

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE CARBONATOS DA FORMAÇÃO JANDAÍRA - AFLORAMENTO DO RIO GRANDE DO NORTE

AUTORES:

Ammary Virgínia da Silva Moura¹, Nangle Karine Ribeiro Sacramento², Cláudio Regis dos Santos Lucas², Dennys Correia da Silva³, Tereza Neuma de Castro Dantas¹, Pedro Tupã Pandava Aum²

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, UFRN, ²Faculdade de Engenharia, Campus Universitário de Salinópolis, UFPA, ³Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN.

ESTUDO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE CARBONATOS DA FORMAÇÃO JANDAÍRA- AFLORAMENTO DO RIO GRANDE DO NORTE

Abstract

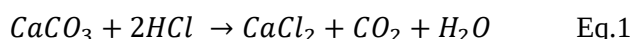
One of the main operations for carbonate formation stimulation is matrix acidification. It is widely used in carbonate reservoirs such as the Brazilian Pre-Salt. The operations consist in pumping acid fluids at a pressure below the formation fracture limit. In this way the acid percolates the rock matrix, reacting with the surface of the minerals and promoting their dissolution. The dissolution process is strongly linked to mass transfer between the bulk of the acid solution and the rock available for the reaction. There are convective, advective, diffusive contributions and mainly of the acid-rock chemical reaction. The chemical reaction may vary greatly due to the mineralogical change in carbonate formations, temperature conditions, pressure, fluid properties and interstitial flow velocity in the porous medium. Despite the importance, few studies focus on the chemical reaction of carbonate formations to low reactive acids and few studies report the dissolution of carbonate formations in the Brazilian North / Northeast. Thus, this work aims to study the dissolution of carbonates from the Jandaíra Formation from Rio Grande do Norte / Brazil outcrop. For this, the composition of the Jandaíra Formation was studied through XRD and FRX analysis. Basic petrography experiments of rock samples were performed, including porosity measurements. In order to study the acid-rock reaction, mass loss tests were performed over time with samples of Jandaíra carbonate, when dipped in excess 0.5M HCl. The samples were subjected to acid bath for different times and the mass loss was measured for each time. Plug dimensions were 2.6 cm long and 1.9 cm in diameter. For comparative purposes the same tests were also performed with Indiana Formation carbonate samples generally used as standard in the petroleum industry. The results show that the Jandaíra Formation presented a slower dissolution reaction when compared to the Indiana Formation dissolution. The basic petrography showed that the studied sample of the Jandaíra Formation has porosity between 40-50%. The results are important because they can be used to identify formations potentially analogous to carbonate oil reservoirs to be used in scientific studies with a lower acquisition cost .

Introdução

Sabe-se que o petróleo é tido como uma das principais fontes de energia do Brasil e do mundo, por essa razão é necessária sua extração em larga escala. A engenharia de reservatórios busca meios de obtenção deste óleo com o menor custo possível, porém, há vários fatores que dificultam esse objetivo. Um dos problemas mais recorrentes em poços petrolíferos é a baixa permeabilidade da rocha reservatório. Isso é devido a danos nas formações, provocados por precipitação e aglomeração de asfaltenos, formação de emulsões rígidas, deposição de minerais, formação de borra e operações mal realizadas ou mesmo uma condição natural da rocha (NOBREGA, 2015). A porosidade de uma rocha também é um fator que influencia na produção, de acordo com DONNEZ (2007) é fundamental distinguir a conectividade dos poros, uma vez que permite o deslocamento do óleo no interior da rocha, pois a porosidade efetiva é aquela que relaciona os espaços vazios interconectados com o volume total da rocha, enquanto a porosidade absoluta é aquela que representa a totalidade dos espaços vazios. Existem, porém, várias técnicas que são utilizadas para estimulação, como a acidificação, embora esta apresente

grande desafio em manter o controle da reação ácido-rocha (TUPÃ, 2011). Existe grande variação mineralógica nas formações e as reações são complexas, e nesse cenário especialmente considerando a variedade de sistemas ácidos possíveis. Além disso, fatores operacionais como temperatura e pressão afetam as velocidades da reação (MACHADO, 2016).

