lepidocrocita, ferrihidrita e hematita. Estas informações atestam o potencial e a capacidade do sistema petrolífero carbonático transmitir e armazenar fluídos.

7 Referências Bibliográficas

- Aase, N. E., Bjørkum, P. A., Nadeau, P. H., 1996. The effect of graincoating microquartz on preservation of reservoir porosity. AAPG Bulletin, n. 80, p. 1654-1673.
- Abu Mukh-Qasem, A. R., Gedanken, A. 2005. Sonochemical synthesis of stable hydrosol of Fe₃O₄ nanoparticles. Journal of Colloid and Interface Science, 284(2), 489-494. ISSN 0021-9797.
- Agi, A., Junin, R., Abdullah, M. O., Jaafar, M. Z., Arsad, A., Sulaiman, W. R. W., Norddin, M. N. A., Abdurrahman, M., Abbas, A., Gbadamosi, A., Azli, N. B. 2020. Application of polymeric nanofluid in enhancing oil recovery at reservoir condition. Journal of Petroleum Science and Engineering, 194, 107476.
- Ahr, W. M. 2008. Geology of Carbonate Reservoirs. Wiley. 296pp.
- Alyafei, N., 2021. Fundamentals of reservoir rock properties. In: second ed. Fundamentals of Reservoir Rock Properties. Hamad bin Khalifa University Press (HBKU Press).
- Al Malki, Z., Al Manthari, M., Christiawan, A., Al Aamri, A., Al Farsi, A. A., Al Wahaibi, A. A., Salleh, P., Al Bahri, K. H., Al Mahrouqi, A. 2024. Enhancing Reservoir Productivity in Carbonate Formations: Propped vs Acid Fracturing Strategies at Lekhwair Area. Paper presented at the International Petroleum Technology Conference, Dhahran, Saudi Arabia, February 2024. Paper Number: IPTC-24420-MS.
- Al-Shargabi, M., Davoodi, S., Wood, D. A., Ali, M., Rukavishnikov, V. S., Minaev, K. M. 2023. A critical review of self-diverting acid treatments applied to carbonate oil and gas reservoirs. Petroleum Science, 20(2), 922-950.
- Amakiri, K. T., Canon, A. R., Molinari, M., Angelis-Dimakis, A. 2022. Review of oilfield produced water treatment technologies. Chemosphere, 298, 134064
- American Petroleum Institute. 2005. Recommended practices for core analysis (N. 40).
- Anand, V., Hirasaki, G.J., 2005, January. Diffusional coupling between micro and macroporosity for NMR relaxation in sandstones and carbonates. In SPWLA 46th Annual Logging Symposium. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.

- Anand, V., Hirasaki, G.J., 2007. Paramagnetic relaxation in sandstones: distinguishing T1 and T2 dependence on surface relaxation, internal gradients and dependence on echo spacing. SPWLA 48th.
- Anderson, M. S., Fredrickson, S. E. 1989. Dynamic etching tests aid fracture-acidizing treatment design. Society of Petroleum Engineers. SPE Production Engineering, 4(04), 443-449.
- Andra, H., Combaret, N., Dvorkin, J. 2013. Digital rock physics benchmarks – Part. 1: Imaging and segmentation. Computers & Geosciences, p. 25-32.
- Andrade, Â. L., Souza, D. M., Pereira, M. C., Fabris, J. D., Domingues, R. Z. 2009. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 9(3), 2081-2087. doi.org/10.1166/jnn.2009.423. Publisher: American Scientific Publishers.
- Andrade, A. L., Valente, M. A., Sousa, M. H., Tourinho, F. A., Bento, A., Pereira, A. M., Araújo, J. P. 2012. Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324, 1753–1757.
- Arcadi, E., Rizzo, C., Calogero, R., Sciutteri, V., Fabiano, F., Consoli, P., Andaloro, F., Romeo, T. 2023. Microbial communities inhabiting shallow hydrothermal vents as sentinels of acidification processes. Frontiers in Microbiology. 14:01-15.
- Arns, C. H. A. 2004. Comparison of pore size distributions derived by NMR and X-ray-CT techniques. Physica A, n. 339, p. 159-165.
- Ayyub, P., Multani, M., Barma, M., Palkar, V. R., Vijayaraghavan, R. 1988. Size-induced structural phase transitions and hyperfine properties of microcrystalline Fe₂O₃. Journal of Physics C: Solid State Physics, 21(11), 2229.
- Baban, A., Hosseini, M., Keshavarz, A., Ali, M., Hoteit, H., Amin, R., Iglauer, S. 2024. Robust NMR Examination of the Three-Phase Flow Dynamics of Carbon Geosequestration Combined with Enhanced Oil Recovery in Carbonate Formations. Energy Fuels, 38(3), 2167-2176.
- Baker, R. O., Yarranton, H. W., Jensen, J. L., 2015b. Conventional core analysis–rock properties. In: Practical Reservoir Engineering and Characterization. Elsevier, pp. 197–237.

- Berryman, J.G., 1995. Mixture theories for rock properties. In: Ahrens, T.J. (Ed.), *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union.
- Bigdeli, A., Delshad, M. 2023. Strategy for optimum chemical enhanced oil recovery field operation. *Journal of Resource Recovery*. 1(Jan–Dec).
- Bigdeli, A., Delshad, M. 2024. The evolving landscape of oil and gas chemicals: Convergence of artificial intelligence and chemical-enhanced oil recovery in the energy transition toward sustainable energy systems and net-zero emissions. *Journal of Data Science and Intelligent Systems*. 2(2):65–78.
- Bigdeli, A., Thyne, G., Ulyanov, V. 2023. Low salinity water flooding (LSWF), can we move forward? The economic case. *Journal of Resource Recovery*. 1: Article e2209.
- Bjørlykke, K. 1989. *Sedimentology and Petroleum Geology*. Tradução B. Wahl. Berlin: Springer-Verlag, 363 p. Tradução de: Norwegian Lærebok i Sedimentologi og Petroleums Geologi.
- Bjørlykke, K., Aagaard, P. 1992. Clay minerals in northsea sandstones. in: Houseknecht, D. W., Pitman, E. D. (eds.). *Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones*. Tulsa: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, special publication, v. 47, p. 65-80.
- Bloch, S., Lander, R. H., Bonell, L. 2002. Anomalously high porosity and permeability in deeply buried sandstones reservoirs: origin and predictability. *AAPG Bulletin*, n. 86, p. 301-328.
- Bloembergen, N., E. M. Purcell, and R.V. Pound. 1948. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption: *Physical Review*, 73, 679–715.
- Boer, C. B., Dekkers, M. J. 1998. Thermomagnetic behavior of hematite and goethite as a function of grain size in various non-saturating magnetic fields. *Geophysical Journal International*. 133:541-552.
- Borgia, G.C., Brown, R.J.S., Fantazzini, P., 1998. Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. *J. Magn. Reson.* 132 (1), 65–77.

- Bowles, J., Jackson, M., Banerjee, S. 2010. Interpretation of low temperature data Part II: The Hematite Morin transition, *IRM Quarterly*, v. 20, pp. 1–10.
- Brown, E., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D. Wright, J. 2004. *Seawater: Its Composition, Properties and Behavior*. The Open University, Oxford.
- Brownstein, K.R., Tarr, C.E. 1979. Importance of classical diffusion in NMR studies of water in biological cells. *Physical Review A* 19 (6), 2446–2453.
- Bryar, T., Daughney, C., Knight, R. 2000. Effects of paramagnetic iron (III) species on nuclear magnetic resonance relaxation of saturated sands. *Journal of Magnetic Resonance*, 142, 74-85.
- Bryar, T., Knight, R. 2002. Sensitivity of nuclear magnetic relaxation measurements to changing soil redox conditions. *Geophysical Research Letters*, 29, 50-1-50-4.
- Butler, R. F., 1998, *Paleomagnetism: Magnetic domains to geologic terranes*.
- Butler, R. F. 2004. *Paleomagnetism: Magnetic domains to geologic terranes*. Electronic edition, 24.
- Carr, H.Y., Purcell, E.M. 1954. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review* 94 (1), 630–638.
- Carter-Stiglitz, B., Moskowitz, B., Jackson, M. 2001. Unmixing magnetic assemblages and the magnetic behavior of bimodal mixtures. *Journal of Geophysical Research*. 106 n. B11.
- Centi, G., and Perathoner, S. 2023. Catalysis for an electrified chemical production. *Catalysis Today*, 423, art. no. 113935.
- Chamritski, I., and Burns, G. 2005. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(11), 4965-4968.
- Chan, K. H., and Chu, W. 2003. The dose and ratio effects of Fe (II) and H₂O₂ in Fenton's process on the removal of atrazine. *Environmental Technology*, 24(6), 703-710.
- Chang, F. F. 2022. Chapter 10 - Acid fracturing stimulation. In Q. Wang (Ed.), *Fluid Chemistry, Drilling and Completion* (pp. 387-419). Oil and Gas Chemistry Management

Series. Gulf Professional Publishing. ISBN 9780128227213.

- Channell, J.E.T., Freeman, R., Heller, F., Lowrie, W., 1982. Timing of diagenetic haematite growth in red pelagic limestones from Gubbio (Italy). *Earth Planet. Sci. Lett.* 58, 189–201.
- Channell, J.E.T., Galeotti, S., Martin, E.E., Billups, K., Scher, H.D., Stoner, J.S., 2003. Eocene to Miocene magnetostratigraphy, biostratigraphy, and chemostratigraphy at ODP Site 1090 (sub-Antarctic South Atlantic). *Geol. Soc. Am. Bull.* 115, 607–623.
- Channell, J.E.T., Ohneiser, C., Yamamoto, Y., Kesler, M.S., 2013. Oligocene–Miocene magnetic stratigraphy carried by biogenic magnetite at Sites U1334 and U1335 (equatorial Pacific Ocean). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 14, 265–28.
- Charlou, J. L., Donval, J. P., Fouquet, Y., Jean-Baptiste, P., Holm, N. 2002. Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36°14'N, MAR). *Chemical Geology*, 191(4), 345-359.
- Chen, Q., Song, Y. 2002. What is the shape of pores in natural rocks? *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 8247-8250.
- Chen, J., Zhu, L. 2011. Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of Orange II by UV-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2-3), 1477-1481.
- Clayton, N., 2006. Meeting oilfield developed geophysical logging in cased and uncased wells for high-resolution characterization of an alluvium ASR system in the central valley, California. Society of Exploration Geophysicists Hydrogeophysics Workshop. Vancouver.
- Coates, G. R., Xiao, L., Prammer, M. G. 1999. *NMR Logging: Principles and Applications*. USA: Halliburton Energy Services.
- Cornell, R. M., and Schwertmann, U. 2003. *The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Weinheim, Germany: Verlag.
- Crook, N.P., Hoon, S.R., Taylor, K.G., Perry, C.T., 2002. Electron spin resonance as a high sensitivity technique for environmental magnetism: determination of contamination in carbonate sediments. *Geophysical Journal International* 149 (2), 328–337.

- Darling, T., 2005. Basics. In: Well Logging and Formation Evaluation. Elsevier, pp. 1–27.
- Day, R., Fuller, M., Schmidt, V. 1977. Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 13, n. 4, pp. 260-267.
- Dearing, J. A., Dann, R., Hay, K., Lees, J. A., Loveland, P. J., Maher, B. A., O'Grady, K. 1996. Frequency-dependent susceptibility measurements of environmental materials. *Geophysical Journal International*, 124(1), 228–240.
- Dick, M. J., Veselinovic, D., Green, D. 2022. Review of recent developments in NMR core analysis. *Petrophysics*, 63(3), 454-484.
- Divandari, H., Hemmati-Sarapardeh, A., Schaffie, M., Ranjbar, M. 2019. Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 174, 425-436.
- Dong, C. D., Chen, C. W., Kao, C. M., Chien, C. C., Hung, C. M. 2018. Wood-Biochar-Supported Magnetite Nanoparticles for Remediation of PAH-Contaminated Estuary Sediment. *Catalysts*, 8(2), 73.
- Dunlop, D. J., 2021. Magnetic hysteresis of magnetite, pyrrhotite and hematite at high temperature, *Geophysical Journal International*, 225(1), 1-14.
- Dunlop, D. J. 2002. Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc), 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysics Research*, 107(B3).
- Dunlop, D. J., Özdemir, Ö. 1997. *Rock Magnetism - Fundamentals and frontiers*, Cambridge University Press, Cambridge, 573 pp.
- Dunlop, D. J., Özdemir, Ö. 2001. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, v. 3. Cambridge University Press.
- Dunn, K. J., Bergman, D. J., Latorraca, G. A. 2002. *Nuclear Magnetic Resonance: Petrophysical and Logging Applications*. In: Elsevier Science.
- Dyson, H. J., Wright, P. E. 2002. Insights into the structure and dynamics of unfolded

proteins from nuclear magnetic resonance. *Advances in Protein Chemistry*, 62, 311–340.

Evans, M., Heller, F. 2003. *Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics*, v. 86. Academic press.

Farrar, T., Becker, E. D. 1971. *Pulse and Fourier transform NMR: introduction to theory and methods*. New York: Academic Press, 115 p.

Fedrizzi, R.M., CEIA, M, A, R., Misságia, R. M., Santos, V. H., Neto, I. L. 2018. Artificial carbonate rocks: Syntesis and petrophysical characterization. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 163, p 303-310.

Ferrer, F., Vielma, M., e Lezama, A. 2007. *SPE International*, SPE 108078:1-7.

Foley, I., Farooqui, S.A., Kleinberg, R.L. 1996. Effect of paramagnetic ions on NMR relaxation of fluids at solid surfaces. *Journal of Magnetic Resonance* 123, 95–104.

Franks, S. G., Forester, R. W. 1984. Relationships among Secondary Porosity, Pore Fluid Chemistry and Carbon Dioxide, Texas Gulf Coast. In: McDonald, D. A., Surdam, R. C. (Eds.). *Clastic diagenesis*. Tulsa: AAPG Memoir, v. 37, p. 3-13.

Fu, J., Thomas, H. R., Li, C. 2021. Tortuosity of porous media: Image analysis and physical simulation. *Earth-Science Reviews*, 212, 103439.

Gawande, M. B., Branco, P. S., Varma, R. S. 2013. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42(8), 3371-3393.

Ghanbarian, B., Hunt, A. G., Ewing, R. P., Sahimi, M. 2013. Tortuosity in porous media: A critical review. *Soil Science Society of America Journal*, 77(5), 1461–1477.

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

Giles, M. R., Marshall, J. D. 1986. Constraints on the development of secondary porosity in the subsurface: re-evaluation of processes. *Marine and Petroleum Geology*, n. 3, p. 243-255.

Glotch, T. D., and Rossman, G. R. 2009. Mid-infrared reflectance spectra and optical

constants of six iron oxide/oxyhydroxide phases. *Icarus*, 204(2), 663-671.

Godefroy, S., Korb, J. P., Fleury, M., Bryant, R. G. 2001. Surface nuclear magnetic relaxation and dynamics of water and oil in macroporous media. *Physical Review E* 64, 21605–1–21605-13.

Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J. 2003. “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 3rd ed., New York, 840 pp.

Golub, G.H., Hansen, P.C., O’Leary, D.P., 1999. Tikhonov regularization and total least squares. *SIAM J. Matriz Anal. Appl.* 21 (1), 185–194.

Gonçalves, E., Silva, P., Silveira, C., Schmitz, M., Souza, J. C. 2017. Prediction of carbonate rock type from NMR responses using data mining techniques. *Journal of Applied Geophysics*, 140, 93–101.

Gregg, J. M., Bish, D. L., Kaczmarek, S. E., Machel, H. G. 2015. Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review. *Sedimentology*, 62(6), 1749–1769.

Grunewald, E., Knight, R. 2009. A laboratory study of NMR relaxation times and pore coupling in heterogeneous media. *Geophysics*, 74, E215-E221.

Grunewald, E., Knight, R., 2011. A laboratory study of NMR relaxation times in unconsolidated heterogeneous sediments. *Geophysics* 76 (4), G73–G83.

Haneda, K., and Morrish, A. H. 1977. Vacancy ordering in γ -Fe₂O₃ small particles. *Solid State Communications*, 22(12), 779-782.

Hatfield, R. 2014. Particle size-specific magnetic measurements as a tool for enhancing our understanding of the bulk magnetic properties of sediments, *Minerals*, v. 4, n. 4, pp. 758–787.

Henry, F., Marchal, P., Bouillard, J., Vignes, A., Dufaud, O., Perrin, L. 2013. The effect of agglomeration on the emission of particles from nanopowders flow. *Chemical Engineering Transactions*, 31, 811-816.

