

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA AÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS NA REATIVIDADE DE BLENDS ÁCIDOS PARA A ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS.

## AUTORES:

Normann Paulo Dantas da Silva<sup>1\*</sup>, Elisa Alves Mayrinck Macedo<sup>2</sup>, Dennys Correia da Silva<sup>3</sup>, Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão<sup>1</sup>, Alcides de Oliveira Wanderley Neto<sup>3</sup>, Marcos Allyson Felipe Rodrigues<sup>1</sup>.

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia de Petróleo, CT, UFRN, <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química, CT, UFRN, <sup>3</sup>Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, CT, UFRN.

## ESTUDO DA AÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS NA REATIVIDADE DE BLENDS ÁCIDOS PARA A ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS

### Resumo

É indiscutível que o petróleo é uma das maiores fontes energéticas do planeta, onde grandes reservas são alocadas em alto mar, em camadas de pós e pré-sal. Nesses reservatórios, há predominância de rochas carbonáticas contendo alto teor de sais e minerais. Elas são compostas, principalmente, de calcita e/ou dolomita, formadas a partir de acumulação e compactação de sedimentos marinhos ricos em carbonato de cálcio e magnésio ao longo de milhões de anos. Essas rochas, muitas vezes, apresentam porosidades e permeabilidades variáveis, afetando as capacidades de armazenamento e de fluxo de petróleo. Nesse contexto, na produção de hidrocarbonetos, podem ocorrer tamponamentos nos poros da rocha ao redor do poço, conhecidos como dano à formação. Esses danos podem ser formados ao longo da construção do poço, sua completação e da própria produção, fazendo com que haja diminuição significativa de fluxo reservatório-poço, impactando no volume produzido de óleo. A acidificação de matriz é um método de estimulação que visa contornar os efeitos dos tamponamentos dos poros, criando canais condutores chamados de *wormholes*, com a injeção de uma solução ácida, geralmente ácido clorídrico, acético ou fórmico, aumentando a permeabilidade do meio e, consequentemente, a produção de hidrocarbonetos. O trabalho vem com uma metodologia onde, cria-se uma pastilha de carbonato de cálcio em uma proveta, com uma proporção de massa do pó da rocha em relação ao volume do ácido que será utilizado. Nesse cenário, este estudo tem como objetivo investigar o controle da taxa de reatividade a partir de uma composição de misturas de ácidos formados por ácido clorídrico, fórmico e acético, adicionando-se inibidor de corrosão e preventor de emulsão utilizados em campo. A mistura é obtida da junção de ácido clorídrico com os ácidos orgânicos - acético e fórmico. O presente trabalho mostra que o uso de aditivos, impactam na formulação ácida utilizada, pois dependendo do aditivo utilizado, a reação pode retardar caso seja o preventor de emulsão, ou, pode ter um aumento para o inibidor de corrosão, utilizados no blend obtido em estudos anteriores advindos de ensaios de bancada e planejamento matemático. Portanto, a pesquisa elucida que os aditivos mencionados têm um poder de alterar a velocidade da reação para a estimulação ácida e traz a visão que o aumento da sua concentração no meio ácido não tem bastante impacto, podendo se utilizar de uma concentração menor com um resultado não distante do ácido com o dobro da concentração do aditivo.

Palavras-chave: acidificação de matriz, blend ácido, inibidor de corrosão, preventor de emulsão, pastilha de carbonato.

### Abstract

It is undeniable that oil is one of the planet's largest energy sources, with large reserves located offshore in pre-salt and post-salt layers. These reservoirs predominantly consist of carbonate rocks containing high levels of salts and minerals. They are mainly composed of calcite and/or dolomite, formed through the accumulation and compaction of marine sediments rich in calcium carbonate and magnesium over millions of years. These rocks often exhibit variable porosities and permeabilities, which affect the storage and flow capacities of oil. In hydrocarbon production, pore blockages can occur in the rock surrounding the well, known as formation damage. These damages can occur during well construction, completion, and production processes, significantly reducing reservoir-to-well flow and impacting oil production volumes. In this context, matrix acidizing is a stimulation method aimed at mitigating pore blockages by creating conductive channels called wormholes, through the injection of an acidic solution,

