

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



TÍTULO DO TRABALHO:

O EFEITO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO NA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS DANIFICADAS

AUTORES:

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

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

O EFEITO DO FLUIDO DE PERFURAÇÃO NA CINÉTICA DE DISSOLUÇÃO DE ROCHAS CARBONÁTICAS DANIFICADAS

Resumo

Durante o processo de perfuração, o fluido de perfuração desempenha um papel substancial para lubrificar e resfriar a broca, levar os cascalhos até a superfície e garantir a estabilidade do poço. As características do fluido em conjunto com as condições operacionais possibilitam que haja a formação do reboco nas paredes do poço a partir da deposição dos sólidos, impedindo a perda excessiva de fluido para a formação. No entanto, esse processo pode ocasionar danos à formação, reduzindo sua permeabilidade devido à obstrução dos poros em torno do poço, resultando, consequentemente, na redução da produção. Dessa forma, para restabelecer ou aumentar a produção de petróleo, métodos de estimulação como a acidificação de matriz podem ser empregados. Em reservatórios carbonáticos, a injeção de ácido cria caminhos de dissolução, conhecidos como buracos de minhoca ou 'wormholes', que ultrapassam a zona danificada afetada pelo fluido de perfuração. O ácido clorídrico (HCl) é o mais utilizado pelo seu alto poder de dissolução, pelo custo-benefício e por formar produtos de reação solúveis em água. Para evitar efeitos adversos como corrosão da metalurgia e novos danos à formação causados por emulsões, são utilizados aditivos como o preventor de emulsão e o inibidor de corrosão. O objetivo desse trabalho é analisar a influência do reboco formado pelo fluido de perfuração, no tempo de reação do HCl 15% puro e na presença dos aditivos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão) quando em contato com rochas carbonáticas de afloramento, Indiana Limestone, íntegras e danificadas. Para isso, foi utilizado um reator para monitorar o aumento da pressão no decorrer do tempo, mediante a formação de CO₂ durante a reação. Além disso, foram realizadas caracterizações do fluido de perfuração (peso, pH e viscosidade), do fluido de estimulação (tensão superficial) e da rocha - difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX). Os resultados indicaram que tanto os aditivos do fluido de estimulação quanto do fluido de perfuração tiveram um impacto significativo na cinética de reação.

Palavras-chave: dano à formação, fluido de perfuração, acidificação de matriz, tempo de reação.

Abstract

During the drilling process, drilling fluid shows a substantial role in lubricating and cooling the drill bit, carrying cuttings to the surface, and ensuring wellbore stability. The fluid's characteristics, combined with operational conditions, allow the formation of a mud cake on the wellbore walls through the deposition of solids, preventing excessive fluid loss to the formation. However, this process can cause formation damage by reducing its permeability due to pore blockage around the wellbore, consequently reducing production. Thus, to restore or enhance oil production, stimulation methods such as matrix acidizing can be employed. In carbonate reservoirs, acid injection creates dissolution pathways, known as wormholes, which bypass the damaged zone affected by the drilling fluid. Hydrochloric acid (HCl) is the most commonly used due to its high dissolving power, cost-effectiveness, and the formation of water-soluble reaction products. To avoid adverse effects such as metal corrosion and new formation damage caused by emulsions, additives like emulsion preventers and corrosion

inhibitors are used. The objective of this work is to analyze the influence of the mud cake formed by the drilling fluid on the reaction time of pure 15% HCl in the presence of additives (corrosion inhibitor and emulsion preventer) when in contact with intact and damaged outcrop carbonate rocks, specifically Indiana Limestone. For this purpose, a reactor was used to monitor the increase in pressure over time, due to the formation of CO₂ during the reaction. Additionally, characterizations of the drilling fluid (weight, pH, and viscosity), the stimulation fluid (surface tension), and the rock - X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF) were performed. The results indicated that both the stimulation fluid additives and the drilling fluid had a significant impact on the reaction kinetics.

Keywords: damage formation, drilling fluid, matrix acidizing, reaction time.

