

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS NO TEMPO DE REAÇÃO NA INTERAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ADITIVOS

AUTORES:

Aline Maria Fernandes Galdino da Silva, Alicia Luzia da Costa Silva, Myllena Rosana de Araújo Medeiros, Ernani Dias da Silva Filho, Guilherme Mentges Arruda, Mateus Palharini Schwalbert, Marcos Allyson Felipe Rodrigues, Osvaldo de Freitas Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

INFLUÊNCIA DA MINERALOGIA DE ROCHAS CARBONÁTICAS NO TEMPO DE REAÇÃO NA INTERAÇÃO COM ÁCIDO CLORÍDRICO E ADITIVOS

Resumo

O grande consumo energético mundial atualmente advém dos combustíveis fósseis, como o petróleo e o gás natural, gerando uma necessidade constante de maiores produções desses recursos. Muitas das reservas significativas de petróleo estão alocadas em reservatórios carbonáticos, como o pré-sal brasileiro. Essas formações geológicas, encontradas abaixo de espessas camadas de sal, são ricas em hidrocarbonetos e representam uma fonte crucial para atender à crescente demanda global. Esses reservatórios são formados principalmente por calcita e dolomita, minerais que conferem às rochas carbonáticas uma heterogeneidade na sua composição, resultando em variações na permeabilidade e porosidade das formações, impactando diretamente no fluxo de hidrocarbonetos e, consequentemente, na produção de óleo e/ou gás. Ao longo da vida útil de um poço, é comum ocorrerem danos à formação devido à obstrução dos poros da rocha, em especial no entorno do poço, ocasionando essa queda de produção. Para mitigar o efeito desses danos e aumentar o retorno financeiro da atividade, podem ser aplicados métodos de estimulação. Dentre eles, em reservatórios carbonáticos, a acidificação de matriz se destaca pela sua simplicidade e efetividade quando comparada aos demais métodos. Esse método consiste na injeção de uma solução ácida criando caminhos de alta permeabilidade, conhecidos como wormholes. O ácido clorídrico é comumente utilizado, principalmente devido ao seu baixo custo por massa de rocha dissolvida. Embora a utilização desse ácido na acidificação de matrizes carbonáticas seja amplamente estudada na literatura, o efeito de aditivos são indispensáveis para a sua aplicação, como inibidores de corrosão e preventores de emulsão, preservando a metalurgia e influenciando a cinética de dissolução, principalmente em diferentes mineralogias, carece de novas investigações. Nesse contexto, o trabalho tem como objetivo compreender a cinética de dissolução de rochas carbonáticas com diferentes mineralogias em ácido clorídrico 15% (m/m) com aditivos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão). Foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) nas amostras de afloramento utilizadas análogos de rochas reservatório, tais como Indiana Limestone, Wisconsin Limestone e Bonne Terre. O ácido foi caracterizado em termos de tensão superficial. Para avaliar a cinética de reação, foram realizados testes de bancada para analisar a taxa de reação do HCl 15% na presença e ausência dos aditivos. Sendo assim, foi observado que a presença dos aditivos no ácido afetou a taxa de reação nas diferentes mineralogias utilizadas.

Palavras-chave: Acidificação de matriz, calcita, dolomita, taxa de dissolução.

Abstract

The current high global energy consumption stems from fossil fuels, such as oil and natural gas, generating a constant need for increased production of these resources. Many significant oil reserves are located in carbonate reservoirs, such as Brazil's pre-salt formations. These geological formations, found beneath thick layers of salt, are rich in hydrocarbons and represent a crucial source to meet the growing global demand. These reservoirs are primarily composed of calcite and dolomite, minerals that give carbonate rocks heterogeneity in their composition, resulting in variations in permeability and porosity of the formations, directly impacting the flow of hydrocarbons and, consequently, the production of oil and/or gas. Throughout the life of a well, formation damage commonly occurs due to the clogging of the rock's pores, especially around the wellbore, causing a decline in production. To mitigate the effect of these damages and increase the financial return of the activity, stimulation methods can be applied. Among these, in carbonate reservoirs, matrix acidizing stands out for its simplicity and effectiveness

