

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



## TÍTULO DO TRABALHO:

O Papel da Mineralogia na Acidificação da Matriz em Rochas Carbonáticas: uma revisão

## AUTORES:

Jéssica Nascimento Pereira<sup>1,2\*</sup>, Danish Khalid<sup>1,2</sup>, Pedro Tupã Pandava Aum<sup>2</sup>, Daniel Nobre Nunes da Silva<sup>2</sup>, José Leão de Luna<sup>3</sup>, Cláudio Regis dos Santos Lucas<sup>1,2</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica/Instituto de Geociências/UFGA, <sup>2</sup>Laboratório de Ciência e Engenharia de Petróleo, LCPetro, Campos Universitário de Salinópolis/UFGA, <sup>3</sup>Laboratório de Ensino de Sedimentologia Aplicada, LSeD/Campos Universitário de Salinópolis/UFGA

## O Papel da Mineralogia na Acidificação da Matriz em Rochas Carbonáticas: uma revisão

### Resumo

A acidificação é uma técnica de estimulação de poços onde um sistema ácido, comumente composto de ácido clorídrico (HCl), é injetado na formação rochosa abaixo da sua pressão de fratura. Essa técnica tem como objetivo aumentar a permeabilidade efetiva na região próxima ao poço e consequentemente, aumentar o índice de produtividade. Em formações carbonáticas, o ácido reage com a matriz rochosa criando canais altamente condutores, chamados de *wormholes*, os quais podem ter a sua formação influenciada por parâmetros como a porosidade, a permeabilidade, temperatura, composição do sistema de tratamento e mineralogia, o que torna fundamental ter bom conhecimento sobre a geologia do reservatório. Devido à grande heterogeneidade dos sistemas porosos presentes em rochas carbonáticas, o processo de acidificação pode produzir distintos padrões de dissolução. Segundo a literatura, a heterogeneidade da composição mineralógica tem efeito significativo na reatividade ao ácido e no padrão de dissolução formado, devido aos diferentes padrões cinéticos de reação da dolomita e calcita, que correspondem aos principais minerais presentes nessas rochas. Entretanto, os comportamentos observados em experimentos e em campo, mostram que ainda é limitado o entendimento do papel da mineralogia no processo de acidificação e há espaço para otimização, ainda mais em cenários mais completos. Nesse trabalho são resumidos os aspectos mineralógicos envolvidos na formação de *wormholes* e a influência destes na formação de diferentes padrões de dissolução em rochas carbonáticas, por meio de revisão dos principais estudos que abordam a dissolução de rochas carbonáticas, para fins de estimulação ácida por acidificação de matrizes, levando em consideração a sua mineralogia. O resultado mostra que a pesquisa produzida ainda não atingiu a profundidade necessária para permitir o uso dos dados obtidos em modelos mais completos e mais apurados, embora diversos conhecimentos até então negligenciados, tenham sido abordados e tenham se mostrado significativos.

Palavras-chave: Calcita, Dolomita, Fluxo reativo; Mineralogia; Estimulação ácida.

### Abstract

Acidizing is a well-stimulation technique where an acid system, commonly composed of hydrochloric acid (HCl), is injected into the rock formation below its fracture pressure. This technique aims to increase the effective permeability in the region close to the well and consequently increase the productivity rate. In carbonate formations, the acid reacts with the rock matrix creating highly conductive channels, called wormholes, which can have their formation influenced by parameters such as porosity, permeability, temperature, composition of the treatment system, and mineralogy, which makes it essential to have a good knowledge of the reservoir's geology. Due to the great heterogeneity of the porous systems present in carbonate rocks, the acidification process can produce different dissolution patterns. According to the literature, the heterogeneity of the mineralogical composition has a significant effect on the reactivity to acid and the dissolution pattern formed, due to the different kinetic reaction patterns of dolomite and calcite, which correspond to the main minerals present in these rocks.

