

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA EM ROCHAS CARBONÁTICAS UTILIZANDO SOLVENTES – UMA REVISÃO CRÍTICA

AUTORES:

Dulcídio Nogueira Barbosa Sarmiento^{1*}, Felipe Pereira de Souza¹, Jair Rodrigues Neyra¹, Emanuele Dutra Valente Duarte¹, Eric Yuji Yasuda¹, Cláudio Regis dos Santos Lucas¹, Pedro Tupã Pandava Aum¹

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo (LCPetro), Campus Salinópolis, Universidade Federal do Pará (UFPA).

PROCEDIMENTOS DE LIMPEZA EM ROCHAS CARBONÁTICAS UTILIZANDO SOLVENTES – UMA REVISÃO CRÍTICA

Resumo

Os carbonatos são rochas compostas predominantemente por calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e alguns minerais evaporíticos. Mais da metade das reservas mundiais de petróleo estão em rochas carbonáticas, além de que representam um grande potencial para o armazenamento geológico de carbono. Desta forma, estudos experimentais relativos ao escoamento de fluidos em amostras de carbonatos são amplamente realizados e possuem grande importância no entendimento dos processos de escoamento de fluidos. Uma etapa importante para a realização dos experimentos de fluxo é a preparação da amostra. A limpeza da amostra, em específico, possui fundamental importância na remoção de óleo, água, resíduos de sais evaporados, matéria orgânica e outros contaminantes. Algumas técnicas de limpeza residual garantem que os testes de fluxo tenham maior confiabilidade e reprodutibilidade. Os solventes apolares ou de baixa polaridade são amplamente utilizados no processo de limpeza, especialmente para a remoção de óleos residuais e contaminantes orgânicos apolares. Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo realizar uma revisão sobre os procedimentos de limpeza em rochas carbonáticas, reportados na literatura, utilizando compostos de baixa polaridade. Para a revisão, focou-se em três principais solventes: o Tolueno, a Acetona e o Clorofórmio. Também foi avaliada a eficiência de limpeza, de acordo com a combinação de cada solvente, na utilização do Extrator de Soxhlet. A análise dos resultados mostrou que a eficiência da remoção de resíduos presentes em amostras de carbonatos dependerá do tipo de rocha e de solvente utilizado. Além disso, observou-se que diferentes procedimentos de limpeza levam a diferentes ângulos de contato na rocha, indicando uma alteração da molhabilidade da rocha. Os resultados apresentados neste trabalho indicam uma forte influência do processo de limpeza nas propriedades da rocha e propriedades de interação rocha-fluido, como é o caso da molhabilidade. Desta forma, recomenda-se a avaliação criteriosa do procedimento a ser adotado nos experimentos laboratoriais de forma a melhorar e representar as condições de reservatório ou condições padrão de testes.

Palavras-chave: Limpeza de amostra, rochas carbonáticas, solventes apolares.

Abstract

Carbonates are rocks composed predominantly of calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), and some evaporite minerals. More than half of the world's oil reserves are in carbonate rocks, and they also represent great potential for geological carbon storage. Experimental studies on fluid flow in carbonate samples are therefore widely carried out and are of great importance in understanding fluid flow processes. An important stage in conducting flow experiments is sample preparation. Sample cleaning, in particular, is fundamentally significant for removing oil, water, evaporated salt residues, organic matter, and other contaminants. Certain residual cleaning techniques ensure more reliable and reproducible flow tests. Non-polar or low-polarity solvents are widely used in the cleaning process, especially for removing residual oils and non-polar organic contaminants. Therefore, this work aims to review the cleaning procedures for carbonate rocks reported in the literature, using low-polarity compounds. The review focused on three main solvents: toluene, acetone, and chloroform. Cleaning efficiency was also evaluated based on the combination of each solvent when using the Soxhlet

Extractor. Analysis of the results showed that the efficiency of removing residues from carbonate samples depends on the type of rock and the solvent used. Additionally, different cleaning procedures led to varying contact angles on the rock, indicating a change in its wettability. The results presented in this work suggest a strong influence of the cleaning process on rock properties and rock-fluid interaction properties, such as wettability. Therefore, it is recommended to carefully evaluate the procedure to be adopted in laboratory experiments to improve representation of reservoir conditions or standard test conditions.

Keywords: Sample cleaning, carbonate rocks, non-polar solvents.