compared to other methods. This method involves the injection of an acid solution creating high-permeability pathways known as wormholes. Hydrochloric acid is commonly used, mainly due to its low cost per mass of dissolved rock. Although the use of this acid in matrix acidizing of carbonate formations is widely studied in the literature, the effect of additives, such as corrosion inhibitors and emulsion preventers, which preserve metallurgy and influence the dissolution kinetics, especially in different mineralogies, requires further investigation. In this context, the work aims to understand the dissolution kinetics of carbonate rocks with different mineralogies in 15% (w/w) hydrochloric acid with additives (corrosion inhibitor and emulsion preventer). X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) analyses were performed on outcrop samples used as reservoir rock analogs, such as Indiana Limestone, Wisconsin Limestone and Bonne Terre. The acid was characterized in terms of surface tension. To evaluate the reaction kinetics, bench tests were conducted to analyze the reaction rate of 15% HCl in the presence and absence of additives. Thus, it was observed that the presence of additives in the acid affected the reaction rate in the different mineralogies used.

Keywords: Matrix acidizing, calcite, dolomite, dissolution rate.

Introdução

A maioria das reservas significativas de petróleo estão alocadas em reservatórios carbonáticos, como o pré-sal brasileiro. Em uma escala global, os reservatórios são encontrados em rochas sedimentares areníticas e carbonáticas, sendo que cerca de 60% das reservas de óleo e 40% das reservas de gás estão alocados em reservatórios carbonáticos (ANP, 2017). Dessa forma, essas formações geológicas são de grande interesse para a indústria do petróleo e gás, já que são ricas em hidrocarbonetos e representam uma fonte crucial para atender à crescente demanda mundial.

Os reservatórios carbonáticos são formados principalmente por calcita ($CaCO_3$) e dolomita $CaMg(CO_3)_2$, minerais que conferem às rochas carbonáticas uma heterogeneidade na sua composição (Tavakoli, 2020). Essa característica resulta em variações na permeabilidade e porosidade das formações, impactando diretamente no fluxo de hidrocarbonetos e, consequentemente, na produção de óleo e/ou gás (AHR, 2011).

Ao longo da vida útil de um poço é comum ocorrerem danos à formação devido à obstrução dos poros da rocha, em especial no entorno do poço, que pode ser causado por uma variedade de fatores como inchaço de argilas, geração de finos, invasão de partículas e deposição de asfaltenos, durante as operações de perfuração, completação, manutenção da produção e outros (Hurst et al., 1968; Sharma, 2016). Nesse sentido, em reservatórios carbonáticos, a acidificação de matriz é um dos métodos de estimulação mais utilizados e se destaca pela sua simplicidade e efetividade quando comparada aos demais. Esse método consiste na injeção de uma solução ácida na matriz rochosa a fim de aumentar a sua produção por meio da reação rocha/ácido, a qual cria canais de fluxo de alta permeabilidade, conhecidos como *wormholes*, que contornam a zona danificada e aumentam o fluxo de óleo (Zhou et al., 2020; Wang et al., 2023).

O ácido clorídrico (HCl) é comumente utilizado, principalmente devido ao seu baixo custo por massa de rocha dissolvida e fácil dissolução em rochas carbonáticas, como a calcita e dolomita (Chacon; Pournik, 2022). No entanto, por ser um ácido altamente reativo, altas taxas de corrosão podem surgir ao entrar em contato com a metalurgia. Além disso, ao interagir com o óleo, pode ocorrer a formação de emulsões e gerar novos danos à formação. Para minimizar esses eventos indesejáveis, dois principais aditivos são utilizados em sua composição para melhorar a eficiência do processo de acidificação: o inibidor de corrosão e o preventor de emulsão (Bellarby, 2009).

