

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



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE RELATIVA ÁCIDO-ROCHA NA OBTENÇÃO DAS TAXAS DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS

AUTORES:

Álvaro Antônio dos Santos de Lima ¹, João Victor da Silva Fonseca¹, Brenda Matos da Costa¹, Daniel Nobre Nunes da Silva¹, Emanuele Dutra Valente Duarte ¹, Sérgio Taveira de Camargo Júnior², Rafael Japiassú Leitão², Pedro Tupã Pandava Aum¹

INSTITUIÇÃO:

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

²Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil.

INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE RELATIVA ÁCIDO-ROCHA NA OBTENÇÃO DAS TAXAS DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS

Resumo

A acidificação matricial é um dos métodos mais utilizados nas operações de estimulação, visto que esta técnica permite a criação de canais de alta condutividade, denominados de *wormholes*, que aumentam e/ou restauram a permeabilidade de uma região próxima ao poço através do contato do ácido com a formação. Em rochas carbonáticas, o ácido dissolve a formação podendo formar vários padrões de dissolução diferentes (face, cônico, *wormhole* dominante, ramificado e compacto). O tipo de padrão de dissolução que será formado depende não apenas da reatividade rocha-ácido, mas também da velocidade em que o ácido escoar no meio poroso. Como a reação se dá entre o fluido e um sólido, tem-se uma reação heterogênea. Sendo assim, a maneira como a taxa de dissolução da rocha é avaliada influenciará nos resultados. Este estudo tem como objetivo analisar a influência da velocidade relativa da rocha-ácido na obtenção da taxa de reação a partir da comparação dos perfis de concentração de Ca^{2+} consumidos em dois tipos de dissoluções diferentes, denominadas de Estática (0 rpm) e dinâmica (100 rpm). Durante esses procedimentos, foram realizadas coletas distintas de ambas as dissoluções, resultando em três pontos de extração. Esses pontos foram estabelecidos em relação a área exposta da rocha, localizadas verticalmente a 2 cm acima da rocha, além de 1 cm e 4 cm abaixo da rocha, designados como P1, P2 e P3, respectivamente. Os resultados mostraram que na dissolução estática os pontos de coleta apresentaram concentrações diferentes de Ca^{2+} , enquanto na dissolução dinâmica as curvas de concentração foram próximas entre si, como resultado da velocidade de rotação que contribui para homogeneização do sistema ácido. Além disso, na dissolução dinâmica, observou-se aumento da taxa de reação devido ao aumento da disponibilidade de íons H^+ na interface rocha-fluido. A taxa de reação na dissolução estática foi de $1,44 \times 10^{-5}$, $1,59 \times 10^{-5}$ e $1,31 \times 10^{-5}$ mol/(cm²·s) e para a dissolução dinâmica $1,71 \times 10^{-5}$, $1,69 \times 10^{-5}$ e $1,63 \times 10^{-5}$ mol/(cm²·s), sequencialmente para os pontos P1, P2 e P3. Os resultados de dissolução estática e dinâmica comprovam que a hidrodinâmica do fluido facilita o processo difusivo a partir da homogeneização do sistema reacional. Sendo assim, para a metodologia dinâmica o ponto de coleta de alíquotas tem menor impacto na obtenção das taxas de reação carbonato-HCl.

Palavras-chave: Dissolução estática, dissolução dinâmica, pontos de coleta, *indiana limestone*, taxa de reação, concentração de cálcio.