Introdução

Rochas reservatórios podem ser definidas como rochas permo-porosas, ou seja, possuem tanto permeabilidade quanto porosidade, permitindo o armazenamento e a movimentação de hidrocarbonetos, e os principais reservatórios existentes encontram-se em formações carbonáticas e areníticas (GANAT, 2020). Dentro das reservas existentes no mundo, estima-se que 60% de óleo e 40% de gás encontram-se em reservatórios de rochas carbonáticas. No Brasil, após a descoberta do pré-sal da Bacia de Santos, os reservatórios carbonáticos ganharam destaque, representando 62% das reservas totais de petróleo e gás natural (ANP, 2017).

No entanto, durante as etapas de perfuração, completação, workover, estimulação e produção, podem ocasionar na redução da permeabilidade dessas rochas, prejudicando a capacidade dos fluidos de escoar para o poço, fenômeno conhecido como dano à formação. Entre essas atividades, a etapa de perfuração é conhecida como o principal iniciador desses danos, uma vez que a formação virgem entra em contato pela primeira vez com o fluido de perfuração, que acaba invadindo a formação e obstruindo os poros ao redor do poço (JILANI et al., 2002).

A maioria dos poços utiliza fluidos à base de água, frequentemente enriquecidos com sal para estabilizar formações de argila (CAENN; CHILLINGAR, 1996). Esse fluido desempenha um papel substancial para lubrificar e resfriar a broca, levar os cascalhos até a superfície e garantir a estabilidade do poço. Para que essa estabilidade seja efetiva, é necessário que a pressão hidrostática exercida pelo fluido seja mantida dentro da janela operacional, ou seja, acima da pressão de poros ('overbalance'), prevenindo o fluxo indesejado de fluidos do reservatório para o interior do poço (kick), e abaixo da pressão de fratura. As características do fluido de perfuração em conjunto com as condições operacionais possibilitam que haja a formação do reboco nas paredes do poço a partir da deposição dos sólidos, impedindo a perda em excesso de fluido para a formação, denominado filtrado (SIDDIG; MAHMOUD; ELKATATNY, 2020). No entanto, para JILANI et al. (2002), é nos primeiros segundos de contato do fluido de perfuração com a formação, antes da formação do reboco, que ocorre uma grande invasão de sólidos e fluidos. Essas perdas precoces ocorrem antes que o reboco possa ter uma contribuição significativa no comprometimento geral da formação, causando uma redução na permeabilidade da rocha, resultando, conseqüentemente, na redução da produção.

Para restabelecer ou melhorar a produção de petróleo, métodos de estimulação como a acidificação de matriz, fraturamento hidráulico e fraturamento ácido podem ser empregados. A acidificação de matriz, em reservatórios carbonáticos, consiste na injeção de ácido que cria caminhos de dissolução, conhecidos como buracos de minhoca ou 'wormholes', a fim de ultrapassar a zona em

torno do poço danificada (ALI; NASR-EL-DIN, 2020). Nesse tipo de reservatório, o ácido mais utilizado é o ácido clorídrico (HCl), devido seu alto poder de dissolução, além de possuir um melhor custo-benefício e formar um sal (CaCl_2) solúvel em água como produto de reação (CHACON; POURNIK, 2022; HENDRICKSON; THOMAS; ECONOMIDES, 1992). Para evitar efeitos indesejáveis da estimulação, pode-se utilizar aditivos como o preventor de emulsão, que, não só previne danos à formação, mas também facilita a separação da mistura água/óleo durante o processamento primário, como também o inibidor de corrosão para proteger a metalurgia (BELLARBY, 2009).

Diante disso, este trabalho tem como objetivo realizar um estudo comparativo do tempo de dissolução de amostras de rochas carbonáticas Indiana Limestone, tanto danificadas com fluido de perfuração base água quanto não danificadas, em soluções de HCl 15% (m/m) e HCl 15% (m/m) com aditivos, visando compreender a interação e a eficácia do ácido com a rocha e com o fluido.

Metodologia

Para a execução dos testes, foram utilizados ácido clorídrico com concentração de 15% (m/m), ácido clorídrico com aditivos (preventor de emulsão e inibidor de corrosão), fluido de perfuração base água e rochas carbonáticas de afloramento Indiana Limestone. A metodologia foi dividida em preparo e caracterização dos fluidos e das amostras de rochas utilizadas, além do teste de dissolução.