Na cinética de reação química, é de conhecimento que o teor de carbonato possui influência na interação com o fluido reativo, agindo de formas diversas (Bartko et al., 1997; Khalid et al., 2015), tornando-se uma característica importante para compreender a eficiência do tratamento ácido (Ghommam et al., 2015; Xue et al., 2018). Entretanto, há poucas investigações acerca dos efeitos do ácido clorídrico e aditivos, na cinética de dissolução, em diferentes mineralogias, e a maioria dos estudos experimentais se concentram nas formações calcárias (Wang et al., 2023; Martyushev et al., 2022). Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo identificar a influência da mineralogia de rochas carbonáticas (Indiana Limestone, Wisconsin e Bonne Terre) na cinética de dissolução em ácido clorídrico 15% (m/m) e aditivos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão).

Metodologia

Análises preliminares foram realizadas para determinar a composição mineralógica e as propriedades físicas de rochas carbonáticas do tipo Indiana Limestone (IL), Wisconsin Limestone (WL) e Bonne Terre (BT), ilustradas na **Figura 1**. Cada rocha foi triturada e peneirada (exceto a BT) em malha com abertura de 45 mm (325 mesh) e realizadas análises de Difração de Raios-X (DRX) e de Fluorescência de Raios-X (FRX). As análises de DRX foram executadas através de um difratômetro de mesa alemão Bruker D2, que possui um detector Lynxeye, em temperatura ambiente (25°C). As amostras foram analisadas no intervalo de ângulos de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), com variação de 10° a 80°, passos de 0.02°, taxa de varredura de 3°/min e radiação Cu α ($\lambda=1.54$ Å). A interpretação dos dados do DRX foi realizada com base no banco de dados ICSD e refinados por meio do método de Rietveld (Sahu, 2006). Para as análises de FRX foi utilizado um espectrômetro japonês de energia dispersiva ultracompacto da Shimadzu, modelo Shimadzu EDX-720.



Figura 1: Tipos de rochas carbonáticas utilizadas nos testes de cinética de reação.

O fluido reativo sem aditivos é formulado a partir da diluição do ácido clorídrico (37% m/m) em água destilada até que seja atingido a concentração de 15% (m/m). Para a preparação do fluido de estimulação com aditivos, são adicionados em água destilada o anticorrosivo (0,5% v/v) e o preventor de emulsão (0,2% v/v), respectivamente, e por fim, adiciona-se o HCl 37% até atingir a concentração de 15%.

Para avaliar o efeito dos aditivos no ácido clorídrico a 15% (m/m), análises de tensão superficial são importantes para obter informações sobre o impacto do espalhamento do ácido na superfície da rocha e, conseqüentemente, sua penetração em pequenos poros. Através do método Du Noüy, um tensiômetro de força K20 alemão da marca Krüss foi utilizado para estimar a tensão superficial em condições de temperatura ambiente (25°C).

Para compreender a taxa de dissolução do ácido clorídrico na presença e ausência de aditivos nos diferentes tipos de mineralogia, um reator foi desenvolvido utilizando um sistema fechado acoplado a um transdutor de pressão com capacidade máxima de 50 psi, conforme **Figura 2A**. Esse sistema possui

um software interligado que reproduz um gráfico em tempo real da variação de pressão no reator ao longo do tempo. À medida que a reação ocorre, a liberação de CO_2 promove o aumento de pressão no reator, a qual é estabilizada quando todo o carbonato é consumido.

As amostras de rocha foram preparadas com massa de aproximadamente 2g. Para isso, foram feitos discos a partir de plugues de 6" de comprimento e cerca de 1,5" de diâmetro. Os discos foram cortados ao meio e cada um foi lixado até sua massa atingir cerca de 2g (**Figura 2B**).

