

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA DISSOLUÇÃO ÁCIDA DE CARBONATOS DA FORMAÇÃO PIRABAS EM
AFLOREMENTO DO NORDESTE DO PARÁ

AUTORES:

Nangle Karine Ribeiro Sacramenta
Anna Louise Costa Pereira
Vitor Alexandre de Araújo Lima
Allan da Silva Cruz
Cláudio Régis dos Santos Lucas
Pedro Tupã Pandava Aum

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Pará (UFPA)

Estudo da dissolução ácida de Carbonatos da formação Pirabas em afloramento do nordeste do Pará

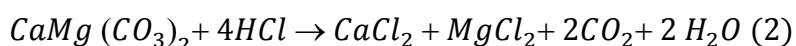
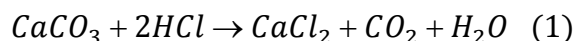
Abstract

Well acidizing is an extensively operation applied in carbonatic formations as Brazilian Pré-Sal. In this type of operation, acid is injected on formation below the fracture pressure. The acid and formation reacts and conductivity channels are formed as the matrix is dissolved. Carbonatic dissolution is conducted by many phenomenons, one of the principals is the acid-formation reaction. Despite well acidification being widely used, there still many types of formations where the reactivity hasn't been studied, due to the complexity of the phenomenon. Thus, this work has as objective study the dissolution reaction in carbonates of the northeast of Pará, specifically the carbonate formations of Pirabas. Therefore, the composition of the Pirabas formation has been studied through DRX and FRX experiments. Experiments to acquire the basic petrography (porosity and permeability) of the samples were made, lastly, mass loss with time tests were led on HCl 0,5M in excess. The samples were immersed in acid for different times, and the mass loss was measured for each time. The samples for the dissolution tests had 2,6 cm of length and 1,9cm of diameter. The same test was made with carbonates of Indiana formation, as it is a standard on the oil industry. All results obtained with Pirabas carbonate were compared with the results of Indiana carbonate. Results show that Pirabas formation has a high content of insoluble materials, which makes the dissolution reaction slower when compared to the dissolution of the Indiana formation. Petrography tests showed that the studied sample of Pirabas formation has low porosity and permeability. These results are important as they can be used to identify formations that may be potentially analogous to carbonate oil reservoirs.

Keywords: Well acidizing, hydrochloric acid, carbonate dissolution, Pirabas formation, Indiana formation.

Introdução

O processo de estimulação de reservatórios através da injeção de ácidos é um processo normalmente utilizado em campos de baixa permeabilidade ou para restauração de danos, como incrustações e precipitações, que causam uma queda na permeabilidade e redução do potencial do reservatório. A injeção de ácidos consiste em promover o fluxo do sistema ácido no meio poroso, na região próxima ao poço, promovendo a dispersão e dissolução de minerais presentes e outros agentes que tamponam o espaço poroso impactando na permeabilidade da rocha. A liberação dos espaços porosos e criação de novos espaços melhora conectividade dos espaços porosos facilitando o fluxo de fluidos. Em formações carbonáticas, a injeção do sistema ácido promove forte reação de dissolução da rocha, o que cria canais de escoamento chamados *wormholes*, que aumentam a permeabilidade e a produtividade do reservatório. A formação dos *wormholes* é consequência da composição da matriz rochosa ser, em carbonatos, predominantemente de calcita e dolomita. Estes minerais dissolvem-se rapidamente em HCl e originam como produtos o CO₂, água e os respectivos sais de cálcio e magnésio. As reações de dissolução para calcita e dolomita em HCl são apresentadas nas equações (1) e (2) respectivamente.



A dissolução pode acontecer em diversos padrões, que varia da dissolução uniforme, extremamente ramificada ou com a formação de canais principais de escoamento (*wormholes*) (HUNG et al., 1989). Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos para um melhor entendimento do processo de dissolução em carbonatos. Parâmetros como a cinética da reação, temperatura, composição do fluido, taxa de injeção do fluido e as propriedades da rocha, a qual sofrerá a dissolução, estão sendo analisados para que haja um maior domínio relacionado ao tema (OLIVEIRA, 2016)

Na acidificação de carbonatos, o tamanho dos poros é um fator importante na reação ácido-rocha devido sua grande influência na taxa de dissolução e coeficiente de difusão; rochas constituídas de macroporos apresentam taxa de dissolução mais eficiente. BABAEI & SEDIGHI (2017) estudaram a injeção de ácido em calcita com distribuição de porosidade e permeabilidade aleatória. Os resultados indicam que uma maior taxa de mobilidade facilita processo de geração de *wormholes*. Desta forma, para avaliar-se a reação de dissolução não basta avaliar apenas a reação calcita-HCl, o formato e as interconexões dos poros da rocha irão impactar na cinética de dissolução.