Heslop, D., Roberts, A. P., Oda, H., Zhao, X., Harrison, R. J., Muxworthy, A. R., Hu, P. X., Sato, T. 2020. An automatic model selection-based machine learning framework to

- estimate FORC distributions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125 (10).
- Hou, J., Lin, S., Zhang, M., Li, W. 2023. Salinity, temperature and pressure effect on hydrogen wettability of carbonate rocks. *International Journal of Hydrogen Energy*. 48:11303–11311.
- Howard, J. J., Kenyon, W. E., Morriss, C., Straley, C. 1995. NMR in partially saturated rocks: Laboratory insights on free fluid index and comparison with borehole logs. *The Log Analyst*, 36.
- Huang, C. H., Chang, K. P., Ou, H. D., Chiang, Y. C., Chang, E. E., Wang, C. F. 2011. Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1174-1182.
- Hulea, I. N. e Nicholls, C. A. 2012. Carbonate rock characterization and modeling: Capillary pressure and permeability in multimodal rocks – a look beyond sample specific heterogeneity. *AAPG bulletin*, 96(9):1627-1642.
- Hung, C. M., Huang, C. P., Lam, S. S., Chen, C. W., Dong, C.-D. 2020. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from marine sediments using persulfate over a nano-sized iron composite of magnetite and carbon black activator. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), Article 104440.
- Hunt, C., Moskowitz, B. M., Banerjee, S. K. 1995. Magnetic properties of rocks and minerals. In: Ahrens, T.J. (Ed.), *Rock Physics and Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*. American Geophysical Union.
- Hurlimann, M. D. 1998. Efferctive gradients in porous media due to susceptibility differences. *Journal of Magnetic Ressonance*, v. 131, p. 232-240.
- Hussain, S., Aneggi, E., Goi, D. 2021. Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2405-2424.
- Hussein Che Mohamed, S. N., Mohamed Jan, B., Khalil, M., Amir, Z., Azizi, A. 2024. Surface modification of superparamagnetic nanoparticles for enhanced oil recovery: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 397, 124146.

- Itodo, A. U., Akeju, T. T., Itodo, H. U. 2019. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in crude oil contaminated water from Ese-Odo offshore, Nigeria. *Annals of Ecology and Environmental Science*, 3(1), 12-19.
- Jackson, M., Moskowitz, B., Bowles, J. 2011b. Interpretation of low temperature data Part III: The Magnetite Verwey Transition (Part A)", *IRM Quarterly*, v. 20, pp. 1–11.
- Jackson, M.J., Moskowitz, B., 2020. On the distribution of Verwey transition temperatures in natural magnetites. *Geophysical Journal International* 224, 1314-1325.
- Jácomo, M.H., Trindade, R.I., de Oliveira, E.L., Leite, C.D.M., Montrazi, E.T., Andreeta, M., Bonagamba, T.J., 2018. Nuclear magnetic resonance and pore coupling in clay-coated sandstones with anomalous porosity preservation, Água Grande Formation, Recôncavo Basin, Brazil. *Petrophysics* 59 (02), 136–152.
- Jácomo, M.H., Trindade, R.I., French, M., de Oliveira, E.L., Montrazi, E.T., Bonagamba, T.J., 2019. NMR characterization of porosity-preserving microcrystalline quartz coatings in Fontainebleau sandstones. *AAPG Bolletín* (20,190,301).
- Jácomo, M. H., Trindade, R. I. F., Oliveira, L. E., Bonagamba, T. J., 2020. Magnetic matrix effects on NMR relaxation times in sandstones: a case study in Solimões Basin. *J. Appl. Geophys.* 179.
- Jafarpour, H., Moghadasi, J., Khormali, A., Petrakov, D. G., Ashena, R. 2019. Increasing the stimulation efficiency of heterogeneous carbonate reservoirs by developing a multi-batched acid system. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 72, 50-59.
- Jelenska, M., Kadzialko-Hofmohl, M. 1990. Dependence of anisotropy of magnetic susceptibility of rocks on temperature. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 62:19-31.
- Jia, C., Alkaabi, S., Hu, J., Sepehrnoori, K., Yao, J., Zhang, L. 2024. Impact of rock heterogeneity on reactive flow during acid stimulation process. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 227:125560.
- Jiao, Y., and Stoddart, J. F. 2022. Electron/hole catalysis: A versatile strategy for promoting chemical transformations. *Tetrahedron*, 126, 133065.
- Kader, D. A., and Rashid, S. O. 2023. Regioselective direct thiocyanation of anilines and

phenols using novel hybrid nanocatalyst (MgONPs@VCA) under visible light induced photoredox catalysis. *Molecular Catalysis*, 547 (July), Article 113409.

Kannappan, L. and Rajmohan, R. 2020. Synthesis of structurally enhanced magnetite cored poly (propyleneimine) dendrimer nanohybrid material and evaluation of its functionality in sustainable catalysis of condensation reactions. *Reactive and Functional Polymers*, 152, Article 104579.

Kao, S.J., Horng, C.S., Roberts, A.P., Liu, K.K. 2004. Carbon–sulfur–iron relationships in sedimentary rocks from southwestern Taiwan: influence of geochemical environment on greigite and pyrrhotite formation. *Chem. Geol.* 203, 153–168.

Kate, A., Sahu, L. K., Pandey, J., Mishra, M., Sharma, P. K. 2022. Green catalysis for chemical transformation: The need for sustainable development. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, Article 100248.

Kawamura, N., Ishikawa, N., Torii, M., 2012. Diagenetic alteration of magnetic minerals in Labrador Sea sediments (IODP Sites U1305, U1306, and U1307). *Geochem. Geophys. Geosyst.* 13, Q08013.

Keating, K., Knight, R. 2007. A laboratory study to determine the effect of iron oxides on proton NMR measurements. *Geophysics* 72 (1), E27-E32.

Keating, K., Knight, R. 2008. A laboratory study of the effect of magnetite on NMR relaxation rates. *Journal of Applied Geophysics* 66, p. 188-196.

Keating, K., Knight, R., 2010. A laboratory study of the effect of Fe(II)-bearing minerals on nuclear magnetic resonance (NMR) relaxation measurements. *Geophysics* 75, F71–F82.

Keating, K., Knight, R. 2012. The effect of spatial variation in surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates. *Geophysics* 77, E365–E377.

Keating, K., Knight, R., Tufano, K. J. 2008. Nuclear magnetic resonance relaxation measurements as a means of monitoring iron mineralization processes. *Geophysical Research Letters*, 35(19), L19405.

Kenyon, W. E., 1997. Petrophysical principles of applications of NMR logging. *Log Anal.* 38 (02).

- Kenyon, W. E., Howard, J.J., Sezginer, A., Straley, C., Matteson, A., Horkowitz, K., Ehrlich, R. 1989, January. Pore-size distribution and NMR in microporous cherty sandstones. In SPWLA 30th Annual Logging Symposium. Society of Petrophysicists and Well-Log Analysts.
- Kirkpatrick, R. J., Brow, R. K. 1995. Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: A review. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 5(1), 9–21.
- Kleinberg, R. L., Farooqui, S. A., Horsfield, M. A. 1993. T_1/T_2 ratio and frequency dependence of NMR relaxation in porous sedimentary rocks. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 158, p. 195-198.
- Kleinberg R. L., Jackson J. A. 2001. An introduction to the history of NMR well logging. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 13, n. 6 p. 340-342.
- Korb, J. P., Godefroy, S., Fleury, M. 2003. Surface Nuclear Magnetic relaxation and dynamics of water and oil in granular packings and rocks. *Magnetic Resonance Imaging* 21, 193-199.
- Kruiver, P. P., Passier, H. F. 2001. Coercivity analysis of magnetic phases in sapropel S1 related to variations in redox conditions, including an investigation of the S ratio. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(12).
- Lanza, R., Meloni, A., 2006. *The Earth's Magnetism: An Introduction for Geologists*. Springer.
- Lateef, A. 2023. Cola nitida: Milestones in catalysis, biotechnology and nanotechnology for circular economy and sustainable development. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 53, Article 102856.
- Legchenko, A., Baltassat, J. M., Beauce, A., Bernard, R. 2002. Nuclear magnetic resonance as a geophysical tool for hydrogeologists. *Journal of Applied Geophysics* 50, 21–46.
- Lemley, A. T., Wang, Q., Saltmiras, D. A. 2004. Anodic Fenton Degradation of Pesticides. In *Pesticide Decontamination and Detoxification* (pp. 65-83). ACS Symposium Series, 863.
- Lee, H., Lee, H. J., Sedlak, D. L., Lee, C. 2013. PH-dependent reactivity of oxidants formed

by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 92, 652-658.

Leu, G., Fordham, E. J., Hurlimann, M. D., Frulla, P. 2005. Fixed and pulsed gradient diffusion methods in low field core analysis. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 23, p. 305-309.

Li, K., Li, Q., Zhang, Y., Yang, Y., Jiang, T. 2023. Catalysis of chalcopyrite on thiourea oxidation by Fe³⁺ and the advantage of oxalate during thiourea leaching of gold. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*.

Li, L., Lai, C., Huang, F., Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Li, B., Liu, S., Zhang, M., Qin, L., Li, M., He, J., Zhang, Y., Chen, L. 2019. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: Synergism of bio-char and Fe-Mn binary oxides. *Water Research*, 160, 238-248.

Lian, B., Chen, Y., Zhu, L., Yang, R. 2008. Effect of microbial weathering on carbonate rocks. *Earth Science Frontiers*. 15(6):90-99.

Lindsley, D.H. 1976a. The crystal chemistry and structure of oxide minerals as exemplified by the Fe–Ti oxides. In: Rumble III, D. (Ed.), *Oxide Minerals*. Rev. Mineral. Mineral. Soc. Am., pp. L1–L60.

Liu, J., Meng, F., Zhao, H., Liu, B., Yang, Y., Dong, M. 2024. Optimization of CO₂ EOR and geological sequestration in high-water cut oil reservoirs. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 14:1491–1504.

Liu, M., Ye, Y., Ye, J., Gao, T., Wang, D., Chen, G., Song, Z. 2023. Recent Advances of Magnetite (Fe₃O₄) Based Magnetic Materials in Catalytic Applications. *Magnetochemistry*, 9(4), 110.

Liu, Q., Roberts, A. P., Larrasoaña, J. C., Banerjee, S. K., Guyodo, Y., Tauxe, L., Oldfield, F. 2012. Environmental magnetism: principles and applications. *Reviews of Geophysics*, 50(RG4002).

Livo, K., 2016. Mineralogical Controls on NMR Rock Surface Relaxivity: A Case Study of the Fontainebleau Sandstone. Master degree thesis. Colorado School of Mines.

Lowrie, W., Fuller, M., 1971. On the alternating field demagnetization characteristics of

- multidomain thermoremanent magnetization in magnetite. *J. Geophys. Res.* 76, 6339–6349.
- Lowrie, W., Heller, F., 1982. Magnetic properties of marine limestones. *Rev. Geophys. Space Phys.* 20, 171–192.
- Lucas, C. R. dos S., Neyra, J. R., Araújo, E. A., Silva, D. N. N. da, Lima, M. A., Ribeiro, D. A. M., Aum, P. T. P. 2023. Carbonate acidizing – A review on influencing parameters of wormholes formation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 220(Part A), 111168.
- Lucia, F. J. 1983. Petrophysical parameters estimated from visual descriptions of carbonate rocks: A field classification of carbonate pore space. *Journal of Petroleum Technology*. 23:628-637.
- Lucia, F. J. 2007. Carbonate reservoir characterization – An integrated approach 2nd Ed. Springer-Verlag Verlin Heidelberg. 336pp.
- Lyons, W. C. 1996. Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering. USA: Gulf Professional Publishing.
- Machado, V., Frederico, P., Netto, P., Tavares, R., Rocha, R. 2012. Carbonate petrophysics in wells drilled with oil-based mud. *Petrophysics*, 53(4), 285–292.
- Mahdavi Kalatehno, J., Khomehchi, E., Keihanikamal, M., Mohammadi, A. H., Ghaedi, M. 2025. A successful case study of using HCl and viscoelastic diverting acid systems for carbonate matrix acidizing in an oil well with optimized predictive model. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 15(1):1.
- Maher, B.A. 2011. The magnetic properties of Quaternary aeolian dusts and sediments, and their palaeoclimatic significance, *Aeolian Research*, v. 3, n. 2, pp. 87–144.
- Maher, B.A. 2007. Environmental magnetism and climate change. *Contemporary Physics* 48, 247–274.
- Maher, B.A., Thompson, R., Hounslow, M.W. 1999. Introduction to Quaternary climates, environments and magnetism. In: Maher, B.A., Thompson, R. (Eds.), *Quaternary Climates, Environments and Magnetism*. Cambridge University Press, pp. 1–48.
- Marassi, A. G., Araújo-Ferreira, A. G. de, Lucas-Oliveira, E., Vidoto, E. L. G., Fernandes de

- Amorim, A. D., Trevizan, W. A., Bonagamba, T. J. 2023. Transverse relaxation measurements for moving samples in the presence of strong magnetic field gradients. *Journal of Magnetic Resonance*, 354, 107522.
- Marassi, A. G., Araújo-Ferreira, A. G., Lucas-Oliveira, E., Fernandes de Amorim, A. D., Vidoto, E. L. G., Trevizan, W. A., Bonagamba, T. J. 2025. Diffusion coefficient measurements for moving samples under strong magnetic field gradients. *Journal of Magnetic Resonance*, 371, 107830.
- Marion, G. M., Millero, F. J., Camões, M. F., Spitzer, P., Feistel, R., Chen, C. T. A. 2011. pH of seawater. *Marine Chemistry*, 126(1-4), 89-96.
- Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., Fox, D. L. 2016a Magnetic mineral assemblages in soils and paleosols as the basis for paleoprecipitation proxies: a review of magnetic methods and challenges, *Earth-Science Reviews*, v. 155, pp. 28-48.
- Mayergoyz, I. 1986. Mathematical models of hysteresis, *IEEE Transactions on magnetics*, v. 22, n. 5, pp. 603–608.
- Mead, G., Tauxe, L., LaBrecque, J.L., 1986. Oligocene paleoceanography of the South Atlantic. *Paleoceanography* 1, 273–284.
- Meiboom, S., Gill, D. 1958. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of Scientific Instruments* 29 (8), 688–691.
- Min, B., Sondergeld, C. H., Rai, C. S. 2019. Investigation of high frequency 1D NMR to characterize reservoir rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 176, 653-660.
- Mitchell, J., Chandrasekera, T. C., Johns, M. L., Gladden, L. F., Fordham, E. J. 2010. Nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion in the presence of internal gradients: the effect of magnetic field strength. *Physical Review E*, v. 8, p. 026101- 1-026101-19.
- Mondal, I., Singh, K. H. 2024. Petrophysical insights into pore structure in complex carbonate reservoirs using NMR data. *Petroleum Research*, 9(3), 439-450.
- Moore, C. H. 2001. *Carbonate Reservoirs: Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework*. Elsevier, First Edition. 461pp.

- Morad, S., Aldahan, A. A. 1986. Alteration of detrital Fe-Ti oxides in sedimentary rocks. *GSA Bulletin*, 97(5), 567–578.
- Morais, M. M., Lucas-Oliveira, E., Bonagamba, T. J., Aum, P. T. P., Lucas, C. R. S., Silva, D. N. N., Fortulan, C. A. 2023. Fabrication and petrophysical characterization of artificial carbonate rocks with multiscale porosity sintered in a CO₂ atmosphere. *Geoenergy Science and Engineering*, 229, 212096.
- Muxworthy, A. R., Williams, W. 2009. Critical superparamagnetic/single-domain grain sizes in interacting magnetite particles: implications for magnetosome crystals, *Journal of the royal society interface*, 6, pp. 1207-1212.
- Nadoll, P., Angerer, T., Mauk, J. L., French, D., Walshe, J. 2014. The Chemistry of Hydrothermal Magnetite: A review, *Ore Geology Reviews*, n. 61. Pp. 1-32.
- Nie, M., Li, Y., He, J., Xie, C., Wu, Z., Sun, B., Zhang, K., Kong, L., Liu, J. 2020. Degradation of tetracycline in water using Fe₃O₄ nanospheres as Fenton-like catalysts: kinetics, mechanisms and pathways. *New Journal of Chemistry*, 44(7), 2847-2857.
- Nobrega, T. S. 2015. Aplicação de Nanoemulsão Ácida em Acidificação de Poços Petrólíferos. Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.
- Omelyanchik, A., Gomes da Silva, F., Gomide, G., Kozenkov, I., Depeyrot, J., Aquino, R., Cortez Campos, A. F., Fiorani, D., Peddis, D., Rodionova, V., Jovanović, S. 2021. Effect of citric acid on the morpho-structural and magnetic properties of ultrasmall iron oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 883, 160779.
- Omidi, A., Manshad, A. K., Moradi, S., Ali, J. A., Sajadi, S. M., Keshavarz, A. 2020. Smart and nano-hybrid chemical EOR flooding using Fe₃O₄/eggshell nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 316, 113880.
- Oosterhout, G. W., and Rooymans, C. J. M. 1958. *Nature*, 181, 44-49.
- Özdemir, Ö., Dunlop, D. J., Moskowitz, B. M. 1993. The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite, *Geophysical Research Letters*, v. 20, n. 16, pp. 1671–1674.
- Pampanin, D. M., Sydnes, M. O. 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons as a constituent of petroleum: Presence and influence in the aquatic environment. *Hydrocarbon, InTech*

Rijeka.