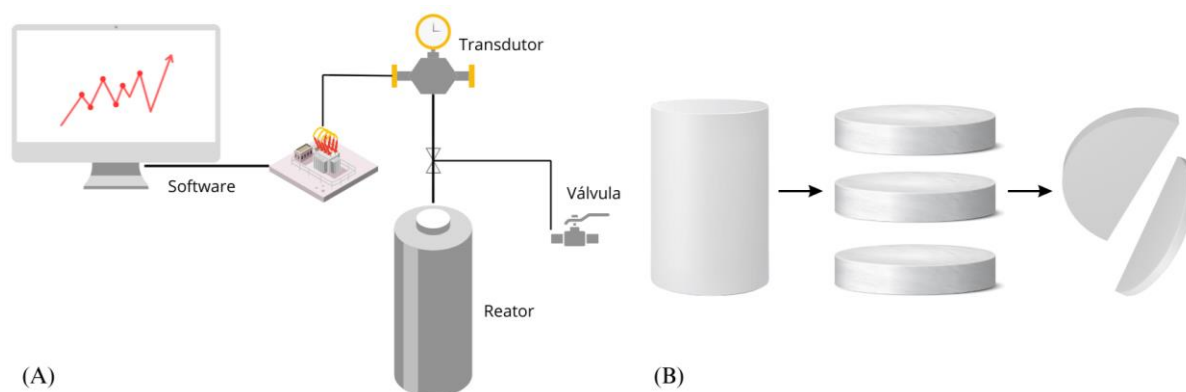


Figura 2: (A) Esquema do reator utilizado no teste de cinética de reação e (B) Preparo das amostras utilizadas no reator.

No teste de cinética de reação utilizou-se cerca de 100 mL de ácido para cada 2g de amostra de rocha. O fluido é inserido no reator e a rocha é disposta num suporte superior sem contato com o ácido. Uma válvula de escape de gás é mantida aberta enquanto o reator é fechado. Para iniciar o teste, a válvula de escape é fechada e o software é conectado e iniciado. A partir de uma agitação, a rocha entra em contato com o ácido e a reação é iniciada. A pressão é monitorada até que seja estabilizada, indicando não haver mais reação. Foram realizados testes em duplicata de cada tipo de rocha em ácido clorídrico com aditivos (CA) e sem aditivos (SA), em temperatura ambiente (25°C).

Resultados e Discussão

A tensão superficial obtida para o HCl 15% foi de $66,01 \pm 0,09$ mN/m. Com a adição de aditivos na solução (concentração volumétrica de ácido = 99,3%, inibidor de corrosão = 0,5%, preventor de emulsão = 0,2%), a tensão superficial caiu para $31,34 \pm 0,06$ mN/m. Essa redução pode ser atribuída à presença de surfactantes nos aditivos, que podem contribuir para formação de espuma em contato com o CO_2 .

A **Figura 3** mostra a comparação dos resultados do DRX para as amostras de rocha IL, WL e BT. Os picos de difração característicos de cada amostra de rocha foram devidamente identificados, indicando frações significativas de cada mineral. Os resultados obtidos estão conforme os padrões de DRX encontrados na literatura (Yoo et al., 2018). Para o WL, os principais picos característicos foram observados a ângulos 2θ de $31,1^\circ$ e alguns pequenos picos para dolomita; pico significativo de $26,76^\circ$ para o quartzo, além de pequenos picos de diopsídio. O pico mais alto na amostra do BT foi observado ao ângulo 2θ de $31,02^\circ$ para dolomita, além da presença de outros picos menores, bem como um pequeno pico em $29,52^\circ$ referente ao CaCO_3 . Já para amostra do IL, observam-se picos significativos em 2θ de $29,46^\circ$ e outros pequenos picos relacionados ao CaCO_3 .