No caso de formações de arenito, a acidificação visa a dissolução dos detritos que obstruem os poros, para tanto, é necessário que o material seja solúvel em ácido, como argilas finas e partículas de sílica. Desse modo, o procedimento restaura a permeabilidade natural da rocha, sem dissolver a matriz, tendo o HCl como um dos principais ácidos utilizados (Oliveira, 2018). Outro benefício é que a reação entre o HCl e a Formação não forma resíduos insolúveis em água, de acordo com a equação a seguir (1):



Sabendo disto, o presente trabalho tem como principal objetivo estudar a dissolução do carbonato da formação Jandaíra, advindos do afloramento no estado do Rio Grande do Norte.

Metodologia

Reagentes e materiais

Foi utilizado ácido clorídrico (HCl, PA) da marca Anidrol Ltda, que passou por um processo de diluição em água destilada até ser obtida a concentração desejada, meio molar (0,5M).

Também foi utilizada uma salmoura e para sua preparação usou-se água destilada e Cloreto de Sódio (NaCl, PA), tendo a solução com concentração de 3%, em peso.

As amostras utilizadas no presente estudo são plugues de rochas do tipo carbonáticas, sendo elas: *Indiana limestone* e Carbonato Jandaíra. A amostra de Indiana, foi fornecida pela Petrobrás S.A. e a amostra Jandaíra foi coletada em afloramentos do Rio Grande do Norte / Brasil.

Equipamentos

No processo de experimento e análise, foram utilizados alguns materiais e equipamentos:

Agitador magnético (Gehaka- AA18) barra magnética, Pistilo e almofariz, DRX (MineFlex II), FRX (Shimadzu EDX-720), estufa (Biomatic), dessecador, balança analítica (Precisa 240A), peneira (~200 mesh)

Porosidade

A porosidade dos *plugs* de calcário foi obtida com o uso de um porosímetro de Boyle, que tem como parâmetro de medida, o diferencial de pressão, para obter a relação entre volume

de sólido ocupado do meio e o volume de vazio. Foi construída uma curva de calibração, com quatro pontos, utilizando corpos metálicos não porosos de diferentes volumes conhecidos e inseridos na câmara de volume inicial fixo e submetidos a uma mesma pressão inicial (3 bar). Com a curva de calibração pronta, cada amostra foi analisada individualmente, levando em consideração que o ar utilizado se comporta como gás ideal e o processo ocorreu de forma isotérmica foi possível obter os dados através da equação do gás ideal:

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad PV = k \quad (\text{eq.2})$$

Sendo, P a pressão, V para volume e k uma constante.

Fluorescência e Difração de Raios-X (FRX e DRX)

No procedimento de fluorescência os plugues sofreram a emissão de raios-x, a frequência e intensidade da radiação emitida pelos plugues definiram quais elementos estão presentes no plugue. Já no método de difração de raios-x a estrutura cristalina dos componentes dos plugues estabeleceu a maneira com que os feixes de radiação se comportaram, tais resultados em conjunto permitem a análise quantitativa e qualitativa do material que foi analisado. Para obtenção dessas análises, fez-se necessário como forma de preparo a moagem e o peneiramento (~200 *Mesh*) de cada plugue.

Para os difratogramas (DRX) foi utilizado um comprimento de onda (λ) de 1,54 Å com varredura angular de 20° a 80°, com passos de 0,010 deg e velocidade de 3,00 deg/min. A diferença de potencial (ddp) aplicada foi de 30mA, e a fenda apresenta uma abertura de 0,15cm.

Solubilidade

Para determinação da solubilidade das amostras em HCl 0,5M foi feito um ensaio idêntico para cada tipo de amostra – um para carbonato *Indiana* e outro para o carbonato Jandaíra. As amostras foram secas em uma estufa por 30 min a 120° C, resfriadas no dessecador e moídas. 10g do material peneirado foi adicionado solução de HCl 0,5 M, em excesso, e em seguida foi filtrada à vácuo e pesada, onde chegou-se a massa de insolúvel.