- Panthi, K., Mohanty, K. K. 2024. Development of surfactant formulation for high-temperature off-shore carbonate reservoirs. *Frontiers in Chemistry*. 12, 1408115.
- Pardi, A., Wagner, G., Wüthrich, K. 1983. Protein conformation and proton nuclear-magnetic-resonance chemical shifts. *European Journal of Biochemistry*, 137(3), 445–454.
- Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A., Murad, E. 2012. Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions – a review. *Clay Minerals*, 47(3), 285-302.
- Peters, C., Thompson, R. 1998. Magnetic identification of selected natural iron oxides and sulphides, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 183: 365-374.
- Pike, C. R., Roberts, A. P., Verosub, K. L. 1999. Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves, *Journal of Applied Physics*, v. 85, n. 9, pp. 6660–6667.
- de la Plata, G. B. O., Alfano, O. M., Cassano, A. E. 2010. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, 1-13.
- Poulton, S.W., Krom, M.D., Raiswell, R., 2004. A revised scheme for the reactivity of iron (oxyhydr) oxide minerals towards dissolved sulfide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 3703–3715.
- Ramos, P. F. 2016. Caracterização petrofísica de arenitos da formação Rio Bonito, Bacia do Paraná. Tese de Doutorado, Observatório Nacional, Rio de Janeiro, Brasil, 181pp.
- Ramzan, M., Riasat, S., Kadry, S., Chu, Y.M., Ghazwani, H. A. S., Alzahrani, A. K. 2021. Influence of autocatalytic chemical reaction with heterogeneous catalysis in the flow of Ostwald-de-Waele nanofluid past a rotating disk with variable thickness in porous media. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 128, Article 105653.
- Ranganath, K. V., and Glorius, F. 2011. Superparamagnetic nanoparticles for asymmetric catalysis a perfect match. *Catalysis Science & Technology*, 1(1), 13-22.
- Retallack, G. J., Sheldon, N. D., Cogoini, M., Jähren, A. H. 2003. Magnetic susceptibility of

early Paleozoic and Precambrian paleosols. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 198(3-4), 373–380.

Reed, S. J. B. 1996. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, Cambridge. 201 p.

Reed, S. J. B. 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*, Cambridge University Press, 2nd ed., New York, 215 pp.

Rezende, S. M. 1996. *A Física de materiais e dispositivos eletrônicos*. Ed. Universidade Federal de Pernambuco.

Rivas, J., Ortega, B., Sedov, S., Solleiro-Rebolledo, E., Spassov, S. 2006. Rock magnetism and pedogenetic processes in Luvisol profiles: Examples from Central Russian and Central Mexico. *Quaternary International*, 156–157, 212–223.

Roberts, A. P. 2015. Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*, 151, 1-47.

Roberts, A. P., Pike, C. R., Verosub, K. L. 2000. First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 105, n. B12, pp. 28461–28475.

Roberts, A. P., Bicknell, S., Byatt, J., Bohaty, S. M., Florindo, F., Harwood, D. M., 2003. Magnetostratigraphic calibration of Southern Ocean diatom biostratigraphic datums from the Eocene–Oligocene of Kerguelen Plateau (ODP sites 744 and 748). *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* 198, 145–168.

Roberts, A. P., Florindo, F., Chang, L., Heslop, D., Jovane, L., Larrasoaña J. C., 2013. Magnetic properties of pelagic marine carbonates. *Earth-Science Reviews* 127, 111-139.

Roberts, A. P., Heslop, D., Zhao, X., Pike, C. R. 2014. Understanding fine magnetic particle systems through use of first-order reversal curve diagrams. *Reviews of Geophysics*, 52(4), 557–602.

Roberts, A. P., Almeida, T. P., Church, N. S., Li, Y., Harrison, R. J. 2017. Resolving the origin of pseudo-single domain magnetic behavior. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(12), 9534–9558.

Roberts, A. P., Tauxe, L., Heslop, D., Zhao, X., Jiang, Z. 2018. A critical appraisal of the

“Day” diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(4), 2618-2644.

Robertson, D., France, D. 1994. Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 82, n. 3-4, pp. 223-234.

Rodriguez, P. B., Shaffer, D. L. 2024. Wettability Alteration and Enhanced Oil Recovery in Carbonate Porous Media by Tuning Waterflood Chemistry. *Energy Fuels*, 38(5), 3586-3597.

Rodts, S., Bytchenkoff, D. 2010. Structural properties of 2D NMR relaxation spectra of diffusive systems. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 205, p. 315-318.

Romero, P. 2016. NMR Rock Typing. *GeoNeurale*, 1-6.

Romero, P., Bruzual, G. e Suárez, O. 2002. Determination of rock quality in sandstone core plug sample using NMR. *SCA International Symposium Monterey, California, USA*, 22-25.

Rueslåtten, Håkon, Eidsemo, T., Slot-Petersen, Carsten, 1998. NMR studies of an iron-rich sandstone oil reservoir. *Proceeding of the 1998 International Symposium of Society of Core Analysts, Papers. vol. 9821*, p. 1998.

Santos, E. S., Ferreira, F. H. 2015. Wellbore Stability Model for Standalone Liner Completed Wells in Carbonate Reservoir Subjected to Acidizing Jobs: Dissolution-Induced Mechanical Weaking Model. In *Offshore Technology Conference, OTC Brasil*, 27-29 October, Rio de Janeiro, Brazil.

Sari, A., Chen, Y., Myers, M. B., Seyyedi, M., Ghasemi, M., Saeedi, A., Xie, Q. 2020. Carbonated waterflooding in carbonate reservoirs: Experimental evaluation and geochemical interpretation. *Journal of Molecular Liquids*. 308:113055.

Schechter, R. S. 1991. *Oil Well Stimulation*. Prentice Hall: New Jersey.

Schwaminger, S. P., Bauer, D., Fraga-García, P., Wagner, F. E., Berensmeier, S. 2017. Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm*, 19, 246-255.

Seevers, D. O. 1966. A nuclear magnetic method for determining the permeability of sandstones: *Transactions of the SPWLA 7th Annual Logging Symposium, PaperL*.

- Senturia, S.D., Robinson, J.D. 1970. Nuclear spin-lattice relaxation of liquids confined in porous solids. *Society of Petroleum Engineers Journal* 10, 237–244.
- Shafiq, M. U., Mahmud, H. K., Zahoor, M. K., Shahid, A. S. A., Rezaee, R., Arif, M. 2019. Investigation of change in different properties of sandstone and dolomite samples during matrix acidizing using chelating agents. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 9:2793–2809.
- Shen, X., Dong, W., Wan, Y., Feng, K., Liu, Y., Wei, Y. 2021. Influencing mechanisms of siderite and magnetite on naphthalene biodegradation: Insights from degradability and mineral surface structure. *Journal of Environmental Management*, 299, Article 113648.
- Sheriff, R.E. 1999. *Encyclopedic Dictionary of Exploration Geophysics*. Society of Exploration Geophysicists, Third Edition, 384 p.
- Shushakov, O. A. 1996. Groundwater NMR in conductive water, *Geophysics* 61 (4), 998-1006.
- Siponen, M. I., Legrand, P., Widdrat, M., Jones, S. R., Zhang, W. J., Chang, M. C. Y., Faivre, D., Arnoux, P., Pignol, D. 2013. Structural insight into magnetochrome-mediated magnetite biomineralization. *Nature*, 502(7473), 681-684.
- Smith, J. 1999. An introduction to the magnetic properties of natural materials. In: Walden, J., Oldfield, F., Smith, J. (Eds.), *From: Environmental Magnetism: A Practical Guide. Technical Guide*, 6. Quaternary Research Association.
- Souza, A. L. 2012. Estudo de propriedades petrofísicas de rochas sedimentares por Ressonância Magnética Nuclear. São Carlos, 2012. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 236 p.
- Souza, C. M., Carneiro, C. E., Baú, J. P., da Costa, A. C., Ivashita, F. F., Paesano, A. Jr., di Mauro, E., de Santana, H., Holm, N. G., Neubeck, A., Zaia, C. T., Zaia, D. A. 2013. Interaction of forsterite-91 with distilled water and artificial seawater: A prebiotic chemistry experiment. *International Journal of Astrobiology*. 12(2):135–143.
- Song, Y. 2003. Using internal magnetic fields to obtain pore size distributions of porous media. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, v. 18A, p. 97-110.

- Soomro, N. A. 2024. Enhanced oil recovery in high-temperature shale reservoirs using ionic surfactant blends. *Journal of Molecular Liquids*. 414:126221.
- Straley, C., Morriss, C. E., Kenyon, W. E., Howard, J. J., 1995. NMR in partially saturated rocks: laboratory insights on free fluid index and comparison with borehole logs. *Log Anal.* 36 (01).
- Sukesh, C.M., Deka, B. 2018. Nano Particle Based Polymer Flooding for Enhanced Oil Recovery: A Review. In G. Anand, J. Pandey, S. Rana (Eds.), *Nanotechnology for Energy and Water: ICNEW 2017* (pp. 147-165). Springer Proceedings in Energy. Springer.
- Sun, B., Dunn, K. 2002. Probing the internal field gradients of porous media. *Physical Review E*, v. 65, p. 051309-1-051309-7.
- Tauxe, L., Mullender, T., Pick, T. 1996. Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, v. 101, n. B1, pp. 571-583.
- Tauxe, L., Tucker, P., Petersen, N., LaBrecque, J. L., 1983. The magnetostratigraphy of Leg 73 sediments. *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* 42, 65–90.
- Tauxe, L., Banerjee, S. K., Butler, R. F., Van der Voo, R., Kent, D. V. 2020. *Essentials of Paleomagnetism*. Disponible en: <https://earthref.org/MagIC/books/Tauxe/Essentials/#x1-530006>.
- Taylor, K. C., Al-Ghamdi, A. H., Nasr-El-Din, H. A. 2004. Measurement of acid reaction rates of a deep dolomitic gas reservoir. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 43(10), 46-59.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Tiab, D., Donaldson, E.C. 2004. *Petrophysics - Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*, 2^a Ed, Elsevier, New York, USA.
- Timur, A. 1969. Producible porosity and permeability of sandstones investigated through

nuclear magnetic resonance principles. Log Analyst 10.

- Verosub, K. L., Roberts, A. P. 1995. Environmental magnetism: Past, Present, and future. *Journal of Geophysical Research*. 100 (B2):2175-2192.
- Vincent, B., Fleury, M., Santerre, Y., Brigaud, B., 2011. NMR relaxation of neritic carbonates: An integrated petrophysical and petrographical approach. *J. Appl. Geophys.* 74 (1), 38–58.
- Vitolins, A. R., Nelson, B. R., Underhill, S. A., Thomas, L. M. 2003. Fenton's reagent-based in situ chemical oxidation treatment of saturated and unsaturated soils at a historic railroad site. *Soil & Sediment Contamination*, 12(1), 139.
- Wang, Q., Zhou, F., Yang, D., Yu, S., Fei, H., Yao, E., Chen, Z. 2024. Improving oil and gas flowability in tight carbonates with a novel solid delayed acid. *Physics of Fluids*, 36, 012134.
- Wang, Q., Zhou, F., Su, H., Zhang, S., Dong, R., Yang, D., Wang, Y., Chen, Z., Li, J. 2024. Experimental evaluations of nano high-viscosity friction reducers to improve acid fracturing efficiency in low-permeability carbonate reservoirs. *Chemical Engineering Journal*, 483, 149358.
- Waychunas, G. A. 1991. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In: Lindsley, D. H. (Ed.), *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Mineralogical Society of America, pp. 11–61.
- Wechsler, B. A., Lindsley, D. H., Prewitt, C. T. 1984. Crystal structure and cation distribution in titanomagnetites ($\text{Fe}_3 - x\text{Ti}_x\text{O}_4$). *American Mineralogist*. 69, 754–770.
- Williams, D. B. e CARTER, C. B. 1996. *Transmission electron microscopy. A textbook for materials science*. 2nd ed. New York: Springer. p. 775.
- Williams, W., Moreno, R., Muxworthy, A., Paterson, G., Nagy, L., Tauxe, L., Bellon, I. D., Ferreira, I., Cowan, A. 2023. Vortex magnetic domain state behavior in the Day plot 1. *Authorea Preprints*.
- Wilson, R. C., Hürlimann, M. D. 2006. Relationship between susceptibility induced field inhomogeneities, restricted diffusion, and relaxation in sedimentary rocks. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 183, p. 1-12.

- Wong, P. Z. 1999. *Methods in the Physics of Porous Media*. USA: Academic Press.
- Yao, Y., Liu, D., Che, Y., Tang, D., Tang, S. e Haung, W. 2010. Petrophysical characterization of coal by low-field nuclear magnetic resonance (NMR). *Fuel*, 89:1371-1380.
- Zaia, D. A. M. 2012. Adsorption of amino acids and nucleic acid bases onto minerals: a few suggestions for prebiotic chemistry experiments. *International Journal of Astrobiology*, 11(4), 229-234.
- Zhang, G.Q., Hirasaki, G.J., House, W.V., 2001. Effect of internal field gradients on NMR measurements. *Petrophysics* 42 (01).
- Zhang, J., Chen, H., Duan, X., Sun, H., Wang, S. 2023. Photothermal catalysis: From fundamentals to practical applications. *Materials Today*, 68, 234-253.
- Zhang, Y., Song, Y., Luo, S., Lin, T., Liu, H. 2024. Core analysis using nuclear magnetic resonance. *Petrophysics*, 65(2), 173-193.
- Zhang, X., Ding, Y., Tang, H., Han, X., Zhu, L., Wang, N. 2014. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 236, 251-262.
- Zhao, Y., Huang, M., Ge, M., Liu, L. 2010. Influence factor of 17 β -estradiol photodegradation by heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Environmental Monitoring*, 12, 271-279.
- Zhao, X., Roberts, A. P., Heslop, D., Paterson, G. A., Li, Y. 2017. Magnetic domain state diagnosis using hysteresis reversal curves. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 122(7), 4767–4789.
- Zhu, D., Wang, Y., Cui, M., Zhou, F., Wang, Y., Liang, C., Zou, H., Yao, F. 2022. Acid system and stimulation efficiency of multistage acid fracturing in porous carbonate reservoirs. *Processes*. 10(9):1883.
- Zinszner, B., Pellerin, F. M. 2007. *A Geoscientist's Guide to Petrophysics*. France: Editions Technip. p. 384.
- Zucchi, M. R. 1997. Implementação da Técnica de Espectroscopia in Vivo por RMN e sua Aplicação na Fisiologia do Exercício. 1997. 69 f. Dissertação (Mestrado em Física

Básica) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
p. 79.

Zuo, J. M., Spence, J. C. H. 2017. Advanced Transmission Electron Microscopy. Imaging and Diffraction in Nanoscience. Springer Science+Business Media, New York. p. 741.

Apêndice I

Petrofísica Básica

A petrofísica básica, ou dita de rotina, é definida como a área da ciência que busca compreender e caracterizar os fenômenos físicos, que sejam decorrentes da interação entre rocha e fluido percolante (Zinszner et al., 2007). Os experimentos de petrofísica básica são de extrema importância na caracterização das rochas reservatórios, consequentemente uma grande aliada na prospecção e exploração de óleo e gás. A obtenção de dados laboratoriais das características peropórosas em combinação com os dados provenientes de outras áreas como a petrografia e a perfilagem, provém a construção de modelos que podem auxiliar e prever a capacidade de uma rocha escoar e armazenar fluidos (Coates et al., 1999).

As simulações de pressões confinantes das quais as rochas são submetidas em subsuperfície tem grande relevância, pois podem impactar nos custos de produção e nos resultados das análises. Além disto, a confiabilidade dos dados provenientes dos instrumentos (porosímetro e permeâmetro) utilizados na petrofísica básica são muito altas. Os resultados provenientes desses estudos costumam a ser levados como parâmetros para testes de petrofísica especial, pois se tratam de avaliações realizadas de maneira direta.

Esta classificação (básica ou rotina) é considerada, por se tratar de experimentos com tempos de análises curtos, justamente por isso estes ensaios são os primeiros a serem feitos quando o material rochoso é retirado do poço ou de um afloramento. Além disso, o tempo de duração e preparação das amostras para essas análises são bem menores em comparação aos ensaios de petrofísica especial, que requerem maior preparação e tempo para aquisição dos dados. Estes têm a capacidade de prover dados estáticos e dinâmicos. Os dados estáticos são dados de massa específica, porosidade efetiva e saturações por diferentes fluidos. Já os dados dinâmicos são os dados de permeabilidade absoluta.

Porosidade e permeabilidade

De acordo com Tiab et al., (2004), a porosidade de um meio caracteriza a capacidade que o mesmo possui de armazenar fluido em seus poros. Devido à grande variedade no tamanho, esfericidade e arredondamento dos grãos que compõem as rochas sedimentares, sua união resulta em espaços vazios entre os grãos, originando a porosidade, que vai ser definida como o espaço vazio do volume total da rocha, ou seja, o que não é sólido, sendo descrita matematicamente como:

$$\phi(\%) = \frac{V_R - V_G}{V_R} = \frac{V_P}{V_R} \quad (1.1)$$

Na qual V_R é o volume da rocha, V_G é o volume total dos grãos (fração sólida) e V_P é o volume dos poros.