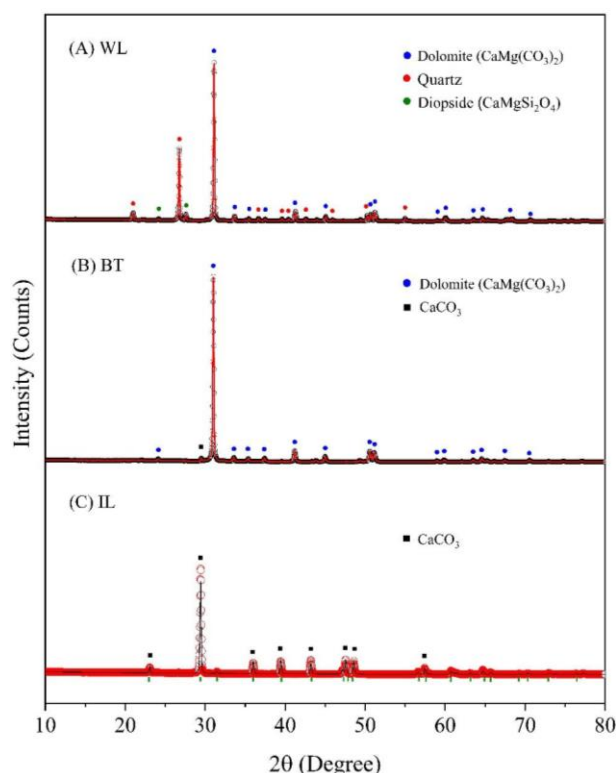


Figura 3: Perfil de refinamento de Rietveld de dados de DRX das rochas carbonáticas (A) Wisconsin Limestone (B) Bonne Terre e (C) Indiana Limestone. Os pontos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida é o ajuste de refinamento de Rietveld.

Para analisar a estrutura da amostra foi aplicado o método Rietveld, utilizando o software MAUD. Os resultados mostraram que a estrutura é trigonal (romboédrica), com um grupo espacial de $R\bar{3}C$ e parâmetros da célula unitária de $a = 4,98 \text{ \AA}$, $c = 17,04 \text{ \AA}$ e $\gamma = 120^\circ$.

A **Tabela 1** apresenta a composição mineralógica das rochas determinadas por fluorescência de Raios X (FRX). O principal componente observado foi o CaO em todas as amostras de rocha analisadas, todavia as amostras de WL e BT exibiram concentrações notáveis de MgO, indicando a característica de um calcário dolomítico. Além disso, a amostra de WL destacou-se pela presença significativa de quartzo (SiO_2).

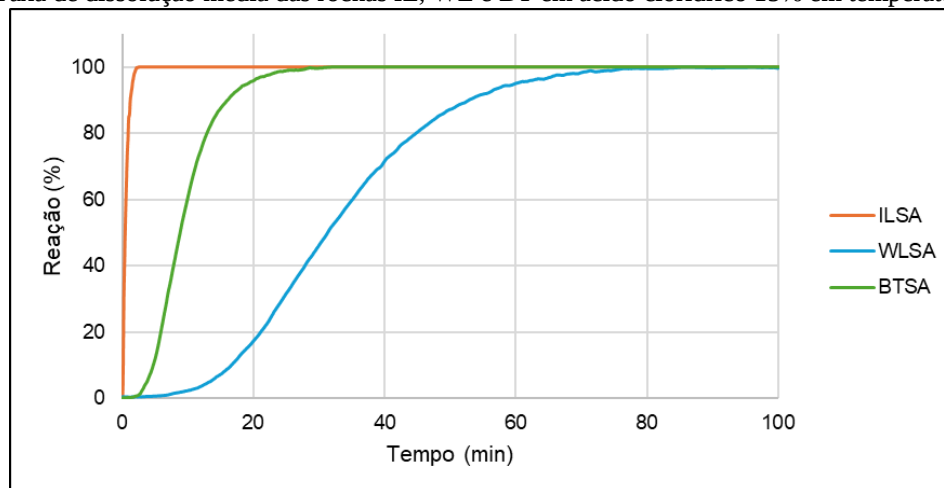
Tabela 1: Composição química (expressa em % em peso) para as rochas IL, WL e BT.