Introdução

As rochas carbonáticas, predominantes pela presença de calcita (CaCO_3), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e outros minerais evaporíticos, desempenham uma função fundamental para a indústria de petróleo, sendo vistas como as principais fontes de reservas de hidrocarbonetos pois representam cerca de 60% do todo, em comparação com as reservas disponíveis (Singh; Joshi, 2020). A acidificação de matriz é uma técnica que estimula a produção de hidrocarbonetos a partir da injeção de uma mistura ácida – a qual normalmente tem como agente principal o ácido clorídrico (HCl) – dissipando danos próximos ao poço, criando canais conhecidos como *wormholes* que facilitam o fluxo de petróleo (Kalfayan, 2008). Para a maioria dos testes de análise de amostras em plugues, estas devem ser inicialmente limpas e secas a fim de remover óleo, água, sais evaporíticos, fluidos de perfuração e outros contaminantes, minimizando variações nos testes em laboratório.

A limpeza meticulosa das amostras de rocha desempenha um papel crucial nos experimentos de permeabilidade relativa, uma vez que os solventes empregados podem alterar significativamente a estrutura porosa, as propriedades mecânicas do material, além de ter um impacto na molhabilidade das rochas, potencialmente comprometendo a confiabilidade dos resultados obtidos e gerando incertezas na sua estimativa (Isah *et al.*, 2023).

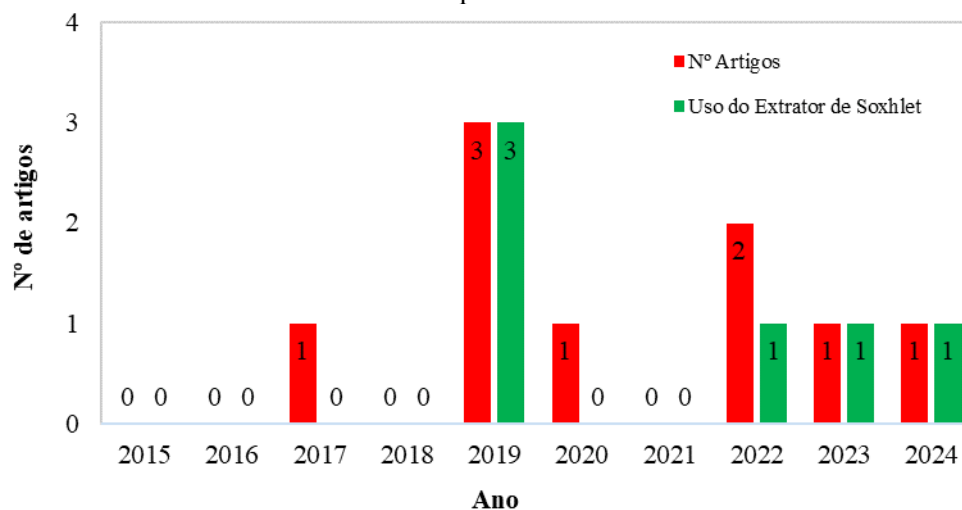
Existem diversos métodos e técnicas usados para limpar e secar amostras de plugues, porém estes podem causar danos às propriedades petrofísicas em certas formações. Dessa forma, A API RP40 (1988) cita algumas técnicas padronizadas, das quais apenas duas são atualmente utilizadas em laboratório, dentre elas: (i) a Limpeza por lavagem com solvente sob pressão direta que envolve a aplicação direta de solventes sob pressão para remover contaminantes de amostras de rocha; e (ii) a Destilação-extração (extração de Soxhlet), que é o método de interesse para o presente trabalho. Entre as abordagens utilizadas para remover esses contaminantes da matriz rochosa, o uso de solventes apolares ou com baixa polaridade oferecem propriedades que os tornam eficazes na remoção de contaminantes e impurezas das superfícies rochosas (Dias, 2017). Ao contrário dos solventes polares, os solventes apolares, como o tolueno, são ideais para dissolver substâncias apolares, como quantidades residuais de hidrocarbonetos que podem estar presentes nos capilares das amostras rochosas.

Nesse viés, o objetivo do presente trabalho é realizar uma revisão crítica sobre a limpeza de rochas carbonáticas com a utilização de solventes apolares, além de analisar e avaliar a eficiência deste método com base na literatura existente e em resultados encontrados durante a pesquisa. O enfoque será dado aos três solventes frequentemente utilizados, Tolueno, Acetona e Clorofórmio, explorando suas eficácias, vantagens e limitações em diferentes contextos de aplicação. Ademais, também será analisado o processo de limpeza com a combinação da utilização do Extrator de Soxhlet e os solventes mencionados anteriormente. Assim, ao explorar as técnicas, processos e resultados associados à utilização de solventes na limpeza de rochas carbonáticas, visa-se compreender as melhores práticas para preservar a integridade e a qualidade de amostras geológicas.