Em termos geológicos, dois tipos de porosidade são definidos: porosidade primária e porosidade secundária (Zinszner et al., 2007). A porosidade primária vai se referir ao volume, à geometria e à distribuição de poros que o pacote sedimentar tinha quando depositou. Sendo classificado como uma feição efêmera, facilmente modificável pelo soterramento e raramente observável no pacote sedimentar final. A distribuição e geometria da porosidade primária só se preservam em uma rocha sedimentar quando é imediatamente preenchida por cimento (precipitado químico), ou seja, quando deixa de estar vazia, deste modo o cimento que a preenche é precoce e restringe a compactação (Bjørlykke & Aagaard, 1992). Imediatamente depois da deposição, o pacote sedimentar tem a porosidade entre 35-50% (Bjørlykke, 1989).

A porosidade secundária é definida como processos que incluem dissolução e fragmentação. A porosidade secundária resulta assim da interação química do arcabouço, da matriz e do cimento com a água intersticial, favorecidas ou não pelas condições de temperatura ou pressão (Franks & Forester, 1984).

Vale ressaltar os fatores que favorecem a preservação da porosidade primária, que são a alta resistência do principal grão constituinte da matriz rochosa, conter poucos minerais solúveis, cimento sustentando a matriz rochosa e algumas particularidades tais como argilominerais tipo clorita revestindo (como meniscos) os grãos de quartzo (Aase et al., 1996). A alta pressão e introdução de hidrocarbonetos, reduzindo a precipitação da água intersticial, também irão favorecer a preservação da porosidade primária (Bloch et al., 2002).

Os fatores que alteram a porosidade primária são a ductibilidade dos grãos que compõem o arcabouço, o alto teor de grãos solúveis, vidro vulcânico e sílica orgânica. Além disso, a compactação mecânica, pressão de soluções, expansão de micas e argilominerais também são fatores que reduzem a porosidade (Bjørlykke, 1989).

Giles e Marshall (1986) definiram os fatores que favorecem a formação de porosidade secundária como, lixiviação de feldspatos e carbonatos, alta pressão, fraturamentos hidráulicos e alto teor de querogênio (parte insolúvel da matéria orgânica

formada por lipídios, proteínas e carboidratos que é modificada pela ação geológica se transformando em petróleo e gás, produzindo altos teores de CO₂).

No contexto de petrofísica, são definidos dois tipos de porosidade. O tipo de porosidade chamada de efetiva é a mais importante, pois se refere à quantidade de poros interconectados, ou seja, aquela que faz parte da rede de escoamento de fluídos da rocha e é diretamente relacionado à permeabilidade (Tiab et al., 2004). A porosidade absoluta engloba também os poros isolados, que, portanto, encerram fluidos não recuperáveis. Este tipo de porosidade não representa informação importante para a indústria exploradora de petróleo (Lyons et al., 1996).

A permeabilidade é a propriedade de uma rocha que permite o escoamento de fluidos por meio da interconexão dos poros (Tiab et al., 2004). Alguns fatores vão contribuir para o desenvolvimento dessa grandeza pela rocha. Dentre eles temos a porosidade efetiva, empacotamento dos grãos, grau de consolidação do pacote sedimentar, além da distribuição, tamanho, formato e preenchimento por infiltração de cimento, nos poros (Tiab et al., 2004).

O primeiro a obter sucesso na determinação matemática da permeabilidade foi o engenheiro francês Henry Darcy, por meio de sua famosa lei de Darcy publicada em 1856 (Lyons et al., 1996; Tiab et al., 2004):

$$v = \frac{q}{A} = -\frac{k}{\mu} \frac{dp}{dl} \quad (1.2)$$

onde v é a velocidade do fluido, q é o fluxo, A é a área seccional da rocha, k é a permeabilidade, μ é a viscosidade do fluido, l é o comprimento da rocha na direção do fluxo e p a pressão.

Em petrofísica, a permeabilidade k , é expressa em unidades de Darcy, sendo este igual a 0,986923 um², porém devido aos valores baixos encontrados para rochas reservatório padrões, a unidade principal de representação é o mili-Darcy (mD = 10⁻³ D) (Tiab et al., 2004).

A permeabilidade, também pode ser absoluta ou efetiva e primária e secundária, assim como a porosidade. A permeabilidade absoluta se refere a permeabilidade da rocha saturada com um único fluido, enquanto a relativa se refere ao escoamento de um fluido em meio à presença de dois ou mais fluidos. A soma das permeabilidades relativas de um

ou mais fluidos, tais como água, gás e óleo, será sempre menor do que a permeabilidade absoluta de um meio poroso saturado com apenas um fluido, pois com a interação entre as interfaces dos fluidos, o movimento deles se torna mais lento. Assim, esse valor efetivo será uma fração do valor absoluto (Tiab et al., 2004; Zinszner et al., 2007).

A permeabilidade primária está relacionada à permeabilidade da matriz porosa, e, sendo originada no processo de deposição dos minerais. A permeabilidade secundária, no entanto, é originada de processos secundários à formação das rochas como a evolução diagenética do pacote rochoso. Alguns processos tendem a modificar a permeabilidade da formação, tais como, compactação, cimentação, fratura e dissolução. A compactação e cimentação podem tender a diminuir a permeabilidade também (Tiab et al., 2004; Zinszner et al., 2007).

Petrofísica Especial

De maneira similar à petrofísica básica, a chamada petrofísica especial visa o estudo do comportamento físico das rochas reservatórios no que tange o comportamento de fluídos saturantes em seus poros. Esta gama de técnicas indiretas é de grande importância na geofísica aplicada, por também se tratar de uma técnica não destrutiva das amostras, e por prover dados diversificados estáticos e dinâmicos que a petrofísica básica não provém (Coates et al., 1999).

Por se tratarem de técnicas que exigem maior precisão na preparação das amostras e tempo para a análise de dados, elas devem ser realizadas em laboratórios para garantir uma melhor eficácia na interpretação dos resultados. No entanto, a RMN se destaca entre as técnicas de petrofísica especial, por se tratar de um equipamento que é levado ao poço de exploração e provém dados *in situ* das formações rochosas.

Além dos dados de porosidade e permeabilidade, a área de petrofísica especial também apresenta a capacidade de prover dados sobre a molhabilidade, compressibilidade, pressão capilar e comportamento elétrico das amostras. No restante desta seção de capítulo, discutimos acerca da RMN, desde a sua fundamentação até como ocorrem os fenômenos produzidos pela técnica.

Ressonância Magnética Nuclear

A *Ressonância Magnética Nuclear* (RMN) é um fenômeno que acontece nos núcleos atômicos que apresentam momentos magnético e angular não nulos, sendo representados, respectivamente, por μ e j . Os dois momentos são paralelos entre si e, se relacionam a

partir da expressão $\mu = \gamma j$, sendo γ o fator giromagnético. O momento angular j é definido quanticamente, por $j = hI$, sendo I o operador momento angular de spin, onde o valor é dado somente por números inteiros ou semi-inteiros 0, 1/2, 1, 3/2, etc (Dunn, 2002).

Se os núcleos atômicos (Z) e número de massa (A) forem pares, sempre o momento angular de spin (I) será nulo, portanto, não são mensuráveis em RMN. Núcleos que possuem Z ímpar e A par, possuem momento angular de spin inteiro, por exemplo $^{14}\text{N}_7$ e $^2\text{H}_1$. Núcleos que possuem A ímpar tem momento angular de spin semi-inteiro, como ^1H e ^{13}C , por exemplo (Dunn, 2002).

Núcleos quando estão sob a ação de um campo magnético vão ter sua energia de interação do momento magnético μ com o campo magnético B dada por:

$$E = \mu \cdot B, \quad (1.6)$$

Quando considerado o campo magnético B , com magnitude B_0 e alinhado ao longo da direção z , temos a Hamiltoniana governando esse fenômeno, dada por:

$$H = -\gamma h B_0 I_z, \quad (1.7)$$

Sendo os níveis de energias dado pela seguinte equação:

$$E = -m\gamma h B_0 = -mh\omega_0, \quad (1.8)$$

Na qual $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ e $\omega_0 = \gamma B_0$, a denominada frequência de Larmor. Sendo esse desdobramento nos níveis de energia chamado de efeito Zeeman.

Desta forma, a única componente estacionária do momento angular do núcleo atômico, determinada quanticamente, será a componente z , L_z , a qual assume diferentes valores dependendo do número quântico m . Já as componentes transversais do momento angular, L_x e L_y não são estacionárias, podendo ser determinadas em função do tempo (Gil & Gerald, 1987), a partir do valor esperado do momento angular total L , dado por:

$$\frac{d}{dt} \langle L \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, L] \rangle = L \cdot (\gamma B_0) = L \cdot \omega_0, \quad (1.9)$$

Com isto temos que a mesma expressão pode ser utilizada para se ter o valor esperado do momento magnético:

$$\frac{d}{dt} \langle \mu \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \mu] \rangle = \mu \cdot (\gamma B_0) = \mu \cdot \omega_0, \quad (1.10)$$

Estas duas últimas expressões indicam que, quando os núcleos atômicos estão sujeitos a campos magnéticos, seus momentos magnéticos apresentam um movimento de precessão em torno do eixo z, previsto pelo eletromagnetismo clássico (Souza, 2012), tal como ilustrado na Figura I-1.

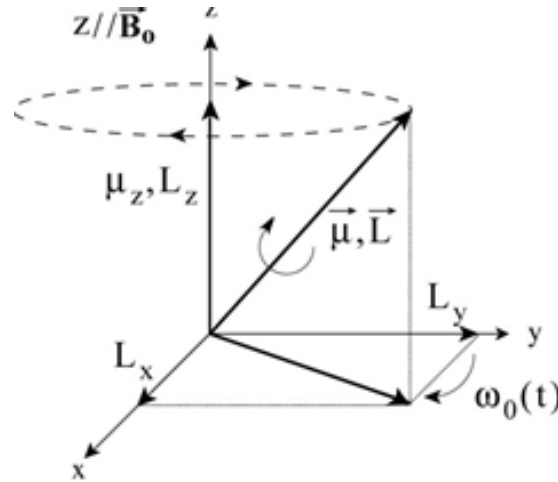


Figura I-1 Representação esquemática da precessão do momento magnético em torno de um campo magnético (Souza, 2012).

Uma amostra na presença de um campo magnético estático B_0 , apresenta da ordem de 10^{23} núcleos atômicos precessionando em torno dela. Os núcleos com $m=1/2$ contêm menor níveis de energia e precesionam em torno do campo magnético externo B_0 a favor do campo. Os demais núcleos com $m=-1/2$ possuem maiores níveis de energia precessionam na direção oposta ao campo magnético aplicado, sendo estes núcleos nomeados como N^- e N^+ , respectivamente (Farrar & Becker, 1971). Assim, a razão entre estes núcleos é dada pela equação de Boltzmann:

$$\frac{N^+}{N^-} = \exp \left[\frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \right], \quad (I.11)$$

Pela Figura I-2 (a) pode-se observar que, devido à precessão aleatória dos spins em torno da direção z, a magnetização transversal ao campo será nula ($M_{xy}=0$), e a magnetização longitudinal ao longo da direção do campo magnético aplicado será dada por $M_0 = \Delta N \mu$. Logo, a magnetização resultante que surge na amostra quando a mesma é colocada sob a ação de um campo magnético é normalmente denominada por magnetização de equilíbrio (M_0) (Souza, 2012). A Figura I-2 (b) exemplifica vetorialmente esse estado final de equilíbrio térmico, que representa a soma vetorial de todos os momentos magnéticos nucleares da amostra em estudo.

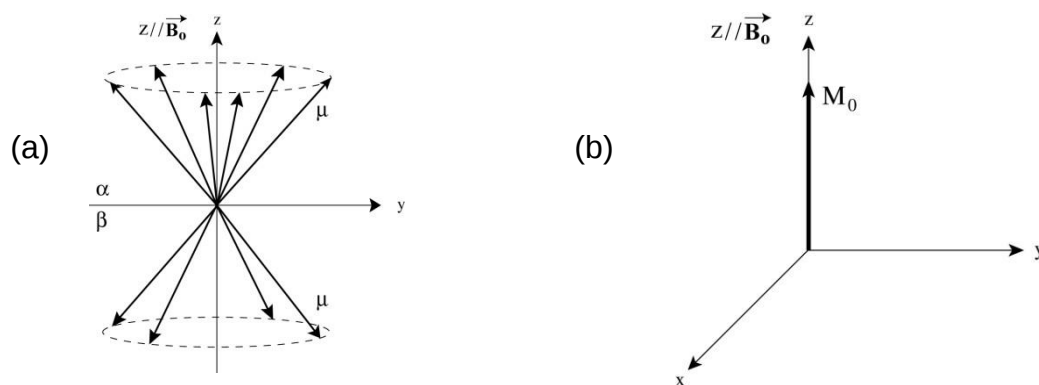


Figura I-2 Magnetização resultante ao longo do campo magnético B_0 : (a) momento magnético, μ ; e (b) magnetização resultante, M_0 (Souza, 2012).

Efeitos dos pulsos de radiofrequência

Na realização de um experimento de RMN, é preciso alterar necessariamente a magnetização de seu estado de equilíbrio térmico. Esta perturbação é feita através da aplicação de pulsos de radiofrequência (rf), levados à amostra através de uma bobina, dentro da qual a amostra se encontra inserida. Essa bobina é posicionada de tal maneira que o novo campo magnético aplicado esteja perpendicular ao campo B_0 . O circuito eletrônico chamado de sonda de RMN é um circuito ressonante, composto por esta bobina e outros componentes eletrônicos, principalmente capacitores (Dunn, 2012). Estes capacitores têm a finalidade de sintonizar e casar a frequência do circuito ressonante, aproximadamente à frequência de ressonância dos spins estudados, visando à máxima transferência de energia e minimização das perdas na transmissão da radiação.

A radiação emitida na bobina provoca nesta um campo magnético axial oscilatório, fenômeno este previsto por Faraday através de sua Lei da Indução Eletromagnética. Esse novo campo magnético pode ser compreendido como um vetor composto pela soma vetorial de duas componentes, chamadas de $B_1(t)$, que oscilam com velocidade angular ω_{rf} , porém em direções opostas. No entanto, somente haverá interação da componente que oscila na mesma direção da magnetização, sendo que a outra componente não terá qualquer efeito na mesma. Neste ponto, para uma melhor representação, é bastante útil se definir um novo sistema de coordenadas, ainda cartesianas, que gira em torno do eixo z, acompanhando o movimento da magnetização e, portanto, do campo oscilante, chamado de sistema de coordenadas girantes (Souza, 2012). Desta forma, sua velocidade angular é dada, também, por ω_{rf} , ficando a direção z inalterada.

Neste novo sistema, o movimento de precessão provocado pelo campo magnético estático B_0 cessará, podendo-se considerar que esse efeito, praticamente, foi equivalente a se eliminar a presença do mesmo campo B_0 . No entanto, deve-se atentar que esta condição somente será válida quando ω_{rf} for igual a ω_0 , situação já definida como ressonância (Dunn, 2002). Fora dessa condição, um movimento de precessão novamente se iniciará, com a criação de um campo magnético efetivo dado por:

$$B_{ef} = \left(B_0 - \frac{\omega_{rf}}{\gamma} \right) z + B_1 x, \quad (I.12)$$

Ainda, esse novo sistema elimina a dependência temporal do campo oscilante, sendo agora denominado somente por B_1 .

A interação entre a magnetização resultante e B_1 criará um torque, que por sua vez originará um movimento de rotação da magnetização em torno deste novo campo magnético efetivo. Da equação (I.13) se vê que quando a radiação for emitida em ressonância com o sistema estudado ($\omega_{rf} = \omega_0$), a magnetização rotacionará ao redor de B_1 . O valor do ângulo de rotação acima citado (θ) é dado por:

$$\theta = \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p, \quad (I.13)$$

Onde, ω_1 (que é igual a γB_1) define a velocidade angular de precessão da magnetização e t_p é a duração do pulso de rf. Experimentalmente, o controle do tempo de aplicação do pulso define o ângulo de giro da magnetização, chamado de ângulo de flip (Coates et al., 1999). O plano xy está orientado perpendicularmente a B_0 , uma vez que é também perpendicular a z. Desta forma, somente variações da magnetização ao longo de x e y podem ser detectadas.

No plano xy, a direção de aplicação do campo B_1 define a fase do pulso de rf, em geral aplicado em +x, -x, +y ou -y. A Figura (I-3) mostra o efeito de um pulso de $\theta = 90^\circ$, em ressonância, aplicado na direção +x (lembrando que esta é a visão no sistema de coordenadas girantes). Evidentemente, o efeito de um pulso de $\theta = 180^\circ$ levará M_0 para o eixo -z, invertendo seu sentido. O controle da fase dos pulsos é de extrema importância em RMN, e é controlado via transformação do sinal, por meio de circuitos eletrônicos, em ondas seno ou cosseno apropriadas.

