



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SOLUÇÕES
ÁCIDAS CONTENDO NONILFENÓIS POLIETOXILADOS E
ETANOL PARA A ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS**

GUILHERME MENTGES ARRUDA

Orientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

Natal/RN

Outubro de 2023

GUILHERME MENTGES ARRUDA

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SOLUÇÕES ÁCIDAS
CONTENDO NONILFENÓIS POLIETOXILADOS E ETANOL
PARA A ACIDIFICAÇÃO DE CARBONATOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto e do Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues.

Natal/RN

Outubro de 2023

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Arruda, Guilherme Mentges.

Desenvolvimento e avaliação de soluções ácidas contendo nonilfenóis polietoxilados e etanol para a acidificação de carbonatos / Guilherme Mentges Arruda. - 2023.

122 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2024.

Orientação: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto.

Coorientação: Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues.

1. Acidificação de matriz - Tese. 2. Estimulação ácida - Tese. 3. Carbonato - Tese. 4. Tensoativos não iônicos - Tese. 5. Nonilfenol etoxilado - Tese. I. Wanderley Neto, Alcides de Oliveira. II. Rodrigues, Marcos Allyson Felipe. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares que me apoiaram e aconselharam não só durante ao período referente ao doutorado, mas também durante cada etapa da minha vida.

À minha esposa, Ana Clara Rabelo Hollanda, e familiares pelo carinho, paciência e participação.

Ao meu filho, Heitor Hollanda Mentges, por toda alegria que me traz.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto e Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues, por todo o apoio e confiança.

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.

Ao coordenador do PRH-ANP 26.1, Prof. Dr. Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão, pela atenção, celeridade e suporte à pesquisa.

Aos meus amigos do Laboratório de Engenharia de Reservatórios de Petróleo (LABRES/CT/UFRN), Laboratório de Engenharia de Poços de Petróleo (LABPOÇO/CT/UFRN), Complexo Tecnológico de Engenharia (CTEC/CT/UFRN), Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT/IQ/UFRN) e Laboratório de Membranas e Coloides (LAMECO/IQ/UFRN).

Aos professores e colaboradores do Instituto de Química (IQ/UFRN), Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG/CT/UFRN), Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL/IQ/UFRN), Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT/CT/UFRN), Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios X (LTC-RX/UFPE), Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA/IQ/UFRN).

Aos meus amigos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, *campus* Macau (IFRN/MC).

Aos professores e colaboradores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ/CT/UFRN).

A todas as pessoas que participaram da realização deste trabalho.

ARRUDA, Guilherme Mentges - Desenvolvimento e avaliação de soluções ácidas contendo nonilfenóis polietoxilados e etanol para a acidificação de carbonatos. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ. Área de concentração: Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Energia, Petróleo, Gás e Biocombustíveis. Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Coorientador: Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

RESUMO: Durante os diferentes estágios da construção de poço e exploração de reservatório, há a possibilidade de ocorrência de fenômenos indesejados que alteram a permeabilidade da região ao redor do poço (dano à formação), comprometendo a produção no local. As técnicas de estimulação de poços buscam contornar ou reverter esses danos e, conseqüentemente, aumentar a sua produção. A acidificação de matriz em carbonatos consiste na injeção de um fluido ácido no poço buscando aumentar a sua produção pela dissolução da própria matriz rochosa, criando caminhos conhecidos como buracos de minhoca ou *wormholes*. O ácido clorídrico (HCl) é a substância mais utilizada para estimular os poços de produção e de injeção nos reservatórios carbonáticos. Contudo, a alta taxa de reação do HCl com o carbonato reduz a sua penetração na formação rochosa, uma vez que o ácido reage excessivamente com a superfície da rocha (dissolução de face). Dessa forma, para minimizar o consumo de ácido e aumentar a profundidade dos *wormholes*, faz-se necessário o desenvolvimento de fluidos de estimulação contendo aditivos que reduzam a taxa de dissolução da matriz rochosa pelo ácido. O objetivo desse estudo é desenvolver e avaliar soluções ácidas inovadoras contendo tensoativos não iônicos e etanol para retardar a dissolução do carbonato de cálcio no processo de acidificação de rochas carbonáticas, proporcionando *wormholes* de maior extensão no reservatório. Para tanto, foram realizadas caracterizações pertinentes aos fluidos desenvolvidos e às amostras de rochas carbonáticas, ensaios de compatibilidade dos componentes do fluido desenvolvido com a rocha e o petróleo, ensaios de fluxo reativo em meio poroso (injeção das formulações em amostras de rocha) e microtomografia computadorizada das rochas acidificadas. Como resultado, constatou-se que os fluidos com tensoativos de maior grau de etoxilação promoveram um aumento mais significativo não apenas da viscosidade, como também do retardo da dissolução da rocha carbonática. Nos ensaios de fluxo reativo em meio poroso, em termos de consumo mínimo de ácido para atravessar a rocha (PV_{bt} ótimo), as formulações obtiveram resultados similares aos do HCl 15%, mas em vazões de 4 a 8 vezes menores, sendo essas baixas vazões mais condizentes com as observadas nos tratamentos em campo. Ademais, as formulações produziram padrões de *wormhole* mais similares ao dominante (padrão de menor consumo de ácido) em um maior intervalo de taxa de injeção. Portanto, as formulações estudadas tanto produziram resultados promissores nos ensaios de fluxo reativo em meio poroso, como também apresentaram algumas características interessantes para a aplicação em tratamentos de estimulação ácida.

PALAVRAS-CHAVE: Acidificação de matriz, Estimulação ácida, Carbonato, Tensoativos não iônicos, Nonilfenol etoxilado.

ARRUDA, Guilherme Mentges - Development and evaluation of acidic solutions containing polyethoxylated nonylphenols and ethanol for the acid stimulation of carbonates. Doctoral thesis, UFRN, Graduate Program in Chemical Engineering – PPGEQ. Area of concentration: Chemical Engineering. Research Line: Energy, Oil, Gas and Biofuels. Natal/RN, Brazil.

Advisor: Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Co-advisor: Prof. Dr. Marcos Allyson Felipe Rodrigues

ABSTRACT: During the different stages of well development and reservoir exploitation, there is the possibility of the occurrence of unwanted phenomena that alter the permeability of the near-wellbore region (formation damage), compromising the production. The well stimulation techniques seek to bypass or reverse this damage and, consequently, increase production. Matrix acidizing in carbonates consists of injecting an acidic fluid into the well to increase its production by dissolving the rock matrix itself, creating channels known as wormholes. Hydrochloric acid (HCl) is the most used substance to stimulate both production and injection wells in carbonate reservoirs. However, the high reaction rate of HCl with carbonate reduces its penetration into the rock formation since the acid reacts excessively with the rock surface (face dissolution). Thus, to minimize acid consumption and increase the depth of wormholes, it is necessary to develop stimulation fluids containing additives that reduce the acid dissolution rate of the carbonate matrix. The present study aims to develop and evaluate new acid solutions containing nonionic surfactants and ethanol to delay the dissolution of calcium carbonate in the acidification process of carbonate rocks, providing deeper wormholes in the reservoir. To do so, characterization analyses were carried out for the developed fluids and carbonate samples. In addition, compatibility tests of the components of the developed fluids, reactive flow in porous media tests (injection of the formulations in rock samples) and computerized microtomography of acidified rocks were performed. As a result, it was found that fluids containing surfactants with a higher degree of ethoxylation promoted a more significant increase in viscosity and in the delay of the carbonate rock dissolution. In the reactive flow in porous media tests, regarding the minimum pore volume to breakthrough (optimal PV_{bt}), the formulations obtained similar results to those of 15% HCl but at flow rates 4 to 8 times lower. These low flow rates are more consistent with those observed in field treatments. Furthermore, the formulations produced wormhole patterns that are similar to the dominant one over a broader injection rate range. Therefore, the studied formulations provided promising results in the reactive flow in porous media tests and presented some interesting characteristics for application in acid stimulation treatments.

KEYWORDS: Matrix acidizing, Acid stimulation, Carbonate, Nonionic surfactants, Nonylphenol ethoxylate.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação esquemática de um reservatório de petróleo e gás.....	19
Figura 2.2 – Ciclo das rochas.	20
Figura 2.3 – Litologia comum das rochas carbonáticas.	22
Figura 2.4 – Correlação da porosidade e permeabilidade em a) arenitos e b) carbonatos.	22
Figura 2.5 – Representação da porosidade.	24
Figura 2.6 – Medição de permeabilidade de amostras de rocha (modelo de fluxo linear).....	25
Figura 2.7 – Fluxo radial ideal em um poço.....	26
Figura 2.8 – Perfil de pressão radial de um poço produtor de petróleo danificado.....	27
Figura 2.9 – Perfil de pressão radial de um poço produtor danificado com a representação do efeito de película.....	28
Figura 2.10 – Visualização transversal do fraturamento com propante (esquerda) e fraturamento ácido (direita).....	32
Figura 2.11 – Acidificação de reservatórios areníticos e carbonáticos.	33
Figura 2.12 – Etapas da reação de dissolução das rochas carbonáticas em meio ácido.....	37
Figura 2.13 – Padrões de <i>wormholes</i> em função dos volumes porosos de ácido necessários para atravessa a amostra.	38
Figura 2.14 – Classificação dos tensoativos de acordo com a composição da parte polar: a) não iônico; b) catiônico; c) aniônico; d) anfótero.	40
Figura 2.15 – Molécula de tensoativo nonilfenol etoxilado.	40
Figura 4.1 – Etapas experimentais do projeto.	50
Figura 4.2 – Rochas da formação Jandaíra antes do processo de fragmentação e peneiramento	51
Figura 4.3 – Amostras de rocha carbonática do tipo Indiana Limestone.	52
Figura 4.4 – Região do diagrama ternário contendo as composições estudadas.	53
Figura 4.5 – Viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske em um banho-maria.....	55
Figura 4.6 – Mudança de aspecto visual da solução ao atingir o ponto de névoa.....	56
Figura 4.7 – Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M.	57
Figura 4.8 – Estufa a vácuo utilizada para secagem de amostras de rocha.	60
Figura 4.9 – Porosímetro por expansão de gás hélio utilizado para a análise de porosidade das amostras de rocha.	60
Figura 4.10 – Representação da dissolução das pastilhas de carbonato de cálcio em diferentes momentos.....	62

Figura 4.11 – Misturador Hamilton Beach, modelo HMD200-CE.....	64
Figura 4.12 – Representação da separação da água com o passar do tempo.....	65
Figura 4.13 – Amostra de rocha utilizada nos ensaios de ângulo de contato.....	67
Figura 4.14 – Medida de ângulo de contato pelo método da gota cativa (<i>Captive Drop Method</i>).	67
Figura 4.15 – Potenciostato/galvanostato utilizado nos ensaios de corrosividade.....	68
Figura 4.16 – Eletrodo de trabalho confeccionado para os ensaios de corrosão.....	69
Figura 4.17 – Fluxograma dos ensaios de fluxo reativo em meio poroso.....	69
Figura 4.18 – (a) Saturador automático e (b) câmara de vácuo/pressão utilizados na saturação das amostras.....	71
Figura 4.19 – Equipamento adaptado para os ensaios de injeção dos sistemas ácidos.....	72
Figura 4.20 – Esquema do sistema de <i>core flooding</i> adaptado (SRP 350).....	72
Figura 4.21 – Face de entrada e face de saída de uma amostra de rocha.....	74
Figura 5.1 – Estrutura analítica da seção de resultados e discussão.....	77
Figura 5.2 – Variação da tensão superficial das formulações contendo ácido vivo ou ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.....	79
Figura 5.3 – Variação da viscosidade das formulações contendo ácido vivo ou ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.....	81
Figura 5.4 – Variação do ponto de névoa das formulações contendo ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo.....	83
Figura 5.5 – Comportamento reológico (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) da amostra de petróleo a 25 °C e 65 °C.....	85
Figura 5.6 – Comportamento reológico (viscosidade em função da taxa de cisalhamento) da amostra de petróleo a 25 °C e 65 °C.....	85
Figura 5.7 – Difratoograma das amostras de carbonato da formação Jandaíra e do tipo <i>Indiana Limestone</i>	86
Figura 5.8 – Variação do tempo de dissolução da pastilha de carbonato de cálcio da formação Jandaíra pela ação das formulações contendo ácido vivo (90% m/m) e diferentes frações mássicas de etanol e tensoativo.....	89
Figura 5.9 – Resultado dos testes de emulsão das formulações contendo (a) ácido vivo ou (b) ácido gasto em uma razão volumétrica fase óleo/fase ácida de 50:50 após 24 horas na temperatura ambiente.....	91

Figura 5.10 – Percentual de separação das fases em função do tempo das formulações contendo (a) ácido vivo ou (b) ácido gasto em uma razão volumétrica fase óleo/fase ácida de 50:50 na temperatura ambiente.	91
Figura 5.11 – Ângulo de contato da gota de petróleo com o carbonato <i>Indiana Limestone</i> em solução de (a) NP 11EO, (b) NP 40EO, (c) NP 100EO e o (d) branco.	94
Figura 5.12 – Curvas de Tafel do sistema ácido de controle (branco) e dos sistemas desenvolvidos.	95
Figura 5.13 – Distribuição das amostras de rocha carbonática em função da (a) porosidade e da (b) permeabilidade.	98
Figura 5.14 – Correlação entre porosidade e a permeabilidade das amostras de rocha carbonática do tipo <i>Indiana Limestone</i>	99
Figura 5.15 – Curva PV_{bt} dos sistemas ácidos.	100
Figura 5.16 – Face de entrada das amostras de <i>Indiana Limestone</i> acidificadas pelos sistemas em diferentes vazões.	102
Figura 5.17 – Padrões de <i>wormhole</i> das amostras de <i>Indiana Limestone</i> acidificadas pelos sistemas em diferentes vazões.	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação do petróleo quanto à densidade em °API.	18
Tabela 2.2 – Lista de minerais carbonáticos.....	21
Tabela 4.1 – Composição das formulações contendo tensoativo, etanol e fase aquosa (ácido vivo ou ácido gasto).....	53
Tabela 4.2 – Condições experimentais dos testes de emulsão.	65
Tabela 4.3 – Significado da nomenclatura das amostras.....	70
Tabela 5.1 – Resultados das análises de tensão superficial das formulações em função da composição a 25 °C.	78
Tabela 5.2 – Resultados das análises de viscosidade das formulações em função da composição a 25 °C.	80
Tabela 5.3 – Resultados das análises de ponto de névoa das formulações em função da composição.	82
Tabela 5.4 – Densidade (°API e g/cm ³) e teor de sedimentos e água (BSW) do petróleo analisado.	84
Tabela 5.5 – Variação da viscosidade da amostra de petróleo em função da temperatura.	86
Tabela 5.6 – Composição das rochas Jandaíra e <i>Indiana Limestone</i> descrita na forma de óxidos.	87
Tabela 5.7 – Avaliação do tempo de reação das formulações com o carbonato de cálcio em função da composição.	88
Tabela 5.8 – Percentual de separação das fases das formulações após 24 horas na temperatura ambiente.....	90
Tabela 5.9 – Parâmetros de polarização do aço na solução de controle (branco) e nos sistemas desenvolvidos.	95
Tabela 5.10 – Resultados das análises petrofísicas e dos experimentos de fluxo reativo em meio poroso.	97

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	Petróleo	17
2.2	Reservatório de Petróleo.....	18
2.2.1	Classificação das rochas.....	19
2.2.2	Propriedade petrofísicas	23
<i>2.2.2.1</i>	<i>Porosidade.....</i>	<i>23</i>
<i>2.2.2.2</i>	<i>Permeabilidade</i>	<i>24</i>
2.3	Produtividade de Poços de Petróleo e Efeito de Película (<i>Skin Effect</i>).....	25
2.4	Estimulação de Poços de Petróleo.....	30
2.5	Acidificação de Matrizes Carbonáticas.....	33
2.6	Tensoativos na Acidificação de Matriz	39
3	ESTADO DA ARTE	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	Materiais	50
4.2	Preparo das Formulações	52
4.3	Caracterizações	53
4.3.1	Formulações	54
<i>4.3.1.1</i>	<i>Tensão superficial</i>	<i>54</i>
<i>4.3.1.2</i>	<i>Viscosidade dinâmica.....</i>	<i>54</i>
<i>4.3.1.3</i>	<i>Ponto de névoa dos fluidos de estimulação.....</i>	<i>56</i>
4.3.2	Petróleo.....	57
<i>4.3.2.1</i>	<i>Densidade.....</i>	<i>57</i>
<i>4.3.2.2</i>	<i>Análise reológica.....</i>	<i>58</i>
<i>4.3.2.3</i>	<i>Análise básica de sedimentos e água (<i>Basic Water and Sediments - BSW</i>).....</i>	<i>58</i>
4.3.3	Rochas carbonáticas.....	58
<i>4.3.3.1</i>	<i>Análise de difração de raios X (<i>DRX</i>).....</i>	<i>59</i>
<i>4.3.3.2</i>	<i>Fluorescência de raios X (<i>FRX</i>).....</i>	<i>59</i>
<i>4.3.3.3</i>	<i>Porosidade.....</i>	<i>59</i>
4.4	Ensaio de Bancada	61
4.4.1	Taxa de dissolução das amostras de carbonato	61
4.4.2	Avaliação da emulsificação das formulações em petróleo	63
4.4.3	Molhabilidade das rochas	65
4.4.4	Ensaio de corrosão	68
4.5	Ensaio de Fluxo Reativo em Meio Poroso	69
4.5.1	Seleção das amostras de rocha	69
4.5.2	Saturação com salmoura.....	70
4.5.3	Permeabilidade ao líquido	71
4.5.4	Acidificação da matriz carbonática	73
4.5.5	Análise das faces das amostras após o fluxo ácido	74

4.5.6	Análise da curva PV_{bt}	74
4.5.7	Microtomografia computadorizada.....	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	Caracterizações	77
5.1.1	Formulações	77
5.1.1.1	<i>Tensão superficial</i>	78
5.1.1.2	<i>Viscosidade dinâmica</i>	80
5.1.1.3	<i>Ponto de névoa dos fluidos de estimulação</i>	81
5.1.2	Petróleo	84
5.1.3	Rochas carbonáticas	86
5.2	Ensaio de Bancada	87
5.2.1	Taxa de dissolução das amostras de carbonato	88
5.2.2	Avaliação da emulsificação das formulações em petróleo	90
5.2.3	Molhabilidade das rochas	93
5.2.4	Ensaio de corrosão	94
5.3	Ensaio de Fluxo Reativo em Meio Poroso	96
5.3.1	Petrofísica básica	97
5.3.2	Análise da curva PV_{bt}	99
5.3.3	Análise das faces das amostras após o fluxo ácido	102
5.3.4	Microtomografia computadorizada.....	103
6	CONCLUSÕES	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO	122

CAPÍTULO 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, além de ser uma importante fonte de energia, é utilizado como insumo na fabricação de óleos lubrificantes, tintas, borrachas, plásticos e outros produtos de grande valor comercial (FARAH, 2015). Conforme a ANP (2020a), no ano de 2019, as reservas provadas de petróleo correspondiam a uma quantia de 1.734 bilhões de barris, sendo 12,7 bilhões em solo brasileiro. Nesse mesmo ano, a exploração do petróleo oriundo do pré-sal representou 62,3% da produção brasileira, destacando a importância do pré-sal no cenário econômico nacional.

Os reservatórios do pré-sal são formados por rochas carbonáticas cretáceas (aptianas), incluindo coquinas e outras litologias (BELTRAO *et al.*, 2009). Em uma escala global, aproximadamente 20% da crosta terrestre é composta por rochas carbonáticas. Ademais, cerca de 40% das reservas convencionais de petróleo e gás estão localizadas em reservatórios formados por essas rochas (AHMADI *et al.*, 2012; BRAITHWAITE, 2005; SHENG, 2013; TANNER *et al.*, 1991). Dessa forma, essas formações geológicas, além de assumirem um lugar de destaque na indústria do petróleo e gás, também são reconhecidas pela sua complexidade, visto que a heterogeneidade é uma propriedade intrínseca desse tipo de reservatório (TAVAKOLI, 2020).

Durante os diferentes estágios da construção de poço e exploração de reservatório, há a possibilidade de ocorrência de fenômenos indesejados que alteram a permeabilidade da região próxima ao poço, reduzindo a produção no local ou, no caso de um poço injetor, a injeção de fluidos no reservatório (OHEN; CIVAN, 1993). Qualquer impedimento não intencional ao fluxo de fluidos em um poço é referido como dano à formação (SHARMA, 2016).

As técnicas de estimulação de poços buscam contornar ou reverter esses danos causados à formação e, conseqüentemente, aumentar a sua produção e o valor agregado da operação. As técnicas de estimulação mais difundidas são: o fraturamento hidráulico, a acidificação de matriz e o fraturamento ácido. Dentre essas técnicas de estimulação, a acidificação de matriz se destaca pela sua simplicidade, necessitando de equipamentos menos sofisticados e de uma equipe reduzida quando comparada com as demais (ECONOMIDES; BONEY, 2000; KALFAYAN, 2008).

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).

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 (CaCl₂), 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).

A reação química envolvendo o ácido e o carbonato do reservatório, por se tratar de uma reação limitada pela transferência de massa dos íons hidrônios (H⁺) para a superfície rochosa, bem como dos produtos de reação para o seio da solução ácida, pode ser controlada alterando a taxa de difusão e de convecção do ácido (CHANG; FOGLER, 2016; FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017; POURABDOLLAH, 2020). Nessa perspectiva, alguns aditivos são capazes de reduzir a transferência de massa do ácido e dos produtos de reação no meio, resultando em uma menor taxa global de reação do ácido com o carbonato. Esses sistemas aditivados são chamados de sistemas ácidos retardados (traduzido do inglês, *retarded acid system*) e podem ser constituídos por ácidos gelificados e/ou emulsificados. Dentre suas características, destacam-se o aumento da viscosidade do fluido e, no caso dos sistemas emulsificados, o encapsulamento de íons H⁺ por micelas (ALDAKKAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2022; MARTYUSHEV; VINOGRADOV, 2021; SIDDIQUI; NASR-EL-DIN; KHAMEES, 2006).

Os sistemas emulsionados e microemulsionados, no contexto da acidificação de matriz, são capazes de aprisionar o ácido no interior das suas micelas, diminuindo a taxa de reação com as rochas carbonáticas (CAIRNS *et al.*, 2016; FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017). Contudo, as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e as microemulsões geralmente necessitam de grandes quantidades de matéria ativa para serem obtidas. Sendo assim, dependendo dos componentes, essa maior quantidade de compostos pode não apenas encarecer o fluido de estimulação e, conseqüentemente, do tratamento de matriz, como também tornar a formulação insalubre (ADEWUNMI *et al.*, 2022; WANDERLEY NETO *et al.*, 2021).

Outra opção é a utilização de ácidos orgânicos, como os ácidos fórmico e acético. Entretanto, esses ácidos, além de apresentarem um custo por unidade de rocha dissolvida mais elevado quando comparados com o HCl, dependendo da sua concentração, podem propiciar a formação de precipitados, visto que os seus produtos de reação com o carbonato de cálcio

(acetato de cálcio e formiato de cálcio, respectivamente) possuem baixa solubilidade em meio aquoso (CHANG *et al.*, 2008; CHANG; FOGLER, 2016; WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979).

Nesse contexto, as soluções de tensoativos surgem como alternativa viável para retardar a ação do ácido na superfície rochosa. Estudos anteriores demonstraram que soluções ácidas contendo apenas o tensoativo não iônico nonilfenol polietoxilado promovem uma taxa de dissolução do carbonato significativamente menor do que o ácido clorídrico convencional (HCl 15% m/m) (RODRIGUES *et al.*, 2021; WANDERLEY NETO *et al.*, 2021). Contudo, alguns tensoativos podem ter pontos de névoa baixos, o que prejudicaria sua ação interfacial e retardadora em reservatórios de maior temperatura (DAS *et al.*, 2020; ISAAC *et al.*, 2022). Certos aditivos, como os álcoois de cadeia curta, são capazes de aumentar o ponto de névoa dessas soluções (AL-GHAMDI; NASR-EL-DIN, 1997).

O presente estudo tem como finalidade desenvolver e avaliar soluções ácidas inovadoras contendo tensoativos não iônicos e etanol para retardar a dissolução do carbonato de cálcio no processo de acidificação de rochas carbonáticas, proporcionando *wormholes* de maior extensão no reservatório. Ademais, o estudo dispõe dos seguintes objetivos específicos:

- Selecionar os tensoativos com características mais adequadas para a acidificação;
- Avaliar o efeito de aditivos nas propriedades dos sistemas ácidos;
- Caracterizar os sistemas ácidos antes e depois da reação com o carbonato;
- Caracterizar as rochas carbonáticas;
- Investigar as interações rocha-fluido;
- Avaliar a eficiência das soluções desenvolvidas na acidificação de carbonatos.

Em relação à organização da tese, o presente Tópico (capítulo 1) apresenta uma breve contextualização do tema abordado, bem como os objetivos gerais e específicos do estudo. O capítulo 2 refere-se à revisão bibliográfica sobre a indústria do petróleo, características das rochas, tipos de dano à formação e técnicas de estimulação. O estado da arte (capítulo 3) apresenta uma revisão de diversas produções acadêmicas sobre a acidificação de matrizes carbonáticas, destacando a evolução do tema. Os materiais (rochas, aditivos, ácido etc.) e métodos (caracterizações e avaliações) utilizados estão descritos no capítulo 4. O capítulo 5 contempla os resultados obtidos durante a execução do trabalho, como também sua análise e discussão. As conclusões, por sua vez, estão no capítulo 6. A tese resultou na publicação de um artigo na revista *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, o qual está disponível no APÊNDICE A.

CAPÍTULO 2
Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo

O petróleo é um recurso natural e não renovável conhecido há milhares de anos. Os arqueólogos mostraram que tal recurso já era explorado entre 5 e 6 mil anos antes de Cristo. Desde então, diversas civilizações vêm aplicando esse recurso em diferentes contextos e propósitos que variam desde a sua utilização para fins medicinais e religiosos, até como material de construção ou bélico (FARAH, 2015; SIMANZHENKOV; IDEM, 2003; THOMAS, 2001).