Metodologia

A metodologia empregada nesta pesquisa bibliográfica focou em trabalhos acadêmicos e artigos publicados nas bases de dados PubMed, Google Acadêmico e Scopus, utilizando como combinação de busca as palavras chaves “*Sample cleaning*”, “*carbonate rocks*”, “*non-polar solvents*”, “*organic solvents*”, “*Soxhlet extractor*”. A seleção dos trabalhos utilizados seguiu critérios de pesquisa que priorizaram estudos mais recentes possíveis sobre o tema, com o intervalo de publicação entre 2015 e 2024. Dentre as fontes consultadas, foram identificados um total de 9 artigos científicos e/ou estudos acadêmicos, o que mostra a oportunidade e necessidade de discussão sobre este tema. A Figura 1 apresenta a estratificação dos estudos desenvolvidos dentro do período analisado.

Figura 1: Número de publicações no intervalo de tempo analisado, com destaque para estudos que utilizam o método de limpeza com o extrator de Soxhlet.

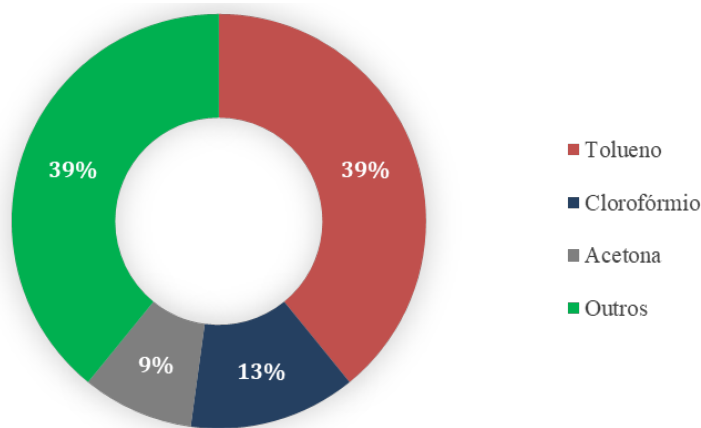


Resultados e Discussão

A partir da busca realizada, foi identificado a utilização de outros solventes além dos 3 que estão em foco para o presente trabalho (tolueno, acetona e clorofórmio). Os demais solventes encontrados

foram agrupados no subconjunto “outros”, uma vez que não são de interesse desta pesquisa, porém fazem parte de componentes de limpeza de carbonatos e representam cerca de 39% dos compostos usados pelos trabalhos. A Figura 2 mostra os compostos químicos utilizados nos estudos avaliados, na qual é possível observar que os compostos de interesse totalizam 61% das substâncias empregadas, das quais há 39% de tolueno, 13% de clorofórmio e 9% de acetona, o que indica sua predominância em relação às demais substâncias apolares utilizadas como agentes de limpeza. Ademais, entre os estudos analisados, ~67% utilizaram os solventes com o auxílio do extrator de Soxhlet (Figura 1), demonstrando a viabilidade e facilidade deste tipo de preparo para limpeza de rochas carbonáticas.

Figura 2: Percentual dos trabalhos de acordo com os solventes utilizados.



Ao investigar a capacidade dos solventes químicos para fins de remoção de componentes da lama a base de óleo da rocha reservatório, Keshavarz *et al.* (2019a) utilizou amostras de calcita do reservatório de Azad localizado em um dos campos do sudeste do Irã. O estudo investigou a cor residual dos solventes após o processo de limpeza realizado com a utilização do extrator de Soxhlet, considerando sua combinação com solventes polares. As combinações de diclorometano (DCM) e clorofórmio, tolueno e metanol, clorofórmio e etanol, DCM e etanol apresentaram cores mais escuras, o que indica uma maior remoção de resíduos da matriz rochosa, enquanto tetraidrofurano e tolueno mostraram tonalidades mais claras e, portanto, tiveram menor eficácia na limpeza da amostra. Portanto, identificou-se que a utilização de uma solução polar-apolar é capaz de extrair uma maior quantidade de resíduos a base aquosa (polar) e oleosa (apolar) das rochas analisadas. Esses resultados indicam que a eficácia do processo de limpeza e a cor residual dos solventes são significativamente influenciadas pela interação entre solventes, destacando a importância da seleção adequada de substâncias na otimização dos processos de limpeza das amostras.