However, the behavior observed in experiments and the field shows that the understanding of the role of mineralogy in the acidification process is still limited and there is room for optimization, even more so in more complete scenarios. This paper summarizes the mineralogical aspects involved in the formation of wormholes and their influence on the formation of different dissolution patterns in carbonate rocks, by reviewing the main studies dealing with the dissolution of carbonate rocks for acid stimulation by matrix acidification, taking into account their mineralogy. The result shows that the research produced has not yet reached the necessary depth to allow the data obtained to be used in more complete and refined models, although various previously neglected insights have been addressed and have proved significant.

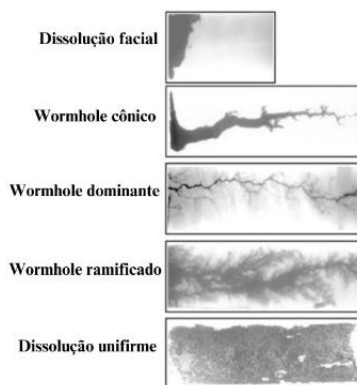
Keywords: Calcite, Dolomite, Reactive flow; Mineralogy; Acid stimulation.

## Introdução

A acidificação de matriz é uma técnica de estimulação de poço no qual um sistema ácido, comumente composto por ácido clorídrico (HCl), é injetado a uma pressão abaixo da pressão de fratura da formação e percola através da estrutura porosa dissolvendo a parte solúvel da rocha, criando canais ramificados chamados de *wormholes* que atravessam a formação aumentando o raio de drenagem efetiva (Ali; Kalfayan; Montgomery, 2016).

Diferentes padrões de dissolução podem ser criados quando um ácido é injetado em uma rocha carbonática (Fig.1). A operação de acidificação é finalizada quando o comprimento desejado de *wormholes* é alcançado e é considerada como taxa ótima a taxa em que um volume mínimo de ácido em relação ao volume de rocha atravessado é utilizado para alcançar um comprimento máximo de *wormhole* (Aljawad *et al.*, 2021).

Fig.1 – Padrões de *Wormhole*



Fonte: Modificado de (Fredd; Hoefner; Fogler, 2017)

O aumento da produtividade resultante da acidificação do reservatório vai depender da distribuição e comprimento dos *wormholes* formados ao longo do poço. A morfologia dos *wormholes* pode ser controlada por meio da taxa de injeção, onde a taxa de injeção que resultará no maior aumento de produtividade é função do número de Damkohler, expresso nas equações (1) e (2). Para obter o

coeficiente de difusão da reação, é necessário fazer medidas experimentais, pois ele tem uma complexa dependência da velocidade intersticial, composição do fluido e propriedades da superfície da rocha (Khalid; Sultan; Qiu, 2015; Yoo *et al.*, 2018).

$$Dam_{dolomita} = \sqrt{\frac{D^{\frac{5}{3}} k^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} q}} \quad (1)$$

$$Dam_{calcita} = \sqrt{\frac{KD^{\frac{2}{3}} k}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} q}} \quad (2)$$

Onde,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $k$  é a permeabilidade,  $K$  é a taxa de reação,  $\mu$  é a viscosidade do ácido,  $\rho$  é a massa específica do ácido, e  $q$  é a vazão de injeção.

É observada na literatura uma dificuldade em resumir os principais aspectos mineralógicos envolvidos na formação de *wormholes* e entender como esses fatores influenciam na formação de diferentes padrões de dissolução em rochas carbonáticas. Os comportamentos observados em experimentos e em campo mostram que ainda é limitado o entendimento do papel da mineralogia no processo de acidificação e há espaço para otimização, ainda mais em cenários mais completos. Portanto, nesse trabalho é discutido o controle mineralógico na acidificação de reservatórios carbonáticos, por meio de revisão dos principais estudos que abordam a dissolução de rochas carbonáticas, para fins de estimulação ácida por acidificação de matrizes, levando em consideração a sua mineralogia.

## Metodologia

Neste trabalho realizou-se uma revisão da literatura por meio de pesquisa bibliográfica nas bases de referências de dados ScienceDirect, no Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes e no Google Acadêmico®, utilizando as seguintes palavras-chave: *Matrix acidizing; Mineral composition; Rock texture; Carbonate rocks; Dissolution*.