O controle da reação ácido-rocha é um dos fatores mais críticos da operação de acidificação. O controle dessa reação permite um melhor desempenho do ácido, fazendo com que ele atinja uma maior distância radial do poço, e favorece a formação dos *wormholes*. Esse controle da reação é extremamente importante principalmente nas operações de acidificação em formações com baixa permeabilidade. A baixa permeabilidade obriga a se trabalhar com vazões relativamente baixas a fim de evitar a ocorrência de fratura da formação. Baixas vazões fazem com que o tempo de contato ácido-formação seja maior e consequentemente o ácido é todo consumido nas regiões próximas ao poço (FREDD & FOGLER, 1998).

A Formação Pirabas é uma unidade miocênica que remota das Idades Aquitaniano e Burdigaliano em que ocorreram grandes deposições de sedimentos carbonáticos e siliciclásticos, respectivamente, em episódios predominantemente transgressivo e regressivo com intensa modificação da linha de costa (GÓES et al., 1990). A Formação Pirabas é representada por estratos miocênicos que conferem a ela o título de uma das mais significativas unidades paleontológicas do Cenozóico brasileiro (ROSSETTI; GÓES, 2004b). Embora tenham ocorrido esforços com relação à recuperação de informações paleoambientais para o nordeste da Amazônia Oriental (p.e. COSTA, 2011), ainda há uma carência ao que se refere à recuperação de informações petrofísicas e composicionais das formações da região nordeste do Pará. Conforme podemos constatar em nossas pesquisas, não encontramos trabalhos voltados para a acidificação nesses afloramentos, tornando este trabalho de grande relevância.

Desta forma, este trabalho visa estudar a dissolução de rochas carbonáticas da Formação Pirabas, comparando os resultados da dissolução com a de carbonatos do tipo indiana, em solução de HCl em baixa concentração. Para o estudo realizaram-se análises da cinética da reação ácido-rocha, porosidade, permeabilidade, DRX, FRX e fração de insolúveis.

Metodologia

Materiais

Os materiais utilizados para estes experimentos foram o ácido clorídrico (HCl, PA) da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. diluído em água deionizada até atingir a concentração de meio molar (0,5M). Preparou-se a salmoura utilizando água deionizada e Cloreto de Sódio (NaCl, PA), a concentração de NaCl foi de 3% ou 30000ppm. Utilizou-se um agitador magnético e uma barra magnética, a rotação definida no agitador foi de 150 rpm.

Amostras

Para este estudo utilizaram-se amostras do tipo carbonáticas, sendo elas: Indiana Limestone doadas pela Petrobras e amostra de carbonato Pirabas que foi coletada em afloramento na cidade de Salinópolis, na região nordeste do Pará.

Fluorescência e Difração de Raios-X

Durante o método de FRX (Fluorescência de Raio-X) os raios-x foram irradiados sobre as amostras, a intensidade e frequência da radiação emitida pelo plugue determinaram o tipo e a quantidade

dos minerais do mesmo, enquanto no método de DRX (Difração de Raio-X) a estrutura cristalina dos componentes dos plugues determinou a maneira como os feixes de radiação se comportaram.

Na análise de fluorescência de Raio-X (FRX) as amostras de rocha, foram trituradas (~200 Mesh) e foram analisadas no espectrofotômetro Shimadzu, modelo EDX. Os difratogramas (DRX) foram obtidos no laboratório de Física da UFRN, onde foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo MineFlex II, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, que tem comprimento de onda de 1,54 Å. Os parâmetros utilizados para realização da medida foram: varredura angular $2\theta = 0$ a 80° , passo de 0,010 deg e velocidade de 3,00 deg/min. A ddp utilizada foi de 30 kV e a corrente do filamento é de 30 mA, onde a fenda apresenta uma abertura de 0,15 cm.

Porosidade

A porosidade dos plugues foi obtida a partir da equação (3) a seguir, onde V_v = Volume de vazios e V_t = Volume total.

$$\Phi = V_v/V_t \quad (3)$$

Os volumes de vazios foram obtidos por meio de sucessivas imersões das rochas em salmoura e assim calculando-se a diferença de massa entre a rocha seca e molhada. Para garantir uma saturação efetiva, as amostras foram submetidas à vácuo durante um período de 24 horas.