Uma investigação sobre o efeito dos solventes químicos na textura da rocha foi realizada por Keshavarz *et al.* (2019b). O estudo investigou o impacto da limpeza via extrator de Soxhlet utilizando diferentes solventes (tolueno, diclorometano, clorofórmio, tetraidrofurano, tricloroetileno, metanol e

etanol) na resistência mecânica de amostras de calcita. Observou-se que o tricloroetileno, especialmente quando combinado com metanol, provocou uma redução significativa na resistência à compressão das amostras, resultando em uma diminuição de até 85% em relação aos valores iniciais. Em contraste, o tolueno não apresentou capacidade para ativar completamente o efeito de Rehbinder devido à sua natureza não ácida, ao contrário de solventes mais polares como o metanol, que intensificam tanto o efeito de Rehbinder (que relaciona a redução da tensão superficial devido ao enfraquecimento das forças intermoleculares pela influência dos meios ativos na superfície) quanto o mecanismo de remoção capilar. Em resumo, os solventes utilizados desempenharam um papel crucial na modificação das propriedades mecânicas das rochas, destacando-se o tolueno/metanol como o mais impactante devido à sua capacidade de afetar tanto a resistência à compressão quanto à tração das amostras.

Pinerez et al. (2020) investigaram métodos de limpeza e restauração de amostras de calcário para reproduzir a molhabilidade inicial dessas amostras. O estudo destacou a importância dos componentes orgânicos polares no petróleo bruto que influenciam as propriedades de molhabilidade das superfícies carbonáticas. Para a pesquisa, utilizaram uma amostra de calcário de Stevns Klint com mais de 98% de calcita (CaCO_3) e aplicaram dois métodos de combinação de solventes para a limpeza: (i) querosene-heptano (limpeza suave); e (ii) tolueno-metanol (limpeza padrão). Os resultados indicaram que ambos os métodos de limpeza aumentaram a fração de área molhada por água, embora nenhum tenha removido completamente os componentes orgânicos polares adsorvidos. A amostra limpa com querosene-heptano apresentou comportamento levemente molhado por água, enquanto a amostra limpa com tolueno-metanol mostrou-se mais molhada por água.

Pinerez et al. (2022) expandiram o estudo acima ao analisar o efeito da limpeza com diversos solventes na molhabilidade de amostras de calcita de Stevns Klint, usadas como análogos para reservatórios no Mar do Norte. Compararam métodos de limpeza leve (querosene e heptano) e intensa (tolueno e metanol). Os resultados indicaram que métodos mais suaves preservaram melhor as condições de molhabilidade inicial em comparação com métodos mais intensos, os quais removeram mais componentes polares, alterando a molhabilidade das amostras.

No estudo de Isah *et al.* (2023) avaliou-se procedimentos de limpeza de superfícies de calcita, comparando métodos como a utilização de solventes, plasma e aquecimento térmico. Cada método apresenta limitações relacionadas ao custo, eficácia, aplicabilidade ou facilidade, especialmente em meios porosos como as rochas. A análise do efeito da exposição/adsorção de solventes na molhabilidade de substratos de calcita revelou que a acetona não modifica significativamente o estado de molhabilidade, enquanto o tolueno, heptano e metanol alteram consideravelmente a molhabilidade. Isso implica que os solventes que causam menor alteração na molhabilidade após a limpeza são os que proporcionam a melhor limpeza superficial. O autor ainda explora o impacto de diferentes condições de envelhecimento e métodos de limpeza (incluindo o método do extrator de Soxhlet) a molhabilidade das

rochas carbonáticas. A exposição ao petróleo bruto aumenta a molhabilidade para o estado com afinidade ao óleo, enquanto a limpeza subsequente com solventes como tolueno e acetona mostra uma maior capacidade de limpeza superficial com mínima alteração na molhabilidade.

Dias (2017) utilizou amostras dos minerais *Calcite Limestone*, *Dolomite Limestone* e *Quartz* para simular a rocha reservatório. Inicialmente, as amostras foram submetidas ao processo de envelhecimento em salmoura e posteriormente com óleo cru proveniente de um campo do pré-sal brasileiro. Ao final do processo de envelhecimento a amostra estava revestida de óleo, sendo necessário remover o excesso antes de realizar a medição do ângulo de contato utilizando um goniômetro. Para isso, foram utilizados quatro solventes orgânicos diferentes (ciclohexano, hexadecano, hexano e tolueno). De acordo com os resultados o método dos solventes revelou-se notavelmente peculiar devido à influência da polaridade dessas substâncias na medição do ângulo de contato. A utilização dos quatro tipos de solventes orgânicos resultou em diferentes medidas de ângulos de contato para o mesmo mineral e período de envelhecimento estabelecido (3 dias). Isso ressalta que a molhabilidade também é influenciada pela interação entre solvente e óleo, podendo levar a uma caracterização inadequada do estado do mineral.