Abstract

Matrix acidizing is one of the most widely used methods in stimulation operations, as this technique allows the creation of high-conductivity channels, called wormholes, which increase and/or restore the permeability of a region near the well through the contact of the acid with the formation. In carbonate rocks, the acid dissolves the formation and can form several different dissolution patterns (face, conical, dominant wormhole, branched, and compact). The type of dissolution pattern formed depends not only on the rock-acid reactivity but also on the speed at which the acid flows through the porous medium. As the reaction takes place between the fluid and a solid, it is a heterogeneous reaction. Therefore, the method used to evaluate the dissolution rate of the rock will influence the results. This study aimed to analyze the influence of the relative rock-acid speed on the reaction rate by comparing the Ca^{2+} concentration profiles consumed in two different types of dissolution, referred to as Static (0 rpm) and Dynamic (100 rpm). During these procedures, different samples were taken from both dissolutions, resulting in three extraction points. These points were established relative to the exposed area of the rock, located vertically at 2 cm above the rock, as well as 1 cm and 4 cm below the rock,

designated as P1, P2, and P3, respectively. The results showed that in static dissolution the collection points had different Ca^{2+} concentrations, while in dynamic dissolution the concentration curves were similar, due to the speed of rotation contributing to the homogenization of the acid system. Furthermore, in dynamic dissolution, an increase in the reaction rate was observed due to the increased availability of H^+ ions at the rock-fluid interface. The reaction rate for static dissolution was $1,44 \times 10^{-5}$, $1,59 \times 10^{-5}$ and $1,31 \times 10^{-5}$ $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ and for dynamic dissolution $1,71 \times 10^{-5}$, $1,69 \times 10^{-5}$ e $1,63 \times 10^{-5}$ $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$, sequentially for points P1, P2, and P3. The static and dynamic dissolution results show that the fluid's hydrodynamics facilitate the diffusive process by homogenizing the reaction system. Therefore, for the dynamic methodology, the aliquot collection point has less impact on obtaining the carbonate-HCl reaction rates.

Keywords: Static dissolution, dynamic dissolution, collection points, indian limestone, reaction rate, calcium concentration.

1. Introdução

As acumulações de hidrocarbonetos em formações carbonáticas representam cerca de dois terços das reservas mundiais (SHA et al., 2018; ABDOLLAHI et al., 2021; MALAKHOV et al., 2024). O uso de técnicas de estimulação de poço torna-se extremamente importante para a otimização dos recursos das reservas, pois melhoram a conexão do poço com o reservatório. Em reservatórios carbonáticos, uma das principais técnicas utilizadas é a acidificação de matriz (ECONOMIDES; NOLTE, 2000; MACHADO; VILANI, 2010; CARVALHO, 2016). A injeção de ácido no reservatório cria canais de elevada permeabilidade denominados de ‘wormholes’, desse modo, a produção é otimizada (MOHAMMADI, 2024). O ácido mais utilizado é o ácido clorídrico (HCl), devido a sua alta reatividade com os carbonatos, o baixo custo de aquisição e a disponibilidade no mercado (KALFAYAN, 2008). Contudo, devido à alta taxa de reação, a utilização do HCl requer um controle sobre a reação para que o ácido não seja totalmente consumido próximo ao local de injeção (LUCAS et al., 2023). Assim, a acidificação por meio do HCl é desafiadora, pois a velocidade de reação é alta, isto pode acarretar na necessidade de altas vazões de fluidos para que a injeção seja viável (LUCAS, 2020). Além disso, é preciso levar em consideração a mineralogia presente nas amostras, pois ela pode influenciar na taxa de reação dos reservatórios carbonáticos (TAYLOR; NASR-EL-DIN; MEHTA, 2006). A formação dos *wormholes* é resultado da interação entre o ácido presente na fase líquida e a rocha, esta interação promove a dissolução dos minerais (LIU et al., 2020). A avaliação das taxas de reação em sistemas heterogêneas (quando ocorrem em mais de uma fase) é complexa, pois tem influência da velocidade relativa do fluido com a rocha. A determinação da taxa de reação é fundamental para o projeto de acidificação. Contudo, os trabalhos na literatura reportam diferentes metodologias para a obtenção da taxa, incluindo métodos estáticos e dinâmicos. A dissolução dinâmica, em laboratório é realizada pela inclusão de rotação ao sistema (PENG et al., 2015). Em contrapartida, a dissolução estática ocorre de modo controlado sem perturbações imposta ao sistema (JORA et al., 2021).