Preparo e caracterização dos fluidos

O preparo do ácido clorídrico (HCl) sem aditivos consistiu na diluição do HCl (37% m/m) com água destilada até que a solução atingisse a concentração de 15% (m/m). Para o preparo do ácido com aditivos, adicionou-se à água destilada, o anticorrosivo, na concentração de 0,5% v/v, e o preventor de emulsão, na concentração de 0,2% v/v. Em seguida, o HCl 37% foi incorporado à mistura até que a concentração de 15% fosse atingida.

O fluido de perfuração base água foi preparado utilizando água industrial, inibidor de argila, anticorrosivo, viscosificante, redutor de filtrado, antiespumante, alcalinizante, adensante e bactericida. A água foi inserida em um misturador Hamilton Beach - Fann em agitação contínua, com os aditivos adicionados individualmente.

Para a caracterização do ácido puro e com aditivos, foram realizados teste de tensão superficial utilizando um tensiômetro de forças semi-automático da marca alemã Kruss, modelo K20, empregando o método Du Noüy, que mede a força exercida do fluido sob um anel de platina. Com o fluido de perfuração foram realizados testes de viscosidade plástica, pH e peso específico. A viscosidade plástica foi determinada utilizando um viscosímetro rotacional da marca OFITE. Durante o teste, foram aplicadas velocidades de 600 e 300 rpm e, com base nos dados obtidos, foi calculado o grau de viscosidade plástica do fluido utilizando a equação $VP = (L600) - (L300)$.

Para determinar o peso específico (PE) do fluido, foi utilizado uma balança densimétrica Fann 140 com alta precisão conforme o padrão API-13B-1 de 2003. O fluido foi colocado no copo coletor e fechado hermeticamente. Em seguida, o cursor foi deslizado até que o braço graduado estivesse nivelado de acordo com um tubo nivelador na viga. Por fim, o peso específico foi lido ao lado esquerdo do cursor. Para medir o pH, foi utilizado um pHmetro digital da MS Tecnozon. O eletrodo de vidro do pHmetro foi imerso no fluido, criando uma diferença de potencial entre o bulbo de vidro e a solução, que foi então convertida em uma leitura digital do pH da solução.

Preparo e caracterização das amostras

No preparo das amostras, foram realizados cortes em plugues de rocha de 6 polegadas de comprimento para formar discos. Em seguida, esses discos foram cortados ao meio e lixados até atingirem uma massa de 2g.

Figura 1: Processo de corte das amostras

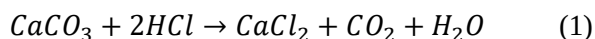


Com as rochas prontas, foram selecionadas 4 amostras para analisar a influência do fluido de perfuração. Essas amostras foram submersas em um béquer contendo o fluido de perfuração e, em seguida, colocadas em uma estufa a vácuo por 1 hora visando a máxima penetração do fluido nos poros da rocha. Após essa etapa, as amostras foram colocadas em uma placa de Petri e foram aplicadas camadas de fluido em suas superfícies. Por fim, as amostras foram colocadas em uma estufa com temperatura de 60°C para secagem, permitindo a formação de uma película inerte que simula o reboco.

Para as caracterizações da rocha, elas foram maceradas e peneiradas para as análises de Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX). O DRX foi realizado para identificação dos minerais presentes na amostra, utilizando um difratômetro de mesa alemão, Bruker D2 Phaser, que contém um detector Lynxeye. A análise foi realizada em temperatura ambiente (25 °C) e em uma faixa de ângulo geométrico de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$), variando de 10° a 80°, com passos de 0.02° e uma taxa de varredura de 3°/min. A radiação utilizada foi de Cu α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Os resultados obtidos do DRX foram interpretados com base no banco de dados ICSD e submetidos ao refinamento utilizando o método Rietveld. Além disso, o FRX foi realizado com um espectrômetro de energia dispersa ultracompacto da Shimadzu, fabricado no Japão, modelo Shimadzu EDX-720, para analisar os componentes químicos existentes na rocha.