A era moderna do petróleo iniciou-se em 1859 em Titusville, Pensilvânia, quando o coronel Edwin Drake perfurou o primeiro poço de petróleo. Pouco tempo depois, o querosene, produto derivado do petróleo, passou a ser amplamente comercializado como insumo para o mercado de iluminação, substituindo o óleo de baleia que até então dominava o mercado norte-americano (LEFFLER, 2008).

Posteriormente, com o advento dos polímeros e dos motores a combustão, produtos derivados do petróleo bruto, como gasolina e nafta, que eram considerados rejeitos, passaram a ser utilizados em aplicações mais nobres. Além disso, outros fins, como a pavimentação de estradas e a lubrificação de equipamentos, fazem parte das suas inúmeras possibilidades de uso (LEFFLER, 2008). Segundo a ANP (2020b), atualmente, a indústria do petróleo e gás representa cerca de 13% do PIB brasileiro e 50% da oferta interna de energia.

Conforme Farah (2015), Rosa, Carvalho e Xavier (2006), no que diz respeito à sua composição, o petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos (compostos orgânicos formados por átomos de carbono e hidrogênio) e impurezas, como o dióxido de carbono, água, nitrogênio, gás sulfídrico e outros compostos inorgânicos.

O petróleo pode ser avaliado e classificado quanto à sua composição química, densidade, viscosidade, acidez, volatilidade, dentre outras características. A classificação do petróleo com base na sua densidade indica, em termos médios, as frações leves (de maior valor agregado) e pesadas (menor valor agregado) do óleo bruto (FARAH, 2015).

A densidade (d) do petróleo é frequentemente expressa em °API. Essa unidade leva em consideração a massa específica do petróleo analisado (ρ_o) e da água (ρ_w) em condições de pressão e temperaturas padronizadas, conforme as Equações 1 e 2 (FARAH, 2015; JAHN *et al.*, 2012; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

$$d_{15,6^{\circ}\text{C}}^{15,6^{\circ}\text{C}} = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad (1)$$

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6^{\circ}\text{C}}^{15,6^{\circ}\text{C}}} - 131,5 \quad (2)$$

Para o cálculo do $^{\circ}\text{API}$, utiliza-se a temperatura de 15,6 °C (ou 60 °F) para ambos os líquidos (FARAH, 2015; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). Uma vez determinada a sua densidade, o óleo pode ser classificado de acordo com a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classificação do petróleo quanto à densidade em $^{\circ}\text{API}$.

Densidade ($^{\circ}\text{API}$)	Classificação
$\text{API} \geq 31$	Leve
$31 > \text{API} \geq 22$	Médio
$22 > \text{API} \geq 10$	Pesado

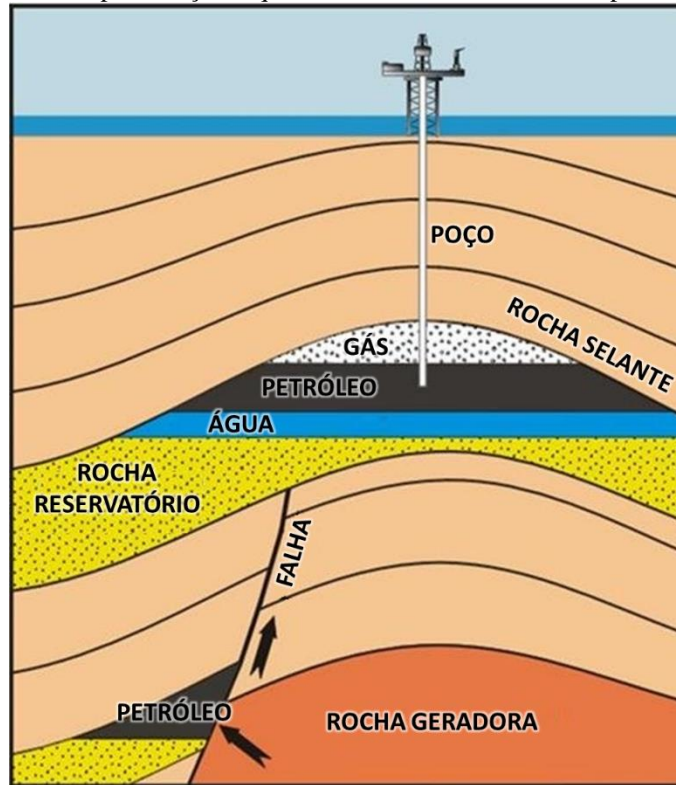
Fonte: ANP (2000).

2.2 Reservatório de Petróleo

São necessárias diversas condições para que haja um acúmulo de hidrocarbonetos. De forma resumida (Figura 2.1), deve-se haver um local (na maioria dos casos, bacias sedimentares) contendo rochas com um elevado teor de matéria orgânica e ausência de oxigênio (rocha geradora) e submetidas a elevadas condições de temperatura e pressão para que essa matéria orgânica seja transformada em petróleo (maturação). Em seguida, o petróleo migra para as rochas reservatório, por exemplo, devido às microfaturas geradas pelo seu processo de formação e à presença de falhas geológicas.

Os reservatórios de petróleo são volumes de rocha que, devido à sua permeabilidade e porosidade, são capazes de acumular hidrocarbonetos em seu interior. Para acumulações de hidrocarbonetos, além das rochas reservatório, se faz necessária também a presença de rochas selantes e armadilhas. As rochas selantes, por sua vez, geralmente apresentam valores de permeabilidade muito baixos, auxiliando na retenção do petróleo (GANAT, 2020; JAHN *et al.*, 2012; THOMAS, 2001).

Figura 2.1 – Representação esquemática de um reservatório de petróleo e gás.



Fonte: Adaptado de Salami (2014).

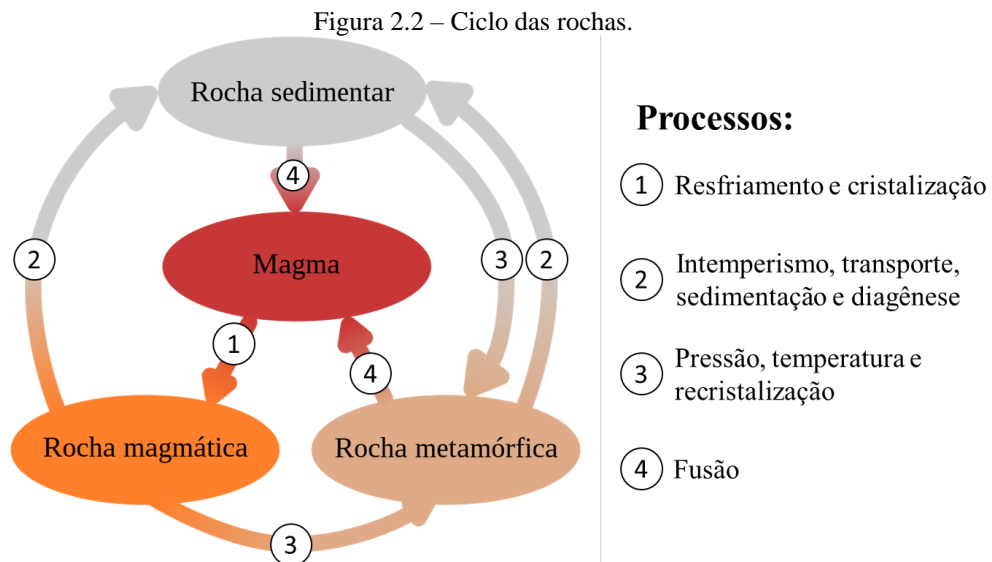
Devido às inúmeras possibilidades de condições de pressão e temperatura dos reservatórios, os hidrocarbonetos podem estar tanto no estado gasoso, líquido ou sólido, como também em várias combinações desses estados. Dessa forma, não apenas o comportamento das fases do petróleo, como também as propriedades físicas e químicas da rocha reservatório, são fatores determinantes para a sua produção e, conseqüentemente, retorno financeiro (AHMED, 2010).

2.2.1 Classificação das rochas

As rochas são compostas por um ou mais minerais agregados (SCHÖN, 2015). Os minerais, por sua vez, são definidos como sólidos homogêneos de ocorrência natural e caracterizados por estruturas atômicas ordenadas e composições químicas características (DEMANGE, 2012). Com relação à gênese e aos processos geológicos, segundo Schön (2015) e Tiab e Donaldson (2004), as rochas são classificadas em três categorias: ígneas, metamórficas e sedimentares.

De forma simplificada, o ciclo das rochas (Figura 2.2) se inicia com o resfriamento e cristalização do magma terrestre, resultando nas rochas ígneas/magmáticas. Tanto essas rochas

como as rochas metamórficas e sedimentares pré-existentes podem estar sujeitas a serem desagregadas pelo intemperismo, transportadas, depositadas e consolidadas (litificação) para dar origem às novas rochas sedimentares. Já as rochas metamórficas são formadas a partir da conversão de rochas ígneas, sedimentares e metamórficas pré-existentes, submetidas a condições de temperatura e pressão elevadas (SCHÖN, 2015).



Fonte: adaptado de Schön (2015) e Wikipedia (2023).

Os depósitos comerciais de petróleo ocorrem majoritariamente em reservatórios constituídos por rochas sedimentares clásticas e não clásticas, principalmente em arenitos, calcários, dolomitos e rochas intermediárias. No entanto, vários outros tipos de rocha, como folhelhos, rochas ígneas e metamórficas, podem apresentar as características necessárias para serem reservatórios (GANAT, 2020; HU; FAYANG; HUANG, 2017; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

No que diz respeito à exploração de hidrocarbonetos, as rochas sedimentares apresentam uma posição de destaque, visto que cobrem mais de 50% da superfície terrestre e compõem a maioria dos reservatórios comerciais (SCHÖN, 2015; TIAB; DONALDSON, 2004). As rochas sedimentares são formadas em bacias sedimentares – depressões na crosta terrestre que fornecem, ou forneceram em um momento anterior, um espaço de acomodação para os sedimentos – por uma sequência de processos físicos, químicos e biológicos (KUNDU, 2023).

Para a sua formação, as rochas de origem magmática, sedimentar e metamórfica são desagregadas por intemperismo químico, físico ou biológico, dando origem aos sedimentos. Esses materiais são transportados pelo vento, água e gelo para os ambientes deposicionais.

Nesses locais, os sedimentos passam por um processo de consolidação (litificação), no qual são transformados em rochas sedimentares (KUNDU, 2023; SCHÖN, 2015; TIAB; DONALDSON, 2004).

Segundo Haldar (2020), Kundu (2023) e Schön (2015), os sedimentos e as rochas sedimentares podem ser classificados em dois grupos principais, sendo eles os clásticos e os não clásticos (como, por exemplo, os carbonatos).

Os sedimentos clásticos – ou clastos – consistem em fragmentos derivados de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares pré-existentes que foram transportados por longas distâncias e depositados novamente, cuja acumulação e posterior soterramento e diagênese formam rochas sedimentares. Os principais minerais que compõem as rochas sedimentares clásticas são os da classe dos silicatos, como quartzo, feldspato e micas. As rochas sedimentares clásticas comuns são arenito, siltito, folhelho, conglomerado e brecha, sendo o primeiro o mais relevante como rocha reservatório (BOGGS JR., 2009; HALDAR, 2020; SCHÖN, 2015; TUCKER, 2001).

As rochas carbonáticas, por sua vez, se formam geralmente no local da origem do grão, são quimicamente instáveis e apresentam um espaço poroso mais complexo e heterogêneo (SCHÖN, 2015). Mais de trinta minerais carbonáticos são conhecidos pela comunidade científica. Além disso, muitos desses minerais possuem diversas variedades. Contudo, apenas seis ocorrem em ambientes sedimentares recentes e em rochas resultantes do processo deposicional e de soterramento (Tabela 2.2). Dentre eles, a calcita e a dolomita se destacam pela sua abundância, representando aproximadamente 90% das ocorrências naturais (BRAITHWAITE, 2005).

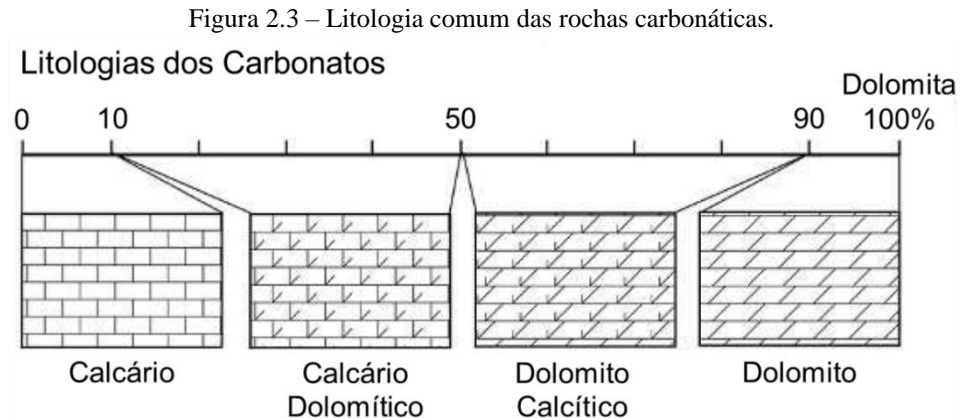
Tabela 2.2 – Lista de minerais carbonáticos.

Mineral Carbonático	Fórmula Química
Calcita	CaCO_3
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Aragonita	CaCO_3
Siderita	FeCO_3
Magnesita	MgCO_3
Ankerita	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Mn})(\text{CO}_3)_2$

Fonte: Braithwaite (2005).

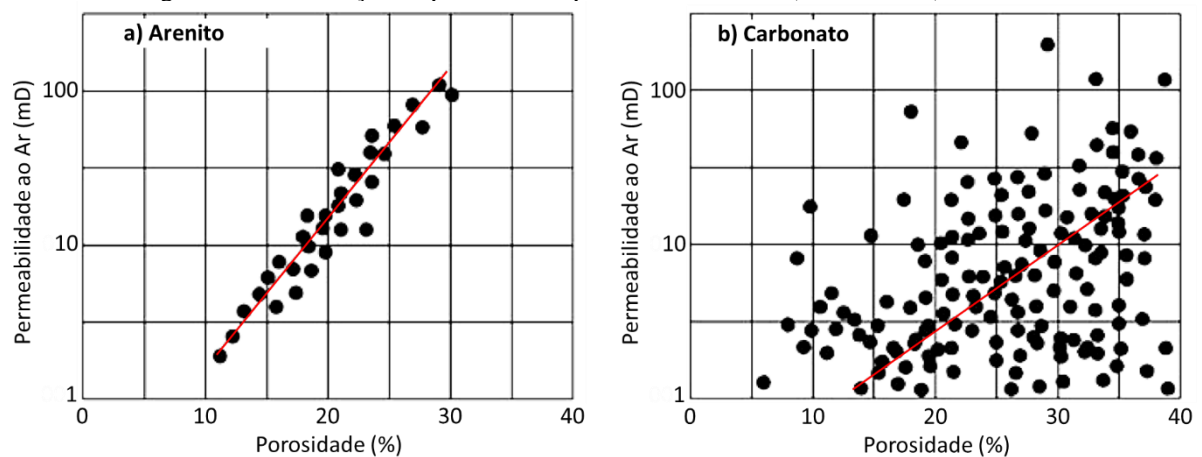
Com relação às rochas carbonáticas no setor petrolífero, como elucidado anteriormente, tanto o calcário quanto o dolomito são as de maior interesse comercial por comporem grande parte dos reservatórios de petróleo. Os calcários são rochas carbonáticas compostas por mais

de 50% de calcita (carbonato de cálcio). Os dolomitos, por outro lado, apresentam a dolomita como mineral majoritário (acima de 50%). Além disso, existem rochas carbonáticas com composições intermediárias como o calcário dolomítico e o dolomito calcítico, conforme Figura 2.3 (FLÜGEL, 2010; SCHÖN, 2015).



A composição mineral de uma rocha pode ter relação com suas propriedades físicas (TIAB; DONALDSON, 2004). Nas rochas siliciclásticas, a permeabilidade, por exemplo, pode ter uma forte correlação com a porosidade (Figura 2.4). Já nas rochas carbonáticas, por outro lado, a permeabilidade pode exibir uma maior correlação com outros fatores, como a distribuição heterogênea dos poros, o tipo de poro, conectividade de poro e tamanho e tipo de grão (SCHÖN, 2015).

Figura 2.4 – Correlação da porosidade e permeabilidade em a) arenitos e b) carbonatos.



Fonte: Adaptado de Ganat (2020).

2.2.2 Propriedade petrofísicas

As informações referentes às propriedades físicas e químicas das rochas e dos fluidos contidos em seu interior, assim como a interação existente entre eles, são fatores decisivos para a compreensão do comportamento de reservatórios de petróleo e, conseqüentemente, do seu desempenho ao longo do tempo (AHMED, 2010; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

São exemplos de dados importantes para o reservatório o volume de fluidos e suas frações (porosidade, saturação, volume total de fluidos), a distribuição dos fluidos no espaço poroso (pressão capilar e molhabilidade), bem como o escoamento desses fluidos quando submetidos a um determinado gradiente de pressão (permeabilidade) (SCHÖN, 2015).

Essas propriedades podem ser avaliadas em laboratório por meio de amostras consolidadas, denominadas *cores* ou *plugs*, oriundas (ou representativas) do reservatório de interesse ou em partículas de rocha desagregadas que são obtidas usando um aparelho de fragmentação. Essas amostras podem ser extraídas na superfície (afloramentos) ou em subsuperfície (testemunhos) (AHMED, 2010; GANAT, 2020; TIAB; DONALDSON, 2004).

2.2.2.1 Porosidade

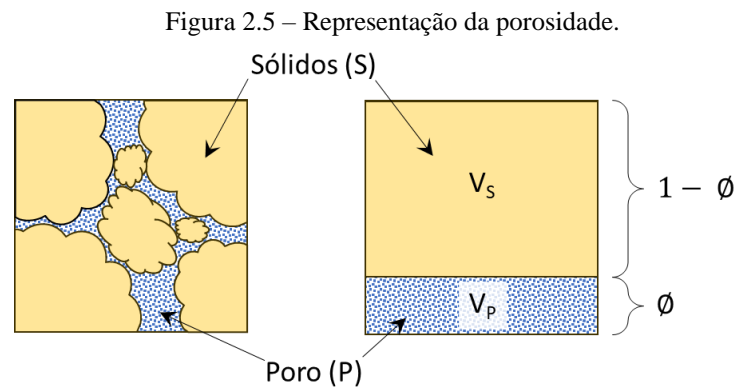
Para a rocha ser considerada reservatório, capaz de acumular hidrocarbonetos em subsuperfície, é necessária uma rede tridimensional de poros interligados não apenas para armazenar os fluidos, como também para permitir sua movimentação dentro do reservatório. Logo, a porosidade e a permeabilidade são fundamentais para o estudo do comportamento de reservatórios de petróleo (GANAT, 2020; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; TIAB; DONALDSON, 2004).

A porosidade, descrita pela Equação 3, é uma das mais importantes propriedades das rochas na engenharia de reservatórios, já que ela mede a capacidade de armazenamento de fluidos.

$$\emptyset = \frac{V_P}{V_T} = \frac{V_T - V_S}{V_T} \quad (3)$$

Nesse contexto, \emptyset é a porosidade (fração de vazios), V_P o volume total dos poros, V_S o volume de sólidos e V_T o volume total da rocha.

Ademais, a porosidade pode ser classificada como absoluta e efetiva. A primeira, porosidade absoluta, refere-se à relação entre o volume total dos poros de uma rocha e o seu volume total (Figura 2.5). Por outro lado, a porosidade efetiva considera apenas os espaços vazios que estejam interconectados, sendo mais importante para a engenharia de reservatórios, pois corresponde aos poros através dos quais os fluidos podem ser deslocados.



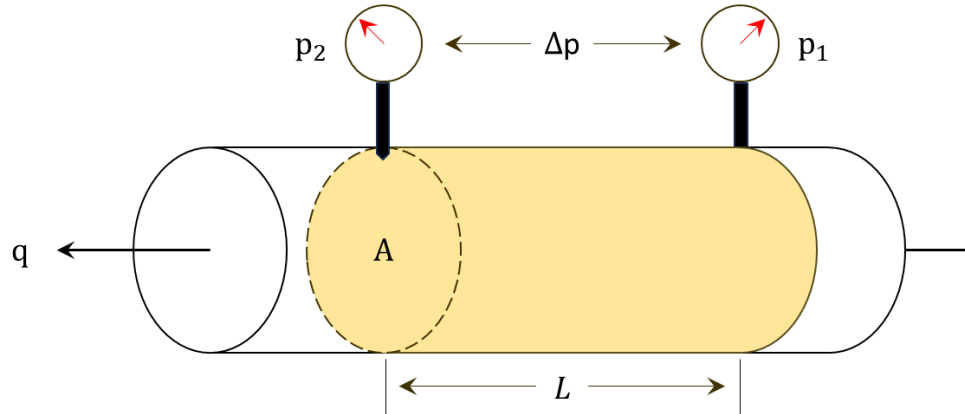
Fonte: adaptado de Schön (2015).

2.2.2.2 Permeabilidade

A permeabilidade, por definição, refere-se à capacidade de um meio poroso de se deixar atravessar por fluidos. Essa propriedade é primordial no que diz respeito à produção de hidrocarbonetos, visto que sua produção só será possível caso o meio poroso apresente valores de permeabilidade suficientes para o seu escoamento. Dessa forma, essa variável é necessária para estimar a produtividade de poços, desempenho de reservatórios e recuperação de hidrocarbonetos (AHMED, 2010; JAHN *et al.*, 2012; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006; TIAB; DONALDSON, 2004)

A permeabilidade da formação nas adjacências de um poço de petróleo pode ser medida de forma direta ou indireta (por estimativa). Quando analisada de forma direta, utilizam-se amostras de testemunhos oriundas do reservatório em questão. Para tanto, um fluido conhecido é injetado na amostra a uma determinada vazão e mede-se a queda de pressão entre a face de entrada e de saída do testemunho, conforme a Figura 2.6 (BADAWY; GANAT, 2022; JAHN *et al.*, 2012).

Figura 2.6 – Medição de permeabilidade de amostras de rocha (modelo de fluxo linear).



Fonte: adaptado de Jahn *et al.* (2012).

Dessa forma, sabendo-se a viscosidade do fluido injetado e as dimensões da amostra, pode-se calcular a permeabilidade pela equação formulada por Henry Darcy em 1856. Essa fórmula, quando adaptada para o escoamento horizontal de fluidos viscosos e incompressíveis em regime permanente, é descrita pela Equação 4 (JAHN *et al.*, 2012; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

$$k = \frac{q\mu L}{A\Delta p} \quad (4)$$

Nesse caso, q é a vazão volumétrica de fluido (cm^3/s), k a permeabilidade do meio poroso (Darcy ou D), A a área da seção transversal do meio poroso (cm^2), Δp o diferencial de pressão (atm), μ a viscosidade dinâmica do fluido (cP) e L o comprimento do meio poroso (cm).

Apesar de a permeabilidade ser frequentemente calculada na unidade Darcy, do ponto de vista prático, costuma-se expressá-la em miliDarcy (ou mD), para evitar o uso excessivo de frações na descrição de permeabilidades, visto que a maioria das rochas reservatório apresentam valores menores que 1 (um) Darcy. Pelo mesmo motivo, no Sistema Internacional de Unidades (SI), opta-se por micrômetro quadrado (μm^2) em vez de metro quadrado (m^2) (AHMED, 2010; TIAB; DONALDSON, 2004).

2.3 Produtividade de Poços de Petróleo e Efeito de Película (*Skin Effect*)

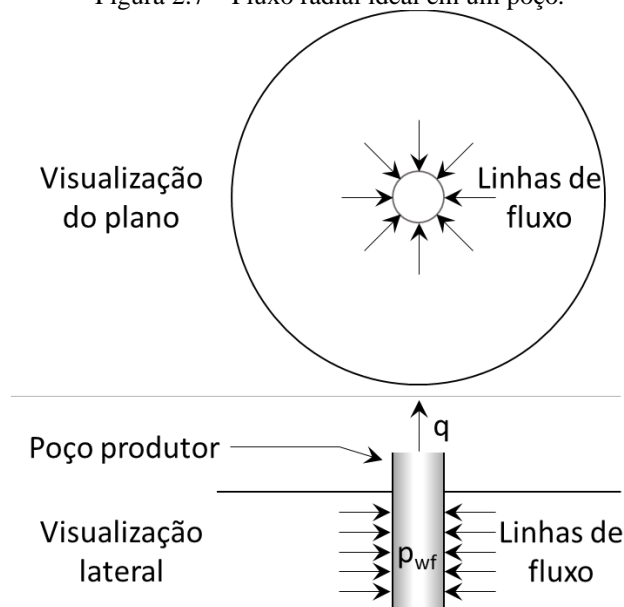
Geralmente, os reservatórios de petróleo e gás estão localizados em profundidades significativas. Entretanto, esses valores de profundidade podem variar desde dezenas de metros,

como nos reservatórios ultrarrasos, até valores superiores a 6.000 metros, como no caso do pré-sal brasileiro (BELTRAO *et al.*, 2009; DUNN-NORMAN *et al.*, 2002; GODOI; MATAI, 2021).

O peso das camadas de materiais posicionadas acima do reservatório exerce uma força compressiva no reservatório conhecida como pressão de sobrecarga. Diversos fatores podem influenciar na magnitude dessa pressão. Contudo, a profundidade da formação é a variável mais importante. Parte desse peso é suportado pela pressão dos fluidos subterrâneos que preenchem os espaços porosos, comumente referida como pressão de poro ou pressão do reservatório (AHMED, 2010; SPEIGHT, 2021; TIAB; DONALDSON, 2004).