Determinação de Insolúveis

Para os testes de determinação de insolúveis, utilizaram-se 10 gramas de amostra da formação rochosa para o teste de solubilidade. As amostras foram trituradas, utilizando pistilo e almofariz, submetida a ácido em excesso e finalmente lavada e seca em estufa.

Dissolução de Carbonatos

Para estudar a cinética de dissolução, realizaram experimentos de perda de massa com o tempo. Para isto, plugues da formação Pirabas e Indiana foram submetidos a saturação a vácuo e utilizando NaCl 3% como fluido de saturação. Após saturadas, as amostras foram imergidas em 400 ml de HCl 0,5M. Durante a imersão e reação manteve-se uma agitação constante de (150 rpm). Retiraram-se amostras em tempos específicos de 5 min, 25 min, 45 min, 65 min. Após a retirada a reação foi extinta por imersão dos plugues e lavagem em salmoura.

Resultados e Discussão

Determinação de insolúveis e porosidade.

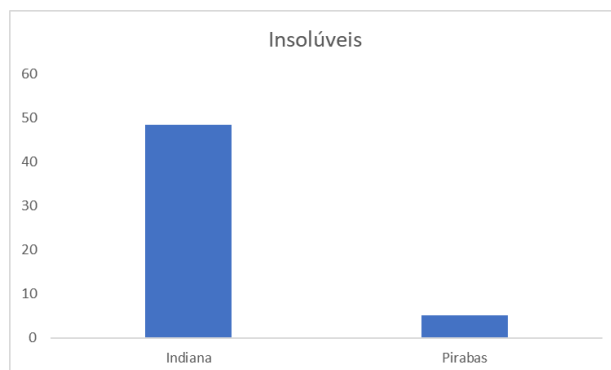
A Figura 1 mostra a etapa de filtração e o resíduo insolúvel em HCl residual do carbonato Pirabas.

Figura 1 – Experimento de determinação de insolúveis para o carbonato da formação Pirabas.



Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 2. A massa residual no papel-filtro foi de 48,4% em massa para o carbonato Pirabas e 5,2% para o Indiana.

Figura 2 – Resultado do teor de insolúveis para as amostras de carbonato Indiana e Pirabas.



Observa-se que a formação Pirabas possui um elevado índice de insolúveis. Este elevado teor de insolúveis impacta diretamente na cinética de dissolução da formação Pirabas em HCl. A porosidade média obtida para cada formação foi: 4% para formação Pirabas e 18% para formação Indiana Limestone. A porosidade também irá impactar na cinética, uma vez que quanto mais poroso for a amostra, haverá uma maior tendência de a área superficial ser maior. Aumentando assim a área disponível para que ocorra a reação rocha-fluido.

Caracterização das amostras de rocha

A partir das análises de DRX resultaram os difratogramas do carbonato Pirabas (Figura 3) e Indiana Limestone (Figura 4), como observa-se a seguir.

Figura 3 – Difratograma para Carbonato Pirabas.