Foram selecionados, dos resultados das pesquisas nas bases de dados, trabalhos para leitura conforme os títulos e resumos, escolhendo-se a partir desses os que se mostraram de acordo com a temática que se pretendia estudar nesse trabalho. A partir das publicações selecionadas, foram selecionadas também outras publicações para leitura a partir das referências bibliográficas desses artigos.

## Resultados e Discussão

### Reatividade de Rochas Carbonáticas

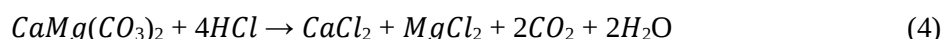
A reação que ocorre entre uma rocha carbonática e um sistema ácido pode ser descrita pelos seguintes passos: (1) difusão dos reagentes (íons de  $H^+$ ) da fase líquida do sistema ácido para a superfície

da rocha nas interfaces sólido-líquido, (2) reação ácido-rocha na superfície rochosa (3) difusão dos produtos da reação para o sistema ácido. O passo mais lento é considerado determinante da velocidade. Se o passo mais lento for a difusão de reagentes (adsorção) ou a difusão dos produtos (dessorção), então a reação é considerada limitada pela transferência de massa. Por outro lado, se o passo mais lento for a reação ácido-rocha na superfície, então ela é considerada como limitada pela reação de superfície (Khalid; Sultan; Qiu, 2015; Lund; Fogler; McCune, 1973).

O conhecimento da difusividade dos íons  $H^+$  do sistema ácido para a superfície da rocha é um importante parâmetro para a caracterização da taxa de dissolução durante a reação ácido-rocha. A taxa de dissolução pode ser determinada por meio da medida da concentração de cálcio e magnésio na solução ácida como função do tempo (Taylor, Al-Ghamdi e Nasr-El-Din, 2004).

O Reator de Disco Rotativo (do inglês - RDA) tem sido amplamente usado em estudos da cinética de reação e coeficiente de difusão ácido-rocha. Em medidas de taxa de reação heterogêneas, as taxas de reação resultantes de reação química e de transferência de massa são distintas. Com o RDA é possível comparar as taxas resultantes de processos químicos com as resultantes de processos de transferência de massa por meio da teoria de transferência de massa para um disco rotativo e avaliar o grau de resistência a difusão no sistema de disco rotativo (Adenuga, Nasr-El-Din e Sayed, 2013; Taylor, Al-Ghamdi e Nasr-El-Din, 2003).

Para as formações carbonáticas, as duas principais reações presentes são com calcita e dolomita. Nas equações (3) e (4) são apresentadas as reações desses minerais com HCl:



Por meio da correlação proposta por Newman para um fluido newtoniano sob escoamento laminar (Hansford; Litt, 1968; Newman, 1966), apresentada na equação (5), a taxa de transferência de massa é dada por:

$$J_{mt} = \frac{0.62048Sc^{-2/3}(vw)^{1/2}}{1+0.2980Sc^{-1/3}+0.1451Sc^{-2/3}}(C_b - C_s) \quad (5)$$

Onde,  $J_{mt}$  é taxa de transferência de massa de HCl para um disco rotativo,  $v$  é a viscosidade cinemática,  $w$  é velocidade angular do disco,  $C_b$  é a concentração de ácido no seio da solução,  $C_s$  é a concentração de ácido na superfície e  $Sc$  o número de Schmidt.

Lund *et al.* (1975 & 1973) estudaram a dissolução da calcita e dolomita a HCL com o RDA. Seus estudos mostraram que a taxa de dissolução da dolomita é lenta se comparada a calcita, porém a 100°C e 600 psi a dissolução da dolomita é limitada pela transferência de massa até em altas velocidades de rotação (500 rpm). A 25°C a dissolução da calcita é limitada por transferência de massa e a dolomita tem reação limitada pela reação de superfície a 25 °C e 50 °C, mesmo com velocidades de rotação muito baixas.