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da velocidade relativa na interação rocha-fluido. Além disso, avaliar como o ponto de coleta da amostra influencia no cálculo da taxa de dissolução tanto no caso dinâmico e no estático.

2. Metodologia

As amostras utilizadas neste estudo foram da formação *Indiana Limestone*, devido ao elevado teor de calcita, superior a 97%. As análises petrofísicas das amostras e a avaliação das suas dimensões, foram explicitados no subtópico 2.1. A solução utilizada nos experimentos foi o ácido clorídrico 15% (m/m), com a preparação descrita no subtópico 2.2. Sequencialmente, foram realizados os experimentos de dissolução estática e dinâmica com 3 pontos de coletas distintas, conforme

metodologia abordada no subtópico 2.3. Ademais, os resultados obtidos foram expressos através da concentração de cálcio e a taxa de reação, cujas equações estão apresentadas no subtópico 2.4. A Figura 1 mostra a metodologia geral utilizada.

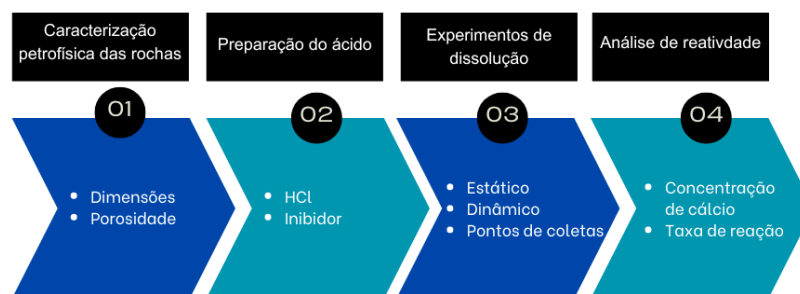


Figura 1: Fluxograma da metodologia e suas particularidades propostas.

2.1. Caracterização Petrofísica

Para a realização dos experimentos foram utilizados 2 discos de rochas carbonáticas, provenientes da formação *indiana limestone* (IL) com 97% de composição de calcita (CaCO_3). Esses discos foram separados para ensaios de dissolução estática (D.E) e dinâmica (D.D), sendo então denominados de D.E-IL e D.D-IL. As dimensões dos discos foram aferidas com auxílio de um paquímetro, tendo tamanhos aproximados de 3,81 cm de comprimento e 1,65 cm de diâmetro. Para determinar a porosidade dos discos, foi utilizado um porosímetro (DCI, Helium Porosimeter) e os resultados representam a média de triplicatas demonstrados na Tabela 1.

Então, as amostras foram saturadas usando um saturador (DCI, Saturator), garantindo que as rochas sejam totalmente saturadas através da pressurização a vácuo. A princípio o disco é colocado dentro da câmara de saturação e em seguida é aplicado vácuo durante 4 horas para retirar todo ar presente na rocha. Posteriormente, a câmara de saturação é abastecida com água ultrapura (AUP) e submetida a uma pressão de 2000 psi por 12 horas.

Tabela 1: Dados gerais da petrofísica.

Código das Amostras	Formação	Porosidade (%)
D.E-IL	<i>Indiana Limestone</i>	19,75
D.D-IL	<i>Indiana Limestone</i>	20,69

2.2. Preparação do ácido

A preparação da solução de ácido clorídrico (HCl) 15% (m/m) foi elaborada a partir da diluição de Ácido Clorídrico (NEON, pureza 37%) utilizando água ultrapura (AUP) com uma resistividade de 13,8 MΩ.cm a 24°C. Ademais, a formulação contém 1% (v/v) de inibidor de corrosão (LPS 3 rocol). A solução foi aquecida em uma placa aquecedora (Solidsteel) até que atinja a estabilidade a uma temperatura de 45°C (± 1 °C), para dar início aos experimentos de dissolução estática e dinâmica.