Teste de dissolução

As rochas carbonáticas Indiana Limestone são compostas por calcita (CaCO_3) e sua dissolução em ácido clorídrico libera água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e cloreto de cálcio (CaCl_2), um sal solúvel em água, como mostra a equação 1:



Para o teste de dissolução, foi desenvolvido um reator utilizando um sistema fechado conectado a uma válvula que pode liberar a pressão e a um transdutor de pressão. Este sistema foi integrado a um Arduino, que transmitia os dados para o software, permitindo a visualização em tempo real de um gráfico de pressão versus tempo. Quando a amostra de rocha carbonática (calcário) entra em contato com o ácido clorídrico, ocorre a formação do produto de reação mostrado na equação 1. Isso resulta em um aumento na pressão do reator, que continua a subir até atingir um ponto máximo e estabilizar, indicando que toda a amostra foi dissolvida e que a reação se completou.

O experimento foi conduzido utilizando 100 mL do fluido de estimulação e amostras de carbonato de cálcio de 2 g e 2,27 g, sendo esta última em presença do fluido de perfuração. O ácido foi colocado no reator, enquanto a amostra permanecia suspensa em um suporte dentro do reator. Em

seguida, a tampa do reator e a válvula de alívio foram fechadas e o programa de monitoramento foi iniciado. A amostra suspensa foi então inserida no ácido, iniciando a reação. A evolução da pressão foi acompanhada pelo programa até que a reação fosse concluída, indicando que todo o carbonato de cálcio havia sido dissolvido, cessando a produção de CO₂.

Figura 2: Ilustração do processo de dissolução da rocha no reator.



Foram realizados testes com rocha sem fluido com ação do ácido puro, rocha sem fluido com ação do ácido com aditivos, rocha com fluido com ação do ácido puro e rocha com fluido com ação do ácido com aditivos. Todos os testes foram realizados em duplicata e em temperatura ambiente (25°C).

Por fim, os dados obtidos foram analisados para gerar as curvas de dissolução em função do tempo, permitindo verificar o impacto do fluido de perfuração no tempo de reação das amostras em contato com ácido.

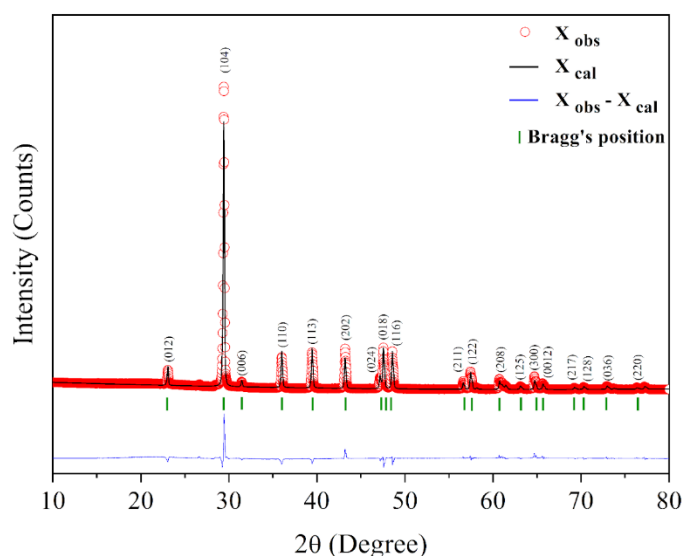
Resultados e Discussão

A tensão superficial medida para o ácido clorídrico 15% foi de $66,01 \pm 0,09$ mN/m. Já o ácido 15% com aditivos (concentração volumétrica do ácido = 99,3%, inibidor de corrosão = 0,5%, preventor de emulsão = 0,2%) apresentou uma tensão superficial de $31,34 \pm 0,06$ (mN/m). A presença de surfactantes nos aditivos é responsável pela redução da tensão superficial, o que é consistente com os resultados obtidos. Além disso, esses surfactantes podem favorecer a formação de espuma na presença de CO₂, podendo ser um indício para gerar o retardo da reação.

As caracterizações do fluido de perfuração constataram os valores de viscosidade plástica = 17 cP, pH = 9,41 e peso específico = 9lb/gal, valores que condizem com fluidos utilizados em campos do Pré-sal e reservatórios carbonáticos.

Os picos de difração característicos obtidos como resultado no DRX mostraram a presença dominante do CaCO₃. Ao analisar a figura 3, nota-se que os principais picos foram obtidos a ângulos 2 θ de 23,06°, 29,46°, 36°, 39,44°, 43,2°, 47,5°, 48,58° e 57,46°, associados aos planos (012), (104), (110), (113), (202), (018), (116) e (122) do CaCO₃, respectivamente. Comparando esses dados com Arruda (2023), conferimos que os dados apresentam concordância entre si. Com o método Rietveld para a análise da estrutura da amostra, obteve-se como resultado uma estrutura trigonal (romboédrico), com um grupo espacial de $R\bar{3}C$ e parâmetros da célula unitária de $a = 4,98$ Å, $c = 17,04$ Å e $\gamma = 120^\circ$. Por fim, pode-se inferir que a amostra consiste exclusivamente de CaCO₃.