typically hydrochloric, acetic, or formic acid, thereby increasing medium permeability and consequently hydrocarbon production. The study proposes a methodology where a calcium carbonate pill is created in a graduated cylinder, with a mass ratio of rock powder to the volume of acid to be used. The objective is to investigate the control of reactivity rates using mixtures of hydrochloric, formic, and acetic acids, along with corrosion inhibitors and emulsion preventers used in the field. The mixture combines hydrochloric acid with organic acids—acetic and formic. The research demonstrates that additives impact the acid formulation used; depending on the additive, the reaction may be delayed in the case of an emulsion preventer, or accelerated with a corrosion inhibitor, both used in the blend from previous studies based on bench tests and mathematical planning. Therefore, the study elucidates that these additives have the ability to alter reaction rates for acid stimulation and suggests that increasing their concentration in the acidic medium may not significantly impact results, allowing for lower concentrations while achieving comparable outcomes to double the additive concentration in acid.

Keywords: matrix acidification, acid blending, corrosion inhibitor, emulsion preventer, carbonate pellet.

## **1. Introdução**

Os carbonatos são rochas porosas e permeáveis que acumulam hidrocarbonetos em quantidades que podem ou não ser abundantes (AHR, 2008). Em escala global, aproximadamente 50% das reservas de petróleo e gás encontram-se em reservatórios carbonáticos, sendo responsáveis por mais de 60% da produção (SHA *et al.*, 2019). Os reservatórios do pré-sal, localizados sob águas profundas, abaixo de uma ampla camada de rochas e sal, são exemplos de formações compostas majoritariamente por carbonatos (SILVA<sup>2</sup>, 2017).

Com o aumento da exploração e desenvolvimento de reservatórios não convencionais, os danos à formação se tornaram um tema quente nos dias de hoje. Esses danos ocorrem durante o desenvolvimento de hidrocarbonetos a partir de reservatórios em operações correspondentes, incluindo perfuração, completação, produção, fraturamento hidráulico e operações de reparo, entre outras. (Bennion, 2002; Civan, 2007; Xu et al., 2016a).

Danos à formação em reservatórios carbonáticos são causados principalmente pela migração de finos, deposição de incrustações e tratamentos de acidificação. Esses mecanismos reduzem a permeabilidade e, conseqüentemente, a produtividade do reservatório" (Civan, 2007).

A susceptibilidade das formações carbonáticas a danos na formação é influenciada pela sua composição mineralógica, estrutura de poros e interações fluido-rocha durante as operações de perfuração e produção" (Nasr-El-Din, H. A., & Al-Humaidan, A. Y., 2001).

A mitigação eficaz dos danos à formação em reservatórios carbonáticos requer um entendimento profundo dos mecanismos de dano e a implementação de tratamentos de reparo adequados, como a acidificação, que deve ser cuidadosamente projetada para evitar danos adicionais" (Kalfayan, 2008).

Estudos mostram que a escolha adequada do tipo de ácido e das condições operacionais, como a taxa de injeção e a concentração do ácido, são cruciais para maximizar a eficiência do tratamento e minimizar danos à formação de rochas carbonáticas (Rae e Di Lullo, 2003).

A acidificação de matrizes carbonáticas consiste na injeção de um fluido ácido no poço buscando aumentar a sua produção por meio da dissolução da própria matriz rochosa, atingindo regiões próximas ao poço. Durante o processo de dissolução, canais de alta permeabilidade, conhecidos como *wormholes*, são criados nas regiões adjacentes ao poço (KALFAYAN, 2008).

A estimulação ácida de reservatórios carbonáticos é uma técnica bem estabelecida para melhorar a produtividade dos poços. O uso de ácido clorídrico (HCl) é comum devido à sua eficácia em dissolver minerais de carbonato, como calcário e dolomito, promovendo a criação de canais de alta condutividade conhecidos como *wormholes* (Huang, Ostensen e Hill, 2000).