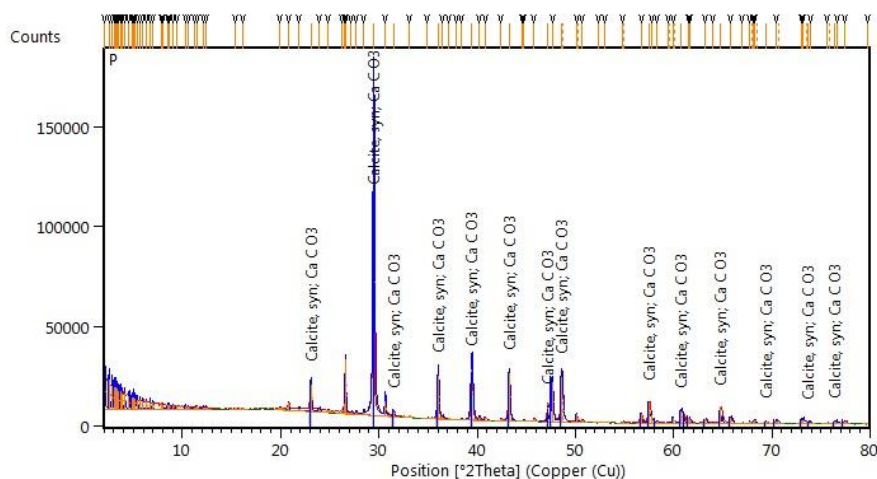
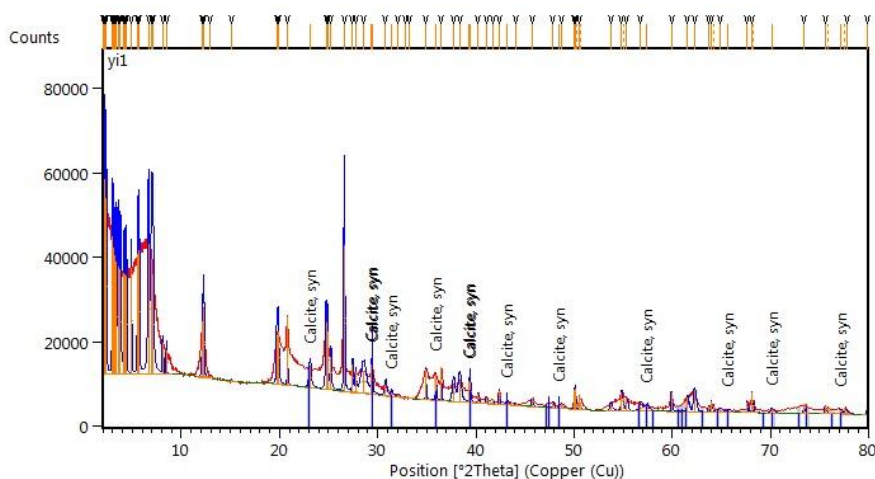


Figura 4 – Difratoograma para Indiana Limestone



Para melhor caracterizar as amostras utilizou-se também a Fluorescência de Raios-X. A partir dos dados coletados com a Fluorescência a composição química das formações pôde ser definida e arranjada nas tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Resultado FRX Formação Pirabas.

Ca	87,7517%
Fe	4,6432%
Si	3,5327%
Mg	2,0580%
Al	0,9044%
Mn	0,5974%
P	0,2315%
S	0,1659%
K	0,1152%

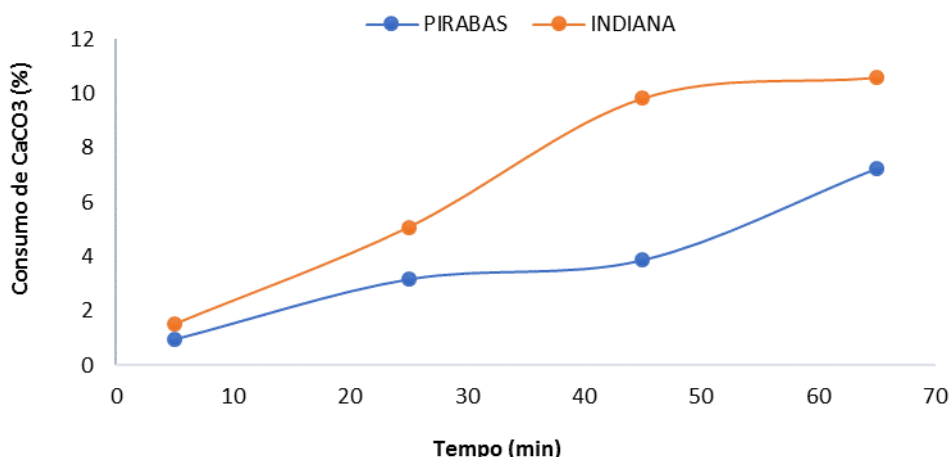
Tabela 2: Resultado FRX Indiana Limestone

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

Ao se relacionar os resultados de DRX com FRX nota-se que há resultados complementares. Além disso, nota-se com o conjunto de métodos, que ambos possuem alto teor de Cálcio, advindo em grande parte do CaCO_3 . O carbonato Pirabas, entre os dois, possui menores valores de CaCO_3 o que era esperado dado o resultado de determinação de insolúveis, este que por sua vez, demonstrou que 51,6% da amostra é solúvel em HCl.

Consumo de CaCO_3 pelo HCl 0,5M em função do tempo

A Figura 5, a seguir, apresenta as curvas relacionadas ao consumo de CaCO_3 das duas amostras comparadas neste trabalho em função do tempo.