Figura 3: Resultado da análise de DRX. Pontos em vermelho indicam os dados experimentais e a linha preta sólida é o ajuste do refinamento Rietveld. A curva azul corresponde à diferença entre os resultados observados e os calculados em cada.



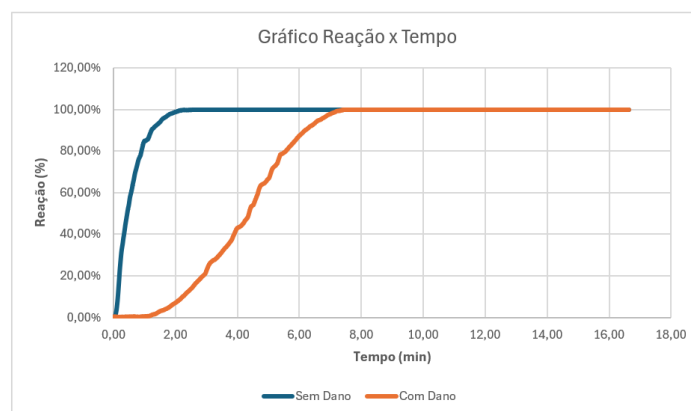
Com o FRX, foi obtida a composição química da rocha. Pelos resultados mostrados na tabela 1, é possível verificar que há uma grande concentração de óxido de cálcio nas amostras, evidenciando a fase dominante do CaCO_3 , que corroboram com os resultados obtidos pelo DRX.

Tabela 1 - Composição química obtida pelo FRX (expressa em %) para rocha Indiana Limestone

Análise	CaO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SrO	SO ₃	CuO
Resultado (%)	98,578	0,397	0,305	0,280	0,268	0,123	0,049
Desvio Padrão	0,225	0,034	0,041	0,019	0,018	0,012	0,010

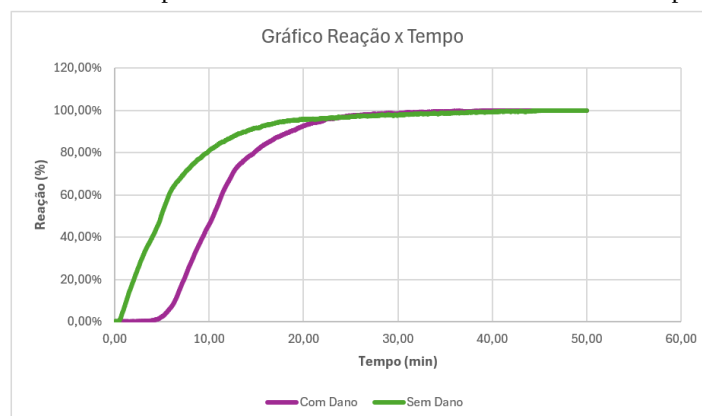
A figura 4 mostra o resultado dos primeiros ensaios realizados no reator e demonstram um comparativo entre a ação do HCl 15% puro e com aditivos em rochas carbonáticas puras e danificadas pelo fluido de perfuração. Observou-se que o tempo de dissolução das amostras com fluido de perfuração é significativamente maior do que o das amostras de carbonato puro em ácido sem aditivos. A dissolução total do carbonato puro ocorre em torno de 2,02 minutos, enquanto a da amostra com fluido de perfuração leva aproximadamente 7,18 minutos. O gráfico também revela que a reação com a rocha pura é iniciada instantaneamente, ao passo que a amostra com fluido de perfuração apresenta um retardo de cerca de 1,23 minutos para o início, representando o tempo que o ácido demora para reagir com o carbonato presente na composição do fluido, ultrapassando a película inerte e encontrando a rocha.

Figura 4: Gráfico da reação de dissolução em HCl 15% por tempo. A curva azul corresponde à reação com carbonato puro e a curva laranja ao carbonato com fluido de perfuração.