2.3. Experimentos de dissolução e coleta

Os procedimentos de dissolução estática (D.E) e dinâmica (D.D), estão ilustrados pela Figura 2. Antes da realização dos experimentos é necessário que as bordas da rocha estejam isoladas, deixando

apenas a área superficial de uma face do disco em contato com o fluido. Este isolamento é realizado através da fita de politetrafluoretileno (PTFE), com a função de prevenir qualquer interação rocha-fluido, exceto da face exposta.

Os experimentos de dissolução estática se caracterizam como uma interação sem rotação (0 rpm), onde a rocha é fixada através de um suporte fornecido pelo agitador mecânico (Solidsteel) e a solução ácida sobre um aquecedor (Solidsteel) para que a temperatura se mantenha a 45°C, tendo uma variação de temperatura entre 44 e 46°C. A dissolução dinâmica é análoga ao experimento de dissolução estática, no entanto, com a adição de uma rotação de 100 rpm ao sistema.

Para acompanhar a variação da concentração de cálcio na solução, alíquotas de 5 ml foram coletadas em três pontos, denominados de P1, P2 e P3, conforme mostrado na Figura 3. Esses pontos foram estabelecidos em relação à face exposta da rocha, localizadas verticalmente a 2 cm acima da rocha (P1), 1 cm (P2) e 4 cm (P3) abaixo da rocha. As coletas foram realizadas a cada 120 segundos até 600 segundo da reação. Então, as amostras foram analisadas através de absorção atômica (AA) para quantificação da concentração de cálcio na solução, a qual está associada ao consumo da rocha conforme a reação química apresentada na Equação (1), para as rochas de calcita.

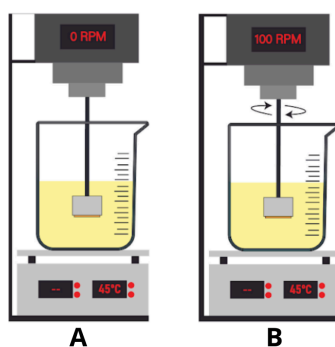


Figura 2: Experimentos de dissolução estática (A) e dissolução dinâmica (B).

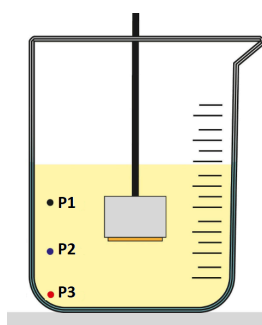


Figura 3: Os pontos de coletas esquematizados.

2.4. Obtenção da taxa de reação

2.4.1 Concentração de cálcio (Ca^{2+})

No decorrer das análises para avaliar a concentração de íons cálcio (Ca^{2+}) nas amostras, aplicou-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (AA), utilizando gás acetileno como combustível no queimador e lâmpadas de cátodo oco específica para cálcio como fonte de radiação. Nesse contexto, aplicou-se o princípio da lei de Lambert-Beer, que estabelece uma relação entre a absorbância de uma solução e a concentração dos componentes presentes. A concentração foi medida após a construção da curva de calibração do Ca^{2+} no intervalo de 120 segundos.

2.4.2 Taxa de reação

A taxa de reação pode ser determinada pela Equação (2), sendo possível quantificar o gradiente da concentração de cálcio ao longo do tempo ($\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt}$) a partir da inclinação da curva obtida no gráfico de Concentração de cálcio *versus* tempo, enquanto a área do inicial do disco (A_0) é calculado utilizando a Equação (3).

$$r_{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{1}{A_0} \cdot \frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \quad (2)$$