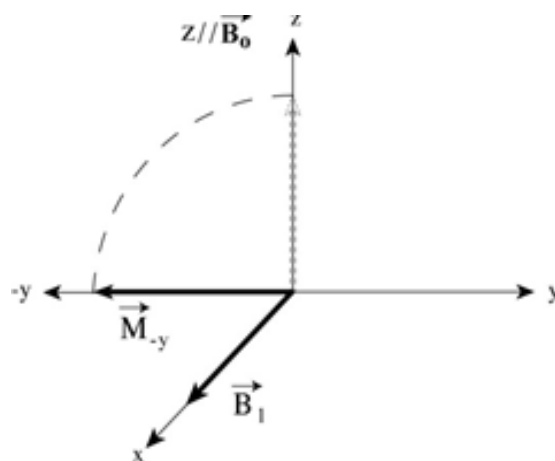


Figura I-3 Efeito, na magnetização, da aplicação do pulso de rf, representado em sua componente B_1 .

Uma vez cessada a emissão da radiação, mecanismos internos à rede, constituída pelos átomos e/ou moléculas que compõem a amostra, permitem que as transições feitas anteriormente se desfçam, fazendo com que os spins nucleares retornem ao seu estado inicial de equilíbrio. Este processo é chamado de relaxação magnética nuclear. A relaxação do sistema é descrita pelos tempos de relaxação T_1 e T_2 , os quais refletem mecanismos independentes e simultâneos de retorno da magnetização à sua condição inicial de equilíbrio térmico. Esses mecanismos implicam: troca de energia entre os spins e a rede, chamada relaxação longitudinal (T_1), e perda de coerência devido à interação dos spins, chamada relaxação transversal (T_2) (Souza, 2012). O termo rede se refere ao ambiente (vizinhança) dos spins e recebe esse nome devido aos primeiros experimentos de relaxação realizados em RMN, cujo alvo eram redes cristalinas (sólidos); atualmente, esse termo se estende a amostras líquidas e gasosas.

Quando o retorno da magnetização ao estado inicial de equilíbrio térmico é promovido, ele também é acompanhado de um fenômeno físico que é a indução de corrente elétrica na bobina em que a amostra está inserida, constituindo esta corrente o sinal de RMN a ser tratado e interpretado.

Relaxação magnética nuclear

Com o movimento das moléculas no espaço, há a criação de campos magnéticos flutuantes gerados pelos momentos magnéticos, que vão interagir com as componentes x , y , z da magnetização nuclear. A relaxação, assim, ocorrerá quando as interações das componentes de M e de tais campos flutuantes produzirem os torques necessários para levar M_z de volta ao equilíbrio térmico (os processos longitudinais, regidos por T_1), e a

mesma forma de M_x e M_y (processos transversais, regidos por T_2).

Ocorrendo os campos magnéticos flutuantes de h ($h = xh_x + yh_y + zh_z$, sendo x, y, z os vetores do sistema de coordenadas girantes) um torque é produzido pela interação h e M pela ação dos componentes ortogonais entre si, onde o resultado será (Farrar e Becker, 1971):

$$\begin{aligned}(h \times M) &= (xh_x + yh_y + zh_z) \times (xM_x + yM_y + zM_z) \\ &= x(h_yM_z - h_zM_y) + y(h_zM_x - h_xM_z) + z(h_xM_y - h_yM_x),\end{aligned}\tag{I.14}$$

Com isso, vê-se que h_x promove a relaxação, M_y e M_z , h_y promoverá a relaxação de M_x e M_z , e h_z promoverá a relaxação de M_x e M_y . Então, h_x e h_y atuam em ambos os processos de relaxação T_1 e T_2 , enquanto h_z atua somente em T_2 . Sendo a componente z estática em ambos os sistemas de coordenadas considerados (laboratório e girante), o processo de relaxação transversal possui contribuições de componentes da rede onde a frequência é zero, assim sendo a interação é zero. Já as componentes h_x e h_y , estáticas no sistema de coordenadas girantes, possuem altas frequências no sistema de coordenadas do laboratório, as quais afetam ambos os processos de relaxação. O conceito de frequência introduzido reflete assim a frequência dos movimentos moleculares e/ou nucleares das amostras, sejam eles de translação, rotação e/ou vibração.

Os processos ditados por T_1 são afetados somente por componentes magnéticas da rede cujas interações ocorrem via movimentos de altas frequências, enquanto os processos regidos por T_2 são afetados pelas interações de frequências altas e nulas. Isto explica porque o tempo de relaxação T_2 é necessariamente sempre menor ou igual a T_1 . Um dos modelos de relaxação de maior sucesso utiliza esse conceito e aplica a teoria de perturbação dependente do tempo para derivar expressões que descrevem as taxas de relaxação em função do tipo de interação sofrida pelos spins nucleares. Esse modelo, desenvolvido em 1948 (Bloembergen et al., 1948) é conhecido como teoria BPP (Bloembergen-Pound-Purcell, nome dos cientistas que a desenvolveram).

Por meio da teoria BPP é possível conhecer a dependência das taxas de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) com a frequência, representada como a soma das taxas *bulk* (fluido livre) e superficial (o fluido está interagindo com uma superfície relaxante, tal como é o caso em um meio poroso), sendo dadas por (Mitchell et al., 2010):

$$\frac{1}{T_1(\omega_0)} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + C_1 \frac{N_S}{N} \ln \left[\frac{1 + \omega_0^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_0^2 \tau_m^2} \right], \quad (I.15)$$

$$\frac{1}{T_2(\omega_0)} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + C_2 \frac{N_S}{N} \tau_m \left\{ 2 \ln \left(\frac{\tau_s}{\tau_m} \right) \ln \left[\frac{1 + \omega_0^2 \tau_m^2}{(\tau_m/\tau_s)^2 + \omega_0^2 \tau_m^2} \right] \right\} \quad (I.16)$$

Onde, C_1 e C_2 são constantes proporcionais a $(\gamma h)^2 \sigma_s / \delta^4$, sendo σ_s a densidade de sítios onde ocorrerá a relaxação devido à interação com a parede dos poros e δ^4 é a distância mínima entre as moléculas do fluido e a parede do poro, τ_m é o tempo de correlação da difusão superficial das moléculas do fluido na superfície do poro, τ_s é o tempo de residência superficial dessas mesmas moléculas, e N_S/N é a razão entre o número de moléculas na superfície e na fração *bulk* do poro. Como se pode perceber ao analisar as equações (I.15) e (I.16), conforme ω_0 aumenta, os termos logarítmicos tendem a zero, fazendo com que as taxas de relaxação se aproximem do valor da relaxação *bulk* do fluido. Além disso, o termo logaritmo adicional presente na taxa de T_2 , proporcional à razão τ_s/τ_m , torna o efeito da variação de frequência diferente para ambos os fenômenos de relaxação.

As constantes C_1 e C_2 são dependentes do fluido, refletindo o tipo de interação magnética que ocorre entre as moléculas do fluido e a parede do poro. Além da explícita dependência das equações (I.15) e (I.16) em relação às taxas de relaxação *bulk* do fluido, que são predominantemente influenciadas pelo acoplamento homonuclear dipolo-dipolo, a dependência das constantes mencionadas pode ser expressa por meio de (Wong, 1999):

- 1) Relaxação por íons paramagnéticos: este é o mecanismo mais intenso, pois a interação dipolar ocorre por meio do momento magnético dos elétrons desemparelhados, que são aproximadamente 1000 vezes mais fortes do que os momentos magnéticos nucleares. Esse tipo de relaxação depende do tipo de impureza paramagnética presente na matriz porosa, bem como de sua localização. Quanto mais próxima da superfície estiver, mais eficiente será essa relaxação. A intensidade dessa interação significa que pequenas concentrações de íons paramagnéticos são suficientes para tornar esse mecanismo de relaxação dominante em relação a qualquer outro, tornando-o, portanto, o mais provável em meios porosos naturais, como rochas sedimentares;
- 2) Relaxação por elétrons livres: este mecanismo é muito similar ao anterior em termos de intensidade, mas não está relacionado a uma impureza

paramagnética; em vez disso, está associado a um defeito na rede cristalina que compõe a superfície porosa. Assim como no caso anterior, a fonte da relaxação é proporcionada pela presença de elétrons desemparelhados.

- 3) Relaxação cruzada por outros spins nucleares: este tipo de interação, que também pode dominar a relaxação em meios porosos, está relacionada à presença de moléculas que podem estar ligadas à superfície do poro, resultando em uma diminuição da relaxação do fluido saturante devido à interação com a parede do poro. Contudo, se essas mesmas moléculas possuírem núcleos com fortes momentos magnéticos (como o próprio ^1H), elas podem servir como uma fonte alternativa para a relaxação nuclear, por meio da interação spin-spin com os núcleos de ^1H do fluido saturante.

A determinação experimental das constantes C_1 e C_2 é bastante difícil de ser realizada, razão pela qual o estudo da razão T_1/T_2 tem se mostrado bastante útil (Kleinberg et al., 1993). Baseando-se na aproximação $C_1 \approx C_2$, Mitchell et al., (2010) estudaram a variação da razão τ_m/τ_s , via variação de T_1/T_2 , em diferentes materiais porosos artificiais e naturais, conseguindo estabelecer relações acerca da interação rocha-fluido.

Relaxações longitudinal (T_1) e transversal (T_2)

Para que a probabilidade de transição dos spins entre os níveis de maior e menor energia seja máxima, a frequência de flutuação dos campos locais que serão sentidas pelos mesmos spins deve ser da ordem da frequência de Larmor. Sendo maior ou menor, essa probabilidade diminuirá (Dunn, 2002).

A evolução temporal de M_z se caracteriza pela recuperação da magnitude inicial (M_0) da componente z da magnetização. Esta recuperação é descrita pelas equações de diferenciais de Bloch-Torrey. Para um experimento em que se objetiva a medição do tempo T_1 , aplicando-se um pulso inicial de 180° (sequência esta chama de inversão-recuperação) a solução encontrada que descreve a dinâmica dos *spins* é dada por:

$$M_z(t) = M_0(1 - 2e^{\frac{-t}{T_1}}), \quad (1.17)$$

onde M_0 é a magnetização inicial e T_1 é o tempo de relaxação longitudinal.

Se a constante T_1 for longa, a análise de RMN também resultará em um tempo total prolongado, uma vez que cada sequência de pulsos deve ser precedida por um intervalo

equivalente a aproximadamente cinco vezes T_1 . Essa condição permite que a magnetização retorne a 99% de seu valor máximo inicial, M_0 . O objetivo desse processo é evitar a saturação do sinal durante a média dos dados, o que é fundamental para melhorar a razão sinal-ruído do experimento, assim como para todos os experimentos em RMN. Nesse procedimento, os sinais são adquiridos e somados sucessivamente para aprimorar sua resolução. À medida que os sinais são promediados, o sinal de RMN, que é de origem sistemática, tem sua amplitude aumentada, enquanto o ruído, de origem aleatória, também aumenta, mas a uma taxa menor. Assim, a razão sinal-ruído para n sinais promediados é proporcional à raiz quadrada do número de sinais incluídos na média.

Como já descrito, o processo de relaxação transversal implica nas variações das componentes transversais da magnetização (M_x e M_y). Quando um conjunto de núcleos é excitado pelo campo B_1 , as componentes x e y passam a não ser nulas, pois a rotação da magnetização ao redor de B_1 cria componentes nesse plano transversal (Dunn, 2002). Essas componentes apresentarão valor máximo para $\theta = 90^\circ$, e então diminuirão até novamente se anularem em $\theta = 180^\circ$. Uma vez cessado B_1 , o sistema evolui para a situação de equilíbrio inicial, na qual $M_x = M_y = 0$ e $M_z = M_0$, ou seja, a magnetização retorna ao seu valor de equilíbrio térmico inicial. Este processo ocorre via decaimento exponencial da magnetização transversal, sendo descrito pela seguinte equação:

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{\frac{-t}{T_2}}, \quad (1.18)$$

na qual M_{xy} é a componente da magnetização no plano xy e T_2 é o tempo de relaxação transversal.

O sinal chamado *decaimento livre de indução* (FID, do inglês "*Free Induction Decay*"), adquirido aplicando-se à amostra somente um pulso de 90° , e na sequência se procedendo à aquisição do sinal, deveria decair de acordo com esta equação. No entanto, efeitos tais como a inhomogeneidade de B_0 e/ou a presença de diferenças na susceptibilidade magnética entre duas fases que compõem a amostra, mudam esse cenário (Farrar & Becker, 1971). Os spins que povoam regiões de campos magnéticos diferentes, devido a esses efeitos, irão precessionar com frequências de ressonância diferentes, causando uma perda de coerência mais rápida entre os movimentos dos mesmos. Desta maneira, o sinal decairá não com o T_2 natural da amostra, causado pelas variações de campo local devido à diferentes interações sentidas pelos núcleos, mas sim por efeitos não relacionados à físico-química da amostra. A taxa de relaxação, neste caso, é chamada de

T_2^* , e é dada por:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \gamma\Delta B_0 + \gamma\Delta\chi B_0, \quad (I.19)$$

na qual γ é a constante giromagnética, ΔB_0 é a variação instrumental de B_0 (inogeneidade), $\Delta\chi$ é a diferença entre as susceptibilidades magnéticas das fases presentes na amostra, e $T_{2,bulk}$ é a taxa de relaxação *bulk*, que descreve a relaxação natural da amostra. Geralmente, as taxas adicionadas por ΔB_0 e $\Delta\chi$ são muito maiores do que a taxa T_2 natural da amostra.

A esse sinal FID é aplicada a Transformada de Fourier, o que carrega toda a informação contida nele para o espaço de freqüências característico da transformada. A Figura I-4 mostra um exemplo ilustrativo do sinal FID e sua transformada de Fourier (Farrar & Becker, 1997).

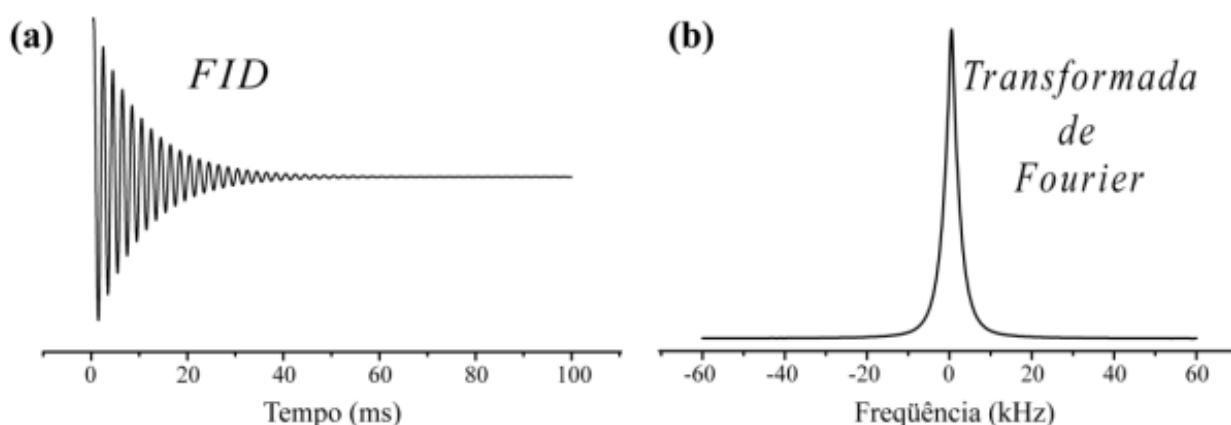


Figura I-4 (a) Sinal FID; e (b) sua respectiva transformada de Fourier.

Após a excitação da amostra pela radiação de freqüência ω_0 , haverá, como já foi dito, uma resposta do sistema, na mesma bobina de excitação, cujo decaimento obedecerá à constante de tempo T_2^* .

Comportamento magnético dos materiais

Todos os materiais apresentam respostas físicas quando submetidos a um campo magnético. Alguns minerais como a magnetita ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) apresentam magnetização espontânea, sem a necessidade de um campo magnético externo aplicado. Esse comportamento é determinado pela origem e natureza de interação dos dipolos magnéticos

(Maher, 2011).

Os campos magnéticos são gerados no nível atômico, a partir de correntes elétricas geradas no spin dos elétrons entorno dos seus próprios eixos e seu movimento orbital em torno do seu núcleo central. Os movimentos destas partículas carregadas, que descrevem pequenos *loops* de correntes, produzem momentos magnéticos, ***m***. Quando um material é submetido a um campo magnético ***H***, o momento magnético responderá e produzirá um campo magnético induzido ***M_i***, o momento magnético por unidade de volume (ampère/metro - A/m), ou por unidade de massa (Am²/Kg⁻¹); unidades em SI (Maher, 2011).

A relação entre a magnetização induzida ***M_i*** e o campo aplicado ***H*** é:

$$\mathbf{M_i} = \mathbf{KH} \text{ ou } \chi \mathbf{h} \quad (1.20)$$

Onde ***K*** ou ***χ*** é a susceptibilidade magnética. A susceptibilidade magnética volumétrica ***K*** é adimensional. A susceptibilidade de massa ***χ = K/ρ***, onde ***ρ*** é densidade da amostra, em m³kg⁻¹ (unidade SI) é comumente utilizada em estudos ambientais de materiais magnéticos (Maher, 2007).

Vale ressaltar que a susceptibilidade magnética ***χ*** de um geomaterial de natureza heterogênea deve variar em complexas formas como uma função das características das amostras mineralógicas, incluindo o magnetismo mineral, concentração, tamanho do grão, forma e deformação, além do método de quantificação (de acordo com as diferentes temperaturas e frequência do campo magnético aplicado (Maher, 2007). Três tipos básicos de respostas magnéticas podem ser observados quando ***M_i*** é submetido a um campo magnético externo ***H***, diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo (Figura I-5).