Análise Rocha (%)	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	Mn O	Sc ₂ O ₃	Outros	Total
Bonne Terre	60,8	2,16	28,64	1,03	3,49	2,71	0,16	0,03	0,56	0,3	0,14	100,02
Indiana Limestone	98,578	0,280	-	0,305	-	-	0,397	0,268	-	-	0,172	100
Wisconsin Limestone	40,64	35,11	20,45	2,38	0,3	-	0,74	0,02	0,03	0,13	0,19	99,99

As taxas de dissolução para cada tipo de rocha em HCl 15% sem aditivos, resultantes dos experimentos no reator, demonstraram diferenças significativas (**Figura 4**). Para resultados mais concretos, as reações foram analisadas em 99%. A etapa reacional mais lenta é considerada a mais significativa para determinar a taxa de reação rocha-ácido. Por se tratar de uma rocha composta

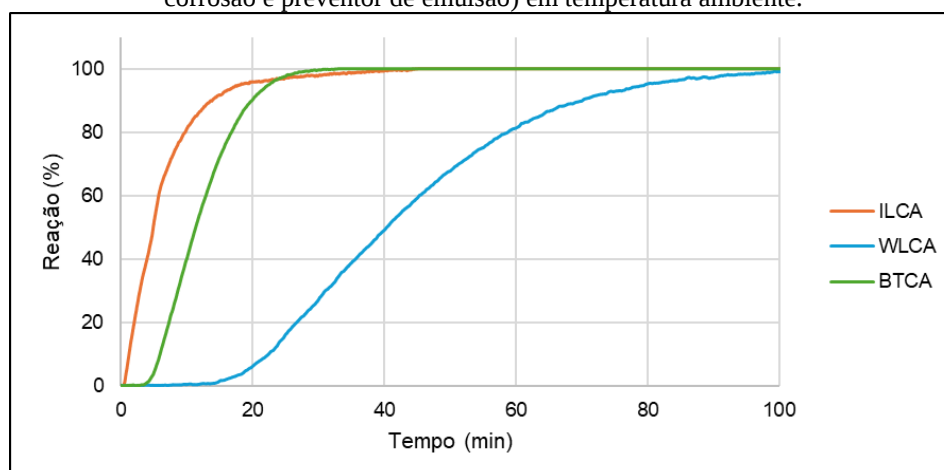
majoritariamente de CaCO_3 , a reação do ILSA é limitada por transferência de massa dos íons H^+ para a superfície rochosa, ou seja, o ácido ao entrar em contato com a superfície reage quase instantaneamente, finalizando em 2,02 min. As demais rochas possuem dolomita e/ou outras impurezas em sua composição, o que pode contribuir para o aumento no tempo de reação. Nessas condições, é possível perceber que as reações são limitadas por reação em superfície nas amostras de WLSA e BTSA, dissolvendo completamente em 74,92 min e 25,23 min, respectivamente.

Figura 4: Taxa de dissolução média das rochas IL, WL e BT em ácido clorídrico 15% em temperatura ambiente.



A adição dos aditivos na composição do fluido reativo alterou as taxas de reação consideravelmente, como observado no **Figura 5**. Na reação, o aditivo gera uma espuma que impede a reação em superfície, dificultando a liberação do CO_2 e, conseqüentemente, a entrada de novos íons de H^+ na reação. Dessa forma, em todas as mineralogias foi observado um retardo na reação das rochas com o ácido e aditivos. O ILCA apresentou um tempo de dissolução final em 36,28 min, enquanto as amostras de WLCA e BTCA dissolveram completamente em 98,94 min e 27 min, respectivamente. A presença de minerais como o quartzo no WL pode justificar as menores taxas de dissolução dessa rocha, por se tratar de um mineral que permanece inerte na solução.