Figura 5 – Tempo de reação do CaCO_3 

Os ensaios de perda de massa com o tempo realizados com as amostras da formação Pirabas, em comparação com as do Indiana, reforçam os parâmetros obtidos em laboratório, especialmente relacionados a menor porosidade, solubilidade e teor de CaCO_3 nas amostras do Pirabas.

A seguir encontram-se, nas Figuras 6 e 7, as faces das amostras antes e após sofrerem ataque ácido de HCl 0,5M a 150 rpm durante os tempos 5 minutos, 25 minutos, 45 minutos e 65 minutos.

Figura 6 – Plugues de carbonato Pirabas antes e depois da acidificação



Figura 7 – Plugues de Indiana Limestone antes e depois da acidificação



A partir das Figuras 6 e 7, nota-se que o consumo das rochas está diretamente relacionado não somente à porosidade e teor de CaCO_3 , mas também ao tempo em que são submetidas ao ataque ácido. Visto que a dissolução em face das amostras que passaram mais tempo mergulhadas em HCl 0,5M sofreram alta corrosão, comparada aos menores tempos.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos com o DRX e FRX conclui-se que ambas as amostras são compostas predominantemente por carbonato de cálcio e que as amostras pertencentes a formação Pirabas possuem um teor maior de ferro, sílica e alumínio.

Os resultados obtidos com o teste de perda de massa em soluções com baixa concentração de HCl mostram que as amostras da formação Pirabas possuem uma menor taxa de dissolução em comparação as amostras da formação Indiana, o que aconteceu devido a menor porosidade e ao elevado teor de insolúveis (em HCl) presentes na formação rochosa.

Agradecimentos

Ao professor Doutor Estanislau Luczynski e ao Instituto de Geociências, por cederem amostras do carbonato Pirabas. Ao engenheiro Carlos Speglich – CENPES/PETROBRAS, por doar amostras de Indiana Limestone. À Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo suporte analítico e disponibilidade de equipamentos. Ao Laboratório de Química da Universidade Federal do Pará – Campus Salinópolis, pelo espaço cedido para a execução de procedimentos.

Referências Bibliográficas

YOO, H., KIM, Y., LEE, W., & LEE, J. (2018). An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 168, 478-494.

YOO, H., PARK, J., LEE, Y., & LEE, J. (2019). An experimental investigation into the effect of pore size distribution on the acid-rock reaction in carbonate acidizing. *Journal of Petroleum Science and Engineering*.

BABAEI, M., & SEDIGHI, M. (2018). Impact of phase saturation on wormhole formation in rock matrix acidizing. *Chemical Engineering Science*, 177, 39-52.

LUND, K., FOGLER, H. S., MCCUNE, C. C., & AULT, J. W. (1975). Acidization—II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. *Chemical Engineering Science*, 30(8), 825-835.

FREDD, C.; FOGLER, H. S. Alternative Stimulation Fluids and Their impact on Carbonate Acidizing. *SPE Journal* , pp. 34-41. 1998.

ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M. O Néogeno da Amazônia Oriental. Belém: MPEG, 2004a. 225p.

ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M. Geologia. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M. (Ed.). O Néogeno da Amazônia Oriental. Belém: MPEG, 2004b. Cap. 1, p.13 – 52.

FERREIRA, C.S. Fácies da Formação Pirabas (Mioceno Inferior): novos conceitos e ampliações. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 49, 353 p. 1977.

GÓES, A.M.; ROSSETTI, D.F.; NOGUEIRA, A.C.R.; TOLEDO, P.M. Modelo deposicional preliminar da Formação Pirabas no nordeste do Estado do Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Série Ciências da Terra*, v. 2, p. 3 – 15, 1990.

OLIVEIRA, A. D. *Análise Das Aterações Físico-Químicas Decorrentes De Ensaio De Dissolução Em Rochas Carbonáticas Sintéticas*. Dissertação de Mestrado- Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 109, 2016.

HUNG, K. M.; HILL, A. D. A mechanistic model of wormhole growth in carbonate matrix acidizing and fracturing. *paper SPE*, v. 16886, 1987.

FERREIRA, D. J. X. Inferências Paleoambientais Para O Nordeste Da Amazônia Oriental A Partir Do Estudo De Registros Fósseis E Composição Isotópica De Carbono ($\delta^{13}\text{C}$) E Oxigênio ($\Delta^{18}\text{O}$) Em Rocha Total De Carbonatos Da Formação Pirabas (Pa), Mioceno Inferior. Tese de Doutorado- Universidade Federal do Pará. Belém, p. 120, 2015.