Os poços produtores, estruturas utilizadas para acessar os reservatórios, provocam um gradiente de pressão entre o reservatório e o fundo do poço. Essa diferença de pressão atua como força motriz para promover o deslocamento dos fluidos contidos na formação através do meio poroso. Nesse caso, a equação de Darcy, já discutida anteriormente no Tópico 2.2.2.2, pode ser adaptada para representar o escoamento radial e monofásico de fluidos incompressíveis em meio poroso (Figura 2.7), assim como nos poços de petróleo, resultando na Equação 5 (AHMED, 2010; ECONOMIDES; BONEY, 2000; TIAB; DONALDSON, 2004).

Figura 2.7 – Fluxo radial ideal em um poço.

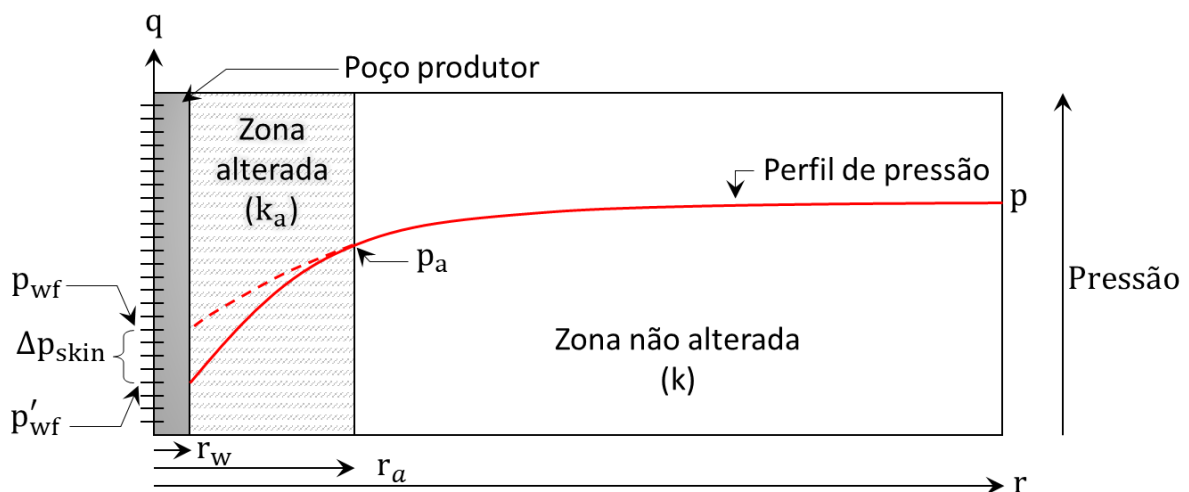


$$(p - p_{wf}) = \frac{q\mu}{2\pi kh} \ln\left(\frac{r}{r_w}\right) \quad (5)$$

Nela, a letra p representa a pressão em um raio de distância r , p_{wf} é a pressão de fluxo no fundo do poço, r_w denota o raio do poço, q é a vazão de fluido no poço, μ simboliza a viscosidade do fluido, k é a permeabilidade absoluta da formação e h a espessura da formação.

Durante os diferentes estágios da construção de poço e exploração de reservatório, como na perfuração, completação e produção, há a possibilidade de ocorrência de fenômenos indesejados que alteram a permeabilidade da região próxima ao poço, o que resulta em uma diferença de pressão adicional e, conseqüentemente, altera o fluxo que converge para o poço, como mostrado na Figura 2.8 (HILL *et al.*, 2000; OHEN; CIVAN, 1993).

Figura 2.8 – Perfil de pressão radial de um poço produtor de petróleo danificado.



Fonte: adaptado de Ahmed (2010) e Dake (2014).

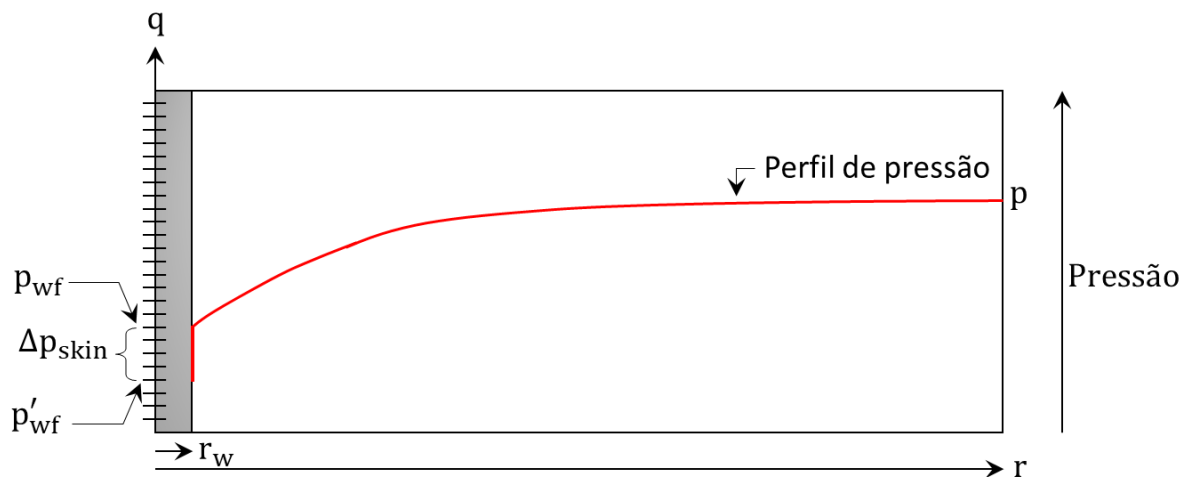
No caso de uma região danificada nas imediações do poço, na qual a permeabilidade da região alterada (k_a) é menor que a permeabilidade da formação (k), há uma variação brusca no gradiente de pressão na interface dessas duas regiões (alterada e inalterada). Dessa forma, nessa região danificada, o fluido necessitará de mais energia para ser produzido em uma mesma taxa. A Equação 6 descreve o gradiente entre a pressão (p_a) em um ponto localizado no raio r_a , que delimita a região alterada, e a pressão de fluxo no fundo do poço (p'_{wf}), considerando a permeabilidade da zona danificada (k_a). A Equação 7, por sua vez, calcula esse mesmo gradiente de pressão, mas tendo em conta a pressão de fluxo no fundo do poço (p_{wf}) caso não houvesse alteração de permeabilidade (k) na região (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

$$(p_a - p'_{wf}) = \frac{q\mu}{2\pi k_a h} \ln\left(\frac{r_a}{r_w}\right) \quad (6)$$

$$(p_a - p_{wf}) = \frac{q\mu}{2\pi kh} \ln\left(\frac{r_a}{r_w}\right) \quad (7)$$

Segundo Rosa, Carvalho, Xavier (2006) e Sharma (2016), qualquer alteração não intencional no meio poroso que impeça o fluxo de fluidos em um poço é referida como dano à formação. Esses danos são representados matematicamente pelo modelo de efeito de película (*skin effect*), no qual admite-se que toda a queda de pressão resultante do dano à formação aconteça em uma película hipotética de espessura infinitesimal adjacente à parede do poço de petróleo, conforme Figura 2.9.

Figura 2.9 – Perfil de pressão radial de um poço produtor danificado com a representação do efeito de película.



Fonte: Adaptado de Rosa, Carvalho e Xavier (2006).

O principal efeito dos danos à formação é observado pela queda na produção de hidrocarbonetos e, conseqüentemente, na perda de economicidade do processo (CIVAN, 2015). A queda de pressão causada pelo efeito de película (Δp_{skin}) pode ser calculada pela Equação 8 por meio da diferença entre a pressão de fluxo no fundo do poço ideal (p_{wf}), na qual não se observa alterações de permeabilidade, e real (p'_{wf}), considerando as alterações nas imediações do poço (ECONOMIDES; BONEY, 2000).

$$\Delta p_{skin} = p_{wf} - p'_{wf} \quad (8)$$

Buscando simplificar os cálculos matemáticos e demonstrar uma correlação direta do efeito de película com a intensidade e a extensão do dano à formação, deve-se isolar as variáveis p_{wf} e p'_{wf} , presentes nas Equações 6 e 7, respectivamente, e substituí-las na Equação 8 para formar a Equação 9.

$$p_{wf} - p'_{wf} = \left(\frac{k}{k_a} - 1 \right) \frac{q\mu}{2\pi kh} \ln \left(\frac{r_a}{r_w} \right) \quad (9)$$

Considerando a Equação 9, após algumas modificações, é possível reescrevê-la na forma da Equação 10.

$$(p_{wf} - p'_{wf}) \frac{2\pi kh}{q\mu} = \left(\frac{k}{k_a} - 1 \right) \ln \left(\frac{r_a}{r_w} \right) \quad (10)$$

Conforme Economides e Boney (2000), o efeito de película (s) pode ser descrito pela Equação 11. Ao substituir os termos presentes na Equação 10 pelo efeito de película, presente na Equação 11, é possível escrever a Equação 12.

$$(p_{wf} - p'_{wf}) \frac{2\pi kh}{q\mu} = s \quad (11)$$

$$s = \left(\frac{k}{k_a} - 1 \right) \ln \left(\frac{r_a}{r_w} \right) \quad (12)$$

A Equação 12 é chamada de equação de Hawkins e avalia não só a alteração na permeabilidade, mas também a extensão da alteração. Com isso, quando a permeabilidade da zona alterada é inferior à da formação ($k_a < k$), observa-se um efeito de película com valores positivos. Nesse caso, considera-se que essa região está danificada, visto que há um decréscimo na produção. Por outro lado, quando a permeabilidade da zona alterada é maior do que a

formação ($k_a > k$), os valores de *skin* são negativos, resultando em um incremento na produção. Assim sendo, entende-se que a zona alterada está estimulada (DAKE, 2014; ECONOMIDES; BONEY, 2000).

O efeito de película (s) pode ser inserido na Equação 5, discutida anteriormente, dando origem a Equação 13.

$$(p - p'_{wf}) = \frac{q\mu}{2\pi kh} \ln\left(\frac{r}{r_w} + s\right) \quad (13)$$

De acordo com Economides e Boney (2000) e Rosa, Carvalho e Xavier (2006), por meio de uma nova reorganização, é possível avaliar o fluxo radial em termos de índice de produtividade (IP), como descrito pela Equação 14.

$$IP = \frac{q}{(p - p'_{wf})} = \frac{2\pi kh}{\mu \left[\ln\left(\frac{r}{r_w}\right) + s \right]} \quad (14)$$

Essa equação correlaciona a transmissibilidade (kh), que indica a capacidade de fluxo da formação, e o efeito de película. Em relação à transmissibilidade, esse parâmetro não pode ser alterado de forma significativa por meio de intervenções. Por outro lado, o índice de produtividade pode ser maximizado com a utilização dos processos de estimulação de poços que resultam na redução do efeito de película (AHMED, 2010; ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006).

2.4 Estimulação de Poços de Petróleo

A estimulação de poços tem como objetivo principal restaurar ($s = 0$) ou até melhorar ($s < 0$) a conexão natural do poço com o reservatório. Com esses tratamentos, é possível otimizar a produtividade de poços produtores ou, de forma análoga, a injetividade de poços de injetores, resultando em um maior retorno financeiro da operação (ECONOMIDES; BONEY, 2000; MILLIGAN, 1994; PACCALONI; TAMBINI, 1993).

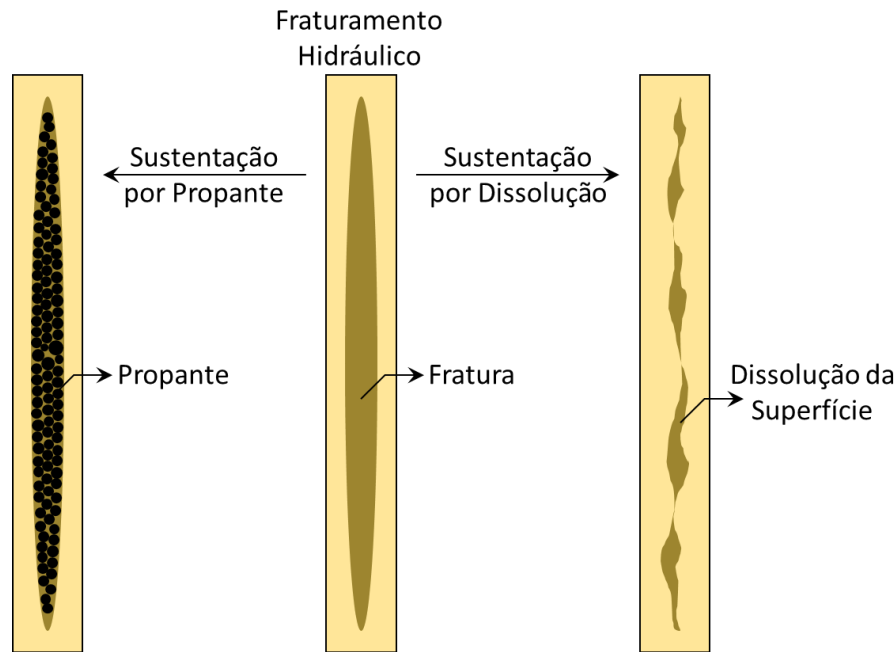
A estimulação de poços pode ser dividida em duas categorias: fraturamento hidráulico e tratamento de matriz. No fraturamento, injeta-se um fluido de fraturamento com uma pressão acima da pressão de fratura da formação. Dessa forma, abre-se uma região de alta

permeabilidade que se propaga ao decorrer da injeção. Recomenda-se o fraturamento em poços de baixa permeabilidade (inferior a 10 mD para poços de petróleo e inferior a 1 mD para poços de gás). Com relação aos fluidos de fraturamento, além de exibirem a viscosidade adequada na fratura, devem fornecer bom controle de perda de fluido, apresentar uma baixa perda de carga por atrito durante o bombeamento, possuir uma razão custo-benefício favorável e, por fim, possuir uma redução controlada da viscosidade para facilitar a limpeza da formação após o término do fraturamento (GARROUCH; JENNINGS, 2017; GULBIS; HODGE, 2000; MEHRGINI *et al.*, 2014; SULEIMENOVA *et al.*, 2016; THOMAS, 2001).

O fraturamento hidráulico pode ser dividido em duas classes a depender do método utilizado para manter a fratura aberta ao término da operação (Figura 2.10). Na fratura sustentada por propante, depois que as fraturas atingirem uma largura e comprimento satisfatórios, adiciona-se um agente de sustentação ao fluido de fraturamento, evitando o seu fechamento. Esses materiais, conhecidos como propantes, são sólidos com diferentes tamanhos e resistências, sendo geralmente constituídos por areia ou bauxita. Além disso, alguns podem ser envolvidos com uma resina para melhorar a distribuição das tensões e evitar o seu retorno da fratura para o poço (ECONOMIDES *et al.*, 2013; GUO; LIU; TAN, 2017; GUO; LYONS; GHALAMBOR, 2007; JEON *et al.*, 2016; SPEIGHT, 2016; VALKÓ; ECONOMIDES, 1995).

Já no fraturamento ácido, por sua vez, o ácido, ao entrar em contato com a formação, provoca uma dissolução não uniforme das superfícies. Dessa forma, a fratura se mantém aberta mesmo após o fechamento, uma vez que as partes menos dissolvidas pelo ácido atuam como pilares, mantendo abertos os outros canais resultantes da dissolução. Como seu mecanismo de sustentação depende da dissolução da formação, o fraturamento ácido se destina especificamente a formações carbonáticas (ABASS *et al.*, 2006; ECONOMIDES *et al.*, 2013; JEON *et al.*, 2016; SULEIMENOVA *et al.*, 2016)

Figura 2.10 – Visualização transversal do fraturamento com propante (esquerda) e fraturamento ácido (direita).



Fonte: Adaptado de Jeon *et al.* (2016).

Embora ambos os casos tenham o potencial de impactar significativamente na produção do poço, esses tratamentos, além de complexos, demandam maiores infraestruturas e investimentos (ECONOMIDES; BONEY, 2000; MEHRGINI *et al.*, 2014).

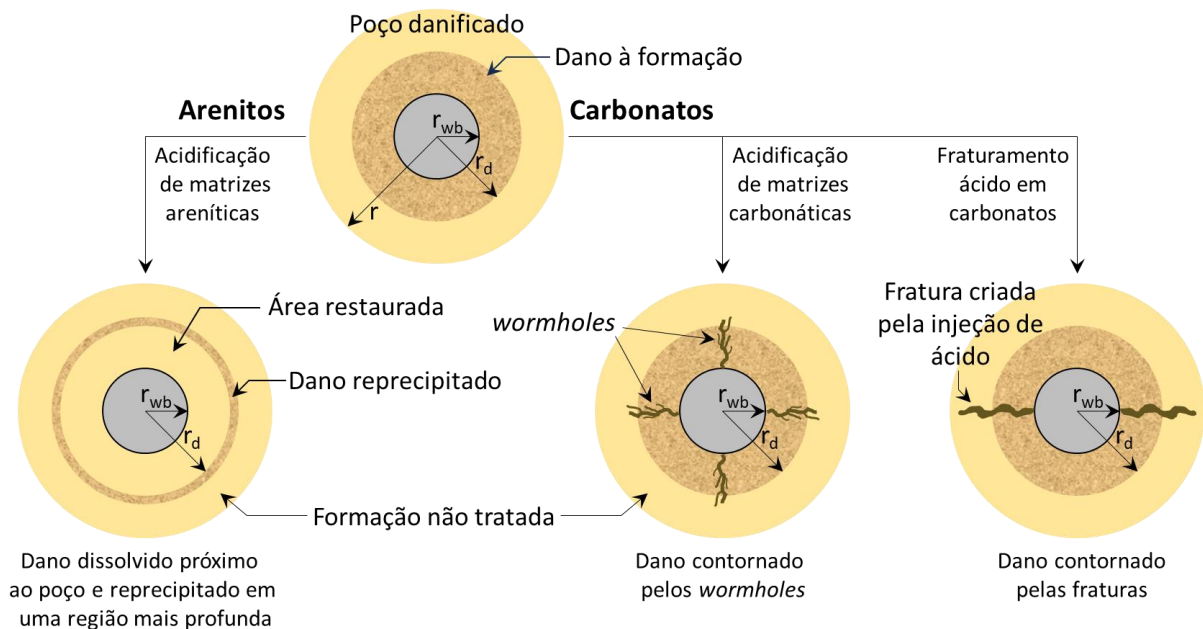
O tratamento de matriz, diferentemente do fraturamento hidráulico, ocorre abaixo da pressão de fratura da formação. Nele, diferentes tipos de produtos químicos podem ser utilizados, como ácidos, tensoativos, solventes e outros produtos químicos que possam aumentar a produtividade do poço. A seleção do fluido de estimulação matricial depende não apenas do tipo de dano causado à formação, como também da mineralogia do reservatório (ALLEN; ROBERTS, 1989; FRENIER; ZIAUDDIN, 2013; SOKHANVARIAN *et al.*, 2019)

Certos danos à formação, como a obstrução dos poros por materiais particulados e argilas, podem ser removidos pela utilização de ácidos. Por outro lado, outros tipos de dano à formação, como uma redução na permeabilidade relativa dos hidrocarbonetos, podem necessitar da utilização de solventes ou tensoativos (SHARMA, 2016).

Com relação ao tratamento de matriz por acidificação, quando realizados em arenitos, buscam restaurar a permeabilidade natural da formação ao redor do poço por meio da dissolução dos materiais que obstruem os poros e causam o dano à formação. Como a estimulação matricial de arenitos geralmente só consegue remover os danos, no melhor resultado possível, a permeabilidade da zona alterada se igualaria com a permeabilidade natural da formação sem danos ($k_a = k$), resultando em um efeito de película nulo ($s = 0$) (ALLEN; ROBERTS, 1989; CHANG; FOGLER, 2016; FRENIER; ZIAUDDIN, 2013).

Por outro lado, o tratamento ácido de matrizes carbonáticas busca a criação de novos canais de alta permeabilidade, conhecidos como buracos de minhoca (*wormholes*), por meio da dissolução da própria matriz carbonática (Figura 2.11). Dessa forma, como a permeabilidade da zona alterada pode atingir valores superiores aos da permeabilidade natural da formação sem danos ($k_a > k$), pode-se observar um efeito de película negativo ($s < 0$), transformando a zona anteriormente danificada em uma zona estimulada (CHANG; FOGLER, 2016; FREDD, 2000).

Figura 2.11 – Acidificação de reservatórios areníticos e carbonáticos.



Fonte: Adaptado de Frenier e Ziauddin (2013).

2.5 Acidificação de Matrizes Carbonáticas

A acidificação de matrizes carbonáticas, como discutida anteriormente, consiste na injeção de um fluido ácido no poço buscando aumentar a sua produção por meio da dissolução da matriz carbonática. Essa técnica é realizada a nível de poço, sendo, portanto, aplicada em regiões adjacentes ao poço em um raio de 1 a 1,5 metro, aproximadamente. Durante a sua injeção, o ácido escoia radialmente – com uma pressão abaixo da pressão de fraturamento – do poço para a formação rochosa. Dessa forma, no caso dos reservatórios carbonáticos, à medida que a rocha é dissolvida, são criados caminhos conhecidos como buracos de minhoca (*wormholes*) (GARROUCH; JENNINGS, 2017; KALFAYAN, 2008; SOKHANVARIAN *et al.*, 2019).

Conforme Aldakkan, Al Moajil e Alnoaimi (2018), Garrouch e Jennings (2017) e Hernandez *et al.* (2017), geralmente, o tratamento de matrizes carbonáticas por acidificação pode ser composto por seis etapas: limpeza do poço (*wellbore cleanout*), lavagem prévia (*pre-flush*), tratamento principal com ácido (*main acid treatment*), divergência (*diversion*), lavagem posterior (*over-flush* ou *post-flush*) e deslocamento (*displacement*). Cada caso deve ser avaliado para definir os fluidos utilizados e a melhor sequência das etapas.

Na etapa de limpeza do poço, busca-se remover a incrustação e a ferrugem da tubulação e dissolver outros materiais que porventura estejam depositados no poço. Para tanto, utilizam-se solventes ou uma solução de ácido HCl (de 10% a 15% m/m) misturada com outros aditivos, como inibidores de corrosão, solventes mútuos, tensoativos e aditivos voltados para o controle de ferro (ALDAKKAN; AL MOAJIL; ALNOAIMI, 2018; GARROUCH; JENNINGS, 2017; HILL *et al.*, 2000).

A etapa denominada lavagem prévia, por sua vez, tem o objetivo de preparar a formação para o passo subsequente (tratamento principal). Dessa forma, injeta-se uma solução chamada de fluido de pré-lavagem (*pre-flush fluid*). Essa solução, composta por ácido, solventes ou outras substâncias, é utilizada para aumentar a afinidade da formação com o ácido que será injetado na etapa seguinte, facilitando a dissolução da rocha. Além disso, o fluido da lavagem prévia atua como um espaçador, mantendo distanciamento entre o ácido do tratamento principal e o fluido já existente na formação e, conseqüentemente, reduzindo a formação de emulsões e precipitados (ALDAKKAN; AL MOAJIL; ALNOAIMI, 2018; GARROUCH; JENNINGS, 2017).

Com relação ao tratamento principal, como o próprio nome diz, é a etapa mais importante da acidificação. Nessa fase do tratamento ocorre a injeção de uma solução ácida com o intuito de dissolver a rocha carbonática, gerando os *wormholes*. Contudo, para que o tratamento seja bem-sucedido, deve-se assegurar a compatibilidade da solução ácida e seus aditivos não apenas com o petróleo da formação, mas também com a mineralogia e as condições de temperatura e pressão do reservatório (FRENIER; ZIAUDDIN, 2013; GARROUCH; JENNINGS, 2017; ROBERT; CROWE, 2000).

Geralmente, a injeção de ácido, correspondente ao tratamento principal, é combinada com a aplicação de um agente divergente. A função dos materiais divergentes é bloquear temporariamente as zonas de maior permeabilidade, direcionando o fluido ácido do tratamento principal para os locais de menor permeabilidade. Como os reservatórios carbonáticos apresentam estruturas complexas e heterogêneas, é possível observar variações significativas na permeabilidade em diferentes camadas do reservatório. Dessa forma, ao alternar a aplicação

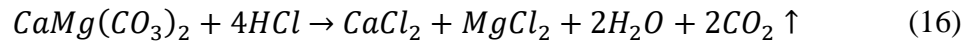
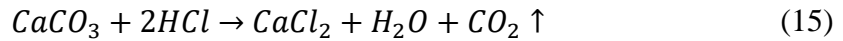
do fluido de estimulação ácida com o material divergente, pode-se otimizar a estimulação ácida por meio de uma distribuição mais uniforme entre as camadas (GARROUCH; JENNINGS, 2017; NITTERS *et al.*, 2016; ROBERT; CROWE, 2000).

Após as fases do tratamento principal e divergência, inicia-se uma nova lavagem da formação (*over-flush*). Nessa etapa, pode-se injetar salmoura, água do mar, solventes ou até mesmo gases com o objetivo de deslocar os produtos de reação insolúveis para longe do poço, remover qualquer obstrução resultante das etapas anteriores e deslocar o ácido não reagido para partes mais profundas da formação, garantindo seu consumo completo. Além disso, nessa fase, também há a possibilidade de acrescentar aditivos (como os álcoois e tensoativos) para minimizar a tensão interfacial entre os sistemas injetados e os fluidos da formação, facilitando a remoção da fase aquosa gerada durante todo o tratamento (ácido gasto e aditivos). Sendo assim, a lavagem posterior ao tratamento principal é utilizada para preparar a região próxima ao poço para a produção de hidrocarbonetos (CHANG; FOGLER, 2016; GARROUCH; JENNINGS, 2017; ROBERT; CROWE, 2000).

A etapa de deslocamento, realizada ao final da acidificação de matriz, tem a finalidade de garantir que todo o fluido injetado da etapa anterior (*over-flush*) acesse a formação e facilitar o retorno do ácido gasto e aditivos para a superfície. Essa etapa pode ser especialmente importante nos reservatórios com baixa pressão, visto que o ácido gasto apresenta uma elevada densidade e tensão superficial/interfacial devido à alta concentração de cloreto de cálcio (GARROUCH; JENNINGS, 2017; SAINI; SAYED, 2023).