Em seguida, ao analisar a figura 5, contendo a reação das amostras danificadas e não danificadas com ácido na presença de aditivos, percebe-se uma diferença significativa no início e na curva de dissolução. As reações com ácido na presença de aditivos são consideravelmente mais lentas, mesmo com carbonato puro, devido a formação de espumas, o que dificulta a entrada de íons H^+ para a superfície da rocha. A reação do carbonato puro finaliza em aproximadamente 36,28 minutos e demora 0,55 minutos para iniciar. Já a reação da amostra com fluido de perfuração demora 4,30 minutos para iniciar e finaliza em torno de 30,73 minutos, sendo mais rápida do que no carbonato puro. Uma possível explicação para esse fenômeno é a presença do antiespumante na composição do fluido, que evita a formação de espumas, reduzindo o retardo da reação.

Figura 5: Gráfico da reação de dissolução em HCl 15% com aditivos por tempo. A curva verde corresponde à reação com carbonato puro e a curva roxa ao carbonato com fluido de perfuração.



Conclusões

Com base neste estudo, ficou claro que tanto o fluido de perfuração quanto a presença de aditivos interferem no tempo de dissolução das amostras de rochas carbonáticas. A presença de aditivos provoca um retardo significativo no início da reação devido aos surfactantes em sua composição, dificultando o transporte de íons H^+ para a superfície da rocha. Quando há a presença do fluido de perfuração na amostra, o tempo de início da reação é ainda maior, já que a película inerte formada pelo fluido dificulta a reação do ácido. No entanto, quando o fluido de perfuração e o ácido com aditivos são combinados na mesma reação, observa-se um tempo de dissolução menor em comparação à ausência de fluido de perfuração. Compreender essas interações é essencial e abre caminhos para entender o comportamento dos testes de acidificação de matriz em fluxo meio poroso.

Agradecimentos

Os autores expressam sua sincera gratidão ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP 26.1, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015, pelo apoio financeiro e fomento à pesquisa. Adicionalmente, manifestam o reconhecimento ao Laboratório de Engenharia de Reservatórios de Petróleo (LABRES/DPET) e ao Laboratório de Poços (LABPOÇO/DPET), pertencentes à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por todo o suporte e ambiente propício ao desenvolvimento deste estudo.

Referências Bibliográficas

ALI, M. T.; NASR-EL-DIN, H. A. New insights into carbonate matrix acidizing treatments: A mathematical and experimental study. SPE Journal, v. 25, n. 3, p. 1272–1284, 1 jun. 2020.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Relatório do Seminário sobre Aumento do Fator de Recuperação no Brasil. 2017. GOV. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/apresentacoes-palestras/2017/seminario-sobre-aumento-do-fator-de-recuperacao-no-brasil>. Acesso em: 04 jun. 2024.

ARRUDA, Guilherme Mentges. Desenvolvimento e avaliação de soluções ácidas contendo nonilfenóis polietoxilados e etanol para a acidificação de carbonatos. 2023. 122 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2023.

BELLARBY, Jonathan. Well completion design. Elsevier, 2009.

CAENN, Ryen; CHILLINGAR, George V. Drilling fluids: State of the art. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 14, n. 3–4, p. 221–230, maio 1996. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0920410595000518>>.

CHACON, Ofelia Gomez; POURNIK, Maysam. Matrix Acidizing in Carbonate Formations. Processes. [S.l.]: MDPI., 1 jan. 2022

GANAT, Tarek Al-Arbi Omar. Fundamentals of Reservoir Rock Properties. Cham: Springer International Publishing, 2020. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-030-28140-3>>.

HENDRICKSON, A.R.; THOMAS, R.L.; ECONOMIDES, M.J. Chapter 13 Stimulation of Carbonate Reservoirs. [S.l.: s.n.], 1992. p. 589–625. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376736109701360>>.

JILANI, S.Z et al. Effect of overbalance pressure on formation damage. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 36, n. 1–2, p. 97–109, out. 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920410502002681>>.

SIDDIG, Osama; MAHMOUD, Ahmed Abdulhamid; ELKATATNY, Salaheldin. A review of different approaches for water-based drilling fluid filter cake removal. Journal of Petroleum Science and Engineering. [S.l.]: Elsevier B.V., 1 set. 2020