Dentre os ácidos utilizados na estimulação de carbonatos, o ácido clorídrico (HCl) é a substância mais requisitada, devido ao seu alto poder de dissolução e baixo custo. Além disso, o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), produzido durante a reação, apresenta uma grande solubilidade em água, evitando a precipitação desse sal e, conseqüentemente, o surgimento de um novo dano (GARROUCH; JENNINGS, 2017). Contudo, devido à sua alta reatividade, dependendo das condições operacionais e de reservatório, esse ácido não apenas provoca a corrosão de tubos e equipamentos, como também reage de forma intensa com as rochas carbonáticas, o que reduz a sua penetração na formação rochosa e aumenta demasiadamente o consumo de ácido (AL MOAJIL et al., 2019; SAYED; ASSEM; NASR-EL-DIN, 2014).

Amro (2002) realizou estudos em laboratório com diversas soluções, que continham diferentes proporções dos ácidos fórmico, acético e clorídrico, a fim de verificar os efeitos das proporções sobre rochas carbonáticas. Com isso, o autor verificou que não é recomendada a utilização de proporções superiores a 18% para o HCl e 15% para os ácidos orgânicos. O aumento da proporção de HCl faz com que ocorra aumento da taxa de corrosão, já o aumento da proporção de ácido fraco pode resultar na formação de precipitados indesejados, em razão da baixa velocidade da reação com o carbonato.

Nos métodos de estimulação, há percalços que podem surgir durante ou após a intervenção, delimitando-se a acidificação de matriz em reservatórios carbonáticos. Os ácidos mais conhecidos para esse método são os ácidos clorídrico, fórmico e acético. Para o ácido inorgânico, sendo ele o clorídrico, temos a sua alta reatividade, podendo degradar e/ou reagir com toda a rocha. Já os ácidos orgânicos (acético e fórmico) são pouco reativos e, em contato com o carbonato de cálcio, podem formar precipitados, como o acetato e o formiato de cálcio. Portanto, os ácidos acético e fórmico costumam ser utilizados em concentrações menores a 13% e a 9%, respectivamente.

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a ação de aditivos químicos (inibidor de corrosão e preventor de emulsão) na taxa de reatividade em *blend* ácido (em concentrações específicas e misturas) com a rocha carbonática. A partir dos resultados alcançados, foi possível verificar a influência (aceleração ou retardamento) da solução escolhida com os aditivos e dar uma visão preliminar do possível impacto da dissolução do corpo rochoso e nos padrões de *wormholes*.

## **2. Metodologia experimental**

### **2.1. Preparo do meio reacional**

O meio reacional foi adaptado do modelo proposto originalmente por Wanderley Neto et al. (WANDERLEY NETO et al., 2021), onde tem o intuito de avaliar a cinética de reação do sistema (g/s). Esse procedimento consiste na confecção de uma pastilha de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$  – Dinâmica, 99%) no fundo de uma proveta de 100 ml, de modo que o comprimento do recipiente evita o transporte de carbonato de cálcio para fora do meio reacional devido à liberação de  $\text{CO}_2$ , que é um produto da reação. A adaptação vem com o intuito de trazer melhorias para a técnica, deixando as pastilhas mais consolidadas e aderidas ao fundo da proveta para que não haja desprendimentos dela pela liberação de  $\text{CO}_2$  e interfira no resultado da reação.

Dessa forma, utiliza-se 0,5 g de massa do carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) para 15 ml de ácido, mantendo-se essa razão. Caso o volume de ácido aumente, a massa do pó da rocha aumentará de forma

diretamente proporcional. Logo, mede-se a massa do pó da rocha no fundo de cada proveta, onde adiciona-se 1 ml de água destilada para cada 0,5 g de rocha em cada uma delas, também mantendo-se a razão diretamente proporcional com a massa da pastilha. A água destilada é usada para aglutinar o pó e uniformizar a área de superfície. Em seguida, os sistemas são levados a uma estufa (lucadema) por 5-6 horas à 90°C e, por fim, deixados resfriando por 16 h.