Voltando para o fluido de estimulação utilizado na etapa correspondente ao tratamento principal, que é o tema central do presente estudo, diversos tipos de ácidos podem ser utilizados para promover a dissolução de rochas carbonáticas e, conseqüentemente, formar os *wormholes*. Dentre os mais utilizados, destacam-se o ácido clorídrico (HCl), o ácido fórmico (HCOOH) e o ácido acético (CH₃COOH) (CHANG; FOGLER, 2016; ZIAUDDIN, 2016).

O ácido clorídrico (HCl) é a substância mais utilizada para estimular os poços de produção ou injeção nos reservatórios compostos por rochas carbonáticas devido ao seu alto poder de dissolução e à relação custo-benefício favorável. Além disso, os produtos da reação do ácido clorídrico com a calcita ou dolomita (Equações 15 e 16, respectivamente) são altamente solúveis no ambiente reacional, evitando o surgimento de novos danos (AL MOAJIL *et al.*, 2019; HILL; SCHECHTER, 2000).



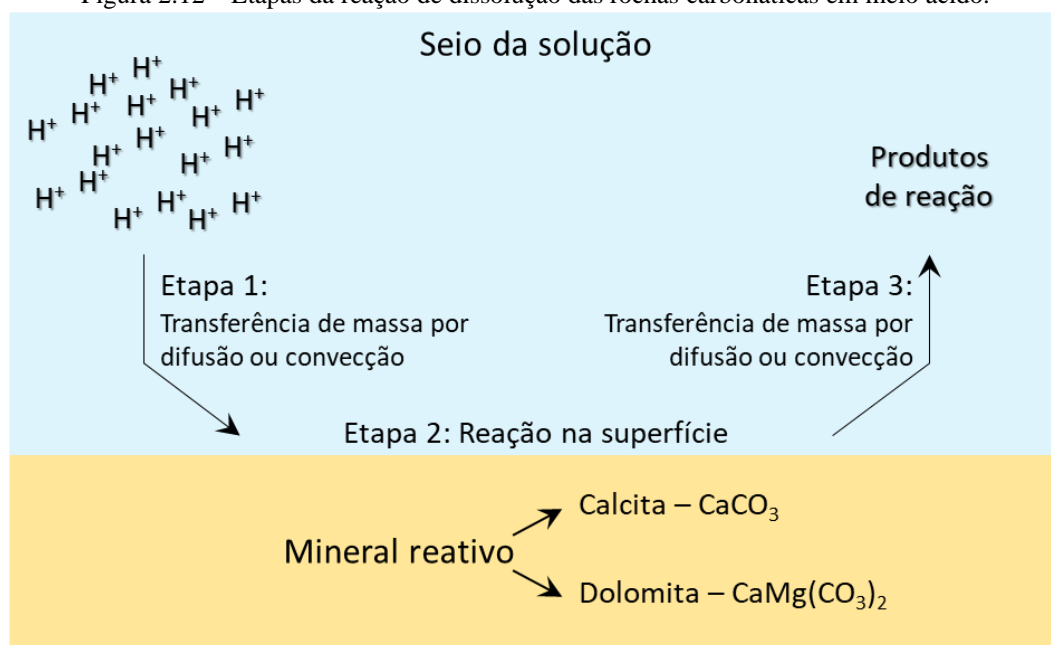
Apesar desses benefícios, a aplicação do ácido clorídrico deve ser realizada com cautela, visto que o seu alto poder de corrosão pode resultar no desgaste dos tubos. Ademais, a alta taxa de reação do HCl com o carbonato reduz a sua penetração na formação rochosa, uma vez que o ácido reage excessivamente com a superfície do reservatório imediatamente próxima ao poço (HILL; SCHECHTER, 2000; SAYED; ASSEM; NASR-EL-DIN, 2014).

Por outro lado, os ácidos orgânicos (fórmico e acético), em certas condições, podem substituir o HCl, como em reservatórios com altas temperaturas ou quando o petróleo da formação apresenta uma quantidade significativa de asfaltenos em sua composição, que podem propiciar a formação de emulsões ou borras devido aos íons de ferro provenientes da corrosão excessiva das tubulações pelo HCl (CHANG; FOGLER, 2016; GARROUCH; JENNINGS, 2017).

Contudo, esses ácidos apresentam diversas limitações que reduzem sua possibilidade de utilização. O ácido acético e o fórmico, ao reagir com o carbonato de cálcio, produzem, respectivamente, os sais acetato de cálcio e o formiato de cálcio como produto de reação. Esses sais apresentam uma solubilidade relativamente baixa. Portanto, o ácido acético e o fórmico costumam ser utilizados em concentrações mássicas inferiores a 13% e 9%, respectivamente. Outra desvantagem diz respeito à baixa constante de dissociação. Por se tratar de uma reação de equilíbrio, o CO₂ liberado durante a dissolução da rocha dificulta a liberação dos íons H⁺, fazendo com que uma parte significativa do ácido não promova a dissolução da matriz rochosa. Dessa forma, o custo por massa de rocha dissolvida pelos ácidos orgânicos se torna consideravelmente maior quando comparado ao do HCl (CHANG *et al.*, 2008; CHANG; FOGLER, 2016; FRENIER; ZIAUDDIN, 2013; ROBERT; CROWE, 2000).

Apesar das diferenças entre os ácidos apresentados, a reação dos íons H⁺ com a superfície da rocha carbonática ocorre de acordo com as seguintes etapas reacionais: a transferência de massa dos íons H⁺ do seio da solução para a superfície da rocha carbonática, reação química entre os íons H⁺ e a superfície da rocha (dissolução) e a transferência de massa dos produtos da reação da superfície do carbonato para o seio da solução, como mostrado na Figura 2.12 (CHANG; FOGLER, 2016).

Figura 2.12 – Etapas da reação de dissolução das rochas carbonáticas em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Hill e Schechter (2000).

Cada uma dessas etapas pode ser influenciada por diferentes fatores. Enquanto a cinética da reação na superfície, que ocorre na segunda etapa, é significativamente influenciada pela temperatura do meio reacional, as etapas de transferência de massa, por sua vez, são afetadas por diferentes variáveis, como o fluxo convectivo do fluido, difusão molecular e iônica e viscosidade do fluido. Dessa forma, a taxa global de reação pode ser controlada pela cinética de reação na superfície ou pela transferência de massa, a depender das condições do sistema e, conseqüentemente, da etapa lenta da reação (CHANG; FOGLER, 2016; HILL; SCHECHTER, 2000).

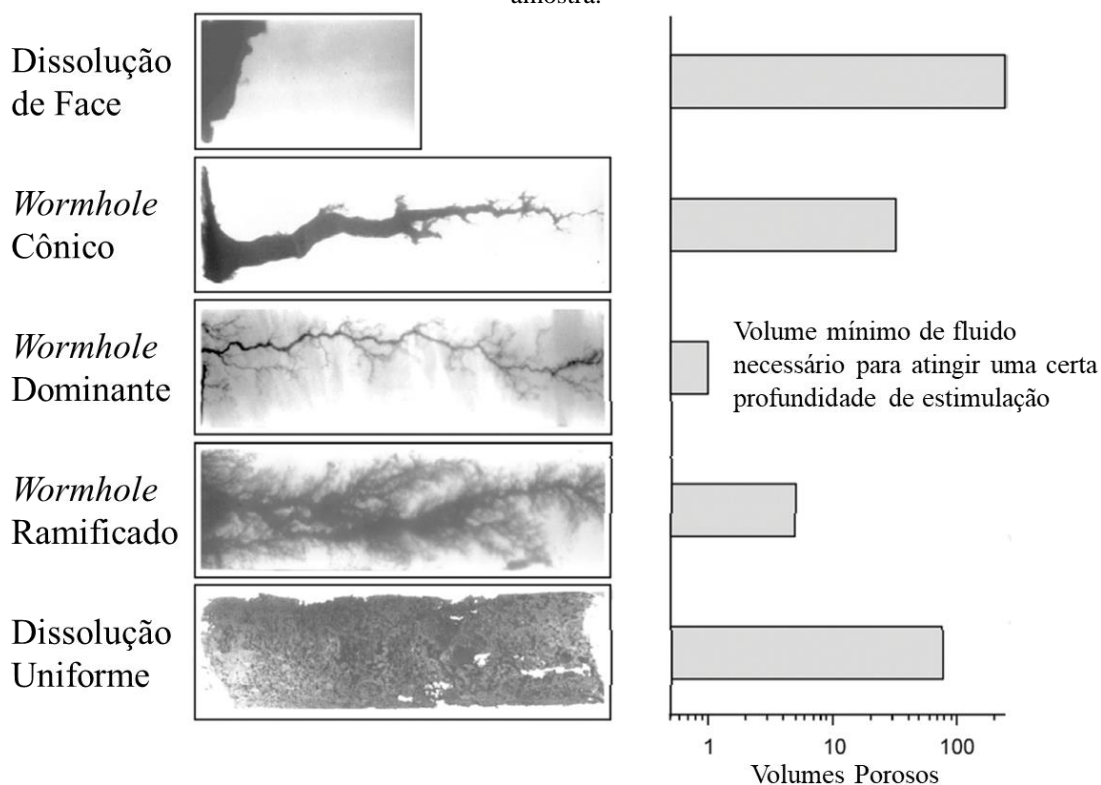
A reação química envolvendo o ácido e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$) do reservatório, por se tratar de uma reação limitada pela transferência de massa dos íons H^+ para a superfície rochosa, bem como dos produtos de reação para o seio da solução ácida, pode ser controlada alterando a taxa de difusão e convecção do ácido (CHANG; FOGLER, 2016; FREDD, CHRISTOPHER N.; HOEFNER; FOGLER, 2017; POURABDOLLAH, 2020).

Nessa perspectiva, alguns aditivos são capazes de reduzir a transferência de massa do ácido e dos produtos de reação no meio, resultando em uma menor taxa global de reação do ácido com o carbonato. Esses sistemas aditivados são chamados de sistemas ácidos retardados (traduzido do inglês, *retarded acid system*). Diversos autores vêm estudando novas formas de reduzir as desvantagens do HCl e potencializar os resultados da sua aplicação. Dentre as alternativas, destacam-se os ácidos gelificados, emulsificados (direta e inversa), microemulsificados e auto-divergentes. De um modo geral, esses sistemas interferem na taxa

global de reação devido ao aumento da viscosidade do fluido e, no caso dos sistemas emulsificados, o encapsulamento de íons H^+ por micelas (ALDAKKAN *et al.*, 2018; FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017; MARTYUSHEV; VINOGRADOV, 2021; ROBERT; CROWE, 2000; SIDDIQUI; NASR-EL-DIN; KHAMEES, 2006).

Com relação à formação dos *wormholes*, dependendo dos parâmetros empregados na acidificação da matriz carbonática, como composição da rocha, propriedades petrofísicas da rocha, temperatura do ambiente reacional, taxa de injeção e composição da formulação ácida, diferentes estruturas (ou padrões) de *wormholes* podem ser produzidos (FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017). Essas estruturas são divididas em cinco tipos, sendo cada um deles caracterizado pela sua forma e pelo seu consumo de ácido (Figura 2.13).

Figura 2.13 – Padrões de *wormholes* em função dos volumes porosos de ácido necessários para atravessar a amostra.



Fonte: Adaptado de Fredd, Hoefner e Fogler (2017).

Dentre os padrões supracitados, o *wormhole* dominante apresenta a maior eficiência, visto que um menor volume de ácido é consumido para atingir maiores extensões de estimulação (CHANG; FOGLER, 2016). O número adimensional de Damköhler é o principal parâmetro relacionado à formação de *wormholes*. Esse número correlaciona a taxa de reação

do ácido com o meio poroso e a taxa de transporte por convecção (Equação 17) (FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017).

$$N_{Da} = \frac{\pi d L \kappa}{q} \quad (17)$$

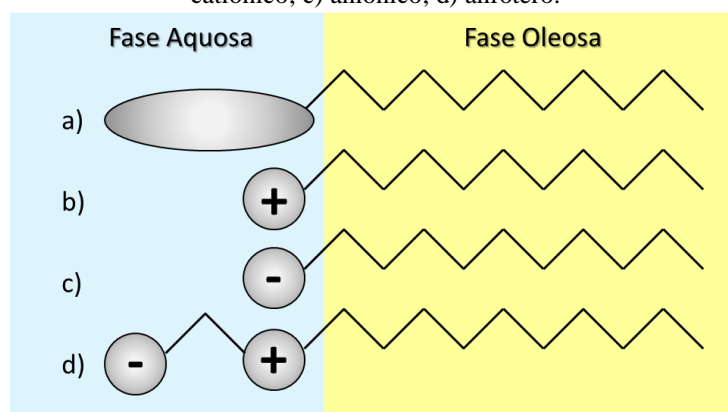
Nessa fórmula, q é a vazão no buraco de minhoca, d o diâmetro do buraco minhoca, L o comprimento e κ é a taxa de dissolução global, que é diretamente dependente do sistema rocha-fluido. Nesse contexto, sistemas ácidos que apresentam baixa difusividade dos íons H^+ do seio do fluido para a superfície rochosa exibem uma maior capacidade de penetração no meio poroso antes de ser consumido, atingindo regiões mais longínquas do reservatório (FREDD; HOEFNER; FOGLER, 2017).

2.6 Tensoativos na Acidificação de Matriz

Os tensoativos são aditivos comumente utilizados nos tratamentos de acidificação de matriz. Além de serem utilizados no preparo das emulsões e microemulsões ácidas e dos fluidos ácidos auto-divergentes, também podem ser adicionados para desempenhar diferentes funções, como tornar a formação molhável a água, quebrar emulsões ou borras indesejáveis, reduzir a tensão superficial ou interfacial, inibir corrosão, formar espumas, eliminar bactérias, solubilizar outros aditivos e auxiliar na remoção partículas finas (ALI; HINKEL, 2000; NASR-EL-DIN, 2000; WILLIAMS; GIDLEY; SCHECHTER, 1979)

Os tensoativos são moléculas majoritariamente orgânicas que possuem um grupo polar em uma extremidade (hidrofílico) e um grupo apolar na outra extremidade (lipofílico), tornando a molécula anfifílica. A parte apolar, denominada de cauda, é normalmente formada por cadeias carbônicas, enquanto a parte polar, ou cabeça, pode variar de acordo com a sua natureza iônica. Conforme a Figura 2.14, os tensoativos podem ser divididos em, pelo menos, quatro grupos: catiônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros (FRENIER; ZIAUDDIN, 2013; TADROS, 2014).

Figura 2.14 – Classificação dos tensoativos de acordo com a composição da parte polar: a) não iônico; b) catiônico; c) aniônico; d) anfótero.

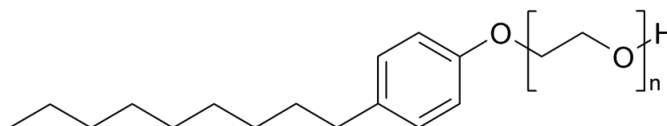


Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2013).

Os tensoativos catiônicos são caracterizados pela carga positiva em seu grupo polar, enquanto os aniônicos apresentam carga negativa. Já os anfóteros, por sua vez, possuem cargas positivas e negativas, podendo apresentar um comportamento catiônico em meio ácido e aniônico em meio básico. O quarto grupo, composto pelos tensoativos não iônicos, possui apenas cargas elétricas parciais. Dentre os tensoativos não iônicos, os mais comuns, conhecidos como tensoativos etoxilados, são solúveis em água devido à presença um polímero feito de óxido de etileno (ALI; HINKEL, 2000; LIU *et al.*, 2013; SCHECHTER, 1992; TADROS, 2014).

A classe dos não iônicos etoxilados pode ser subdividida de acordo o tipo de molécula que recebeu a adição dos óxidos de etileno, como, por exemplo, os álcoois etoxilados, ácidos graxos etoxilados e alquilfenóis etoxilados. Dentre os alquilfenóis etoxilados, os tensoativos baseados na molécula nonilfenol (Figura 2.15) são os mais utilizados devido ao seu baixo custo e versatilidade (TADROS, 2014).

Figura 2.15 – Molécula de tensoativo nonilfenol etoxilado.



Fonte: Sis, Chander e Chander (2005).

Devido às suas particularidades, cada classe de tensoativo apresenta uma série de benefícios e limitações. No que tange aos tensoativos aniônicos, esses compostos, devido às cargas negativas, tendem a precipitar na presença de íons multivalentes, como o Ca^{2+} e Mg^{2+} .

Além disso, na acidificação de matrizes carbonáticas, há uma tendência desses tensoativos adsorverem na superfície dos carbonatos, que possuem carga superficial positiva em meio ácido, resultando na perda de tensoativo durante a penetração do ácido na formação. Ademais, em meio ácido, pode haver a protonação dos tensoativos aniônicos, resultando não apenas no consumo indevido de íons H^+ , como também no surgimento de uma nova fase rica em tensoativo. Assim como os aniônicos, os tensoativos catiônicos são sensíveis à presença de íons multivalentes. Além disso, ambos os tensoativos, por terem cargas opostas, são incompatíveis e podem precipitar ao serem misturados (ALI; HINKEL, 2000; CASERO *et al.*, 1999; NASR-EL-DIN, 2016; SCHECHTER, 1992).

Com relação aos tensoativos não iônicos, eles se destacam pelo seu baixo custo e alto potencial de utilização. Por não possuírem cargas, são compatíveis com diversos produtos químicos utilizados nas operações de produção de petróleo, podendo, inclusive, formar diferentes misturas com os tensoativos catiônicos e aniônicos para melhorar suas propriedades. Essas características fazem com que os não iônicos apresentem uma maior flexibilidade quando comparados com os demais. Ainda referente aos não iônicos, mais especificamente os etoxilados, sua solubilidade em água tende a aumentar de acordo com o tamanho do grupo polar formado pelos óxidos de etileno polimerizados. Em outras palavras, quanto maior for a quantidade de grupos etoxilados na cabeça do tensoativo, maior será sua afinidade com o meio aquoso, visto que sua interação com a água se deve às ligações de hidrogênio proporcionadas pela cadeia de óxidos de etileno (ALLEN; ROBERTS, 1989; ILLOUS *et al.*, 2020; LUZ *et al.*, 2022; MUSHTAQ; AL-SHALABI; ALAMERI, 2023).

Por outro lado, o aumento da temperatura intensifica o movimento das moléculas de água que solvatam os oxigênios da parte polar, podendo resultar na quebra dessas ligações e, conseqüentemente, na redução da solubilidade em água. Caso a temperatura aumente o suficiente, a solução se torna turva e surge uma nova fase. Essa temperatura é denominada de ponto de névoa (do inglês, *cloud point*) (DALVIN, 2011; SCHECHTER, 1992).

Embora a temperatura de *cloud point* praticamente não varie com a concentração do tensoativo, diversos compostos utilizados nas operações em campos de petróleo têm a capacidade de reduzir a temperatura de névoa. Certos sais simples, como o NaCl e $CaCl_2$, que podem estar presentes nos reservatórios ou serem produzidos durante a acidificação de matrizes carbonáticas, também reduzem esse ponto. Portanto, nessas operações, o ponto de névoa dos tensoativos não iônicos, a temperatura da formação, a composição da solução com o tensoativo e a composição dos fluidos do reservatório são variáveis essenciais para o sucesso da operação. Caso essa temperatura seja atingida, além de provocar um dano à formação pela obstrução nos

poros, o tensoativo perde suas propriedades superficiais e interfaciais, deixando de cumprir sua função na formulação. Dessa forma, as formulações contendo tensoativos e aditivos devem ter o ponto de névoa avaliado antes de serem utilizadas (AL-GHAMDI; NASR-EL-DIN, 1997; NASR-EL-DIN, 2016; SCHECHTER, 1992).

Antagonicamente, diversos aditivos são capazes de aumentar o ponto de névoa dos tensoativos não iônicos e, conseqüentemente, sua possibilidade de uso. Certos autores observaram que os álcoois de cadeia curta, como o metanol e o isopropanol, apresentam um efeito positivo no ponto de névoa. Contudo, esse efeito se mostrou mais pronunciado em soluções com menor acidez, uma vez que os próprios íons H^+ também aumentam o ponto de névoa, mas de uma forma mais significativa. Portanto, em meio ácido, os íons H^+ exercem uma influência mais expressiva, o que torna, nesses casos, o efeito dos álcoois de cadeia curta menos relevante (AL-GHAMDI; NASR-EL-DIN, 1997; NASR-EL-DIN; AL-GHAMDI, 1996; SCHOTT; ROYCE; HAN, 1984; SHARMA; PATIL; RAKSHIT, 2003).

Outros benefícios podem ser atribuídos à adição dos álcoois de cadeia curta no fluido de estimulação. Como são capazes de reduzir as forças capilares e, diferentemente dos tensoativos, não são adsorvidos na superfície das rochas, esses álcoois contribuem tanto para remoção de bloqueios causados pela presença de água (*water blocking*), como também para recuperar o ácido gasto resultante do processo de acidificação. Em ambos os casos, a diminuição da saturação de água resulta no aumento da permeabilidade relativa ao óleo e ao gás (ALI; HINKEL, 2000; ROBERT; CROWE, 2000).

CAPÍTULO 3

Estado da Arte

3 ESTADO DA ARTE

Diversos autores da comunidade científica vêm estudando e desenvolvendo formulações ácidas retardadas com o intuito de evitar o consumo prematuro do ácido na formação rochosa e, conseqüentemente, promover a formação de *wormholes* mais propícios à produção de petróleo utilizando uma menor quantidade de ácido no processo.

Sayed, Assem e Nasr-El-Din (2014) avaliaram os efeitos da saturação de petróleo na quantidade de volumes porosos de ácido clorídrico emulsionado utilizada para atravessar os *plugs* de carbonato do tipo *Indiana Limestone* (IL), de 1,5 polegadas de diâmetro e 6 polegadas de comprimento, em diferentes taxas de injeção. Além disso, utilizaram imagens geradas por tomografia computadorizada para analisar os padrões de *wormhole* resultantes do processo de acidificação. Com isso, constataram que a presença de petróleo afetou significativamente o desempenho da emulsão ácida, tornando necessária a injeção de maiores quantidades desse sistema ácido.

Fayzi *et al.* (2015) investigaram a utilização de dois novos sistemas ácidos retardados pela ação de álcoois. Os agentes retardantes propostos eram compostos pela combinação de alguns reagentes, como sulfeto de cálcio, hidróxido de sódio, propanol, fenolftaleína e etanol. O desempenho das formulações desenvolvidas foi comparado com um agente retardante comercial (F-98) e ácido clorídrico convencional (sem a presença de aditivos). Para isso, os autores utilizaram um sistema de disco rotativo (*rotating disk apparatus* – RDA) para medir as taxas de dissolução de amostras de rocha dolomíticas. Os experimentos foram conduzidos com soluções de HCl com concentrações de 20% (m/m) e 28% (m/m) em diferentes temperaturas (30 °C, 45 °C, 60 °C e 75 °C). As formulações contendo os dois agentes retardantes apresentaram resultados significativos de retardo em comparação ao agente comercial (F-98). No entanto, as composições e as propriedades dos sistemas ácidos desenvolvidos não foram especificadas. Além disso, os ensaios de fluxo reativo em meio poroso não foram realizados.

Cairns *et al.* (2016) estudaram sistemas ácidos emulsionados na acidificação de carbonatos em poços profundos. Para isso, estudaram a estabilidade das soluções em altas temperaturas (de até 150 °C) e injetaram-nas em amostras de 12 polegadas de comprimento. Como resultado, utilizando imagens da tomografia computadorizada, observou-se que a utilização de emulsões ácidas contribuiu para mitigar a dissolução de face, resultando em padrões de *wormhole* de melhor qualidade. Embora as emulsões do tipo ácido em óleo apresentem um potencial de retardo de dissolução significativo, esses sistemas, além de

apresentarem uma viscosidade muito elevada, são termodinamicamente instáveis, o que resulta em uma separação das fases ao longo do tempo. Ademais, os autores não identificaram o tensoativo e os demais aditivos utilizados.

Daeffler *et al.* (2018) desenvolveram e avaliaram dois sistemas ácidos monofásicos com ação retardada, sendo capazes de reagir com rochas carbonáticas em menores taxas de reação. Os sistemas desenvolvidos foram comparados com uma emulsão ácida e ácido clorídrico convencional. Para isso, os autores injetaram as soluções ácidas em amostras de rocha carbonática do tipo *Indiana Limestone* (IL) com 1 polegada de diâmetro e 6 polegadas de comprimento, mantendo a pressão do sistema em 1200 psi e temperaturas próximas a 93 °C e 149 °C. Por fim, concluíram que um dos sistemas ácidos desenvolvidos, denominado de SPRA2, por mais que fosse menos viscoso e não possuísse a fase ácida encapsulada por uma fase óleo como na emulsão inversa, apresentaram resultados similares aos dessa emulsão com relação à quantidade de volumes porosos de ácido necessária para atravessar a amostra de carbonato (*pore volume to breakthrough*, ou PV_{bt}). Entretanto, os componentes e as composições dos sistemas ácidos não foram especificados.

Aldakkan *et al.* (2018) propuseram a utilização de um sistema ácido retardado de baixa viscosidade composto pela combinação de um ácido orgânico, ácido clorídrico e inibidor de corrosão. Foram realizados testes preliminares de dissolução de rocha do tipo *Indiana Limestone* utilizando diferentes concentrações de HCl e ácido orgânico. Ademais, foram realizados testes de dissolução utilizando um sistema de disco rotativo e ensaios de fluxo reativo em meio poroso. Os testes de dissolução confirmaram a eficácia do sistema desenvolvido em retardar a taxa de reação. Além disso, os ensaios de fluxo mostraram resultados relevantes em termos de PV_{bt} e padrões de *wormhole* formados. Contudo, os aditivos utilizados não foram identificados.