Figura 5: Taxa de dissolução média das rochas IL, WL e BT em ácido clorídrico 15% com aditivos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão) em temperatura ambiente.



Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho permitem compreender que a composição mineralógica das rochas afeta a cinética de reação química com ácido clorídrico, bem como na presença de aditivos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão). A rocha IL possui regime limitado por transferência de massa, enquanto o WL e BT são limitados por reação em superfície. Os experimentos no reator mostraram que as taxas de reação diminuíram significativamente ao comparar as rochas IL e WL, na presença e na ausência dos aditivos. Entretanto, para o BT não foi possível observar mudanças relevantes no tempo de reação entre o BTSA e BTCA, com uma diferença de apenas 2 min. A presença de impurezas minerais encontradas nas rochas possuem um efeito significativo nas taxas de dissolução em ácido clorídrico, principalmente o quartzo que permanece inerte na reação.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar gratidão ao Laboratório de Engenharia de Reservatórios de Petróleo (LABRES/DPET) e ao Laboratório de Poços (LABPOÇO/DPET), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pela oportunidade e suporte oferecidos durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradecemos também à Petrobras pelo financiamento e apoio que foram fundamentais para a realização desta pesquisa.

Referências Bibliográficas

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Relatório do Seminário sobre Aumento do Fator de Recuperação no Brasil, 2017.

AHR, W. M. *Geology of Carbonate Reservoirs*. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.

Bartko, K. M., Acock, A. M., Robert, J. A., & Thomas, R. L. (1997). A Field Validated Matrix Acidizing Simulator for Production Enhancement in Sandstone and Carbonates. SPE European Formation Damage Conference.

Bellarby, Jonathan. *Well completion design*. Elsevier, 2009.

Chacon, O. G.; Pournik, M. Matrix Acidizing in Carbonate Formations. *Processes*, v. 10, n. 1, p. 174, 17 jan. 2022.

Ghommam, M., Zhao, W., Dyer, S., Qiu, X., & Brady, D. (2015). Carbonate acidizing: Modeling, analysis, and characterization of wormhole formation and propagation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 131, 18-33.

Hurst, W., Clark, J. D., & Brauer, E. B. (1968). The skin effect in producing wells. *Journal of the Society of Petroleum Evaluation Engineers*, 1(01).

Khalid, M. A., Sultan, A., & Qiu, X. (2015, September). Revisiting reaction kinetics and diffusion rate of dolomitic rock with HCl. In *SPE North Africa Technical Conference and Exhibition* (p. D021S011R003). SPE.

Martyushev, D. A., Govindarajan, S. K., Li, Y., & Yang, Y. (2022). Experimental study of the influence of the content of calcite and dolomite in the rock on the efficiency of acid treatment. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 208, 109770.

Sahu, P. (2006). Lattice imperfections in intermetallic Ti–Al alloys: an X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method. *Intermetallics*, 14(2), 180-188.

Sharma, M. M. Formation Damage. Em: ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. Acid Stimulation. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016. p. 17–64.

Tavakoli, V. Carbonate Reservoir Heterogeneity. Cham: Springer International Publishing, 2020.

Xue, H., Huang, Z., Zhao, L., Wang, H., Kang, B., Liu, P., ... & Xin, J. (2018). Influence of acid-rock reaction heat and heat transmission on wormholing in carbonate rock. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 50, 189-204.

Wang, Y., Zhou, F., Zhang, Y., Wang, Y., Su, H., Dong, R., ... & Bai, H. (2023). Numerical studies and analysis on reaction characteristics of limestone and dolomite in carbonate matrix acidizing. *Geoenergy Science and Engineering*, 222, 211452.

Zhou, X., Xu, Z., Xia, Y., Li, B., & Qin, J. (2020). Pore-scale investigation on reactive flow in porous media with immiscible phase using lattice Boltzmann method. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 191, 107224.