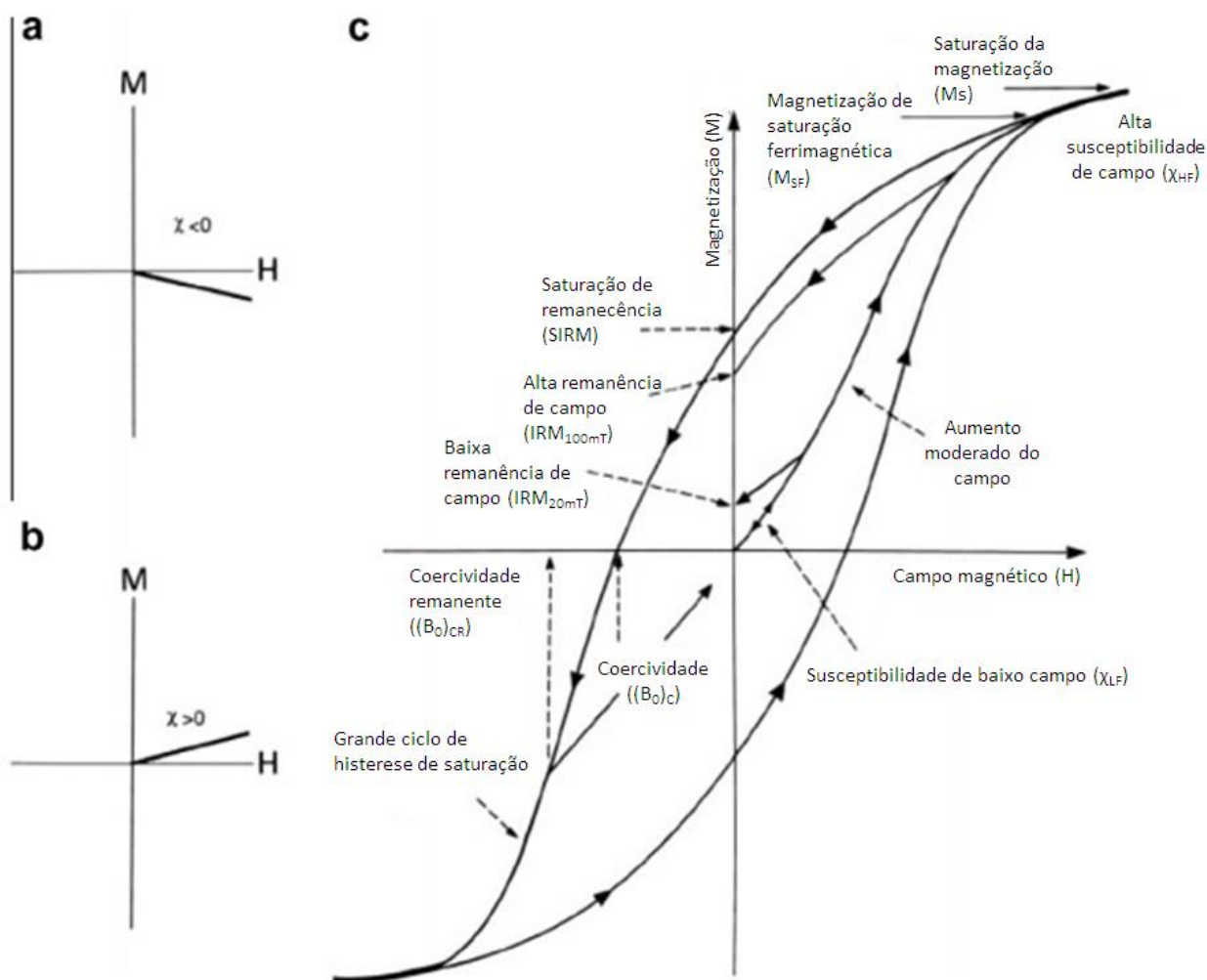


Figura I-5 Magnetização (M) como resposta à aplicação de campo magnético (H); a) comportamento fraco e negativo de um material diamagnético; b) resposta fraca e positiva de um material paramagnético; c) ciclo de histerese magnética (M-H) para um material natural típico contendo uma mistura de minerais ferromagnéticos e paramagnéticos e os parâmetros magnéticos frequentemente usados em investigações magnéticas sedimentares (modificado de Maher et al., 1999).

Diamagnetismo

O momento angular dos elétrons é quantificado em magnitude como também em direção (Figura I-6). O vetor de momento angular tem um vetor de momento magnético associado m_b . Um campo magnético externo H gera um torque no momento, que o empurra para o lado (ΔL). Portanto, L terá a precessão entorno da direção do campo magnético, como um pião girando entorno da direção da gravidade. A precessão de L é chamada de precessão de Larmor (Tauxe et al., 2020).

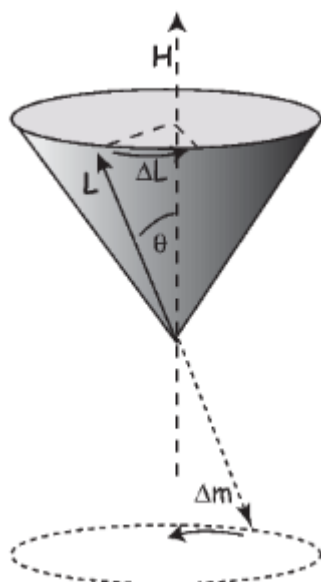


Figura I-6 Representação da precessão de Larmor. A órbita do elétron tem um vetor momento angular L , que cria um momento magnético. Na presença de um campo magnético H , o momento sofre um torque que provoca uma mudança no momento angular ΔL . A precessão da órbita eletrônica em torno de H cria um momento magnético induzido Δm no sentido oposto ao campo aplicado H (Modificado de Tauxe et al., 2020).

Quando o vetor momento angular é alterado da precessão de Larmor, sua consequência é em um vetor de momento magnético alterado Δm . O sentido da mudança do momento magnético é de sempre se opor ao campo aplicado. Assim as respostas dos momentos magnéticos dos orbitais eletrônicos cria um M_i de magnetização induzida, que é observável estando relacionado ao campo aplicado por (Dunlop e Özdemir, 2001).

A razão M_i/H como já mencionada, para respostas de orbitais eletrônicos negativos é denominada de susceptibilidade diamagnética χ_d , sendo independente da temperatura muito pequena (Tauxe et al., 2020). O comportamento diamagnético (Figura I-5a) é intrínseco a qualquer átomo, mas devido sua baixa magnitude, a magnetização só é ressaltada quando o material não possui dipolos permanentes. Com isso, na aplicação de um campo magnético, esse tipo de material produz um campo magnético contrário ao externo aplicado (Maher, 2011). As substâncias diamagnéticas mais comuns são a água (H_2O) ($\chi \sim -0,9 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Kg}$), o quartzo (SiO_2) ($\chi \sim -0,6 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Kg}$) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) ($\chi \sim -0,5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{Kg}$) (Tauxe et al., 2020).

Paramagnetismo

Em muitas rochas e minerais as contribuições orbitais se cancelam pois são orientadas aleatoriamente uma em relação a outra, surgindo então a magnetização dos

spins eletrônicos. Assim, os spins desemparelhados se comportam como dipolos magnéticos com um momento de magneto de Bohr, onde na ausência de um campo magnético aplicado, estes spins sofrem influência de spins “vizinhos”, essa influência é conhecida como interações de troca (Dunlop e Özdemir, 2001).

Com isso, algumas premissas de modelo útil de primeira ordem para paramagnetismo foram propostas por Langevin em 1905. A teoria foi baseada em premissas simples: Cada spin desemparelhado contribui com um momento de dipolo; na ausência de um campo aplicado, os spins são orientados aleatoriamente; quando há um campo magnético aplicado um toque é exercido alinhando os campos magnéticos atômicos (Tauxe et al., 2020). A energia magnética E_m de um momento magnético $\mathbf{m}$ em um ângulo θ com um campo magnético externo $B = \mu_0 H$ dado por:

$$E_m = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = -m \cdot B \cos\theta, \quad (1.21)$$

Onde a energia magnética vai ser mínima quando o momento magnético está alinhado com o campo magnético; e há competição entre a energia magnética E_m e a energia térmica kT , onde k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

O grau de alinhamento com o campo magnético controla a magnetização da rede M . Quando os spins estão completamente alinhados a substância tem uma magnetização de saturação M_s , onde a função de densidade de probabilidade leva diretamente a relação:

$$\frac{M}{M_s} = \left[\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = \mathcal{L}(\alpha), \quad (1.22)$$

Onde $\alpha = mB/kT$. A função entre colchetes é conhecida como função de Langevin ($\mathcal{L}$). A equação é representada graficamente na Figura (I-7),

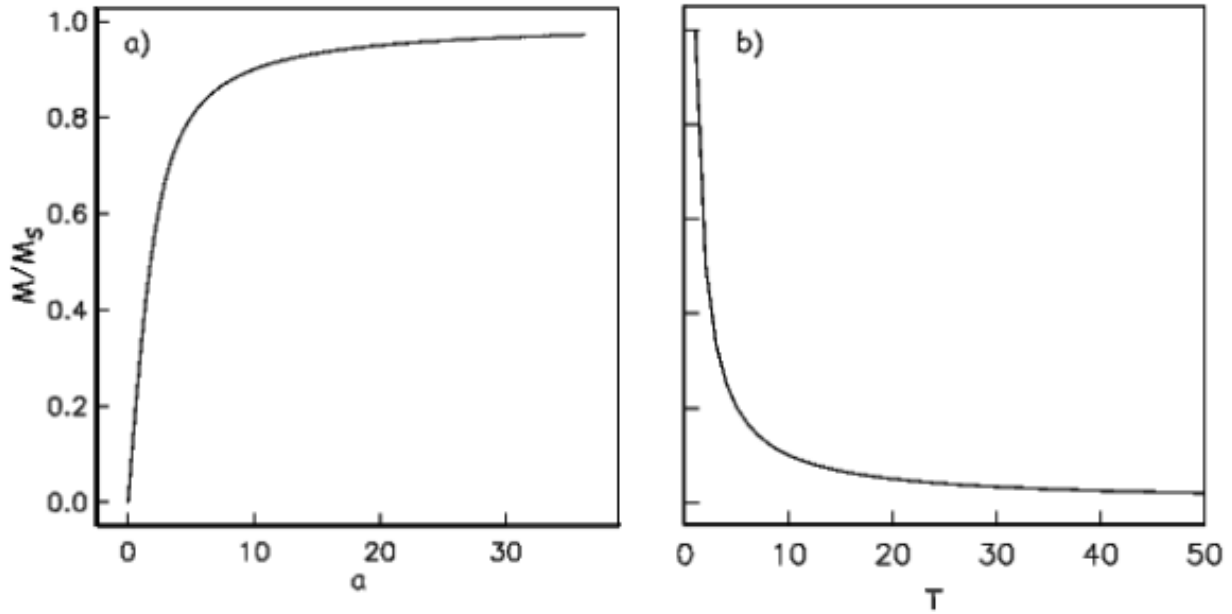


Figura I-7 a) Magnetização paramagnética obtida por $\mathcal{L}(\alpha) \propto \alpha = mB/kT$; b) Magnetização paramagnética como função da temperatura (Lei de Curie) (Modificado de Tauxe et al., 2020).

A Figura I-7a denota vários resultados intuitivos, onde $M=0$ quando $B=0$ e $M/M_S=1$ quando o campo magnético aplicado é infinito. Além disso, M é cerca de 90% de M_S quando mB é cerca de 10-20 vezes kT . Quando $kT \gg mB$, $\mathcal{L}(\alpha)$ é aproximadamente linear com inclinação de $1/3$ (Dunlop & Özdemir, 2001). Em temperatura ambiente e campos de alguns Teslas (T), $\mathcal{L}(\alpha)$ é aproximadamente $mB/3kT$. Se os momentos de spins são desemparelhados ($m=m_b$), assim a magnetização máxima possível (M_S) é dada pelo número de momentos N , assim sua magnitude (m_b) normalizada pelo volume do material v ou $M_S=Nm_b/v$ é:

$$\frac{M}{H} = \frac{m_b \mu_0}{3kT} \cdot M_S = \frac{Nm_b^2 \mu_0}{3kv} \cdot \frac{1}{T} \quad (I.23)$$

Sumarizando, a susceptibilidade magnética pode ser bem complexa, haja vista que a relação entre a magnetização induzida e o campo magnético aplicado pode ser afetada, como já mencionado, assim dando origem a uma possível anisotropia de susceptibilidade. Além disso, existe apenas um número finito de momentos eletrônicos em um determinado volume, que quando totalmente alinhados, a magnetização atinge a saturação. Assim, a susceptibilidade magnética é anisotrópica, quanto não linear com o campo aplicado (Tauxe et al., 2020).

Ferromagnetismo (sensu stricto)

Alguns minerais dão origem a um campo magnético na ausência de um campo aplicado.

Esta magnetização é chamada de *magnetização remanente* ou *espontânea*, também conhecida como ferromagnetismo (sensu lato), cuja remanência é causada por fortes interações entre spins vizinhos, que ocorrem em certos cristais (Rezende, 1996). Em ferromagnetismo (sensu stricto) a troca de energia é minimizada quando todos os spins são paralelos e concordantes, como ocorre para o elemento ferro (Lanza e Meloni, 2006).

Como exibido na Figura I-5, ferromagnetos podem exibir acentuados aumentos na magnetização com o campo aplicado até atingir a magnetização de saturação M_s (Tauxe et al., 2020). Os materiais ferromagnéticos também exibem, após a remoção do campo aplicado saturante, onde sua magnetização não cai para zero, mas para magnetização remanente de saturação (SIRM) (Maher, 2011).

No ferromagnetismo é interessante pensar no momento magnético com uma resultante de resposta paramagnética é um enorme campo interno. Este campo imaginário é denominado campo molecular Weiss (H_w). Na teoria de Weiss, H_w é proporcional à magnetização da substância (Tauxe et al., 2020), ou seja,

$$H_w = \beta M, \quad (I.24)$$

onde β é a constante de proporcionalidade. E o campo magnético total da substância é dado por:

$$H_{tot} = H + H_w = H + \beta M, \quad (I.25)$$

onde H é o campo externo. Por analogia ao paramagnetismo, pode-se substituir $a = m_b \mu_0 (H_{tot}/kT)$ por H na função de Langevin:

$$\frac{M}{M_s} = \mathcal{L} \left(\frac{\mu_0 m_b (H + \beta M)}{kT} \right), \quad (I.26)$$

Para temperaturas acima de Curie T_c , não há por definição nenhum campo interno, portanto βM é zero. Substituindo Nm_b/v por M_s e usando a aproximação de baixo campo para $\mathcal{L}(a)$, temos:

$$\frac{M}{H} = \frac{\mu_0 N m_b^2}{v 3k(T - T_c)} \equiv \chi_f \quad (I.27)$$

A equação acima é conhecida como Lei de Curie-Weiss e governa a susceptibilidade ferromagnética acima da temperatura de Curie (Tauxe et al., 2020). Abaixo da temperatura de Curie $H_w \gg H$ podemos negligenciar o campo magnético externo, obtendo-se:

$$\frac{M}{M_S} = \mathcal{L}\left(\frac{\mu_0 m_b \beta M}{kT}\right), \quad (1.28)$$

Como já mencionado, em ferromagnéticos o acoplamento é totalmente paralelo, como é o caso do ferro puro ($\chi \sim 200.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) (Rezende, 1996); em antiferromagnéticos os momentos magnéticos são opostos uns aos outros, cancelando-se e resultando em uma resultante de magnetização nula, no entanto, magnetizações de baixa intensidade podem ser produzidas em situações onde os momentos magnéticos estão levemente inclinados em relação aos “vizinhos”, o que é conhecido como ferromagnetismo “parasítico”, como a hematita ($\chi \sim 60 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) (Dunlop & Özdemir, 2001); e em ferrimagnéticos o acoplamento é oposto e desigual, com diferentes intensidades, dando origem a uma magnetização resultante intensa, como é o caso da magnetita ($\chi \sim 50.000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg}$) (Evans & Heller, 2003) (Figura I-8).

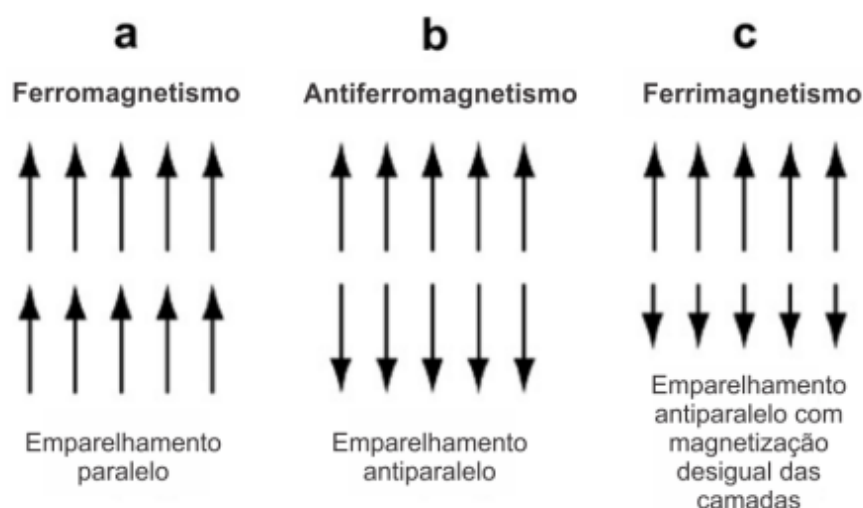


Figura I-8 Comportamentos magnéticos e seus diferentes emparelhamentos. a) Ferromagnetismo; b) Antiferromagnetismo; e c) Ferrimagnetismo. Modificado de Maher (2011).