Carvalho *et al.* (2019) realizaram um estudo prospectivo para desenvolver microemulsões ácidas para a acidificação de matrizes carbonáticas. No estudo, o querosene foi utilizado como fase óleo, ácido clorídrico como fase aquosa, 1-propanol e etilenoglicol monobutil éter como cotensoativos e os produtos da linha Ultrol (tensoativos não iônicos com 1, 2, 7 e 10 grupos etoxilados). Foi realizado um estudo de equilíbrio de fases para delimitar as regiões de emulsão, microemulsão, gel e sistema bifásico no digrama de equilíbrio pseudoternário. Além disso, os autores identificaram os tipos de emulsão formados, diâmetro de gotícula, estabilidade, densidade, viscosidade, potencial hidrogeniônico (pH) e taxa de reação com o carbonato. Os resultados mostraram que as microemulsões com menores concentrações de HCl apresentaram uma melhor estabilidade. Ademais, os autores verificaram

que tanto a viscosidade do sistema quanto o tamanho das gotículas influenciaram na taxa de reação. Embora o estudo tenha mostrado resultados promissores, além de necessitarem de grandes concentrações de aditivos, variando de 28% (m/m) a 84% (m/m), não foram realizados ensaios de fluxo reativo em meio poroso, apenas experimentos de retardo de reação.

Reyes *et al.* (2020) estudaram o efeito de aditivos em diferentes concentrações de ácido clorídrico (de 15% a 28%) na acidificação de carbonatos do tipo *Indiana Limestone* (IL). Para isso, os testes foram realizados variando-se a temperatura (de aproximadamente 65,5 °C a 148,9 °C), taxa de injeção (de 0,5 mL/min a 10 mL/min), porosidade (de 8% a 20%) e permeabilidade dos *plugs* (de 0,2 mD a 800 mD). Os autores observaram que o uso dos aditivos resultou em um menor valor de PV_{bt} em todas as vazões estudadas. Ainda que os sistemas ácidos tenham apresentado resultados promissores, os aditivos utilizados não foram especificados pelos autores.

Wanderley Neto *et al.* (2021) avaliaram a utilização de diferentes concentrações de tensoativos do tipo não iônico na composição de fluidos ácidos à base de HCl 15% (m/m). Dentre os tensoativos, foram utilizados os nonilfenóis polietoxilados com onze, quarenta e cem grupos etoxilados. Para a realização do estudo, avaliou-se a estabilidade dos tensoativos em meio ácido, tensão superficial e taxa de reação desses ácidos com fragmentos de rochas carbonáticas. Como resultado, observou-se que, além de compatíveis com o meio ácido, os tensoativos foram capazes de promover um retardo de reação significativo em diferentes condições de temperatura. Contudo, os autores não avaliaram o desempenho dos sistemas ácidos nos ensaios de fluxo reativo em meio poroso. Ademais, o ponto de névoa dos tensoativos e as propriedades físico-químicas do ácido gasto também não foram investigados.

Rodrigues *et al.* (2021) estudaram o efeito da injeção de um sistema ácido contendo 90% (m/m) de ácido clorídrico 15% (m/m) e 10% (m/m) de tensoativo nonilfenol com 100 grupos etoxilados em rochas carbonáticas do tipo *Desert Pink* com 3,81 cm de diâmetro e 7,62 cm de comprimento. Para isso, tanto o fluido ácido estudado quanto o HCl 15% (m/m) foram injetados em diferentes vazões (0,5, 2, 5 mL/min) para comparação. Nesse estudo, constatou-se que a aplicação do fluido contendo tensoativo resultou em *wormholes* do tipo dominante em todas as vazões, bem como necessitou de um menor volume para atravessar a amostra. Apesar de terem sido realizados ensaios de fluxo reativo em meio poroso, apenas uma molécula de tensoativo foi avaliada.

Portanto, dadas as limitações dos diversos sistemas supracitados, o desenvolvimento de um fluido de estimulação composto por ácido clorídrico retardado pela ação de tensoativos não iônicos da classe nonilfenol polietoxilado e etanol se mostra uma alternativa relevante, visto

que os sistemas compostos por esses tensoativos, além de simples e versáteis, exibiram resultados promissores na formação de *wormholes* durante os testes laboratoriais. Ademais, o etanol atribui características relevantes à formulação, uma vez que contribui significativamente para o aumento do ponto de névoa e redução da tensão superficial das formulações, como também apresenta um baixo custo de obtenção por ser largamente fabricado no Brasil.

Nessa perspectiva, o presente estudo apresenta o desenvolvimento de fluidos de estimulação contendo três tensoativos não iônicos com diferentes graus de etoxilação. Esses sistemas possuem etanol em sua composição para melhorar as propriedades físico-químicas das formulações antes e depois da dissolução das rochas carbonáticas. Além do desenvolvimento, os sistemas foram avaliados em diversos tipos de testes para elucidar o comportamento dos sistemas em diferentes aspectos da acidificação de matrizes carbonáticas.

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

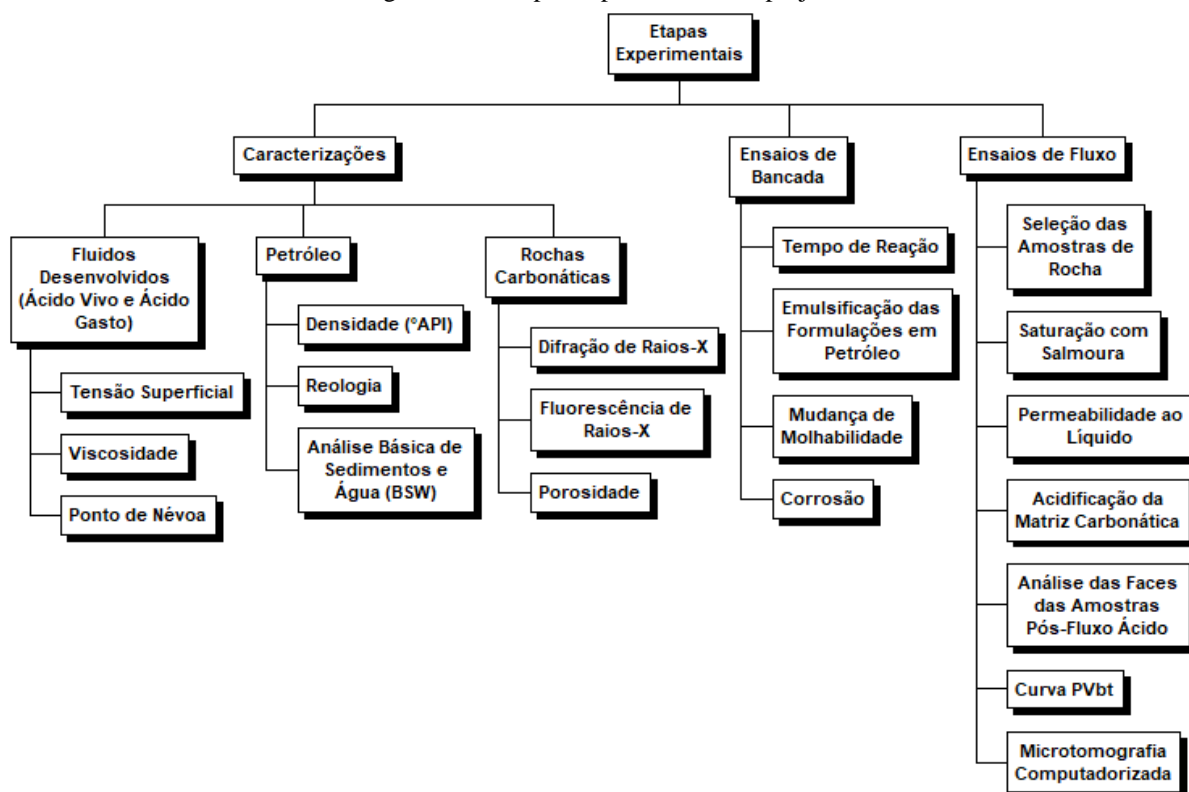
O presente capítulo apresenta de forma detalhada os materiais – incluindo produtos químicos de pureza analítica (P.A.) e amostras de rocha e de petróleo – e os métodos experimentais utilizados na pesquisa. Visando estruturá-lo de forma clara e didática, o estudo foi segmentado em três etapas, sendo elas: caracterizações, ensaios de bancada e ensaios de fluxo.

Na etapa de caracterização, foram avaliadas as propriedades pertinentes às rochas carbonáticas, ao petróleo, aos fluidos de estimulação desenvolvidos, referidos adiante como ácidos vivos, e aos produtos de reação desses fluidos ácidos com o carbonato de cálcio, intitulados como ácidos gastos.

A segunda etapa abrange os ensaios realizados em escala de bancada. Esses experimentos foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade dos sistemas em função da temperatura, a corrosividade dos sistemas, o tempo de reação desses sistemas com as rochas carbonáticas, bem como sua interação com a rocha carbonática e com uma amostra representativa de petróleo.

Os ensaios de fluxo, relacionados à terceira etapa, buscam estudar a influência das propriedades físico-químicas dos sistemas ácidos no processo de dissolução das rochas e, conseqüentemente, na formação de *wormholes*. Diferentemente dos testes de bancada, esses ensaios têm como objetivo principal a obtenção de dados decorrentes da injeção do sistema ácido na amostra. A estrutura analítica dos experimentos encontra-se detalhada na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Etapas experimentais do projeto.



Fonte: Autor (2023).

4.1 Materiais

Duas fases aquosas foram utilizadas para a preparação das soluções desenvolvidas: ácido vivo, que consiste em ácido clorídrico (15% m/m), e ácido gasto, composto por uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2), que corresponde ao ácido vivo após reagir com o carbonato de cálcio (CaCO_3), conforme demonstrado anteriormente pela Equação 15. O estudo das propriedades físico-químicas das formulações contendo ácido gasto foi necessário para verificar o comportamento da formulação após a reação de acidificação e se ela apresentaria propriedades que poderiam dificultar a saída do reservatório, causando novos danos.

As soluções contendo ácidos vivos foram preparadas com HCl 15%, tensoativo e etanol. Já as soluções contendo os ácidos gastos foram obtidas diluindo-se o cloreto de cálcio di-hidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99,5%, Dinâmica) em água destilada até atingir uma concentração equivalente à do HCl no ácido vivo, mantendo-se a proporção dos aditivos (tensoativo e etanol) e ajustando-se o pH para 3, conforme descrito em API 42 (1992).

Ácido clorídrico (37% m/m, Dinâmica) foi diluído a 15% (m/m) com a adição de água destilada. Em seguida, a concentração final da solução de HCl foi validada usando um padrão secundário (NaOH) padronizado com um padrão primário (biftalato de potássio 99%, Synth).

Além disso, foram utilizados etanol (99,5%, Dinâmica) e tensoativos não iônicos do tipo nonilfenol com 100, 40 e 11 grupos etoxilados (NP 100EO, NP 40EO e NP 11EO, respectivamente) (99%, Oxiteno S.A.).

Os tensoativos não iônicos foram escolhidos por serem mais tolerantes ao meio ácido e aos íons multivalentes. Ademais, são mais compatíveis com outros aditivos e tensoativos quando comparados aos iônicos. Estas características são essenciais para manter a acidez e a estabilidade do sistema.

No que diz respeito às amostras de carbonato de cálcio, foram utilizadas rochas da formação Jandaíra (Rio Grande do Norte, Brasil) e do tipo *Indiana Limestone* (IL). Os carbonatos Jandaíra, devido à sua maior disponibilidade, foram usados para avaliar o tempo de reação entre soluções ácidas e carbonato. Antes de serem utilizadas, as rochas Jandaíra (Figura 4.2) foram trituradas, peneiradas, aquecidas para a remoção da umidade e caracterizadas quanto à sua composição.

Figura 4.2 – Rochas da formação Jandaíra antes do processo de fragmentação e peneiramento



Fonte: Autor (2023).

Já os carbonatos IL (Figura 4.3) são as rochas mais empregadas nos estudos de acidificação de matriz, conforme observado na literatura. Essa padronização se dá devido ao seu alto teor de CaCO_3 (superior a 90%) e à sua menor heterogeneidade quando comparados com outras rochas carbonáticas. Nessa perspectiva, essas rochas foram utilizadas para avaliar diferentes aspectos da interação rocha-fluido de estimulação, como a dissolução da matriz rochosa nos ensaios de fluxo e a mudança de molhabilidade causada pela ação dos tensoativos. Essas amostras foram nomeadas e caracterizadas com relação à porosidade, permeabilidade e composição.

Figura 4.3 – Amostras de rocha carbonática do tipo Indiana Limestone.



Fonte: Autor (2023).

4.2 Preparo das Formulações

Três sistemas foram preparados usando ácido vivo ou ácido gasto como fase aquosa, etanol absoluto e tensoativo não iônico nonilfenol com cem, quarenta ou onze grupos etoxilados (NP 100EO, NP 40EO ou NP 11EO, respectivamente).

Em trabalhos anteriores, os autores verificaram que as formulações contendo 10% (m/m) de tensoativo foram capazes de promover um aumento significativo no tempo de dissolução ácida da calcita, permitindo a formação de buracos de minhoca (*wormholes*) de padrão dominante em diferentes vazões durante os testes de fluxo reativo em meio poroso em um sistema de injeção de fluidos em amostras de rochas (*core flooding system*) (RODRIGUES *et al.*, 2021; WANDERLEY NETO *et al.*, 2021).

Neste contexto, cinco composições monofásicas de cada sistema (Figura 4.4) – mantendo 90% de fase aquosa (HCl 15% m/m ou solução de CaCl_2) – foram selecionadas para serem caracterizadas e utilizadas em experimentos de bancada para avaliar o tempo de reação dessas soluções com pastilhas de carbonato Jandaíra. As composições estudadas são apresentadas na Tabela 4.1.

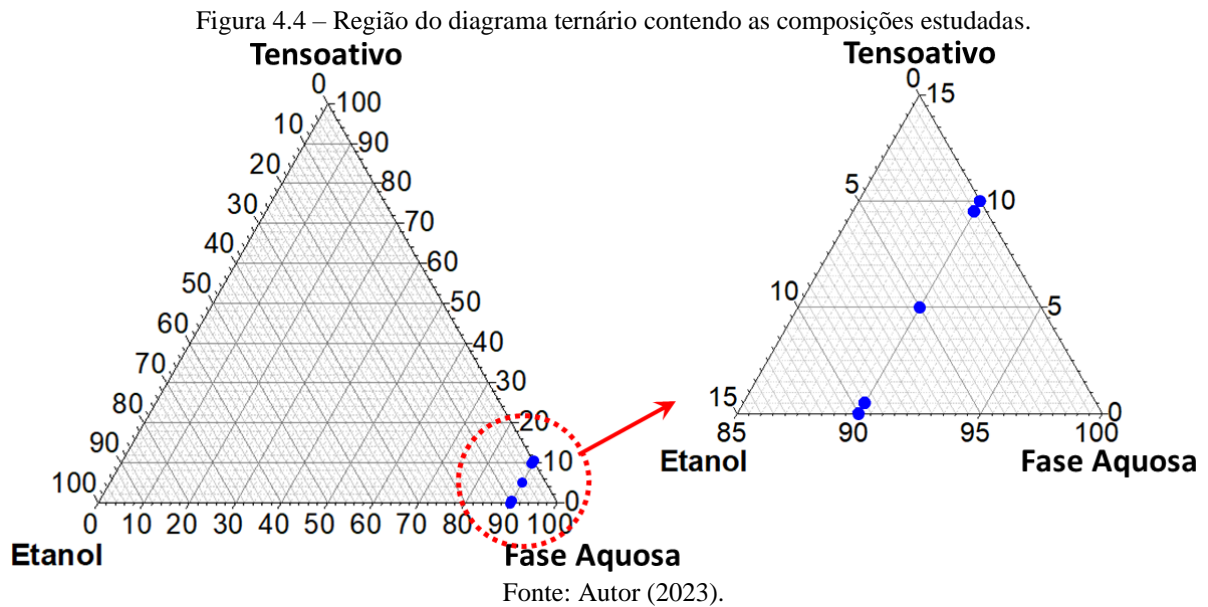


Tabela 4.1 – Composição das formulações contendo tensoativo, etanol e fase aquosa (ácido vivo ou ácido gasto).

Fase Aquosa* (% m/m)	Tensoativo** (% m/m)	Etanol (% m/m)
90,0	0,0	10,0
90,0	0,5	9,5
90,0	5,0	5,0
90,0	9,5	0,5
90,0	10,0	0,0

*Solução de HCl 15% (m/m) para o ácido vivo ou solução de CaCl_2 para o ácido gasto.

**Tensoativo nonilfenol com cem, quarenta ou onze grupos etoxilados.

Fonte: Autor (2023).

As formulações que apresentaram os melhores resultados nas análises de caracterização e de retardo de reação, conforme será discutido nos próximos tópicos, foram selecionadas para os demais ensaios de bancada e de fluxo.

4.3 Caracterizações

No presente tópico serão discutidos os métodos experimentais utilizados nas caracterizações das formulações ácidas desenvolvidas, do petróleo e das rochas carbonáticas. Essas caracterizações servirão de base tanto para selecionar as formulações mais promissoras para os experimentos subsequentes, como também para discutir os resultados desses experimentos.

4.3.1 Formulações

As formulações em questão foram caracterizadas buscando compreender como a quantidade de grupos etoxilados do tensoativo, a proporção dos componentes da mistura e a fase aquosa utilizada (ácido vivo ou ácido gasto) afetam as propriedades físico-químicas desses sistemas ácidos, como a tensão superficial, viscosidade dinâmica e ponto de névoa.

4.3.1.1 Tensão superficial

A análise da tensão superficial foi realizada em temperatura ambiente (25 °C) para avaliar a influência do tensoativo e do etanol tanto no ácido vivo quanto no ácido gasto. Essa propriedade influencia diretamente na facilidade de penetração da solução ácida na formação e remoção dos produtos da reação, evitando assim maiores danos. Para isso, foi utilizado um tensiômetro SensaDyne, modelo QC-6000.

4.3.1.2 Viscosidade dinâmica

As medições de viscosidade foram realizadas para avaliar o efeito da concentração de tensoativo e etanol na viscosidade dos sistemas com ácido vivo ou gasto. Essa propriedade interfere no fluxo do fluido e na difusão dos íons H^+ do fluido para a superfície da rocha, reduzindo a taxa de dissolução do carbonato. Para tanto, foi utilizado um viscosímetro capilar em banho-maria a uma temperatura de 25 °C, como mostrado na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske em um banho-maria.



Fonte: Autor (2023).

A análise se iniciou com a transferência de 10 mL da solução para o viscosímetro capilar através do tubo de maior diâmetro. Em seguida, aplicou-se uma força de sucção no tubo de menor diâmetro até que o fluido completasse as duas câmaras ovais. Para realizar a sucção, utilizou-se uma seringa com capacidade de 50 mL e uma mangueira flexível de silicone.

Ao remover a mangueira, devido à ação da gravidade, o fluido começa a retornar para sua posição inicial, esvaziando as câmaras ovais. Dessa forma, para determinar o tempo de escoamento, iniciou-se a cronometragem quando o menisco do fluido passou pela marcação entre as câmaras. Assim que o fluido esvaziou a segunda câmara e o menisco cruzou a segunda marcação, o cronômetro foi pausado e o tempo anotado. A viscosidade foi calculada através da Equação 18.

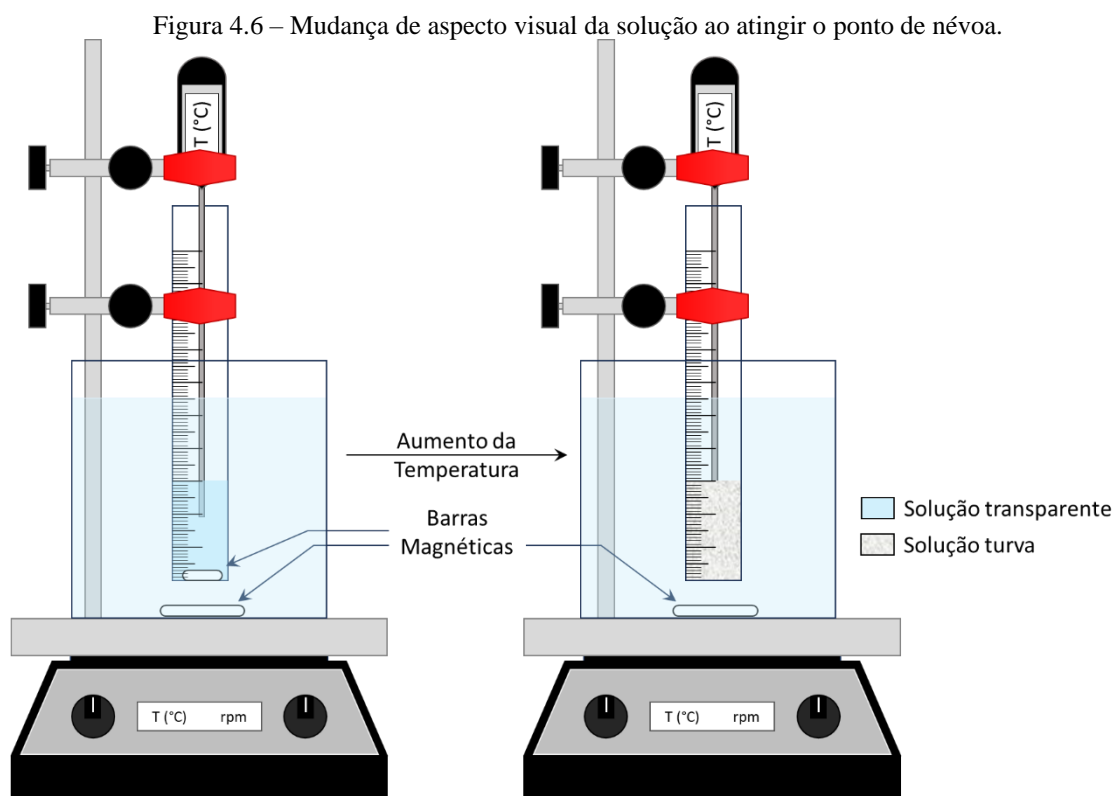
$$\mu_S = \mu_{H_2O} \frac{\rho_S t_S}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}} \quad (18)$$

As variáveis μ_S , ρ_S e t_S representam, respectivamente, a viscosidade, densidade e tempo de escoamento da solução avaliada. Por outro lado, μ_{H_2O} , ρ_{H_2O} e t_{H_2O} são equivalentes à viscosidade, densidade e tempo de fluxo da água destilada.

4.3.1.3 Ponto de névoa dos fluidos de estimulação

Os tensoativos não iônicos etoxilados podem apresentar queda de solubilidade em meio aquoso quando aquecidos, o que leva ao aparecimento de uma segunda fase. A temperatura na qual isso ocorre é chamada de ponto de névoa, pois a solução torna-se turva. O surgimento dessa segunda fase não apenas altera as propriedades do tensoativo, como também pode gerar novos danos. Além disso, a partir desse ponto, o tensoativo torna-se mais apolar, podendo aumentar sua adsorção na rocha carbonática e, conseqüentemente, reduzir sua concentração na solução.

Para esse estudo, foi executada a metodologia proposta por Das *et al.* (2020). Assim, as soluções foram transferidas para uma proveta e aquecidas separadamente em um banho-maria composto por um agitador magnético com controle de temperatura e um béquer até ficarem totalmente turvas, conforme demonstrado pela Figura 4.6.



Fonte: Autor (2023).

Tanto a solução quanto o banho-maria foram agitados continuamente ao longo do experimento. O ponto de névoa foi medido com um termômetro localizado diretamente na solução. Neste caso, foi utilizado um termômetro de vidro para os ácidos vivos, pois o ácido clorídrico aquecido reage excessivamente com estruturas metálicas, e um termômetro digital foi utilizado para o ácido gasto.

4.3.2 Petróleo

O petróleo utilizado nos experimentos de mudança de molhabilidade e de emulsificação das formulações em petróleo, proveniente de um campo de óleo pesado do nordeste brasileiro, foi caracterizado quanto à sua densidade ($^{\circ}$ API), reologia e teor de sedimentos e água (BSW). Essas análises são relevantes para o presente estudo, visto que podem impactar diretamente nos ensaios de mudança de molhabilidade e de emulsificação das formulações em petróleo.

4.3.2.1 Densidade

Para a obtenção dos valores de densidade, utilizou-se um densímetro da marca Anton Paar, modelo DMA 4500 M, como mostra a Figura 4.7. Para tanto, a temperatura do experimento foi ajustada para 15,6 $^{\circ}$ C (equivalente a 60 $^{\circ}$ F). Em seguida, a amostra de óleo foi injetada no equipamento utilizando uma seringa. Para uma maior confiabilidade da análise, os testes foram realizados em duplicata.

Figura 4.7 – Densímetro Anton Paar, modelo DMA 4500 M.



Fonte: Autor (2023).

O °API foi calculado pela Equação 2, na qual a variável $d_{15,6}^{15,6}$ representa a densidade do petróleo na temperatura do experimento.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5 \quad (2)$$

4.3.2.2 *Análise reológica*

O comportamento reológico da amostra de petróleo foi determinado em um reômetro da marca Anton Paar, modelo MCR 92, utilizando uma geometria do tipo cone-placa. A amostra foi submetida a uma faixa de cisalhamento de 0,1 a 1000 s⁻¹ nas temperaturas de 25 °C e 65 °C.

4.3.2.3 *Análise básica de sedimentos e água (Basic Water and Sediments - BSW)*

A análise de BSW foi realizada com base na norma PETROBRAS-N2381. Para tanto, transferiu-se 50 mL da amostra de petróleo e 50 mL de querosene para um tubo de centrífuga do tipo ASTM de 100 mL. Na sequência, esse recipiente contendo a mistura foi agitado e aquecido com o auxílio de um banho termostático a 60 °C por 15 minutos.

Feito isso, iniciou-se a etapa de centrifugação na qual a amostra foi rotacionada em uma frequência de 1800 rpm por 10 minutos, mantendo-se a temperatura constante em 60 °C. Em seguida, por meio de uma inspeção visual, aferiu-se o volume de sólidos e sedimentos (S, em mL). Sabendo o volume da amostra de petróleo (V, em mL), foi possível calcular o valor de BSW por meio da Equação 19.

$$BSW = \frac{S}{V} 100\% \quad (19)$$

4.3.3 **Rochas carbonáticas**

A composição da rocha é uma variável que influencia diretamente nos testes de tempo de reação, molhabilidade e de fluxo reativo em meio poroso. Portanto, essas caracterizações são essenciais para o desenvolvimento do presente estudo.