## **2.2. Preparo das formulações ácidas contendo os aditivos químicos**

Foram preparadas várias misturas de soluções ácidas, onde todas elas possuíam a seguinte composição: 14,28% (v/v) de ácido clorídrico (synth, 37%), 42,86% (v/v) de ácido fórmico (synth, 85%) e 42,86% (v/v) de ácido acético (qhemis, 99,7%). Essa composição foi escolhida a partir de estudos preliminares de otimização de composição dos ácidos, de modo a se ter uma formulação de misturas de ácido que fosse o mais retardante possível, para que o ácido não reaja diretamente com a face da rocha por conter alto poder de dissolução como o ácido clorídrico. Em seguida, foram tomadas 04 amostras dessa composição e, em cada uma delas, foram colocadas diferentes concentrações (v/v) de inibidor de corrosão nos valores de 1%, 2%, 3% e 4%. Outras quatro amostras foram tomadas e, nelas, adicionado o preventor de emulsão nos mesmos valores de concentração utilizados para o inibidor de corrosão. É importante destacar que a adição do preventor de emulsão ocorreu, primeiramente, nos volumes dos ácidos orgânicos para, por último, ser adicionado o ácido clorídrico no meio. Isso ocorreu por ter sido observado que os aditivos tinham mais facilidade de serem solubilizados nos ácidos orgânicos do que no ácido clorídrico.

## **2.3. Taxa cinética de reação ácida**

A velocidade cinética das reações, representada por  $v(g/s)$ , foi determinada dividindo-se a massa do carbonato (g) pela duração total da reação da solução com a pastilha (s), conforme expresso na Equação 1.

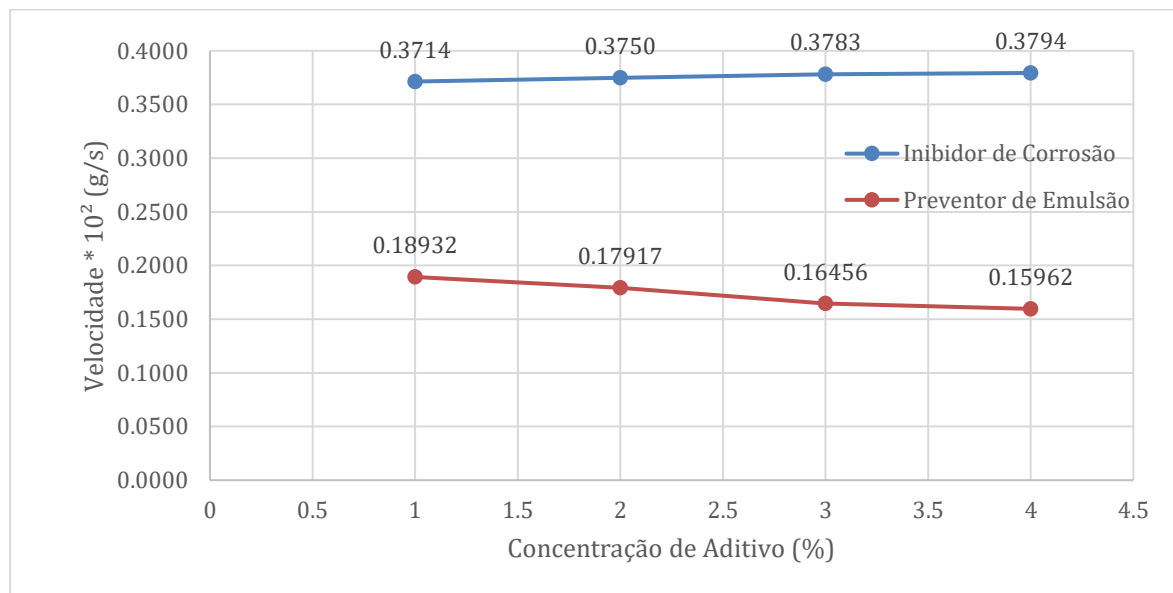
$$v(g/s) = \left( \frac{\text{Massa da pastilha (g)}}{\text{Tempo de reação (s)}} \right) \quad (1)$$

Para se obter a velocidade cinética, foi acompanhada visualmente e temporalmente (com o auxílio de um cronômetro) a reação do ácido-rocha, onde, a partir do momento em que não há mais meio reacional do ácido com a pastilha utilizada, o tempo é pausado e é inserido na Equação (1).

### 3. Resultados e Discussão

Na Figura 1, é possível verificar a mudança na velocidade de reação da formulação com a inclusão dos aditivos em diferentes concentrações (1% a 4 %).

Figura 1. Efeito dos aditivos na velocidade de reação do *blend* nas rochas carbonáticas.



Fonte: Os autores (2024).