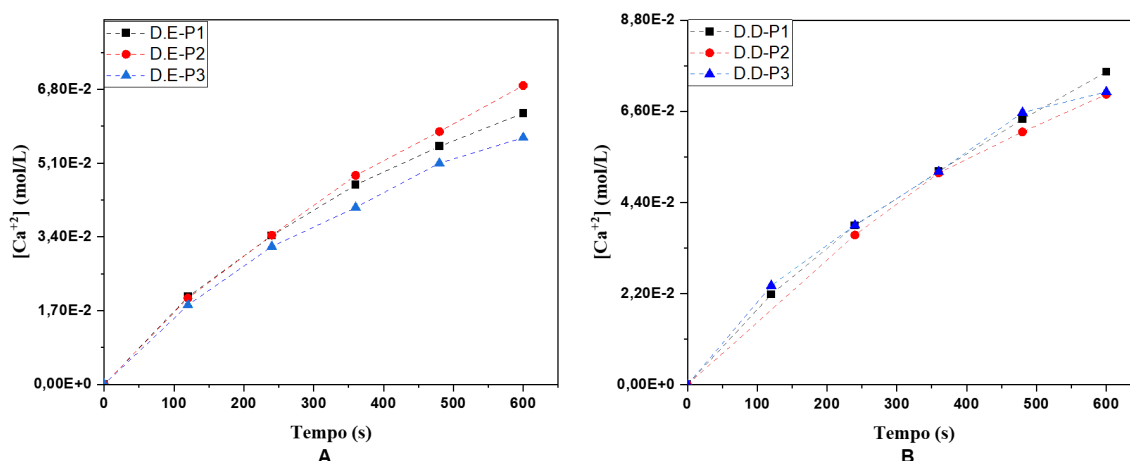
$$A_0 = \frac{Ac}{(1-\phi)} \quad (3)$$

Onde: A_0 é a área inicial (cm^2), Ac é a área da seção transversal do disco (πr^2 , cm^2), ϕ é a porosidade (%), r é o raio do disco (cm), $r_{[\text{Ca}^{2+}]}$ é a taxa de reação da interação rocha-fluido ($\text{mol}/(\text{cm}^2.\text{s})$) e $\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt}$ é o gradiente da concentração de cálcio ao longo do tempo (mol/s).

3. Resultados e Discussão

3.1 Concentração de cálcio

Na Figura 4, é apresentado o comportamento da concentração de cálcio no tempo, obtida em experimentos de dissolução estática (A) e dinâmica (B). Os resultados obtidos da comparação das dissoluções estática e dinâmica nos primeiros 600 segundos mostram que as concentrações de cálcio encontradas são maiores na dissolução dinâmica devido à rotação de 100 rpm no sistema, indicando que a hidrodinâmica do fluido estimula a rápida dissolução cálcio, ocasionando uma alta concentração de cálcio nas primeiras coletas. Na dissolução estática, as concentrações de cálcio aumentaram linearmente nos três pontos de coleta, porém mostrando um afastamento gradual entre si. Em contrapartida, durante o processo de dissolução dinâmica, foi constatada uma homogeneidade nos três pontos avaliados, resultando em uma uniformidade na concentração de cálcio. Portanto, para D.D., esse fenômeno pode ser atribuído à hidrodinâmica do fluido, que promoveu uma distribuição eficiente do cálcio em todo o sistema.



Figuras 4: Variação da concentração de cálcio no tempo em diferentes pontos de coletas em rochas indianas limestone (IL), nas dissoluções estática (A) e dinâmica (B).