As rochas carbonáticas da formação Jandaíra e *Indiana Limestone* foram fragmentadas e peneiradas em malha com abertura de 0,106 mm (150 mesh) para a realização das análises de difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Essas análises foram realizadas para determinar a mineralogia das rochas e validar a fração de componentes carbonáticos, como calcita e dolomita.

Já as demais amostras de *Indiana Limestone*, utilizadas posteriormente nos ensaios de fluxo, tiveram os seus valores de porosidade determinados em porosímetro por expansão de gás hélio, enquanto os valores de permeabilidade foram obtidos durante as etapas iniciais do próprio ensaio de acidificação.

4.3.3.1 *Análise de difração de raios X (DRX)*

A análise de DRX foi realizada em difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex II, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com monocromador de grafite. A taxa de varredura foi de 1°/min, passo de 0,02°, para uma faixa 2 θ de 10° a 80° com uma corrente de 30 mA e uma tensão de 30 kV.

4.3.3.2 *Fluorescência de raios X (FRX)*

A análise de FRX foi feita em um aparelho Bruker S2 Ranger usando ânodo de Pd ou Ag, potência máxima de radiação de 50 W, tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 2 mA e detector XFlash® Silicon Drift.

4.3.3.3 *Porosidade*

As amostras de *Indiana Limestone* foram classificadas e agrupadas de acordo com os seus valores de porosidade. Buscando reduzir os erros experimentais, as amostras foram secas previamente em uma estufa a vácuo da marca Vinci Technologies, modelo DR3003, a 100 °C por 24 horas (Figura 4.8). Após a secagem, foram pesadas em uma balança digital de alta precisão (Shimadzu, model ATY224).

Figura 4.8 – Estufa a vácuo utilizada para secagem de amostras de rocha.



Fonte: Autor (2023).

Em seguida, as amostras de rocha tiveram suas dimensões verificadas com um paquímetro digital (Mitutoyo), obtendo aproximadamente 7,6 cm de comprimento e 3,8 cm de diâmetro (ou 3 pol por 1,5 pol) em todas as amostras. Os ensaios de porosidade foram realizados em um porosímetro por expansão de gás hélio da marca Vinci Technologies, modelo HEP-E, conforme a Figura 4.9.

Figura 4.9 – Porosímetro por expansão de gás hélio utilizado para a análise de porosidade das amostras de rocha.



Fonte: Autor (2023).

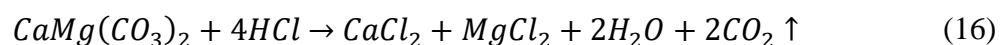
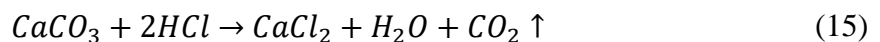
4.4 Ensaios de Bancada

Após a conclusão das caracterizações, foram executados os ensaios de bancada. Como já mencionado anteriormente, tanto as caracterizações quanto a taxa de dissolução dos carbonatos nos sistemas ácidos, que serão discutidos posteriormente, serviram de parâmetro para selecionar a melhor composição de cada sistema para ser testada nos demais ensaios de bancada e nos ensaios de fluxo. Vale destacar que essas composições foram escolhidas por apresentarem um equilíbrio entre as propriedades avaliadas. Além disso, por questões econômicas, buscou-se utilizar uma menor quantidade de tensoativos sem prejudicar o retardo da reação.

Os ensaios de bancada são experimentos realizados em pequena proporção (escala de bancada) que buscam avaliar as propriedades dos fluidos em diferentes aspectos da estimulação ácida. Esses experimentos são importantes para o estudo, pois ao variar a composição dos fluidos de estimulação, certas características (como, por exemplo, o retardo da reação) podem ser melhoradas em detrimento de outras. Dessa forma, esses ensaios fornecem uma visão holística dos sistemas desenvolvidos, tornando evidentes os seus pontos favoráveis e suas limitações para que sirvam de base para futuras adequações.

4.4.1 Taxa de dissolução das amostras de carbonato

Os carbonatos são rochas sedimentares compostas principalmente por calcário (calcita, CaCO_3) e dolomito (dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A dissolução dessas rochas em ácido clorídrico (HCl) libera moléculas de água (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) e sais solúveis, como cloreto de cálcio (CaCl_2) e/ou magnésio (MgCl_2), conforme as Equações 15 e 16.



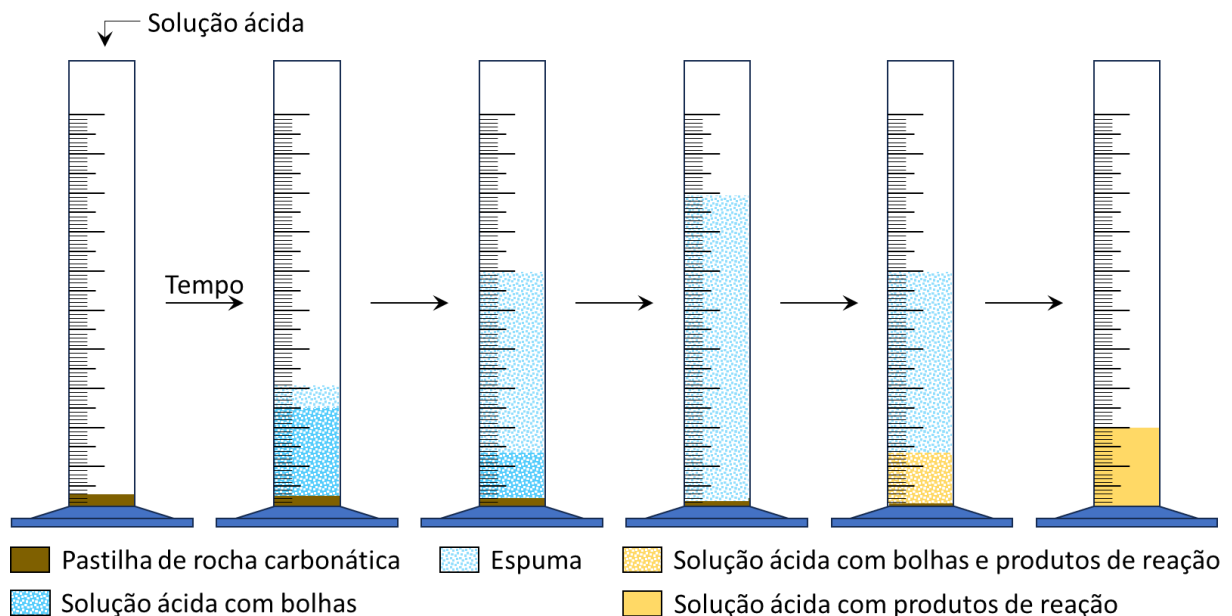
O pó de carbonato foi transformado em pastilha para avaliar a velocidade de reação do sistema, conforme método proposto pelos autores em estudo anterior (WANDERLEY NETO *et al.*, 2021). Este procedimento foi realizado para evitar o transporte de carbonato de cálcio

para fora do meio reacional devido à liberação de CO_2 . Para tanto, aproximadamente 1 mL de água destilada foi adicionado a um recipiente contendo 0,5 g de carbonato de cálcio em pó da formação Jandaíra, Rio Grande do Norte.

Em seguida, o recipiente foi agitado manualmente e colocado em repouso para que a rocha fosse distribuída uniformemente na parte inferior do recipiente após sua decantação. Posteriormente, os recipientes foram transferidos para uma estufa e passaram por duas etapas de secagem. Na primeira etapa, a temperatura foi mantida a $95\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas para retirar o excesso de água sem danificar a estrutura da pastilha devido à ebulição da água. Já na segunda etapa, a temperatura foi aumentada para $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas para remover qualquer umidade remanescente e consolidar a pastilha de carbonato.

Após sua preparação, os recipientes com as pastilhas de carbonato e as soluções de ácido vivo foram colocados separadamente em banho-maria para manter a temperatura constante em $25\text{ }^\circ\text{C}$ durante todo o experimento. Após atingir o equilíbrio térmico, 5 mL de cada solução ácida foram adicionados ao seu respectivo recipiente. Em cada teste, um cronômetro foi acionado no início da reação e pausado após todo o carbonato ser consumido (Figura 4.10). Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Figura 4.10 – Representação da dissolução das pastilhas de carbonato de cálcio em diferentes momentos.



Fonte: Autor (2023).

4.4.2 Avaliação da emulsificação das formulações em petróleo

O presente teste tem o objetivo de avaliar a interação dos fluidos desenvolvidos (ácido vivo e ácido gasto) com uma amostra representativa de petróleo previamente caracterizada, conforme o Tópico 4.3.2. Com isso, buscou-se determinar a tendência do agente tensoativo presente na formulação em aumentar ou reduzir a emulsificação de um determinado sistema óleo-ácido. Para tanto, utilizou-se o método proposto pela norma API RP 42 (1990).

Esses sistemas ácidos utilizados nos experimentos foram nomeados de acordo com o tensoativo presente na solução (NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO). Conforme discutido no Tópico 4.4, as formulações estudadas eram compostas por 90% (m/m) de fase aquosa, 5% (m/m) de etanol e 5% (m/m) de tensoativo. Os sistemas sem aditivos (tensoativo e etanol), utilizados para fins de comparação e controle, foram denominados de branco, tanto para o ácido vivo quanto para o ácido gasto.

Uma vez que a presença de sólidos de pequena granulometria, que são conhecidos como finos (ou *finos*) e costumam ser gerados durante a estimulação de poços, pode interferir na estabilidade de possíveis emulsões, adicionou-se 2,25 g de sílica em pó peneirada (325 mesh) e 0,25 g de bentonita a 50 mL das soluções supracitadas, totalizando 2,5 g de sólidos.

Em seguida, transferiu-se 50 mL de petróleo para o recipiente contendo os sólidos e a formulação, resultando em uma razão volumétrica óleo-sistema ácido de 50-50. Para promover a mistura dos fluidos, utilizou-se um misturador da marca Hamilton Beach, modelo HMD200-CE, com 300 W de potência (Figura 4.11).

Figura 4.11 – Misturador Hamilton Beach, modelo HMD200-CE.



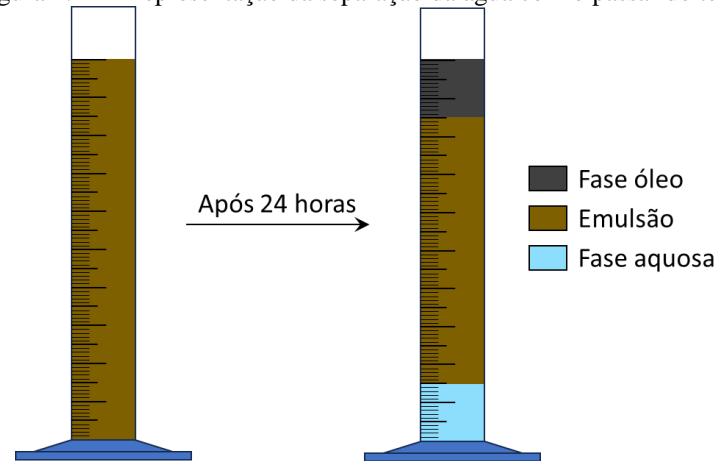
Fonte: Autor (2023).

As amostras foram homogeneizadas por 30 segundos e transferidas para uma proveta de 100 mL. Os sistemas ficaram expostos a uma temperatura de 25 °C, conforme recomendado pela norma, e foi observado o volume de separação da fase aquosa no decorrer do experimento (Figura 4.12).

O percentual de separação ($S_{\%}$) foi calculado por meio da Equação 20, que considera o volume inicial (V_i) e final (V_f) da fase mais densa.

$$S_{\%} = \frac{V_f}{V_i} 100\% \quad (20)$$

Figura 4.12 – Representação da separação da água com o passar do tempo.



Fonte: Autor (2023).

A matriz experimental, que descreve as condições utilizadas em cada ensaio, está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições experimentais dos testes de emulsão.

Ponto Experimental	Sistema	Fase Aquosa*	Razão Volumétrica Óleo/Ácido
1	Branco		
2	NP11EO	Ácido Vivo	
3	NP40EO		
4	NP100EO		
5	Branco		50-50
6	NP11EO	Ácido Gasto	
7	NP40EO		
8	NP100EO		

*Solução de HCl 15% (m/m) para o ácido vivo ou solução de CaCl₂ para o ácido gasto.

Fonte: Autor (2023).

4.4.3 Molhabilidade das rochas

A molhabilidade é uma propriedade importante das rochas que compõem os reservatórios de petróleo, visto que interfere diretamente na adesão do petróleo na rocha e, consequentemente, no desempenho desse reservatório. Os agentes tensoativos são moléculas capazes de adsorver na superfície das rochas e alterar sua molhabilidade. Dessa forma, há a necessidade de avaliar a interação dos tensoativos utilizados no presente estudo com as rochas carbonáticas.

Nessa perspectiva, os experimentos de ângulo de contato foram realizados para avaliar a influência dos agentes tensoativos na molhabilidade das rochas carbonáticas do tipo *Indiana Limestone*. A alta concentração de íons H^+ inviabiliza a avaliação do ácido vivo, uma vez que esses íons reagem com o carbonato de cálcio. Essa dissolução não apenas dificulta a estabilização do sistema, como também gera uma camada de espuma que impede a visualização do ângulo de contato. Sendo assim, apenas as formulações contendo ácido gástrico em fase aquosa foram utilizadas.

As formulações estudadas eram compostas por 90% (m/m) de fase aquosa, 5% (m/m) de etanol e 5% (m/m) de tensoativo, conforme discutido no Tópico 4.4. Mantendo o padrão, os sistemas foram nomeados conforme o tensoativo utilizado. Já a solução de ácido gástrico sem aditivos, utilizada para fins de comparação, foi denominada de branco. Com relação às rochas utilizadas, em um primeiro momento optou-se pela confecção e utilização de pastilhas preparadas a partir do pó da rocha, uma vez que a superfície ficaria mais lisa e homogênea. Contudo, após diversas tentativas, observou-se que as pastilhas se desmanchavam após o contato com o meio aquoso. Portanto, nesse caso, priorizou-se amostras de rocha consolidadas.

Os ensaios de ângulo de contato foram realizados seguindo dois métodos: método de gota séssil (*sessile drop method*) e método da gota cativa (*captive drop method*).

No primeiro, uma amostra representativa de rocha foi cortada no formato de um disco. Logo em seguida, esse disco foi dividido em quatro partes iguais (Figura 4.13). Cada parte foi mantida em uma solução de ácido gástrico distinta (branco, NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO) por 24 horas a 25 °C. Feito isso, essas amostras foram transferidas para uma estufa na qual foram aquecidas a 70 °C por 24 horas. Após o período de secagem, iniciou-se a medição do ângulo de contato em um equipamento da marca Kruss, modelo DSA100.

Para a execução do experimento, a amostra foi posicionada em uma plataforma no interior do equipamento e uma gota de água destilada foi aplicada na superfície da amostra por meio de uma seringa. Feito isso, uma imagem do líquido em contato com a superfície sólida foi capturada e o ângulo de contato entre os dois foi medido. Esses experimentos foram conduzidos a 25 °C.

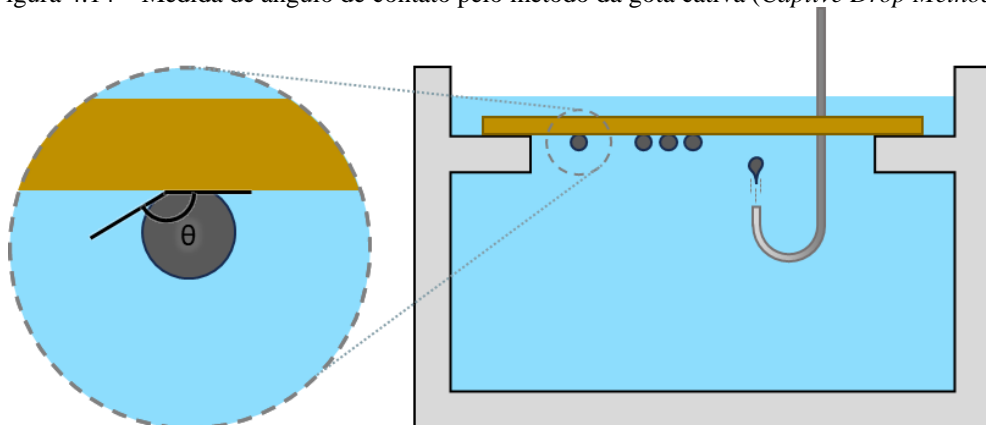
Figura 4.13 – Amostra de rocha utilizada nos ensaios de ângulo de contato.



Fonte: Autor (2023).

Já no segundo método utilizado, as amostras foram cortadas em formato de meio disco para que pudessem se manter suspensas no suporte de uma cuba de vidro. Cada pedaço de amostra de rocha foi submerso na sua respectiva solução de ácido gástrico (branco, NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO) por um período de 3 horas em temperatura ambiente para possibilitar a adsorção do tensoativo na sua superfície.

Para a realização do experimento, a amostra de rocha selecionada foi transferida para a cuba de vidro contendo o mesmo ácido gástrico que a amostra havia entrado em contato. Em seguida, uma agulha de seringa com o formato de gancho aplicou gotas de petróleo na solução. Essas gotas, por apresentarem uma menor densidade, migram para a parte superior do recipiente até atingirem a rocha. Por fim, capturou-se uma imagem da gota de petróleo em contato com a superfície da rocha e mediu-se o ângulo de contato entre os dois (Figura 4.14). Assim como no método da gota séssil, os experimentos foram conduzidos a 25 °C.

Figura 4.14 – Medida de ângulo de contato pelo método da gota cativa (*Captive Drop Method*).

Fonte: Autor (2023).

4.4.4 Ensaios de corrosão

Os fluidos ácidos utilizados nos tratamentos de acidificação de matriz costumam conter anticorrosivos em sua composição para evitar a corrosão de tubos e equipamentos durante o processo. Nesse contexto, os ensaios de corrosão foram realizados com o intuito de avaliar a capacidade de inibição de corrosão dos tensoativos utilizados.

O sistema adotado para os ensaios é composto por um potenciostato, célula eletrolítica, eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contraeletrodo. O equipamento em questão é um potenciostato/galvanostato da marca Metrohm Autolab, modelo PGSTAT302N, com o *software* NOVA 1.11.2, conforme Figura 4.15. Com relação ao método experimental, foi empregada a técnica de voltametria de varredura linear (ou *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) em condição potencioestática com uma velocidade de varredura de 10 mV/s, intervalo de potencial de -1 V a -0,1 V e temperatura de 25 °C.

Figura 4.15 – Potenciostato/galvanostato utilizado nos ensaios de corrosividade.



Fonte: Autor (2023).

As formulações avaliadas, como já abordado no Tópico 4.4, eram compostas por 90% (m/m) de ácido vivo, 5% (m/m) de etanol e 5% (m/m) de tensoativo. O eletrodo de trabalho, exibido na Figura 4.16, foi confeccionado a partir de uma pipeta de Pasteur, um fio de cobre rígido, resina epóxi e um disco de aço carbono AISI 1010 de 1,3 cm de diâmetro. O disco de aço foi polido cuidadosamente para evitar erros experimentais advindos da polarização. Com relação aos demais eletrodos, utilizou-se um de Ag/AgCl 3M como eletrodo de referência e um de platina como contraeletrodo.

Figura 4.16 – Eletrodo de trabalho confeccionado para os ensaios de corrosão.

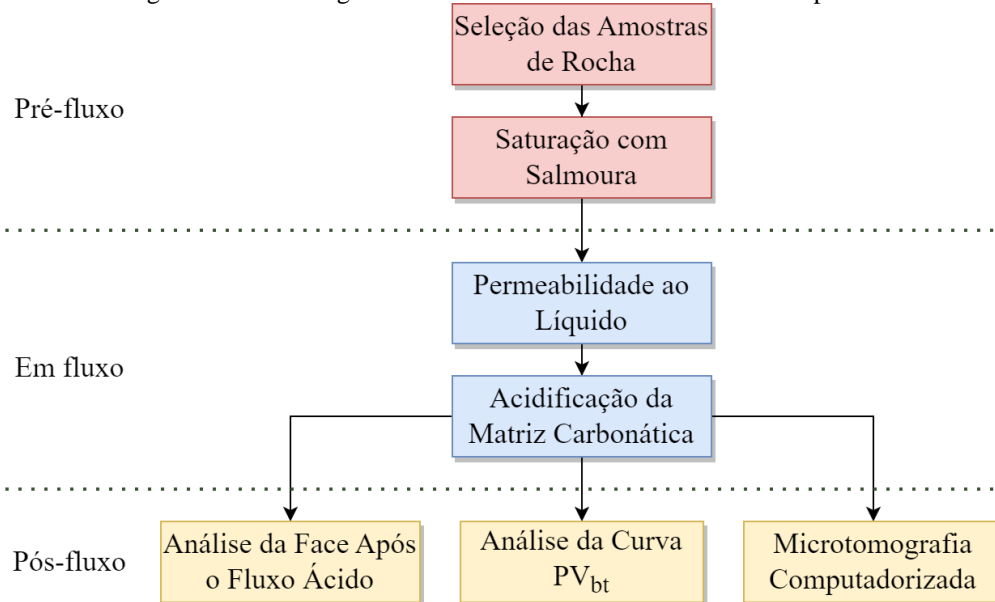


Fonte: Autor (2023).

4.5 Ensaios de Fluxo Reativo em Meio Poroso

Uma vez realizadas as caracterizações e os ensaios de bancada, as formulações com as mesmas composições de ácido vivo, tensoativos e etanol estudadas nos testes de molhabilidade, emulsão e corrosão foram selecionadas para os ensaios de fluxo reativo em meio poroso. Esses ensaios são divididos em etapas distintas: seleção dos *cores*, saturação com salmoura, determinação da permeabilidade ao líquido, acidificação da amostra de carbonato, análise das faces das amostras após o fluxo de ácido, análise da curva PV_{bt} e microtomografia computadorizada das amostras (Figura 4.17).

Figura 4.17 – Fluxograma dos ensaios de fluxo reativo em meio poroso



Fonte: Autor (2023).

4.5.1 Seleção das amostras de rocha

As amostras de *Indiana Limestone* previamente caracterizadas (Tópico 4.3.3) foram selecionadas com base nos valores de porosidade para reduzir a variabilidade dos resultados.

Dessa forma, foi selecionado um grupo de amostras com um intervalo de porosidade de 15,09% a 16,73%.

Em seguida, essas amostras foram identificadas por letras e números que correspondem às condições experimentais dos ensaios de fluxo reativo em meio poroso nos quais as amostras foram utilizadas. Dessa forma, a letra indica o fluido de estimulação e o número representa a taxa de injeção desse fluido na amostra em questão, como descrito na Tabela 4.3. A título de exemplo, uma amostra nomeada A-1,00 seria utilizada para avaliar o desempenho de uma solução composta apenas por HCl 15% em uma vazão de 1 mL/min.

Tabela 4.3 – Significado da nomenclatura das amostras.

Símbolo	Significado
A	Solução injetada composta apenas por HCl 15% (branco)
B	Solução injetada composta por HCl 15%, NP 11EO e etanol.
C	Solução injetada composta por HCl 15%, NP 40EO e etanol.
D	Solução injetada composta por HCl 15%, NP 100EO e etanol.
0,10	Vazão injeção de 0,10 mL/min.
0,25	Vazão injeção de 0,25 mL/min.
0,50	Vazão injeção de 0,50 mL/min.
1,00	Vazão injeção de 1,00 mL/min.
2,00	Vazão injeção de 2,00 mL/min.
3,50	Vazão injeção de 3,50 mL/min.

Fonte: Autor (2023).

4.5.2 Saturação com salmoura

A saturação dos *cores* deve ser realizada antes dos ensaios de fluxo, uma vez que a amostra já saturada, ao ser submetida a uma injeção do mesmo fluido, atinge o estado estacionário mais rapidamente, facilitando a obtenção dos valores de permeabilidade ao líquido. Dessa forma, no presente estudo, as amostras foram saturadas com uma solução salina de cloreto de potássio (KCl) a 2% de concentração (m/v) (BARBOZA *et al.*, 2022; JORA *et al.*, 2022). Para tanto, utilizou-se um saturador automático da marca Vinci Technologies (Figura 4.18).

Figura 4.18 – (a) Saturador automático e (b) câmara de vácuo/pressão utilizados na saturação das amostras.



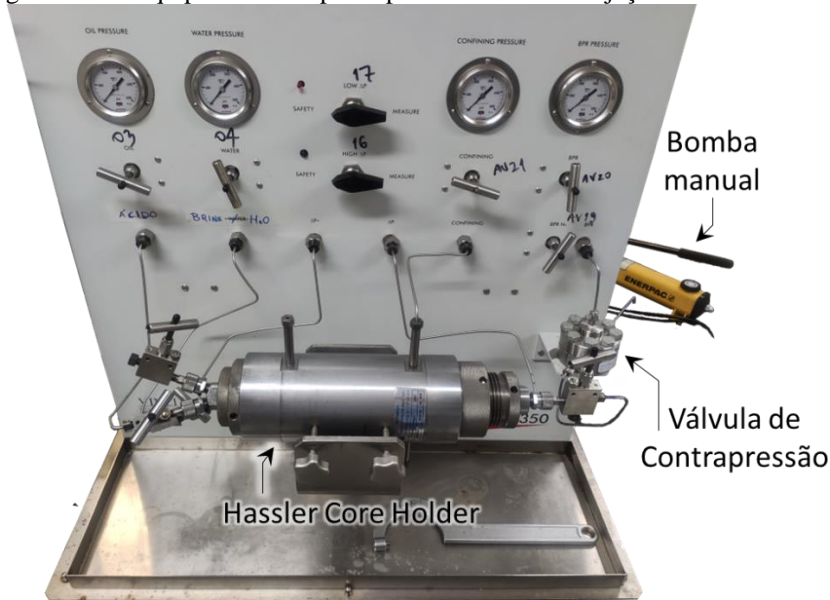
Fonte: Autor (2023).