É possível verificar que os aditivos, atuando isoladamente, têm efeitos diferentes na solução do *blend* ácido. Para o inibidor de corrosão, têm-se uma aceleração, mas é perceptível que, à medida que a concentração aumenta, não há tanta diferença no resultado: a velocidade aumenta, mas de forma não tão significativa.

Já com o preventor de emulsão, há um retardamento da reação, com a mesma perspectiva de pouca diferença final à medida que a sua concentração na solução é incrementada. A velocidade cinética de reação vai diminuindo, mas de forma não tão significativa.

Para ambos os aditivos, notou-se que, a partir do momento em que a solução começa a reagir com o carbonato, é gerada uma espuma. A diferença é que a espuma gerada no caso do inibidor de corrosão tem cor amarelo queimado, sendo espessa. Já a espuma gerada na reação com o preventor de emulsão é formada primordialmente por bolhas, de forma mais “aquosa” e com cor esbranquiçada.

### Conclusões

De modo geral, a pesquisa investigou o controle da taxa de reatividade de uma formulação de misturas de ácidos orgânicos e inorgânico com aditivos químicos em diferentes concentrações. A pesquisa veio com a perspectiva de elucidar o efeito de aditivos em composição ácida para a estimulação matricial, trazendo resultados importantes para o uso de campo e observando a variação do tempo da intervenção com o aumento da concentração do inibidor de corrosão ou do preventor de emulsão na formulação ácida.

Nessa perspectiva, o acréscimo dos aditivos na composição pode trazer mudanças na reação, mas o aumento de sua concentração no *blend* ácido não teve influência muito significativa na velocidade de reação, ou seja, ajustar a concentração do aditivo pode ser crucial para a economia de recursos, como também para a prevenção de outros gargalos que possam surgir, como formação de emulsão ácido-óleo ou corrosão de equipamentos.

Portanto, a pesquisa elucida que os aditivos mencionados têm poderes de alterar a velocidade mássica para a estimulação ácida, tendo um aumento para o inibidor de corrosão e retardamento para o preventor de emulsão. Onde traz a visão que o aumento da sua concentração no meio ácido não tem bastante impacto, podendo se utilizar de uma concentração menor com um resultado não distante do ácido com o dobro da concentração do aditivo.

### 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 Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação (LTT/IQ/UFRN) e ao Laboratório de Engenharia de Reservatórios de Petróleo (LABRES/DPET/UFRN), pertencentes à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por todo o suporte e ambiente propício ao desenvolvimento deste estudo.

## Referências Bibliográficas

AL MOAJIL, A.; CALISKAN, S.; AL-SALEM, A.; AL-YAMI, I. **Aqueous Alternative System to Straight and Emulsified HCl Acids for Carbonate Acidizing**. Galveston: SPE, 29 mar. 2019.

Civan, F. **Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation** (2ª ed.). Gulf Professional Publishing, 2007, Houston.

GARROUCH, A. A.; JENNINGS, A. R. **A contemporary approach to carbonate matrix acidizing**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 158, p. 129-143, 2017.

HUANG, T., Ostensen, L., e Hill, A. D. **"Carbonate Matrix Acidizing with Acetic Acid."** Paper presented at the SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, February 2000.

KALFAYAN, Leonard. **Production enhancement with acid stimulation**. 2. ed. Tulsa, Oklahoma: Pennwell Corporation, 2008.

Nasr-El-Din, H. A., & Al-Humaidan, A. Y. **Factors affecting formation damage in carbonate reservoirs**. *Journal of Petroleum Technology*, 53(05), 68-74. <https://doi.org/10.2118/73712-MS>, 2001.

NETO, A. et al. Chemical study of the application of nonionic surfactants nonylphenol in delaying the acidizing reaction of carbonate matrices. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 43, n. 13, p. 1901-1908, 7 fev. 2021.

Rae, P., e Di Lullo, G. **"Matrix Acid Stimulation - A Review of the State-Of-The-Art."** Paper presented at the SPE European Formation Damage Conference, The Hague, Netherlands, May 2003.

SAYED, M. A.; ASSEM, A. I.; NASR-EL-DIN, H. A. **Effect of Oil Saturation on the Flow of Emulsified Acids in Carbonate Rocks**. *SPE Production & Operations*, v. 29, n. 01, p. 29-41, 4 mar. 2014.