Domínios magnéticos

Outra característica valiosa dos minerais ferromagnéticos é a dependência que suas propriedades de remanência e susceptibilidade magnéticas possuem em relação a pequenas variações químicas, estados de oxidação, impurezas, vacâncias, tamanho e a forma que se apresentam no arcabouço rochoso, o que faz com que as propriedades magnéticas dos minerais e rochas sejam extremamente complexas e variáveis (Lanza & Meloni, 2006). O tamanho do grão não exerce influência intrínseca na magnetização, no entanto, fisicamente controla o número de domínios magnéticos em que qualquer mineral magnético pode se subdividir (Tauxe et al., 2020).

Os domínios magnéticos - regiões dentro de um cristal com direções uniformes de magnetização – tem normalmente algumas centenas de nanômetros de diâmetro e são separados de outros domínios por “paredes” de domínios, de 5-200 nm de espessura. Nestas paredes ocorrem uma variação gradual da orientação dos momentos de dipolo, podendo se deslocar de acordo com as variações de temperatura ou de um campo magnético externo aplicado no mineral (Maher, 2011).

Estes domínios magnéticos são gerados para diminuir a energia magnética total do sistema. Por exemplo, um grande grão de magnetita de multidomínio (MD) ($> \sim 2 \mu\text{m}$) pode existir em um estado quase desmagnetizado em diferentes direções. Grãos menores de magnetita ($< \sim 0,03 \mu\text{m}$) são suficientemente pequenos para formarem quaisquer domínios. Grãos de tamanho entre 0,03 e 0,07 μm podem formar um único domínio estável (SD). Sendo energeticamente mais fácil magnetizar e desmagnetizar grãos multidomínio do que grãos com domínio simples, tendo também, os grãos MD, magnetizações mais fracas do que os grãos SD (Maher, 2011).

Entre os estados de domínio MD e SD existe um terceiro com limite pouco definido. São conhecidos como pseudomonodomínio (PSD), e não possuem magnetização uniforme, denotando assim transições de estados de magnetizações mais complexos, que podem aumentar a medida do tamanho do grão, como do tipo *Flower-like* para o tipo *vortex* (Roberts et al., 2017). Sendo grãos especificamente MD, mas com propriedades de assembleias de grãos SD (Evans e Heller, 2003).

Os grãos magnéticos menos estáveis são aqueles que são superparamagnéticos (SP) (grãos de magnetita $< \sim 30\text{nm}$ de diâmetro) em temperatura ambiente. Os momentos magnéticos de tais grãos são constantemente desordenados por qualquer mudança térmica em um curto espaço de tempo, além disso, tais grãos não carregam nenhuma remanência magnética, mas contribuem desproporcionalmente com a susceptibilidade magnética das amostras (Maher, 2011).

Quanto a granulometria, grãos de magnetita, costumam a ocorrer na fração da argila ($< 2 \mu\text{m}$) com domínios SP/SD e SD/PSD; na fração sílte (16-32 μm) na faixa PSD/MD; enquanto nas frações sílte mais grosseira (32-63 μm) e areia ($> 63 \mu\text{m}$) é comum a ocorrência de compartimentações MD (Hatfield, 2014). No entanto, minerais magnéticos também podem ocorrer como inclusões em clastos de outros minerais como o quartzo, tornando a relação simples entre domínio magnético e granulometria mais complicada.

Magnetita e hematita possuem diferentes limites de estados de domínios em tamanhos de grãos diferentes, como ocorre em outros minerais magnéticos (Dunlop & Özdemir, 2001) Tabela I-1.

Tabela I-1 Tamanhos de grãos equidimensionais e limites críticos inferiores e superiores do comportamento monodomínio à temperatura ambiente. Estes parâmetros são altamente variáveis e influenciados pelo formato do grão. Modificado de Dunlop & Özdemir (2001).

Mineral	Granulometria SP (μm)	Granulometria SD (μm)
Magnetita	0,025-0,030	0,050-0,084
Hematita	0,025-0,030	0,030-15,000

Histerese

Um grão multidomínio responde a um campo aplicado H_0 de três maneiras. Os domínios em que os vetores M_s estão mais próximos da direção do campo H_0 são energeticamente favorecidos e vão aumentar às custas de outros domínios limitado pelo aumento resultante, este processo equivale ao deslocamento da parede de domínio. A energia fornecida aumenta H_0 antes da parede se mover, assim quando H_0 for reduzida, a parede não volta a posição anterior. Assim temos a geração de histerese, explicando tanto a remanência quanto a coercividade (campos necessários para mover as paredes de domínio e alterar a remanência) (Dunlop, 2021).

Um campo aplicado também pode gerar a nucleação de novos domínios. A nucleação requer rotação dos spins contra uma barreira anisotrópica (Tauxe et al., 2020). Uma alta concentração de defeitos no mineral ajuda na nucleação, no entanto impede o deslocamento da parede. Com isso, temos que um núcleo de domínio criado recentemente e sua parede delimitadora podem permanecer fixos, e posteriormente com o aumento do campo, se afastar da borda do grão ou propagar transversalmente como uma cunha dividindo um domínio existente em dois. Este processo é conhecido como nucleação secundária (Dunlop, 2021).

Uma representação esquemática para uma curva de histerese ($M \times H$) se encontra disposta na Figura I-9. Embora a magnetização não retorne exatamente ao seu estado original após um ciclo de aumento e diminuição de H_0 , a irreversibilidade é muito pequena. Assim, a linearidade da curva de histerese resulta do equilíbrio entre a aplicação do campo e a desmagnetização do mesmo:

$$H_0 - NM \text{ ou } M = H_0/N, \quad (1.29)$$

A susceptibilidade magnética inicial $\chi = dM/dH_0 = 1/N$ e o campo de saturação é NM_s . A histerese ou largura do *loop* é resultado da fixação ou nucleação da parede ou ambos. Uma medida direta da força desses efeitos é a coercividade H_c , o campo reverso é necessário para reduzir M a zero no *loop* descendente Figura I-9:

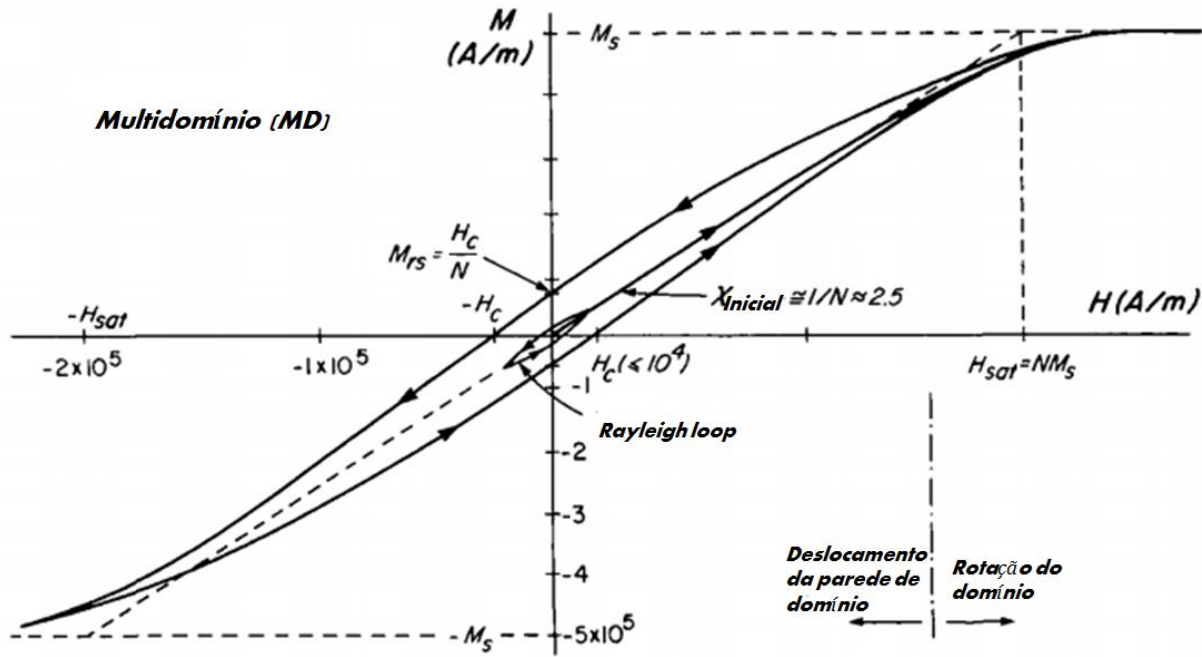


Figura I-9 Loop de histerese idealizado para um grão de magnetita MD (modificada de Dunlop & Özdemir (2001)).

Pode-se ver que a partir da geometria do ciclo de histerese da Figura I-9, que a remanência de saturação M_{rs} está relacionada a coercividade H_c .

$$M_{rs} = H_c/N, \quad (1.30)$$

Se apenas pequenos campos forem aplicados, um loop Rayleigh é traçado sendo a lei regida por:

$$M = AH_0 + BH_0^2, \quad (1.31)$$

Assim, começando de um estado desmagnetizado, somente algumas paredes se movem por curtos espaços, permanecendo com seu potencial energético no centro de fixação (Tauxe et al., 2020). Estas contas para o primeiro coeficiente de Rayleigh A é igual a

susceptibilidade reversível. O segundo coeficiente de Rayleigh B descreve os processos irreversíveis, incluindo saltos de paredes ou propagação de domínio transversal (Dunlop & Özdemir, 2001).

Para uma curva de histerese idealizada para um conjunto de grãos SD uniaxiais com eixos fáceis orientados aleatoriamente (Figura I-10), o processo de magnetização é dado pela rotação do domínio, em oposição ao cristalino, anisotropia magnetoelastica ou de forma, sendo a anisotropia de forma dominante para minerais fortemente magnéticos como a magnetita e o ferro puro (Dunlop e Özdemir, 2001). A anisotropia uniaxial é descrita por uma energia $E_K = K_u V \sin^2 \theta$, onde θ é o ângulo entre M_s e a direção de fácil rotação $\theta = 0$. K_u pode ser de origem magnetocristalina, mas comumente:

$$K_u = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma, \text{ (magnetoelastica) ou} \quad (I.32)$$

$$K_u = \frac{1}{2} \mu (N_b - N_a) M_s^2, \text{ (controlado pela forma)} \quad (I.33)$$

Quando H_0 atinge um valor crítico $(H_0)_{crit}$, chamado de microcoercividade SD ou campo de anisotropia H_K , M_s rotacional irreversivelmente de uma direção fácil para outra. Encontra-se este campo quando $dE_{tot}/d\theta = 0$ (energia mínima para um determinado H_0) e $d^2E_{tot}/d\theta^2 = 0$ (condição de instabilidade para o estado de energia mínima), que produz:

$$\begin{aligned} H_K &= (H_0)_{crit} = \frac{2K_u}{\mu_0 M_s}, \text{ (geral)} \\ &= \frac{3\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s}, \text{ (magnetoelastica)} \\ &= (N_b - N_a) M_s, \text{ (forma)} \end{aligned} \quad (I.34)$$

Quando H_0 é aplicado em um ângulo do eixo fácil, H_K é reduzido (Dunlop & Özdemir, 2001). A força coercitiva *bulk* H_c na Figura 4-10, que é a média H_K sobre grãos orientados aleatoriamente é cerca de metade dos valores dados na equação anterior.

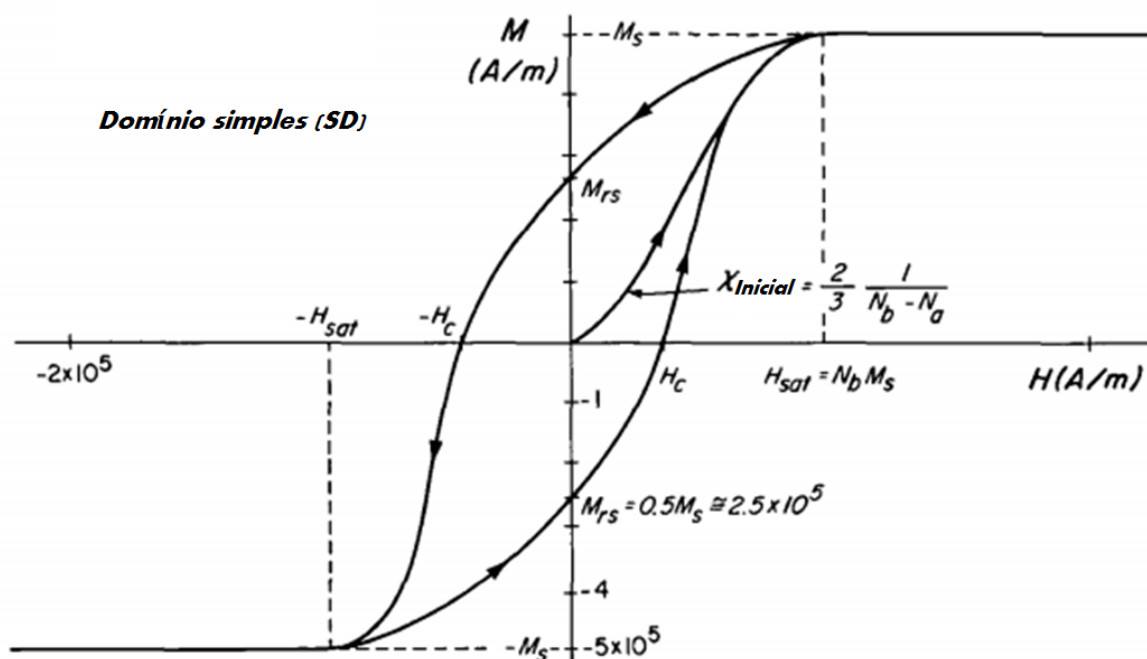


Figura I-10 Curva de histerese idealizada para grãos de domínio simples uniaxial orientados aleatoriamente. Todos os valores numéricos são para magnetita (modificado de Dunlop & Özdemir, 2001).

A magnetização induzida é resultado de rotações reversíveis de vetores M_s em grãos, que os eixos de fácil rotação são orientados aproximadamente perpendiculares a H_0 . As rotações são completas quando $H_0 = H_K$ (Tauxe et al., 2020). Como grãos com eixos fáceis de rotação (ou seja, eixos longos que formam anisotropia) perpendiculares à H_0 são duas vezes mais frequentes do que aqueles paralelos a H_0 em uma assembleia aleatória,

$$\chi = \frac{2 M_s}{3 H_K} = \frac{2}{3} \frac{1}{N_b - N_a}, \quad (I.35)$$

Ou uma equação equivalente para anisotropia cristalina ou magnetoelástica. Um exato cálculo se obtém o mesmo resultado.

Embora seja afirmado que para grãos SD a susceptibilidade seja menor que para grãos MD, isto não se aplica necessariamente aos grãos de magnetita e qualquer outro mineral fortemente magnético (Butler, 1998). Embora os movimentos das paredes geralmente exijam campos menores que o domínio de rotação, isto não leva necessariamente a maior susceptibilidade, pois os deslocamentos das paredes são efetivamente limitados pelo campo de desmagnetização (Dunlop & Özdemir, 2001).

Em condição de ativação térmica ou SP, um grão SD não preserva nenhuma remanência. Os estados de mínima energia definidos pela forma e eixos fáceis ainda

existem, mas as barreiras de energia entre eles são baixas (Butler,1998). A energia térmica se estabelece rapidamente em um equilíbrio entre os estados depois de qualquer mudança em H_0 ou T . Em particular se $H_0 = 0$, $M = 0$.

Nessas condições cada partícula SD age como um momento paramagnético de Langevin, exceto pelo seu momento $\mu = VM_S$ ser muito maior em comparação com de uma partícula paramagnética. Assim, surge o superparamagnetismo (Dunlop & Özdemir, 2001). A magnetização reversível pode ser calculada com grãos uniaxiais alinhados com H_0 , tendo:

$$M(H_0, T) = M_S \mathcal{L}(\alpha) = M_S \left[\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right], \quad (1.36)$$

Observa-se, que de acordo com quaisquer das duas expressões as curvas de magnetização medidas em diferentes temperaturas devem se sobrepor se plotadas como uma função de H_0/T . Esta propriedade (H_0/T) pode ser usada como um teste do comportamento SP.

A curva de magnetização SP é representada pela Figura I-11. A curva sobe abruptamente e satura em campos baixos em comparação as curvas de magnetização SD e MD (Tauxe et al., 2020).