Nesse equipamento, as amostras foram depositadas em uma câmara de aço resistente a um grande intervalo de pressão. Em seguida, foi aplicado vácuo nessa câmara para reduzir a quantidade de gases retidos no interior dos poros da rocha. Na sequência, a câmara foi preenchida com a solução salina e pressurizada até 6,9 MPa (equivalente a 1000 psi) por 60 min a uma temperatura de 25 °C. Por fim, as amostras foram transferidas para um recipiente contendo a mesma solução salina até que cada amostra fosse utilizada nos ensaios de fluxo.

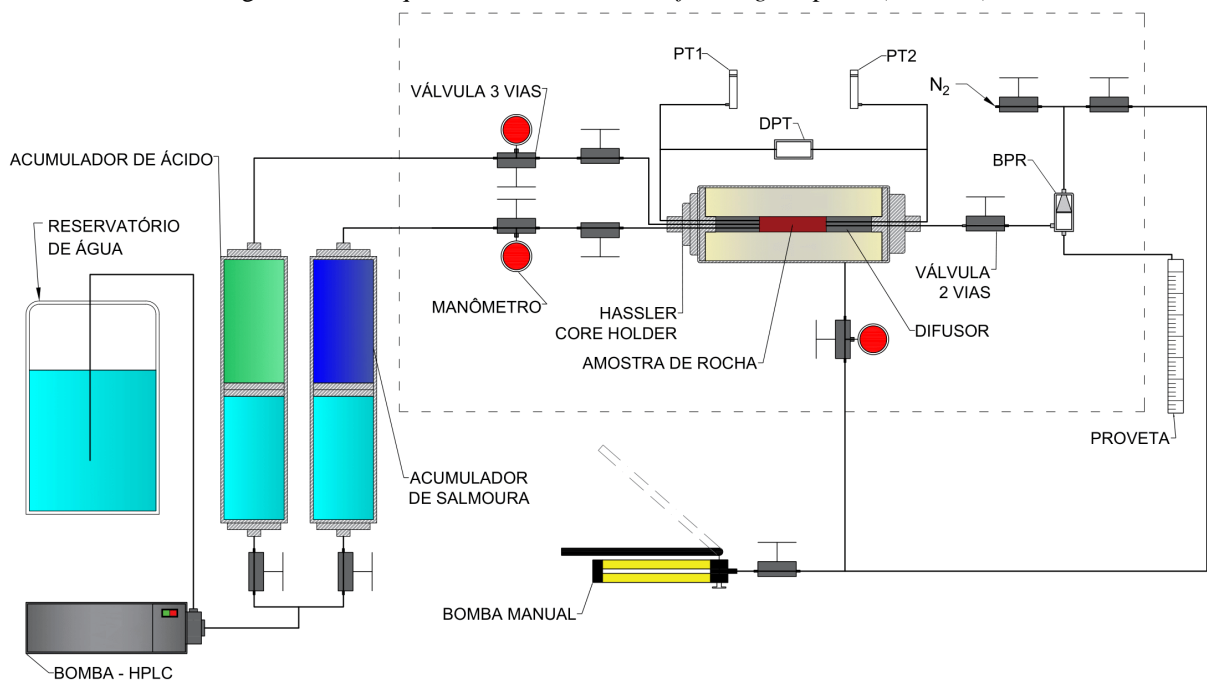
4.5.3 Permeabilidade ao líquido

Após a saturação, para cada experimento, uma amostra (*core*) foi selecionada de forma aleatória e transferida para o *core holder* de um sistema de fluxo em meio poroso (*core flooding*) da marca Vinci Technologies, modelo SRP 350, adaptado com peças de Hastelloy para a utilização de fluidos ácidos (Figura 4.19 e Figura 4.20).

Figura 4.19 – Equipamento adaptado para os ensaios de injeção dos sistemas ácidos.



Fonte: Autor (2023).

Figura 4.20 – Esquema do sistema de *core flooding* adaptado (SRP 350).

Fonte: Autor (2023).

Na sequência, os acumuladores foram carregados com a salmoura (KCl, 2% m/v) e o fluido de estimulação. Em seguida, utilizou-se a bomba hidráulica manual, da marca Energpac, para aplicar a pressão de confinamento (ou *confining pressure*) no *core holder* carregado com a amostra. A pressão de confinamento é uma pressão radial que possui dupla função nos testes: garantir que o fluido injetado passe pelo interior da amostra e simular a pressão litostática

sofrida pela rocha. Nesse caso, essa pressão foi ajustada para aproximadamente 13,8 MPa (equivalente a 2000 psi).

Já a contrapressão (*back pressure*), por sua vez, foi aplicada na válvula de contrapressão (BPR) utilizando o gás de um cilindro de nitrogênio (N₂) e a bomba hidráulica Enerpac até atingir o valor de 6,9 MPa (1000 psi). Essa válvula, localizada na parte final do equipamento, se abre e permite a passagem de fluido do interior do sistema de injeção para a parte externa quando a pressão interna do sistema supera o valor da contrapressão. Quando a pressão interna se torna menor que a contrapressão, essa válvula se fecha novamente, mantendo a pressão interna no valor desejado. Os valores de ambas as pressões (*back pressure* e *confining pressure*) foram determinados com base nos estudos disponíveis na literatura (DONG *et al.*, 2014; YOO *et al.*, 2021) e nos limites operacionais do equipamento.

Feito isso, iniciou-se a injeção de salmoura. Essa etapa foi realizada para manter a saturação dos *cores*, avaliar a estanqueidade do equipamento e obter a permeabilidade ao líquido das amostras. Para a obtenção da permeabilidade ao líquido, injetou-se a solução de salmoura em temperatura ambiente a 2 mL/min até que o sistema atingisse o estado estacionário.

Sabendo o comprimento e a área de seção transversal do *core* (L e A, respectivamente), vazão de injeção (q), viscosidade da salmoura (μ) e a diferença de pressão na entrada e saída do *plug* (Δp), foi possível calcular a permeabilidade (k) dos *plugs* através da lei de Darcy para fluxos lineares (Equação 4).

$$k = \frac{q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta p} \quad (4)$$

4.5.4 Acidificação da matriz carbonática

Após a obtenção dos valores de permeabilidade, mantendo as mesmas condições operacionais, iniciou-se a etapa de acidificação, na qual a injeção de salmoura foi substituída pela de ácido até que fosse detectada a mudança de pH no efluente do processo, indicando que o ácido percorreu toda a amostra (*breakthrough*). Contudo, antes de abrir as válvulas para a injeção do sistema ácido, a linha contendo o ácido foi previamente pressurizada para evitar um contrafluxo (*backflow*) da salmoura do *core holder* para o acumulador com ácido, o que inviabilizaria o teste.

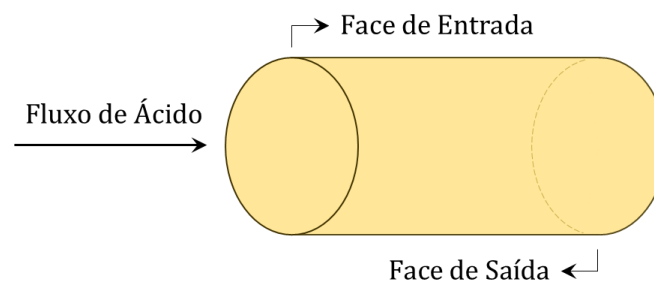
As soluções ácidas com tensoativo e etanol foram injetadas em temperatura ambiente nas seguintes vazões: 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0 e 3,5 mL/min. Para o HCl 15% (branco), realizaram-se os experimentos com vazões superiores a 0,5 mL/min, visto que, com base nos próprios ensaios, a alta taxa de reação causaria um consumo excessivo da rocha em menores vazões, podendo ocasionar danos às partes internas do *core holder*.

Após isso, a injeção de fluido ácido foi substituída por salmoura a uma vazão de 3 mL/min para remover o fluido de estimulação não reagido. Ao final do experimento, os *cores* foram secos em uma estufa a vácuo, fotografados para avaliação das faces e acondicionados para a realização das análises de microtomografia computadorizada.

4.5.5 Análise das faces das amostras após o fluxo ácido

Por meio da análise visual do estado de conservação das faces de entrada e de saída das amostras de carbonato, conforme exemplificado pela Figura 4.21, foi possível observar, de forma preliminar e simplificada, informações referentes à capacidade de penetração do fluido na rocha e o consumo de ácido para atravessar o *core*.

Figura 4.21 – Face de entrada e face de saída de uma amostra de rocha.



Fonte: Autor (2023).

4.5.6 Análise da curva PV_{bt}

A taxa de injeção é uma variável que impacta diretamente no consumo de ácido. Em baixas vazões, o sistema ácido tende a dissolver excessivamente a face da amostra, resultando no seu grande consumo e, conseqüentemente, em uma baixa eficiência de estimulação. Em vazões mais elevadas, o ácido tende a se ramificar demasiadamente, causando, novamente, um alto consumo e uma baixa eficiência.

Dessa forma, o estudo da curva PV_{bt} , que é composta pela quantidade de ácido necessária para atravessar o *core* em função da taxa de injeção, serve tanto para encontrar o valor ótimo de taxa de injeção, como também o consumo de ácido nesse ponto.

A quantidade de volumes porosos de ácido utilizada para atravessar o *core* (PV_{bt}) foi calculada dividindo o volume de ácido injetado (V_{inj}) pelo volume poroso inicial da amostra (PV_i), conforme a Equação 21.

$$PV_{bt} = \frac{V_{inj}}{PV_i} \quad (21)$$

4.5.7 Microtomografia computadorizada

As imagens da amostra foram obtidas em um microtomógrafo Nikon XT H 225 ST. Para tanto, foram feitas 3016 projeções, em que a amostra gira em torno do próprio eixo, com fonte e detector permanecendo fixos. O tempo de aquisição das 3016 projeções foi de aproximadamente 25 minutos.

A corrente utilizada foi de 80 μA , tensão de 150 kV, filtro adicional de alumínio com 0,25 mm de espessura, resolução de 50 μm e tempo de aquisição de 500 ms por projeção. Após a obtenção das 3016 projeções, o *software* CTpro 3D foi utilizado para reconstruir as amostras no formato tridimensional.

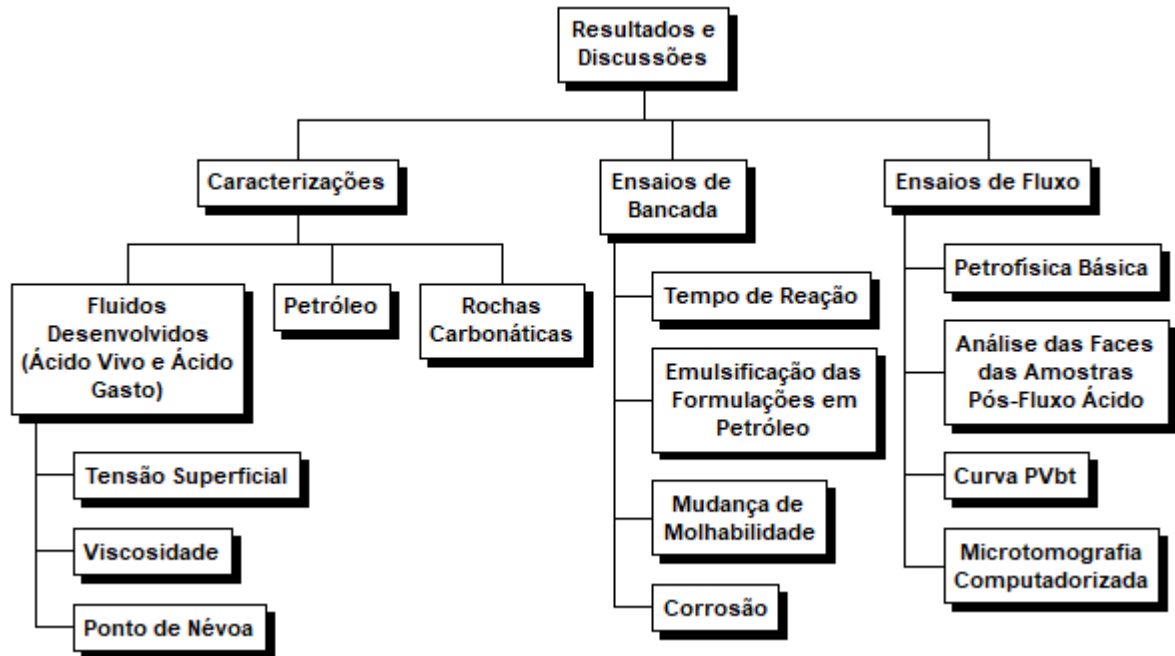
CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presente seção segue uma estrutura semelhante à exposta em materiais e métodos (Tópico 4). Contudo, para uma melhor disposição e apresentação dos resultados e discussão, alguns itens foram condensados em tópicos correlatos, como mostra a Figura 5.1.

Figura 5.1 – Estrutura analítica da seção de resultados e discussão.



Fonte: Autor (2023).

5.1 Caracterizações

Os resultados das caracterizações, referentes às formulações ácidas desenvolvidas, ao óleo e às rochas carbonáticas, serão discutidos nos Tópicos 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3. Conforme mencionado anteriormente, esses resultados foram essenciais não apenas para selecionar as formulações com propriedades mais adequadas para os ensaios de bancada e de fluxo reativo em meio poroso, mas também para discutir os resultados desses experimentos.

5.1.1 Formulações

Os sistemas contendo ácido vivo ou ácido gasto foram caracterizados com a intenção de elucidar como a quantidade de grupos etoxilados do tensoativo e a proporção de cada

componente afetam a tensão superficial, viscosidade dinâmica e ponto de névoa. As composições avaliadas foram definidas com base na Tabela 4.1.

5.1.1.1 Tensão superficial

A Tabela 5.1 mostra os resultados da tensão superficial dos diferentes sistemas em função da fração mássica de etanol presente nas formulações contendo ácido vivo e ácido gasto. A partir dela foi possível reproduzir os dados de forma gráfica (Figura 5.2) para cada sistema – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.

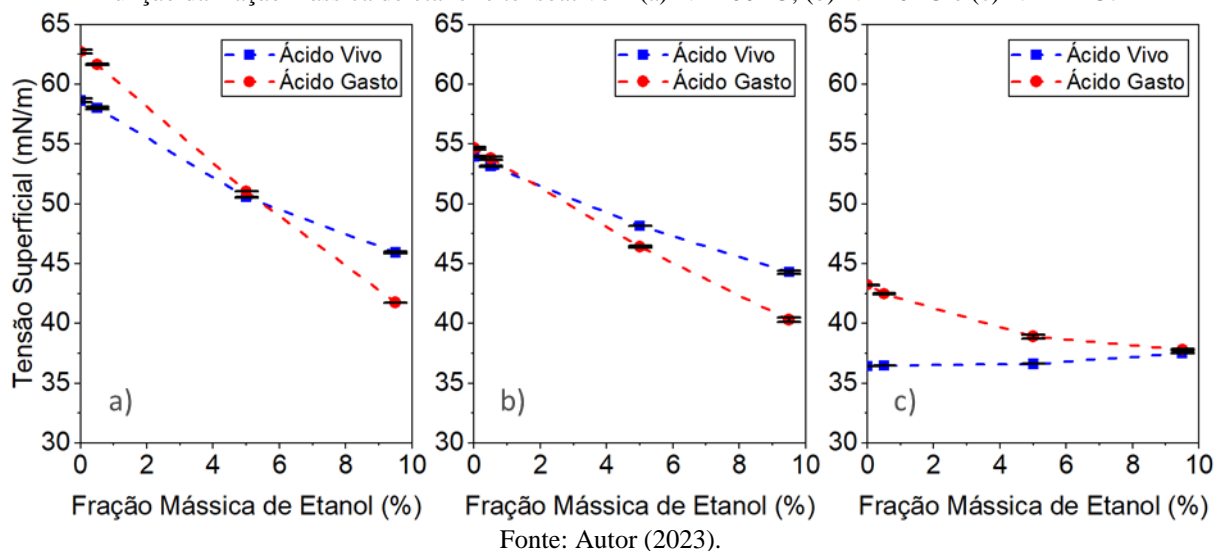
Tabela 5.1 – Resultados das análises de tensão superficial das formulações em função da composição a 25 °C.

Sistema	Fração Mássica (%)			Tensão Superficial (mN/m)	
	Fase Aquosa*	Tensoativo	Etanol	Ácido Vivo	Ácido Gasto
Branco	100,0	0,0	0,0	71,45 ± 0,08	81,28 ± 0,08
	90,0	0,0	10,0	46,20 ± 0,02	42,03 ± 0,02
NP 100EO	90,0	0,5	9,5	45,94 ± 0,08	41,75 ± 0,01
	90,0	5,0	5,0	50,55 ± 0,01	51,05 ± 0,01
	90,0	9,5	0,5	58,03 ± 0,11	61,66 ± 0,06
	90,0	10,0	0,0	58,65 ± 0,16	62,73 ± 0,18
NP 40EO	90,0	0,5	9,5	44,29 ± 0,13	40,32 ± 0,18
	90,0	5,0	5,0	48,16 ± 0,01	46,43 ± 0,08
	90,0	9,5	0,5	53,16 ± 0,06	53,82 ± 0,13
	90,0	10,0	0,0	53,95 ± 0,05	54,65 ± 0,09
NP 11EO	90,0	0,5	9,5	37,53 ± 0,02	37,82 ± 0,05
	90,0	5,0	5,0	36,63 ± 0,01	38,92 ± 0,16
	90,0	9,5	0,5	36,49 ± 0,01	42,48 ± 0,06
	90,0	10,0	0,0	36,43 ± 0,01	43,22 ± 0,04

*Solução de HCl 15% (m/m) para o ácido vivo ou solução de CaCl₂ para o ácido gasto.

Fonte: Autor (2023).

Figura 5.2 – Variação da tensão superficial das formulações contendo ácido vivo ou ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.



É possível observar que, na ausência de etanol, as tensões superficiais das formulações contendo ácido gasto são maiores que as tensões apresentadas pelas formulações contendo ácido vivo. Isso pode acontecer porque o ácido gasto possui íons Ca^{2+} em sua composição e uma quantidade menor de H^+ em relação ao ácido vivo. Os íons metálicos formam ligações com as moléculas de água pelo fenômeno da solvatação. Essas ligações são mais predominantes no meio do que as ligações de hidrogênio da água com os tensoativos, o que explicaria o aumento da tensão superficial.

Por outro lado, à medida que o etanol é adicionado, as formulações de ácidos gastos (que possuem íons Ca^{2+}) contendo NP 40EO e NP 100EO começam a apresentar valores de tensão superficial mais baixos. Após uma certa concentração de etanol, esses valores chegam a ser ainda menores do que os apresentados pelas formulações desses tensoativos contendo ácidos vivos.

Com relação à estimulação ácida, a presença de etanol mostrou-se de grande importância para os três tensoativos. Ao analisar as formulações contendo ácido gasto, observa-se um aumento na tensão superficial que pode indicar uma diminuição nas ações interfaciais dos tensoativos. Essa redução das atividades na interface pode impactar negativamente o fenômeno de adsorção de tensoativos e conseqüente formação da camada na superfície da rocha responsável pela inversão da molhabilidade, conforme elucidado por nosso grupo de pesquisa em trabalhos anteriores (WANDERLEY NETO *et al.*, 2021). No entanto, o etanol reduziu significativamente a tensão do meio, permitindo que os tensoativos mantivessem suas propriedades interfaciais e a interação com a rocha mesmo na presença de íons salinos.

Além disso, é possível observar que, para o sistema contendo NP 11EO em ácido vivo, a adição de etanol não alterou de forma significativa a tensão superficial da formulação, o que pode indicar que as moléculas de etanol ocupam a mesma área interfacial que o NP 11EO, apresentando assim propriedades semelhantes.

Ainda em relação ao sistema contendo NP 11EO em ácido gasto, a presença de 9,5% de etanol permitiu que o valor da tensão superficial da formulação fosse similar ao do mesmo sistema com ácido vivo. Este resultado é extremamente importante, pois mostra que a substituição quase total do NP 11EO por etanol na formulação pode mantê-lo intacto em termos de interação interfacial, mesmo durante a reação de acidificação e produção de sal. A baixa tensão superficial melhora não apenas a penetração da formulação na rocha, o que pode facilitar a formação dos buracos de minhoca, mas também a recuperação do ácido gasto produzido como resultado da estimulação ácida.

5.1.1.2 Viscosidade dinâmica

A Tabela 5.2 e a Figura 5.3 fornecem os resultados da viscosidade dinâmica dos diferentes sistemas avaliados – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.

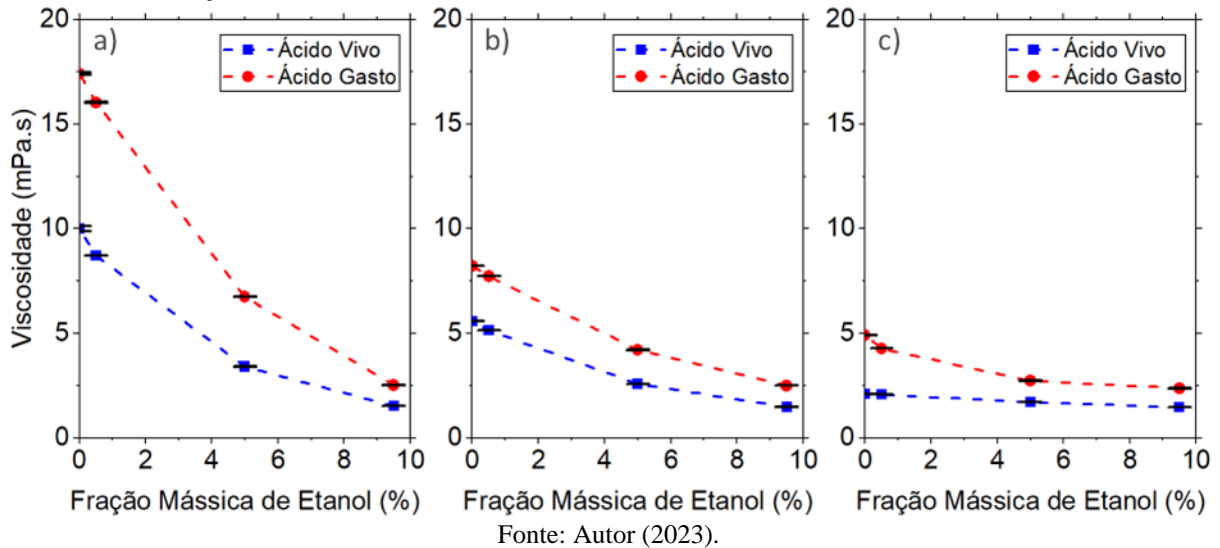
Tabela 5.2 – Resultados das análises de viscosidade das formulações em função da composição a 25 °C.

Sistema	Fração Mássica (%)			Viscosidade (mPa.s)	
	Fase Aquosa*	Tensoativo	Etanol	Ácido Vivo	Ácido Gasto
Branco	100,0	0,0	0,0	1,447 ± 0,002	2,345 ± 0,001
	90,0	0,0	10,0	1,121 ± 0,001	1,736 ± 0,000
NP 100EO	90,0	0,5	9,5	1,521 ± 0,003	2,525 ± 0,004
	90,0	5,0	5,0	3,412 ± 0,004	6,748 ± 0,007
	90,0	9,5	0,5	8,720 ± 0,015	16,029 ± 0,034
	90,0	10,0	0,0	10,007 ± 0,122	17,417 ± 0,058
NP 40EO	90,0	0,5	9,5	1,482 ± 0,009	2,505 ± 0,004
	90,0	5,0	5,0	2,584 ± 0,002	4,212 ± 0,006
	90,0	9,5	0,5	5,147 ± 0,011	7,735 ± 0,007
	90,0	10,0	0,0	5,584 ± 0,009	8,228 ± 0,005
NP 11EO	90,0	0,5	9,5	1,462 ± 0,002	2,377 ± 0,004
	90,0	5,0	5,0	1,717 ± 0,001	2,734 ± 0,005
	90,0	9,5	0,5	2,076 ± 0,003	4,276 ± 0,005
	90,0	10,0	0,0	2,120 ± 0,004	4,917 ± 0,007

*Solução de HCl 15% (m/m) para o ácido vivo ou solução de CaCl₂ para o ácido gasto.

Fonte: Autor (2023).

Figura 5.3 – Variação da viscosidade das formulações contendo ácido vivo ou ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo – (a) NP 100EO, (b) NP 40EO e (c) NP 11EO.



Em todos os casos testados, a viscosidade das formulações contendo ácido gasto é maior que as de ácido vivo. Isso acontece porque os íons produzidos na reação precisam ser hidratados. Assim, as moléculas de água que antes estavam livres passam a interagir com esses íons, deixando o sistema com menos água livre e tornando o ambiente mais rígido (MANDAL; SEAL; BASU, 1973).

A substituição do tensoativo por etanol diminuiu a viscosidade das formulações. Era um comportamento esperado já que as moléculas do tensoativo são muito maiores que as do etanol. Assim, os tensoativos não apenas levam mais moléculas de água para serem solvatados, mas também deslizam uns sobre os outros com mais dificuldade (FILIP *et al.*, 2022). Esse efeito é ainda mais pronunciado nos tensoativos de maior grau de etoxilação.

A presença de sal no ácido gasto torna a viscosidade maior quando comparada com os ácidos vivos, conforme já explicado. Esse fenômeno é importante para controlar ainda mais a reação dentro da rocha, o que sugere a abertura de canais com mais eficiência. Contudo, do ponto de vista operacional, o aumento demasiado da viscosidade pode ser interpretado como algo negativo, visto que dificulta o bombeio do ácido vivo, podendo propiciar o fraturamento indesejado da formação, e a recuperação do ácido gasto.