A calcita ( $CaCO_3$ ) e a dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) são minerais carbonáticos que cristalizam no sistema trigonal/romboedral, em que cada cátion está ligado a seis íons de oxigênio de seis grupos carbonatos, apresentando apenas pequenas variações nos comprimentos e ângulos de suas células unitárias que resultam dos diferentes raios iônicos dos cátions ( $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), tendo, portanto, as

disposições dos átomos em seus cristais praticamente idênticas. Dessa forma, uma possibilidade para explicar as diferentes taxas de reação desses minerais está no fato de o  $Mg^{2+}$  possuir raio iônico 40% menor que o  $Ca^{2+}$  e, portanto, a ligação Mg-O possui maior grau de covalência e menor momento dipolo do que a ligação Ca-O. Dessa forma, a diferença na força do campo de carga local para essas ligações poderia explicar as diferenças observadas nas taxas de reação (Ahr, 2008; Khalid; Sultan; Qiu, 2015; Lund; Fogler; McCune, 1973).

Na literatura são encontrados estudos sobre a reatividade da calcita e da dolomita a soluções ácidas para determinar as taxas e mecanismos de dissolução desses minerais (Jora *et al.*, 2021; Liu, Yuan e Dreybrodt, 2005; Nasr-El-Din *et al.*, 2008; Rabie, Shedd e Nasr-El-Din, 2014; Reyath, Nasr-El-Din e Rimassa, 2015). Eles utilizaram amostras em disco que foram submetidas a dissolução por ácido e a solução resultante foi analisada em relação aos íons presentes. Foram observados diferentes padrões cinéticos de reação e a calcita se mostrou mais reativa, apresentando uma dissolução mais rápida se comparada a dolomita, comprovando que a heterogeneidade da mineralogia tem efeito significativo na dissolução de rochas carbonáticas. Com relação a distribuição de poros, tem sido observado que rochas com microporos possuem taxa de dissolução e coeficiente de difusão menor que rochas dominadas por macroporos (Yoo *et al.*, 2019). Entretanto, não foi possível, com os experimentos executados, avaliar a formação de *wormholes* e nenhum deles considerou a textura das rochas.

Rodríguez *et al.* (2024) observaram em seus estudos sobre a transmissividade de fraturas naturais após acidificação, que rochas carbonáticas com elevados teores de calcita tendem a formar cavidades mais profundas e canais, o que resulta em aumento da rugosidade após acidificação. Além disso, a presença de argilominerais torna a superfície da fratura mais resistente ao ácido. Foi observado também que rochas com matriz de grãos finos (Mudstones a Wackstone/Biomicrita) apresentam baixa transmissividade de fratura, enquanto rochas com teores mais elevados de grãos (Packstones a Grainstone/Biosparite) apresentam maior aumento da transmissividade da fratura.

Mustafa *et al.* (2022) estudaram o impacto da acidificação na deterioração das propriedades mecânicas de rochas reservatório de diferentes tipos de carbonato, onde as amostras foram submetidas a experimentos de *coreflooding*. Foi observado que as amostras *Austin chalk* e *Indiana Limestone* apresentaram o maior aumento relativo da porosidade em relação ao volume de ácido injetado, enquanto a amostra *Silurian Dolomite* apresentou um aumento mais lento devido à baixa reatividade.

### **Estudos de Simulação**

Na literatura, existem vários estudos de simulação sobre a acidificação de reservatórios carbonáticos. Wei *et al.* (2019) desenvolveram um modelo para simular o processo de acidificação de rochas carbonáticas considerando mineralogias heterogêneas. Eles observaram que a taxa de reação da calcita e dolomita com ácido difere na eficiência, variando com a taxa de injeção e que em rochas parcialmente dolomitizadas a eficiência da acidificação é inversamente proporcional ao aumento do grau de dolomitização e *wormholes* mais espessos são criados em certas taxas de injeção.