Soltani *et al.* (2019) discutiu os procedimentos e resultados de experimentos envolvendo a restauração de umidade em amostras de rocha, a medição do tempo de limpeza de solventes e a avaliação do ângulo de contato para determinar a molhabilidade das amostras. Inicialmente, para restaurar a umidade das amostras de rocha ao estado inicial do reservatório, utilizou-se um processo que envolve secagem da amostra seguida de exposição a óleo bruto à pressão e temperatura do reservatório por 21 dias. O tempo de limpeza dos solventes é determinado pelo equipamento Soxhlet modificado, onde a turbidez das amostras de solvente coletadas ao longo do tempo indica a eficácia do processo de limpeza. A taxa de limpeza varia conforme o solvente utilizado (i.e., tetracloretileno, acetona, tolueno, clorofórmio, xileno ou hexano) e é afetada pela interação entre o solvente e as propriedades da rocha, como porosidade e permeabilidade. Além disso, o ângulo de contato é medido para avaliar a molhabilidade das amostras antes e após o processo de limpeza. Os resultados observados mostraram que diferentes solventes têm tempos de limpeza variados e alteram a molhabilidade das amostras de rocha de diferentes maneiras, dependendo das suas propriedades químicas e físicas. Por exemplo, os solventes como xileno e tolueno mostraram eficiência relativamente alta na limpeza das amostras de rocha, enquanto outros como acetona e clorofórmio tiveram desempenho variado. Assim, o autor destaca a importância de selecionar solventes adequados com base nas propriedades específicas da rocha e do petróleo bruto para otimizar o tempo e a eficácia dos processos de limpeza e restauração da umidade.

Curtis *et al.* (2022) investigou os efeitos do método de extração utilizando o extrator de Soxhlet na microestrutura do xisto, especificamente no xisto marinho de Tuscaloosa. Dessa forma, foram utilizadas duas misturas de solventes: (i) 80% tolueno/20% metanol; e (ii) 80% diclorometano/20%

metanol. As amostras foram limpas usando essas misturas e, em seguida, imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram feitas antes e após a extração para comparação direta. Para a mistura de tolueno/metanol nenhuma alteração significativa foi observada na microestrutura do xisto, tanto no material orgânico quanto nos minerais inorgânicos. Por outro lado, na mistura de diclorometano/metanol foi identificado uma alteração significativa no carbonato de cálcio: grãos de carbonato mostraram dissolução, expondo material subjacente e criando micro-porosidade na matriz inorgânica que não estava presente antes da extração. Os resultados indicam que a extração com diclorometano/metanol pode gerar um aumento significativo na porosidade das amostras e uma possível fraqueza mecânica do xisto, levando a medições petrofísicas incorretas, sugerindo a necessidade de cautela ao usar protocolos de limpeza que envolvam solventes químicos.

O estudo de Jalil *et al.* (2024) visou melhorar a eficiência do processo de extração de óleo em amostras de rocha carbonática utilizando tecnologias assistidas por micro-ondas e nanopartículas. Esse método busca reduzir o tempo e o consumo de solventes químicos tradicionalmente utilizados. Para isso, duas amostras de rochas carbonáticas foram limpas com tolueno utilizando o extrator de Soxhlet. As amostras foram saturadas com óleo cru (American Petroleum Institute - API 36) e expostas ao micro-ondas. Foram preparados dois nanofluidos, um com 1% e outro com 0,1% de nano sílica em tolueno. A adição de 0,1% de nano sílica reduziu o tempo de limpeza em aproximadamente 70% comparado ao uso de micro-ondas sem nano sílica, além de alterar a molhabilidade da rocha tornando-a mais propensa a ser molhada por água, o que facilitou a remoção do óleo. Posteriormente, foram comparadas as técnicas entre a utilização do extrator de Soxhlet com tolueno, micro-ondas com tolueno e micro-ondas com tolueno + nano sílica. Como resultados dessa comparação, a técnica com micro-ondas e nano sílica foi mais eficiente, devido à alta condutividade térmica das nanopartículas que aceleraram o aquecimento da rocha e a extração do óleo. Por fim, conclui-se que a combinação de micro-ondas e nanopartículas de sílica é uma técnica promissora para a extração de óleo de rochas carbonáticas, proporcionando uma limpeza mais rápida e eficiente em comparação com os métodos tradicionais.