Dissolução

Foram utilizados 8 (oito) plugues nos procedimentos de dissolução, nas mesmas condições. Inicialmente as amostras foram saturadas à vácuo com salmoura por 24h e após esse tempo, foram submetidos individualmente ao ataque ácido em um béquer com 400 ml de HCl 0,5M, agitação magnética (150 rpm) por tempos diferentes, de 5 min, 25 in, 45 min e 65 min.

Resultados e Discussão

Caracterização das amostras

As figuras 1 e 2, mostram os resultados de DRX. Nelas, pode-se observar os difratogramas para as amostras de Indiana Limestone (figura 1) e Carbonato Jandaíra (figura2)

Figura 1. Difratograma para a rocha Indiana Limestone.

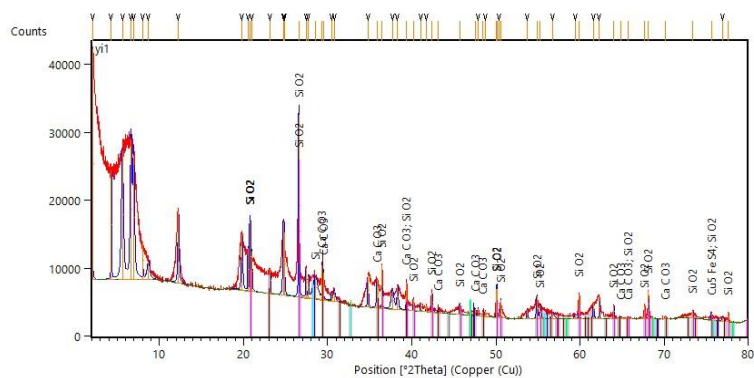
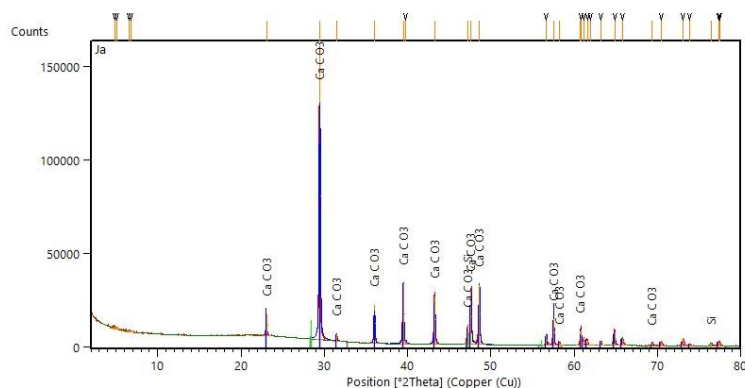


Figura 2. Difratoograma para a rocha Jandaira.



Para denotação mais eficiente, as amostras também foram submetidas ao FRX, cujos resultados foram fichados nas tabelas 1 e 2. Por meio desta análise pode-se caracterizar a composição química elementar das formações.

Tabela 1. FRX Indiana Limestone.

Ca	97,633%
Fe	1,146%
Sr	0,372%
Cu	0,310%
K	0,263%
Si	0,197%
S	0,080%

Tabela 2. FRX Jandaira

Ca	98,387%
Mg	0,559%
Fe	0,450%
K	0,252%
Sr	0,163%
Si	0,139%
S	0,049%

Fonte: Autor.