Outros trabalhos de simulações para avaliar a dissolução de carbonatos (Aldhayee; Ali; Nasr-El-Din, 2020; Ali; Ziauddin; Schlumberger, 2020; Aljawad *et al.*, 2021; Luo *et al.*, 2021) identificaram uma maior reatividade da calcita a HCl em comparação a dolomita, onde *wormholes* mais curtos são desenvolvidos e é necessária uma temperatura maior (acima de 50 °C) para alcançar eficiência na formação de *wormholes*. Em mineralogias mistas, foi observado um comportamento de perda de

eficiência em função do aumento da dolomitização, onde o ácido reage preferencialmente com a calcita, deixando a dolomita sem estimulação.

Nesses trabalhos foi avaliado a morfologia dos *wormholes* formados com relação aos minerais calcita e dolomita, porém não foi avaliado a influência da presença de minerais residuais, como argilas, ou a influência da textura das rochas não sendo possível saber se existe diferença no padrão de formação de *wormholes* em rochas de diferentes classificações.

### Conclusões

Segundo a literatura, a heterogeneidade da composição mineralógica tem efeito significativo na reatividade ao ácido e no padrão de dissolução formado, devido aos diferentes padrões cinéticos de reação da dolomita e calcita, que correspondem aos principais minerais presentes nessas rochas. Essa diferença pode ser explicada pelos diferentes raios iônicos dos íons  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  que resulta em um maior grau de covalência na ligação Mg-O. Entretanto, a maioria dos trabalhos experimentais encontrados na literatura sobre a reatividade da calcita e dolomita não conseguem avaliar, com os experimentos executados, a formação de *wormholes* com relação as diferentes reatividades desses minerais, além de não terem considerado a textura das rochas, que como mostrado no trabalho de Rodríguez *et al.* (2024) é uma característica relevante. Os trabalhos de simulação, entretanto, conseguem avaliar a formação de *wormholes* em diferentes mineralogias e taxas de injeção, mas não foi observada a influência de minerais residuais, como as argilas, e eles também não consideraram as diferentes texturas das rochas carbonáticas.

Portanto, observa-se que o entendimento do papel da mineralogia no processo de acidificação de rochas carbonáticas ainda é limitado e há espaço para otimização. A revisão da literatura mostrou que a pesquisa produzida ainda não atingiu a profundidade necessária para permitir o uso dos dados obtidos em modelos mais completos e mais apurados, embora diversos conhecimentos até então negligenciados, tenham sido abordados e tenham se mostrado significativos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil - CAPES, da Universidade Federal do Pará – UFPA e do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica – PPGG.

### Referências Bibliográficas

ADENUGA, Olusegun Olatunbosun; NASR-EL-DIN, Hisham A.; SAYED, Mohammed Ali Ibrahim. Reactions of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Dolomite. *In:* , 2013, Oklahoma City, Oklahoma, USA. **All Days**. Oklahoma City, Oklahoma, USA: SPE, 2013.

AHR, Wayne M. **GEOLOGY OF CARBONATE RESERVOIRS: The Identification, Description, and Characterization of Hydrocarbon Reservoirs in Carbonate Rocks**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2008.

ALDHAYEE, Khaled; ALI, Mahmoud T.; NASR-EL-DIN, Hisham A. Modeling Wormhole Propagation During Closed-Fracture-Acidizing Stimulation in Tight-Carbonate Formations. **SPE Journal**, [s. l.], v. 25, n. 05, p. 2373–2400, 2020. Disponível em: <https://onepetro.org/SJ/article/25/05/2373/454140/Modeling-Wormhole-Propagation-During-Closed>.

ALI, Syed A.; KALFAYAN, Leonard J.; MONTGOMERY, Carl T. **Acid Stimulation**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016. v. 26

ALI, Mahmoud; ZIAUDDIN, Murtaza; SCHLUMBERGER. Carbonate acidizing: A mechanistic model for wormhole growth in linear and radial flow. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 186, 2020.

ALJAWAD, Murtada Saleh *et al.* Temperature impact on linear and radial wormhole propagation in limestone, dolomite, and mixed mineralogy. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 93, p. 104031, 2021. Disponível em: Acesso em: 12 jun. 2024.