Conclusões

Os estudos analisados sobre limpeza em rochas carbonáticas utilizando solventes de baixa polaridade como Tolueno, Acetona e Clorofórmio, revelaram-se essenciais na preparação de amostras para utilização em testes de fluxo contínuo. A eficiência desses solventes, avaliada através do Extrator de Soxhlet e suas combinações, demonstrou variabilidade significativa dependendo do tipo de rocha e do contaminante removido, influenciando diretamente propriedades como a molhabilidade da rocha. Esta revisão visa não apenas destacar as melhores práticas existentes, mas também identificar lacunas na pesquisa atual e propor direções para investigações futuras. Por fim, esses resultados enfatizam a importância crítica da escolha adequada dos procedimentos de limpeza para garantir a aproximação dos

experimentos laboratoriais em relação às condições do reservatório, resultando em avanços e melhora no entendimento dos processos de interação rocha-fluido, além de suas aplicações geológicas e petrofísicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LCPetro (Laboratório de Ciências e Engenharia de Petróleo) e ao Campus de Salinópolis da UFPA pela infraestrutura. Pelo apoio financeiro da Petróleo Brasileiro S/A (Petrobras, Projeto nº 2019/00154-4) e da Pró-Reitoria de Extensão (PROEX) da UFPA.

Referências Bibliográficas

- American Petroleum Institute (API). *Recommended Practice RP 40. Recommended Practices for Core Analysis*, 2nd ed. API Publishing Services, Washington, DC, 1988.
- Curtis, M.; Rai, C.; Sondergeld, C. Effects of Soxhlet extraction on shale microstructure. In: Unconventional Resources Technology Conference, 2022. Unconventional Resources Technology Conference (URTeC), 2022. p. 918-924.
- Dias, N. P. *Estudo da molhabilidade de minerais e do processo de envelhecimento*. 2017. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- Isah, A.; Mahmoud, M.; Arif, M.; Al Jawad, M.; Amao, A. O. Influence of surface cleaning on the wettability of calcite/oil/brine systems. *Fuel*, v. 351, 1 nov. 2023.
- Jalil, R. R.; Hassan, I. S. Combination of Nanoparticles and Microwave Technologies for Extraction of Oil from Carbonate Rock. *Petroleum Chemistry*, v. 64, n. 1, p. 1-8, 2024.
- Kalfayan, L. *Production Enhancement with Acid Stimulation*, 2ª ed. Pennwell Books, Oklahoma, 2008.
- Keshavarz, V.; Khosravanian, R.; Taheri-Shakib, J.; Salimidelshad, Y.; Hosseini, S. A. Chemical removal of organic precipitates deposition from porous media: Characterizing adsorption and surface properties. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 175, p. 200–214, 1 abr. 2019a.
- Keshavarz, V.; Taheri-Shakib, J.; Khosravanian, R.; Hosseini, S. A.; Salimidelshad, Y.; Saadati, P. Experimental investigation of rock-solvent interaction on the properties of carbonate reservoir rock. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Amsterdam, v. 181, n.p, 2019b.
- Pinerez, I.; D.; P.; Puntervold, T.; Strand, S.; Hopkins, P.; Aslanidis, P.; Yang, H.; S.; Magnus S. K. Reproducing core wettability in laboratory core restorations and the influence of solvent cleaning on carbonate wetting. In: *SPE International Conference And Exhibition On Oilfield Chemicals*, 2., 2022, Virtual. Anais.
- Pinerez, I.; Puntervold, T.; Strand, S.; Hopkins, P.; Aslanidis, P.; Yang, H. S.; Kinn, M. Core wettability reproduction: A new solvent cleaning and core restoration strategy for chalk cores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 195, p. 107654, 2020.
- Singh, K. H.; Joshi, R. M. *Petro-physics and rock physics of carbonate reservoirs*. Springer, 2020.
- Soltani, P.; Sadeghnejad, S.; Dehaghani, A. H.; Ashena, R. Quantitative Monitoring of Cleaning Time and Wettability Alteration of Carbonate Rocks During Soxhlet Cleaning. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, v. 22, n. 04, p. 1334–1345, 29 ago. 2019.