3.2 Taxa de reação

Os dados referentes às taxas de reação obtidas através dos ensaios de dissolução estática e dinâmica em discos de *indiana limestone* podem ser observados na Figura 5. As taxas de reações são consideradas uniformes em todo o sistema. No entanto, dependendo dos parâmetros estabelecidos, pode ser necessário um período adicional para alcançar a estabilização. Os resultados indicam variações nas taxas de reação devido às distinções nos métodos de dissolução empregados e nos diferentes pontos de coleta, conforme descrito a seguir: para dissolução estática $1,44 \times 10^{-5}$, $1,59 \times 10^{-5}$ e $1,31 \times 10^{-5}$ mol/(cm²·s) e para a dissolução dinâmica $1,71 \times 10^{-5}$, $1,69 \times 10^{-5}$ e $1,63 \times 10^{-5}$ mol/(cm²·s), respectivamente para os pontos P1, P2 e P3. Nota-se que a rotação no sistema aumenta a quantidade de íons H⁺ disponíveis na interface rocha-fluido, agindo como um catalisador na reação química. Ademais, a existência de dióxido de carbono (CO₂) na fase gasosa, em virtude de o experimento ser conduzido à pressão atmosférica (~1 atm), influenciam em altos valores de taxa de reação, uma vez que as bolhas de CO₂ ajudam no transporte dos íons H⁺, resultando em um fornecimento significativo de ácido novo para a interface rocha-fluido. A análise da dissolução dinâmica revela uma similaridade nas taxas de reação nos pontos P1 e P2. Entretanto, o ponto P3, localizado mais distante da superfície de reação com a rocha, apresenta uma taxa de reação inferior devido à incapacidade das bolhas de CO₂ alcançarem essa região. Em contrapartida, na dissolução estática, a taxa de reação não é uniforme, com uma redução significativa nos pontos mais distantes da região de reação. Esta disparidade deve-se à ausência de agitação no fluido, que limita o transporte eficiente dos reagentes.

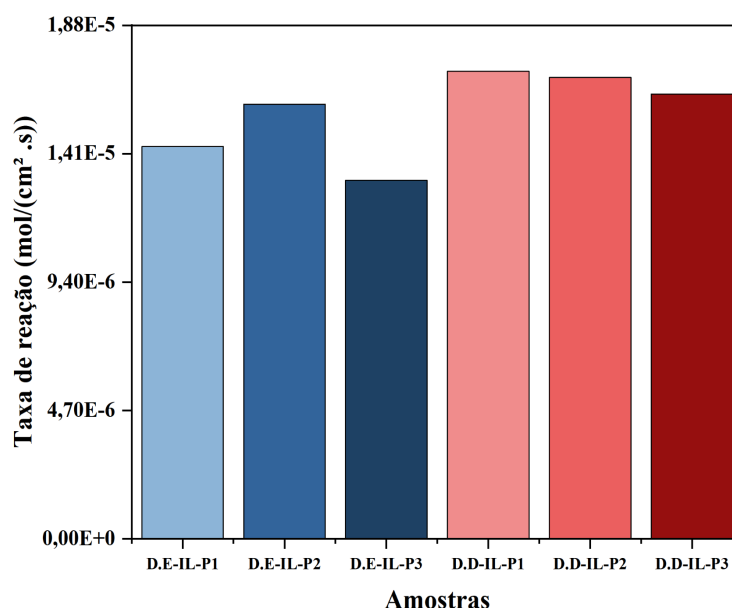


Figura 5: Comparação da taxa de reação das dissoluções estáticas e dinâmicas das rochas de IL.

4. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se a influência da velocidade relativa da interação rocha-fluido na obtenção das taxas de reação em rochas carbonáticas, especificamente a rocha *indiana limestone* em HCl. Também se avaliou a influência do ponto de coleta da amostra na taxa de dissolução calculada para os casos estáticos e dinâmicos. Os principais resultados mostraram que:

- A hidrodinâmica do fluido influencia diretamente na taxa de reação, sendo assim, a dissolução dinâmica se sobressai em relação a dissolução estática;
- A velocidade no sistema da interação rocha-fluido promove uma maior disponibilidade de íons de H^+ para superfície da rocha, agindo como um acelerador da reação (global) atuando diretamente no incremento da taxa de reação medida nos discos de *indiana limestone*;
- Os resultados de coleta em diferentes pontos da amostra, indicam que a inserção da rotação no sistema promove uma uniformização na taxa de reação;
- Devido ao experimento ser realizado sob condições de pressão atmosférica, ocorre a presença de dióxido de carbono formando uma fase gasosa. A existência de CO_2 (g) no sistema interfere no transporte de íons H^+ para a interface rocha-fluido.
- Os pontos de coleta exercem uma influência relevante nos resultados da taxa de dissolução. Este comportamento acontece devido aos pontos mais próximos estarem em maior proximidade com a interface rocha-fluido.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à infraestrutura do Laboratório de Ciência e Engenharia do Petróleo (LCPetro), a Petrobras pelo apoio financeiro por meio do projeto nº 2019/00154-4 e à Pró-reitora de Extensão (PROEX) da UFPA pelo auxílio.