FREDD, Christopher N.; HOEFNER, Mark L.; FOGLER, H. Scott. Microemulsion Applications in Carbonate Reservoir Stimulation. In: PROPERTIES AND USES OF MICROEMULSIONS. [S. l.]: InTech, 2017.

HANSFORD, G S; LITT, M. Mass transport from a rotating disk into power-law liquids. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], p. 849–864, 1968.

JORA, Manazael Zuliani *et al.* Static acid dissolution of carbonate outcrops investigated by 1H NMR and X-ray tomography. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 207, 2021.

KHALID, Muhammad Ali; SULTAN, Abdullah; QIU, Xiangdong. Revisiting Reaction Kinetics and Diffusion Rate of Dolomitic Rock with HCl. In: , 2015, Cairo, Egito. **Day 2 Tue, September 15, 2015**. Cairo, Egito: SPE, 2015.

LIU, Zaihua; YUAN, Daoxian; DREYBRODT, Wolfgang. Comparative study of dissolution rate-determining mechanisms of limestone and dolomite. **Environmental Geology**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 274–279, 2005.

LUND, Kasper *et al.* Acidization—II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 30, n. 8, p. 825–835, 1975. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250975800479>.

LUND, Kasper; FOGLER, H. Scott; MCCUNE, C.C. Acidization—I. The dissolution of dolomite in hydrochloric acid. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 28, n. 3, p. 691-IN1, 1973. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250977800031>.

LUO, Zhifeng *et al.* Study on the mechanism of reactive acid transport in fractured two-mineral carbonate rocks. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 94, 2021.

MUSTAFA, Ayyaz *et al.* Impact of acid wormhole on the mechanical properties of chalk, limestone, and dolomite: Experimental and modeling studies. **Energy Reports**, [s. l.], v. 8, p. 605–616, 2022.

NEWMAN, J. Schmidt Number Correction for the Rotating Disk. [s. l.], p. 1327–1328, 1966.

RABIE, Ahmed I.; SHEDD, Daniel C.; NASR-EL-DIN, Hisham A. Measuring the reaction rate of lactic acid with calcite and dolomite by use of the rotating-disk apparatus. **SPE Journal**, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 1192–1202, 2014.

REYATH, Sajjaat Muhemmed; NASR-EL-DIN, Hisham A.; RIMASSA, Shawn. Determination of the Diffusion Coefficient of Methanesulfonic Acid Solutions with Calcite Using the Rotating Disk Apparatus. In: , 2015. **Day 3 Wed, April 15, 2015**. [S. l.]: SPE, 2015.

RODRÍGUEZ, Ximena *et al.* Impact of Carbonate Content, Rock Texture, and Roughness on Fracture Transmissivity and Acid-Etching Patterns in Carbonate Rocks. **Rock Mechanics and Rock Engineering**, [s. l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00603-024-03901-x>.

TAYLOR, K C; AL-GHAMDI, A H; NASR-EL-DIN, H A. Effect of Additives on the Acid Dissolution Rates of Calcium and Magnesium Carbonates. **SPE Production & Facilities**, [s. l.], v. 19, n. 03, p. 122–127, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/80256-PA>.

TAYLOR, K C; AL-GHAMDI, A H; NASR-EL-DIN, H A. Measurement of Acid Reaction Rates of a Deep Dolomitic Gas Reservoir. **Journal of Canadian Petroleum Technology**, [s. l.], v. 43, n. 10, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.2118/04-10-05>.

WEI, Wan *et al.* Geochemical modeling of wormhole propagation in carbonate acidizing considering mineralogy heterogeneity. **SPE Journal**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 2163–2181, 2019.

YOO, Hyunsang *et al.* An experimental investigation into the effect of pore size distribution on the acid-rock reaction in carbonate acidizing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 180, p. 504–517, 2019. Disponível em: Acesso em: 30 jun. 2024.

YOO, Hyunsang *et al.* An experimental study on acid-rock reaction kinetics using dolomite in carbonate acidizing. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 168, p. 478–494, 2018. Disponível em: Acesso em: 12 jun. 2024.