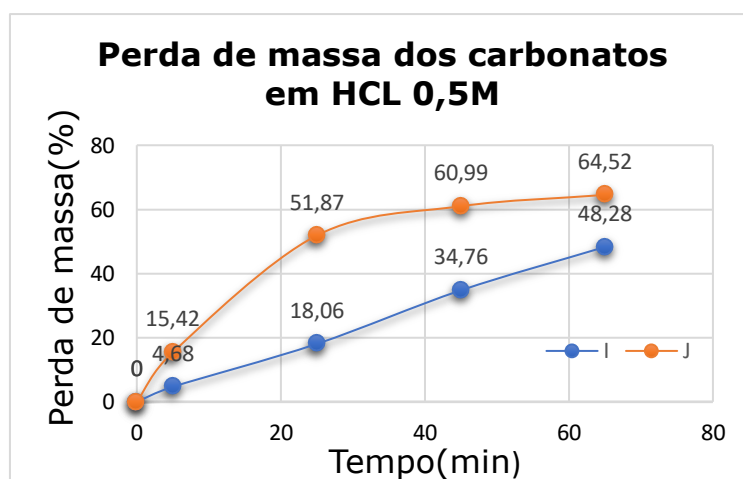
Com a associação dos dados mostrados nas figuras e tabelas (1 e 2), é possível afirmar que nas amostras estudadas, há predominância de carbonato de cálcio (Ca).

Em relação a porosidade das rochas, calculando-se uma média de cada, foi obtido 22,7% para o *Indiana Limestone* e 49,7% para o Carbonato Jandaíra. Com esses resultados, é possível afirmar que a Carbonato Jandaíra possui um maior potencial de armazenamento de fluidos, logo observa-se maior percolação de ácido no meio poroso.

Perda de CaCO_3 com utilização de HCl 0,5M em função do tempo

Na figura 3 são mostradas duas curvas, que representam a perda de massa com relação ao tempo de contato com o ácido clorídrico 0,5M, para o carbonato Jandaíra (J) e *Indiana Limestone* (I).

Figura 3. Gráfico de perda de massa versus tempo para o carbonato Jandaíra (J) e *Indiana Limestone* (I).



Fonte: Autor.

Analisando os resultados mostrados na figura 3, é possível afirmar que a dissolução, que é medida através da perda de massa, está ligada à composição química e a petrofísica das rochas. Como visto no FRX, o Carbonato Jandaíra possui uma quantidade superior de CaCO_3 , logo tem maior solubilidade e maior perda de massa, comprovado no ensaio de solubilidade descrito na metodologia.

Nas figuras 4 e 5, são mostradas as faces das amostras antes e depois de sofrerem o ataque ácido de HCl 0,5M nos tempos descritos na metodologia, respectivamente.

Figura 4. Amostras *Indiana Limestone* antes e depois do ataque ácido.



Figura 5. Amostras Calcário Jandaíra antes e depois do ataque ácido.



Pode-se observar nas imagens mostradas nas Figuras 4 e 5, que quanto maior o tempo de exposição, maior o dano à rocha em estudo. Também, como esperado, pode ser observado que a amostra de Calcário Jandaíra sofreu um maior ataque, visto que sua solubilidade é maior em HCl.

Conclusões

Com base nos resultados de FRX e DRX, conclui-se que as amostras em estudo são compostas em sua maioria por carbonato de cálcio. Os resultados de perda de massa, nas condições de estudo, mostram que o calcário Jandaíra apresenta maior dissolução em HCl 0,5M. Também sobre o calcário Jandaíra é possível concluir que sua porosidade é a maior que o carbonato Jandaíra com cerca de 49,7% e que possui uma maior solubilidade em HCl 0,5M.

Agradecimentos

Agradeço ao LTT por me proporcionar estrutura para realização dos meus experimentos e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. (2019)

DONNEZ, P. *Essentials of Reservoir Engineering*. Paris: Technip, 2007.

MACHADO, A. C. Estudo de Acidificação em Rochas Carbonáticas Utilizando Microtomografia por Transmissão de Raios X. 2016.122f. Tese de Doutorado: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

NOBREGA, T. S. Aplicação de Nanoemulsão Ácida em Acidificação de Poços Petrólíferos. 2015. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

OLIVEIRA, Andrey Costa de. Influência da concentração ácida de sistemas microemulsionados e nanoemulsionados na recuperação avançada de petróleo. 2018. 94f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

TUPÃ, P. P. Aplicação de Sistemas Microemulsionados Ácidos em Acidificação de Poços. 2011. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.