6. Referências Bibliográficas

ABDOLLAHI, R.; ESFANDYARI, H.; PARI, M. N.; DAVARPANAH, A. Conventional diverting techniques and novel fibr-assisted self-diverting system in carbonate reservoir acidizing with successful case studies. **Petroleum Research**, v. 6, n. 3, p. 247-256, 2021.

CARVALHO, R.L **Estimulação em reservatórios carbonáticos**. 2016.

ECONOMIDES, M.J.; NOLTE, K.G. **Reservoir Stimulation**, 3rd ed.; Wiley and Sons Ltd.: West Sussex, UK, 2000.

JORA, M. Z.; SOUZA, R. N .; OLIVEIRA, E. L.; SPEGLICH, C.; BONAGAMBA, T. J.; SABADINI, E. Static acid dissolution of carbonate outcrops investigated by 1H NMR and X-ray tomography. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 207, p. 109124, 2021.

KALFAYAN, L. **Production enhancement with acid stimulation** (2nd ed.). Pennwell Corporation, 2008.

LUCAS, C.R S. **Desenvolvimento de sistemas microemulsionados retardados para aplicação na estimulação ácida em reservatórios carbonáticos**. 2020. 173f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2020.

LUCAS, C.R S.; NEYRA, J.R.; ARAÚJO, E.A.; SILVA, D.N.N.; LIMA, M.A.; RIBEIRO, D. A. M.; AUM, P. T. P. Carbonate Acidizing — A Review on Influencing Parameters of Wormholes Formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 220, p. 111168, 2023.

LIU, P.; REN, X.; KONG, L.; YAO, J. Three-dimensional simulation of acidizing process in carbonate rocks using the Darcy–Forchheimer framework. **Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles**, v. 75, p. 48, 2020.

MACHADO, C. J. S.; VILANI, R. M. Aspectos conceituais do licenciamento ambiental na conservação de recursos naturais não renováveis: exploração de petróleo e gás natural no Brasil. **Revista de Informação Legislativa, Brasília**, v. 47, n. 188, p. 143-152, 2010.

MALAKHOV, A. O.; LEUKHINA, M. A.; VALISHEVA, D. I.; ZHARKOV, D. A.; BADRETDINOV, E. N.; KADYROV, R. I.; LUTFULLIN, A. A. Evaluation of the Effectiveness of the Acid Treatment of Low-Permeability Carbonate Reservoirs Using a Developed Foam-Acid Composition Through Physical Modeling and 3D and 4D Tomography on Core Models. In: **SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia**, 2024.

MOHAMMADI, S. Mechanistic analysis of matrix-acid treatment of carbonate formations: An experimental core flooding study. **Heliyon**, v. 10, n. 3, 2024.

PENG, J.; CRAWSHAW, P .C.; MAITLAND, G.C; TRUSLER J. P. M. Kinetics of calcite dissolution in CO₂-saturated water at temperatures between (323 and 373) K and pressures up to 13.8 MPa. **Chemical Geology**, v. 403, p. 74-85, 2015.

SHA, F.; XIAO, L.; MAO, Z.; JIA, C. Petrophysical characterization and fractal analysis of carbonate reservoirs of the eastern margin of the pre-Caspian Basin. **Energies**, v. 12, n. 1, p. 78, 2018.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A.; MEHTA, S. Anomalous Acid Reaction Rates in Carbonate Reservoir Rocks. **SPE Journal**, January 2004, p. 1–17, 2006.