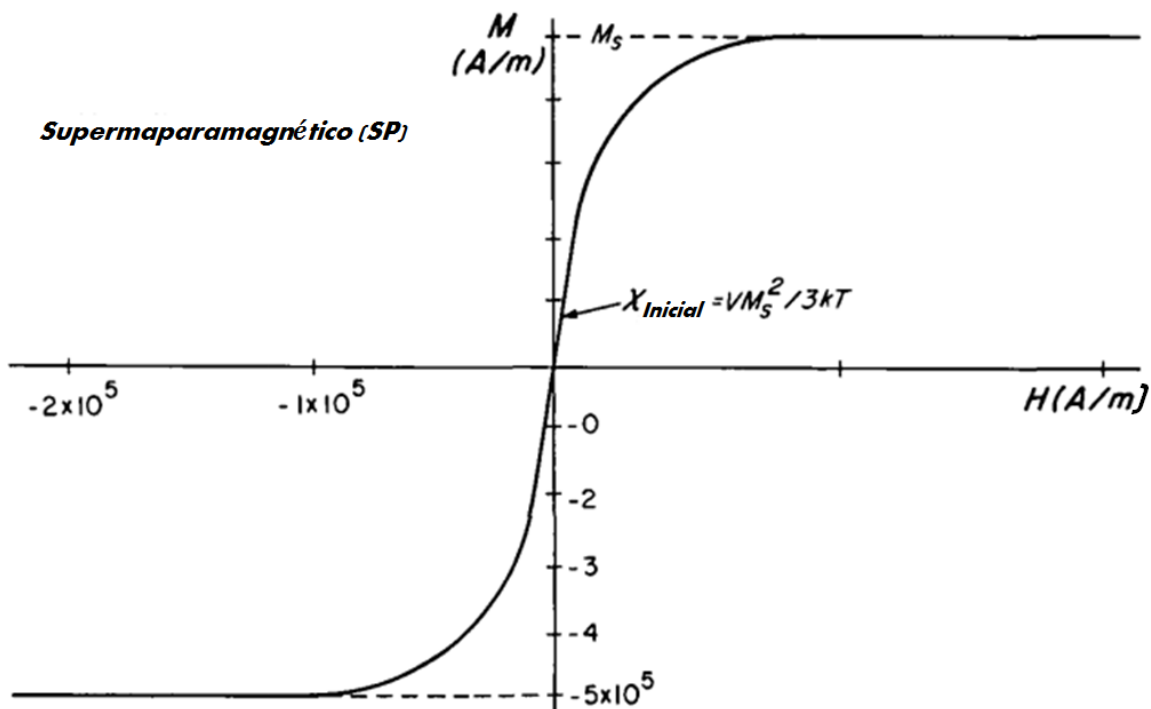


Figura I-11 Curva de magnetização idealizada para partículas superparamagnéticas de magnetita (modificada de Dunlop & Özdemir, 2001).

Apêndice II

Aplicação da RMN ao estudo de meios porosos

Nesta seção, perfaz-se o entendimento da aplicação da RMN ao estudo de meios porosos, neste capítulo estão apresentados fatores que influenciam na relaxatividade medida pela RMN, que contribuem nos resultados e na forma que a curva de T_2 se apresenta após a aquisição. A relaxação *bulk*, relaxação superficial e relaxação difusional são os principais mecanismos que contribuem nestes resultados, onde os dois últimos são de maior importância em matriz rochosa com propriedades ferromagnéticas.

Efeito da relaxação superficial

A taxa de relaxação de superfície é determinada pelas interações entre os núcleos de hidrogênio na água e a superfície sólida do material rochoso. Em caso de difusão rápida a taxa de relaxação é dada por (Senturia e Robinson, 1970; Brownstein & Tarr, 1979):

$$T_{2S}^{-1} = \frac{\rho_2 S}{V}, \quad (\text{II.1})$$

Onde S/V representa a razão entre a superfície área-volume da água que preenche o espaço poroso e ρ_2 é a superfície de relaxatividade. Para que a rápida difusão assumida seja validada, a seguinte relação deve ser verificada:

$$\frac{\rho_2 V}{S} \ll D, \quad (\text{II.2})$$

Onde D é o próprio coeficiente de difusão da água ($D=2.5 \times 10^{-5}$ para água à 30°C). A relação entre o tempo de relaxação de superfície e a razão entre a área de superfície e o volume é apresentada na equação anterior, que serve como base para estimativas de permeabilidade por meio de RMN utilizando tempos de relaxação (como em Seevers, 1966; Timur, 1969) e condutividade hidráulica (como em Legchenko et al., 2002).

Estudos recentes de RMN associam o ρ_2 com a presença de materiais paramagnéticos (elétrons não pareados) na superfície do espaço poroso (Brownstein e Tarr, 1979; Godefroy et al., 2001). Estudos de laboratório em amostras com concentração de íons paramagnéticos conhecidos, em grãos sólidos e absorvido na superfície dos grãos sólidos, tem mostrado que a superfície de relaxatividade é proporcional a superfície de concentração de íons paramagnéticos (Foley et al., 1996). Devido à presença de materiais

paramagnéticos de Fe^{3+} na magnetita, espera-se que ρ_2 , e portanto T_{2S}^{-1} , de uma amostra seja alterado à medida que a concentração de magnetita varie.

Efeito da susceptibilidade magnética

Determinando e correlacionando os efeitos da susceptibilidade magnética nas distribuições dos tempos de relaxação provemos informações acerca da geometria dos poros e também da mineralogia dos grãos em rochas sedimentares (Song, 2003; Chen e Song, 2002). Vários estudos vêm sendo publicados sobre o tema (Rodts e Bytchenkoff, 2010; Wilson e Hurlimann, 2006; Foley et al., 1996), onde os resultados ajudam a indústria de petróleo a otimizar seus métodos e estratégias, reduzindo com isso os custos de produção e aumentando a vida útil de seus reservatórios ao redor do mundo.

Os efeitos da susceptibilidade magnética de rochas sedimentares aparece como uma das propriedades que podem ser utilizadas pela RMN como investigação do tipo de geometria dos poros. Onde, a diferença de susceptibilidade magnética ($\Delta\chi$) existente entre matriz rochosa e espaço poroso causa distorções nos campos magnéticos locais dos poros, variando como varia a distribuição de tamanho dos poros e suas geometrias (Mitchell et al., 2010). Quanto maior o poro, menor o efeito de distorção do campo, e quanto mais complexa a sua forma, maior o efeito de distorção. É importante o conhecimento desta propriedade, pois qualquer contraste na susceptibilidade magnética altera os tempos de relaxação da magnetização nuclear, com isso produzindo uma “impressão digital” do meio poroso.

Sun et al., (2002) estudaram em duas rochas areníticas o efeito da susceptibilidade magnética nos espectros de relaxação T_2 . Nesse trabalho foi desenvolvido uma nova sequência de pulsos, da qual uma distribuição bidimensional de gradientes internos (chamados mapas g - T_2) pode ser obtida, isso mostrou que o gradiente é mais intenso nos poros menores. Wilson et al., (2006) pesquisaram sobre o efeito dos gradientes internos nos espectros de coeficiente de difusão unidimensionais e bidimensionais (difusão-relaxação), e estabeleceram o grau de interferência desses gradientes induzidos durante a realização de experimentos desenvolvidos para medir esses coeficientes. Nesses testes, pulsos de gradientes magnéticos são estrategicamente introduzidos em pontos específicos da sequência de pulsos, com a finalidade de codificar espacialmente, por meio da diferença de frequência na ressonância dos núcleos suas posições. Os gradientes internos induzidos por $\Delta\chi$ diminui a acurácia dessa codificação espacial. Leu et al., (2005) estudaram a extensão desse efeito e suas características em diferentes técnicas comumente utilizadas para medir coeficientes de difusão por RMN. Rochas com grandes susceptibilidades

magnéticas apresentaram grandes desvios nos valores medidos.

O campo magnético dentro de cada poro, é definido pela distribuição de gradientes (g), que é tão maior quanto for a magnitude de B_0 , que por sua vez possui valor máximo (g_{max}), nos arredores da superfície do poro, dado por⁴³:

$$g_{max} \approx \left(\frac{\gamma}{D_0}\right)^{1/2} (\Delta\chi B_0)^{3/2}, \quad (II.3)$$

Onde, γ é a constante giromagnética, D_0 é o coeficiente de difusão do fluido saturante, $\Delta\chi$ é a diferença de susceptibilidade magnética rocha/fluido saturante e B_0 é o campo magnético aplicado.

Em um poro quando núcleos estão difundindo, estão submetidos a todos os possíveis gradientes internos, contudo com variação máxima no entorno das paredes, de magnitude $\Delta\chi B_0$. Este valor representa o valor máximo (em módulo) de variação do campo magnético, que um núcleo pode sentir. Desta forma, a equação (II.3) foi derivada do cenário em que um núcleo polarizado, que flutua dentro de um poro à velocidade permitida por seu coeficiente de auto-difusão, somente consegue responder apropriadamente às variações de sua frequência de precessão (ou seja, variações do campo magnético efetivo a que ela está sujeita), dentro do limite de $\Delta\chi B_0$. Quando há variação superior a esse limite não será sentida pelos núcleos, e desta forma não aparece no sinal de RMN medido. Gradientes de campo magnético maiores do que esse limite terão seus efeitos igualados a zero. Esta relação, apesar de não ser exata numericamente, é utilizada com grande sucesso na predição do comportamento magnético de rochas sedimentares através do estudo das taxas de relaxação T_2 (Hurlimann, 1998).

Os gradientes internos podem, como já mencionado, impor graves incertezas nos espectros de relaxação nuclear e difusão de meios porosos (Song, 2003), destruindo a correlação entre o tempo de relaxação T_2 e o tamanho dos poros. A técnica de RMN chamada Multi- τ consegue medir esse efeito, baseando-se na aquisição de decaimentos de Carr-Purcell-Meiboom-Gill's (CPMG) com diferentes tempos entre ecos, sendo possível determinar a extensão do efeito de atenuação do sinal devido à difusão translacional dos núcleos através de gradientes internos de campo magnético. Como já discutido, quanto maior o tempo entre os ecos, maior o efeito da difusão molecular translacional no decaimento do sinal medido. Mapas bidimensionais podem ser também construídos para tais experimentos. Esta técnica foi utilizada no estudo de Hurlimann (1998), com seis rochas carbonáticas e areníticas, obtendo distribuições unidimensionais dos gradientes

magnéticos internos induzidos por B_0 . Com esta pesquisa, pôde-se quantificar essa grandeza, produzindo valores maiores para as rochas areníticas, as quais são sabidamente mais ricas em impurezas paramagnéticas (que aumentam a susceptibilidade magnética).

Efeito da relaxação difusional

A taxa de relaxamento da difusão é determinada pelo efeito das propriedades magnéticas da fase sólida nas moléculas de água de difusão e está relacionada ao gradiente médio do campo magnético interno, G , dado por:

$$T_{2D}^{-1} = D(\gamma G t_E)^2, \quad (II.4)$$

Onde, t_E é o *echo-time*, o parâmetro utilizado durante a sequência de pulsos é o de CPMG (Carr e Purcell, 1954; Meiboom e Gill, 1958). Essa sequência de pulsos foi desenvolvida para repelir os giros de prótons de um sólido na presença de campos magnéticos uniformes. Gradientes internos são causados pelo contraste de sensibilidade magnética entre a água no poro e a fase sólida. Por causa da grande susceptibilidade magnética da magnetita, mesmo que ela esteja em concentração baixa, pode-se ter interferência dela no gradiente interno.

A presença de domínios magnéticos na magnetita faz com que a susceptibilidade magnética fique dependente do tamanho do grão. Os domínios magnéticos são classificados como superparamagnético, único domínio e multidomínio. Embora seja difícil definir o tamanho exato do grão que separa os diferentes estados do domínio, em geral, nanopartículas são superparamagnéticas, monocristais com diâmetros variando entre 0,07 e 0,7 μm são de domínio único, e grãos maciços superiores à 10 μm são de multidomínio (Hunt et al., 1995; Smith, 1999). Usando essas definições, podemos afirmar que as amostras sintéticas de magnetita utilizadas nesse estudo terão tamanhos de grãos de único domínio, enquanto nas amostras naturais serão magnetitas de vários tamanhos, denotando um multidomínio.

Distribuição de tempos de relaxação

A relaxação da magnetização de RMN (M_z e M_{xy}), como elucidado nas subseções acima, é dada pela seguinte equação, quando consideradas todas as possíveis interações (Dunn, 2002; Coates et al., 1999):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,bulk}} + \frac{1}{T_{1,s}} \quad e \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \frac{1}{T_{2,s}} + \frac{1}{T_{2,s}}, \quad (II.5)$$

Onde D é o mecanismo difusivo e S é o mecanismo de superfície.

Quando se considera o caráter multiexponencial envolvido tanto no mecanismo de superfície quanto no difusivo, o resultado dos experimentos de medição dos tempos de relaxação são dados por:

$$\begin{aligned} M_{xy}(t) &= M(T_{2a})e^{(-t/T_{2a})} + M(T_{2b})e^{(-t/T_{2b})} + \dots = M_{xy}(t) \\ &= \int_{T_{2min}}^{T_{2max}} e^{(-t/T_2)} f(T_2) dT_2 + \varepsilon, \end{aligned} \quad (II.6)$$

Isto para T_2 , sendo da mesma forma para T_1 :

$$M_z(t) = \int_{T_{1min}}^{T_{1max}} e^{(-t/T_1)} f(T_1) dT_1 + \varepsilon, \quad (II.7)$$

Estas equações mostram que o sinal de RMN medido representa a transformada de Laplace de uma função desconhecida, $f(T_{1,2})$, que denota a distribuição das intensidades de cada componente, $T_{1,2}$, logo para se obter as soluções, deve se aplicar a transformada inversa de Laplace, mostrada nas equações II.6 e II.7. Estas equações mostram que uma pequena mudança no nível ruído (ε) em $M(t)$ pode acarretar uma grande mudança em $f(T_{1,2})$. Para solucionar este problema, efetua-se um método de regularização para se obter uma solução estável, tal como, por exemplo, o método de Tikhonov (Dunn, 2002; Coates et al., 1999). Desta maneira, para diferentes quantidades de ruídos presentes no sinal, uma única solução pode ser sempre encontrada.

Quando o mecanismo de relaxação difusiva está ausente ou é insignificante (caso ideal), a transformada inversa de Laplace obtida é diretamente proporcional à distribuição de tamanho de poros. Isso ocorre porque o decaimento multiexponencial medido reflete a soma das componentes monoexponenciais geradas pelo decaimento da magnetização de cada poro isoladamente. A Figura (II-1) apresenta um exemplo desta operação de inversão de Laplace, apresentada como T_2 , mas que será idêntica à obtida para o caso da medição de T_1 .

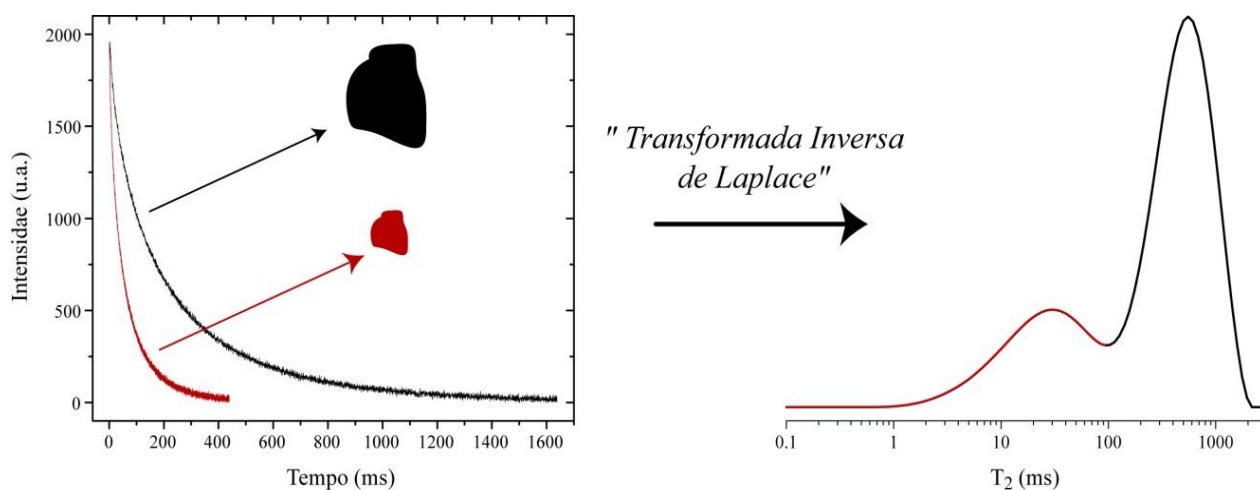


Figura II-1 Decaimento multiexponencial dado pela soma dos decaimentos monoexponenciais das magnetizações relaxando dentro de cada poro isoladamente. A transformada inversa de Laplace, neste caso, será um reflexo da distribuição de tamanho dos poros.

A representação rotineira encontrada nos testes de RMN seja laboratorial ou de poço é representada na figura que aparece à direita, esta representação de T_2 indica a distribuição de tamanho de poros de uma rocha reservatório.