5.1.1.3 Ponto de névoa dos fluidos de estimulação

A Tabela 5.3 apresenta os resultados dos testes de ponto de névoa das formulações compostas pelo ácido vivo e pelo ácido gasto em diferentes composições.

Tabela 5.3 – Resultados das análises de ponto de névoa das formulações em função da composição.

Sistema	Fração Mássica (%)			Ponto de Névoa (°C)	
	Fase Aquosa*	Tensoativo	Etanol	Ácido Vivo	Ácido Gasto
NP 100EO	90,0	0,5	9,5	>100	86,30 ± 0,00
	90,0	5,0	5,0	>100	82,37 ± 0,12
	90,0	9,5	0,5	>100	79,53 ± 0,06
	90,0	10,0	0,0	>100	79,03 ± 0,12
NP 40EO	90,0	0,5	9,5	>100	85,40 ± 0,00
	90,0	5,0	5,0	>100	83,03 ± 0,06
	90,0	9,5	0,5	>100	81,23 ± 0,06
	90,0	10,0	0,0	>100	81,00 ± 0,00
NP 11EO	90,0	0,5	9,5	>100	70,27 ± 0,06
	90,0	5,0	5,0	>100	61,90 ± 0,00
	90,0	9,5	0,5	>100	53,60 ± 0,00
	90,0	10,0	0,0	>100	52,47 ± 0,12

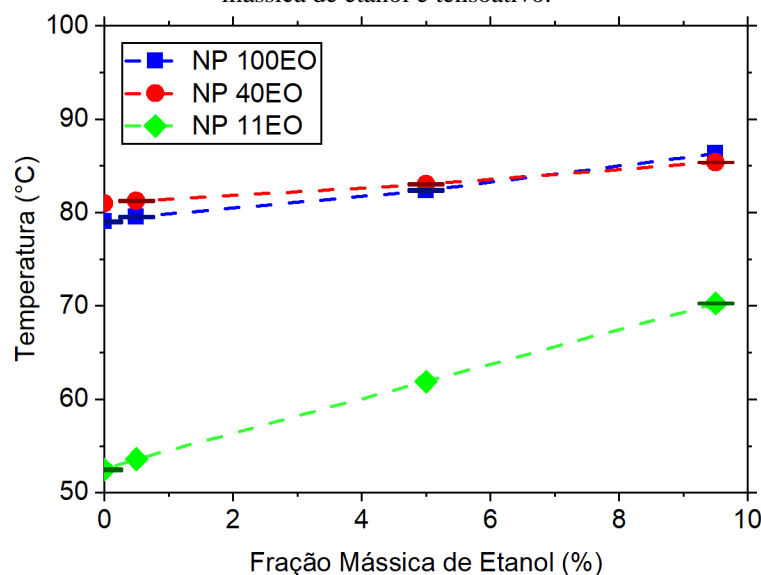
*Solução de HCl 15% (m/m) para o ácido vivo ou solução de CaCl₂ para o ácido gasto.

Fonte: Autor (2023).

Com relação às formulações de ácidos vivos, os sistemas entraram em ebulição antes de atingirem o ponto de névoa, ultrapassando 100 °C e impossibilitando a obtenção da temperatura em que esse ponto ocorreria pelo método utilizado. Esse fato decorre da alta concentração de íons H⁺ no ácido vivo, uma vez que os íons H⁺ propiciam a formação de uma maior quantidade de ligações de hidrogênio. Além disso, diferentemente do ácido gasto, o ácido vivo não possui íons salinos para competir com os tensoativos pelas moléculas de água durante a solvatação. Dessa forma, tanto a alta concentração de íons H⁺, como a ausência de íons salinos aumentam a solubilidade do tensoativo na solução e, conseqüentemente, o ponto de névoa das formulações. Resultados similares foram encontrados por Nasr-El-Din e Al-Ghamdi (1996).

Já a Figura 5.4 apresenta os resultados dos testes de ponto de névoa apenas das formulações contendo ácido gasto, mantendo a fração mássica da fase aquosa constante (90% m/m) e variando a fração de tensoativo e etanol.

Figura 5.4 – Variação do ponto de névoa das formulações contendo ácido gasto (90% m/m) em função da fração mássica de etanol e tensoativo.



Fonte: Autor (2023).

Com relação ao ácido gasto, o sal CaCl_2 é formado à medida que os íons H^+ são consumidos durante a reação do ácido clorídrico com o carbonato de cálcio, conforme já mencionado nas Equações 15 e 16.

Os íons salinos competem com os tensoativos na formulação por moléculas de água, reduzindo a solubilidade dos tensoativos e assim ocasionando valores de ponto de névoa mais baixos. Com relação ao grau de etoxilação dos tensoativos, os sistemas NP 40EO e o NP 100EO, por possuírem uma cabeça maior, são mais polares e interagem mais com a água, o que os torna mais solúveis em meio aquoso e propicia um maior ponto de névoa mesmo na presença dos íons salinos. Além disso, as maiores frações de etanol aumentam o ponto de névoa dos sistemas, pois os álcoois de cadeia curta aumentam as pontes de hidrogênio com os tensoativos presentes nas formulações.

A formulação contendo NP 11EO é a que apresenta maior variação de ponto de névoa com a adição de etanol. Das três moléculas utilizadas, é a que interage melhor com o álcool por ter uma característica levemente mais apolar quando comparada às demais, formando maior número de ligações com a molécula anfifílica.

Um ponto interessante a ser observado é que as formulações contendo NP 100EO e NP 40EO no ácido gasto apresentaram os pontos de névoa em temperaturas menores em comparação com as formulações contendo ácido vivo, mas ainda são o suficiente para mantê-lo acima de 75 °C. Isso significa que esses tensoativos continuam tendo ação interfacial e efeito retardador mesmo em condições salinas e temperaturas próximas ao pré-sal brasileiro (FRAGA *et al.*, 2014).

Por outro lado, o NP 11EO apresentou uma queda expressiva no ponto de névoa quando comparadas as formulações de ácido gasto e ácido vivo, o que comprometeria a atividade do tensoativo com a formação de sais a partir da reação de acidificação nas condições de temperatura do poço.

Nesse contexto, a presença do etanol se mostrou de extrema importância para aumentar o ponto de névoa das formulações, principalmente as que contêm NP 11EO, visto que contribui para manter o tensoativo solubilizado, permitindo que ele mantenha suas propriedades interfaciais e retardo da dissolução da rocha, mesmo com a formação de sais, o que se torna essencial para se obter *wormholes* mais extensos.

5.1.2 Petróleo

A Tabela 5.4 apresenta os valores de densidade a 15,6 °C (°API e g/cm³) e teor de sedimentos e água (BSW).

Tabela 5.4 – Densidade (°API e g/cm³) e teor de sedimentos e água (BSW) do petróleo analisado.

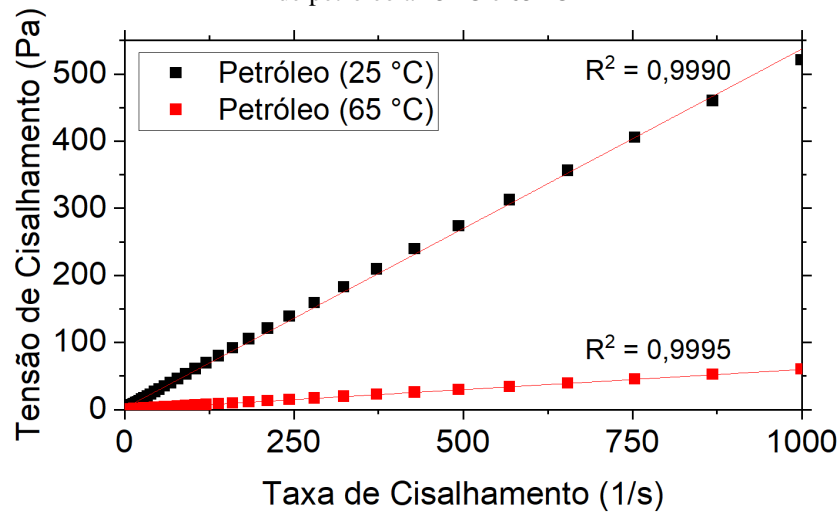
Substância	°API	Densidade (g/cm ³)	BSW (%)
Petróleo	20,95 ± 0,53	0,9282 ± 0,003	2,0

Fonte: Autor (2023).

De acordo com os critérios da ANP, o petróleo em questão pode ser classificado como óleo pesado, visto que apresenta o valor de °API < 22. Quanto ao BSW, a amostra apresenta uma pequena quantidade de água e sedimentos. Com isso, constatou-se que a quantidade de água presente não é o suficiente para interferir de forma significativa nos ensaios de emulsão, garantindo resultados mais concretos nesses testes.

No que diz respeito à reologia do petróleo, a Figura 5.5 apresenta o gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento. O comportamento reológico observado corresponde ao de um fluido newtoniano em ambas as temperaturas.

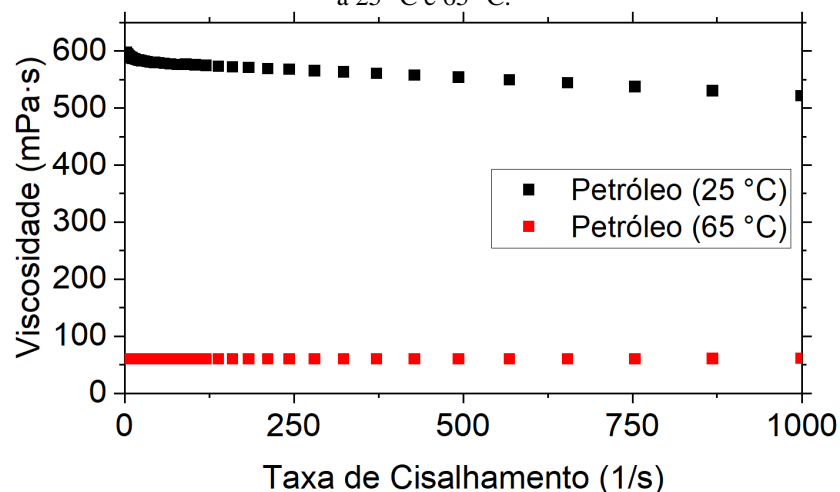
Figura 5.5 – Comportamento reológico (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) da amostra de petróleo a 25 °C e 65 °C



Fonte: Autor (2023).

Já a Figura 5.6 demonstra a variação de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e da temperatura. Analisando o comportamento reológico do petróleo a 65 °C, observa-se uma constância no valor da viscosidade nas condições estudadas. Por outro lado, quando em temperatura ambiente (25 °C), nota-se uma leve redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o que pode corresponder à reologia de fluidos pseudoplásticos. Contudo, de acordo com Machado (2002), para que um fluido seja classificado como sendo pseudoplástico, deve-se observar uma redução considerável da viscosidade ao aumentar a taxa de cisalhamento, diferentemente do que foi constatado. Dessa forma, em concordância com Araújo (2022), erros sistemáticos – de execução ou de equipamento – podem ter sido a causa dessa leve redução de viscosidade.

Figura 5.6 – Comportamento reológico (viscosidade em função da taxa de cisalhamento) da amostra de petróleo a 25 °C e 65 °C.



Fonte: Autor (2023).

Ao avaliar a viscosidade em função da temperatura, observa-se que houve uma variação de 579,41 mPa.s a 25 °C para 59,28 mPa.s a 65 °C, resultando em uma redução de aproximadamente 90%, como mostra a Tabela 5.5. Com isso, verifica-se que essa diminuição de viscosidade resultante do aumento da temperatura pode facilitar o deslocamento e separação das fases nos ensaios de emulsão.

Tabela 5.5 – Variação da viscosidade da amostra de petróleo em função da temperatura.

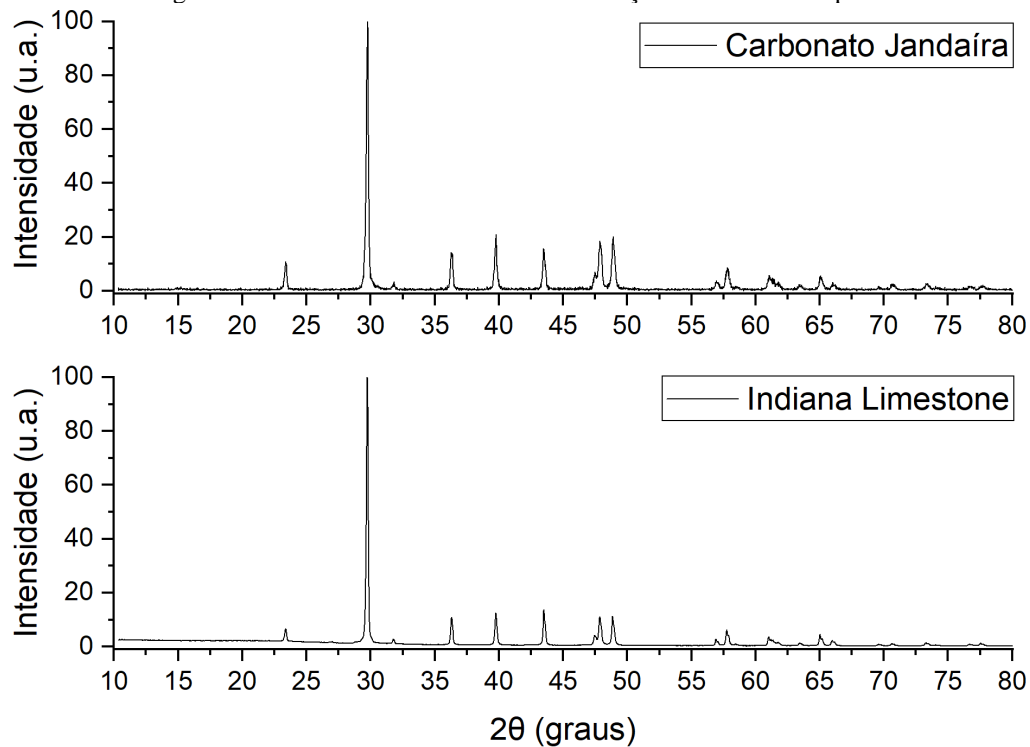
Substância	Viscosidade (mPa.s)		Redução (%)
	25 °C	65 °C	
Petróleo	579,41 ± 20,67	59,28 ± 0,47	89,77

Fonte: Autor (2023).

5.1.3 Rochas carbonáticas

Os difratogramas das rochas (Figura 5.7) não apenas comprovam a semelhança da estrutura cristalina de ambas as amostras, como também indica a predominância da fase calcita (CaCO_3).

Figura 5.7 – Difratograma das amostras de carbonato da formação Jandaíra e do tipo *Indiana Limestone*.



Fonte: Autor (2023).

Da mesma forma, a análise de FRX assegurou quantitativamente que as rochas estudadas apresentam um alto teor de carbonato de cálcio, conforme os resultados expostos na Tabela 5.6. Além disso, observa-se que elas compartilham os mesmos seis componentes mais abundantes, variando apenas na proporção de cada componente.

Tabela 5.6 – Composição das rochas Jandaíra e *Indiana Limestone* descrita na forma de óxidos.

Composição da rocha Jandaíra			Composição da rocha <i>Indiana Limestone</i>		
Fórmula	Nome	Massa (%)	Fórmula	Nome	Massa (%)
CaO	Óxido de cálcio	94,65	CaO	Óxido de cálcio	95,50
MgO	Óxido de magnésio	1,4	SiO ₂	Óxido de silício	1,10
Na ₂ O	Óxido de sódio	1	Na ₂ O	Óxido de sódio	0,80
SiO ₂	Dióxido de silício	0,85	Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio	0,69
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio	0,76	MgO	Óxido de magnésio	0,60
K ₂ O	Óxido de potássio	0,55	K ₂ O	Óxido de potássio	0,54
-	Outros componentes	0,79	-	Outros componentes	0,77

Fonte: Autor (2023).

Embora as análises de DRX e FRX tenham detectado a presença de magnésio, ela é encontrada em quantidade muito menor que a de cálcio, confirmando que ambas as rochas são compostas majoritariamente por carbonato de cálcio na forma de calcita. Assim, é possível afirmar que a reação da Equação 15 será a predominante nos experimentos de acidificação. Além disso, a alta concentração de minerais de carbonato também valida que os experimentos podem ser realizados com baixo teor de impurezas.

5.2 Ensaios de Bancada

Os resultados dos ensaios de bancada, que foram realizados para avaliar as propriedades dos fluidos em diferentes perspectivas da estimulação ácida, serão discutidos nos Tópicos 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4. Os resultados dos testes de taxa de dissolução dos carbonatos, junto com os das caracterizações das formulações (Tópico 5.1), foram utilizados para definir a composição dos sistemas que foram estudados nos experimentos de emulsificação das formulações em petróleo, mudança de molhabilidade das rochas e corrosividade.

5.2.1 Taxa de dissolução das amostras de carbonato

Os resultados dos ensaios de tempo de dissolução do carbonato de cálcio, nos quais foram utilizadas amostras de carbonato da formação Jandaíra, estão apresentados na Tabela 5.7. A partir desses resultados, foi possível gerar a Figura 5.8, que fornece o tempo de dissolução em função da massa de tensoativo presente nos sistemas. Esses experimentos foram realizados para avaliar a capacidade de retardo dos aditivos em diferentes concentrações.

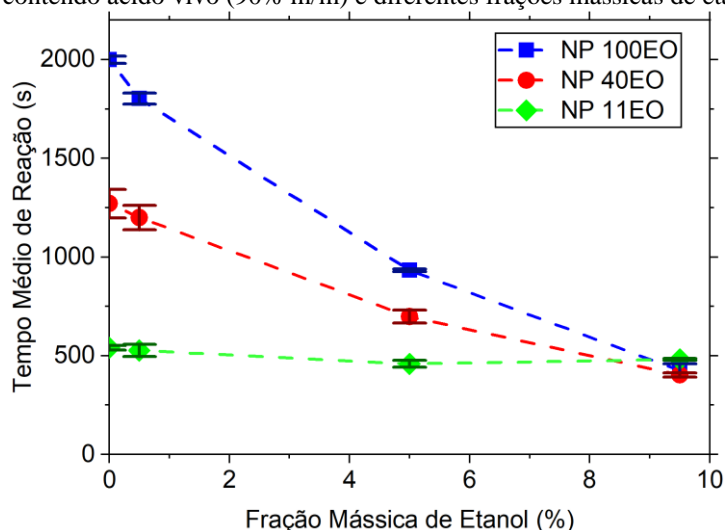
Tabela 5.7 – Avaliação do tempo de reação das formulações com o carbonato de cálcio em função da composição.

Sistema	Fração Mássica (%)			Tempo de Reação do Ácido Vivo (s)
	Fase Aquosa*	Tensoativo	Etanol	
Branco	100	0,0	0,0	12,8 ± 0,2
	90,0	0,0	10,0	14,9 ± 1,2
NP 100EO	90,0	0,5	9,5	425,6 ± 33,8
	90,0	5,0	5,0	932,8 ± 6,9
	90,0	9,5	0,5	1803,0 ± 28,1
	90,0	10,0	0,0	2000,0 ± 18,3
NP 40EO	90,0	0,5	9,5	403,3 ± 11,0
	90,0	5,0	5,0	697,7 ± 32,6
	90,0	9,5	0,5	1200,0 ± 62,6
	90,0	10,0	0,0	1270,7 ± 72,5
NP 11EO	90,0	0,5	9,5	482,0 ± 4,6,0
	90,0	5,0	5,0	459,3 ± 17,5
	90,0	9,5	0,5	527,0 ± 30,6
	90,0	10,0	0,0	540,7 ± 11,0

*Solução de HCl 15% (m/m) para as formulações contendo o ácido vivo.

Fonte: Autor (2023).

Figura 5.8 – Variação do tempo de dissolução da pastilha de carbonato de cálcio da formação Jandaíra pela ação das formulações contendo ácido vivo (90% m/m) e diferentes frações mássicas de etanol e tensoativo.



Fonte: Autor (2023).

Como consequência do aumento da viscosidade, a taxa de difusão de reagentes e produtos é reduzida. Nas formulações contendo NP 100EO e NP 40EO, o aumento da fração mássica de etanol afetou negativamente a redução da velocidade de reação. Assim, a maior concentração de tensoativo tornou-se mais interessante para retardar a dissolução do carbonato.

Além disso, em relação às formulações de nonilfenol 11EO, a substituição parcial do tensoativo por etanol não alterou o tempo de reação. Assim, dentro das composições estudadas, o etanol poderia ser utilizado em uma maior concentração com o intuito de melhorar outras propriedades, como tensão superficial e ponto de névoa, sem afetar negativamente o retardo da dissolução, desde que o sistema contenha pelo menos 0,5% (m/m) de tensoativo.

Esse fenômeno pode ocorrer devido à baixa perda de viscosidade tanto nas soluções de ácido vivo (entre 1,46 mPa.s e 2,12 mPa.s) quanto nas de ácido gasto (entre 2,37 mPa.s e 4,91 mPa.s) e uma baixa diferença de valores de tensão superficial durante a reação do ácido clorídrico com o carbonato, conforme já mostrado na Figura 5.2 e Figura 5.3. Além disso, a concentração de tensoativo de 0,5% (m/m) é suficiente para formar espuma e reter o CO₂ liberado pela dissolução. A espuma atua como uma barreira física que impede a interação ácido-rocha e, conseqüentemente, diminui a taxa de reação (WANDERLEY NETO *et al.*, 2021).

Portanto, como a composição contendo 90% (m/m) de fase aquosa, 5% (m/m) de tensoativos e 5% (m/m) de etanol, referente aos três tensoativos estudados, apresentou um ponto de névoa satisfatório, uma redução significativa da tensão superficial e um retardo de reação considerável sem aumentar a viscosidade de forma demasiada, ela foi selecionada para a execução dos demais experimentos de bancada e ensaios de fluxo.

5.2.2 Avaliação da emulsificação das formulações em petróleo

É sabido pela literatura que uma das principais funções da estimulação ácida é remover e/ou contornar os danos à formação e, portanto, aumentar a produtividade das zonas produtoras de petróleo. Porém, um dos principais problemas encontrados durante a estimulação de poços produtores de petróleo é a formação de emulsões ácido-em-óleo, principalmente devido à presença e a precipitação de partículas de asfaltenos, que induzem a formação de borras e emulsões, podendo ocasionar a necessidade de gastos adicionais com novos procedimentos (ABBASI; MALAYERI, 2022; NASR-EL-DIN, 2000).

A Tabela 5.8 e a Figura 5.9 mostram os resultados dos testes de estabilidade de emulsão entre o petróleo e os fluidos de estimulação após 24 horas de observação. Já a Figura 5.10 exhibe o percentual de separação das fases em função do tempo. Devido às caracterizações realizadas previamente (Tópico 5.1.2), sabe-se que o petróleo utilizado é classificado como pesado ($^{\circ}\text{API}$ de $20,95 \pm 0,53$ e densidade de $0,9282 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$, ambas a $15,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e viscoso ($579,41 \pm 20,67 \text{ mPa.s}$ a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Amostras de petróleo com essas características costumam ter um elevado teor de compostos pesados, como os asfaltenos supracitados.

Tabela 5.8 – Percentual de separação das fases das formulações após 24 horas na temperatura ambiente.

Sistema	Separação das Fases (%)	
	Ácido Vivo*	Ácido Gasto**
Branco	0	94
NP11EO	72	76
NP40EO	49	59
NP100EO	41	42

*Solução de HCl 15% (m/m) como fase aquosa do sistema.

**Solução de CaCl_2 como fase aquosa do sistema.

Fonte: Autor (2023).

Figura 5.9 – Resultado dos testes de emulsão das formulações contendo (a) ácido vivo ou (b) ácido gasto em uma razão volumétrica fase óleo/fase ácida de 50:50 após 24 horas na temperatura ambiente.

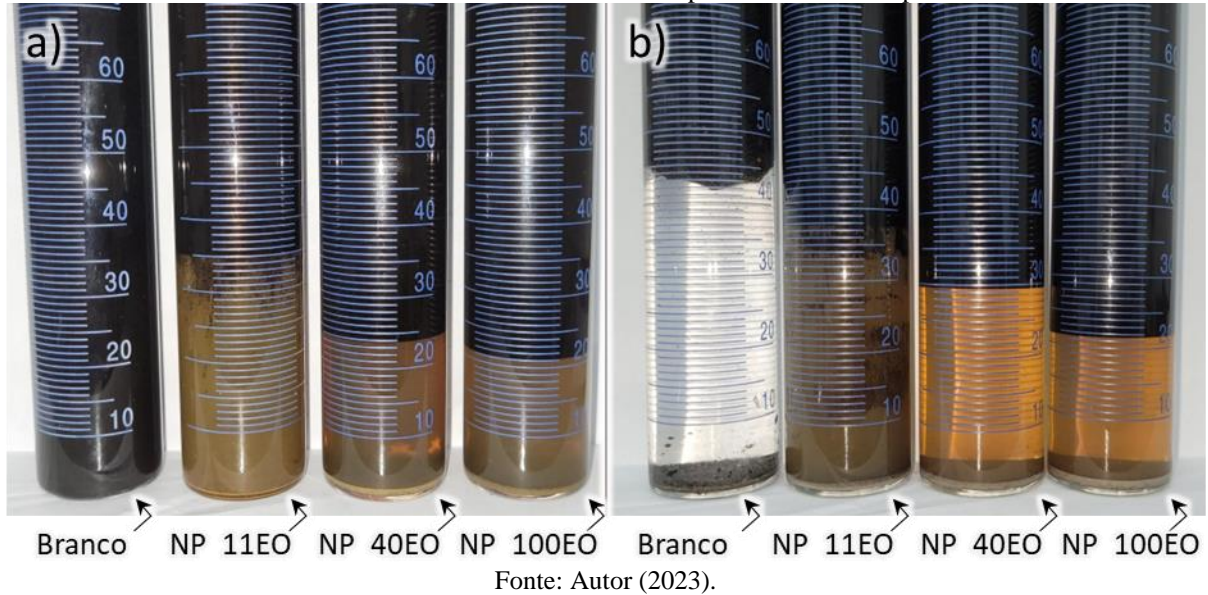
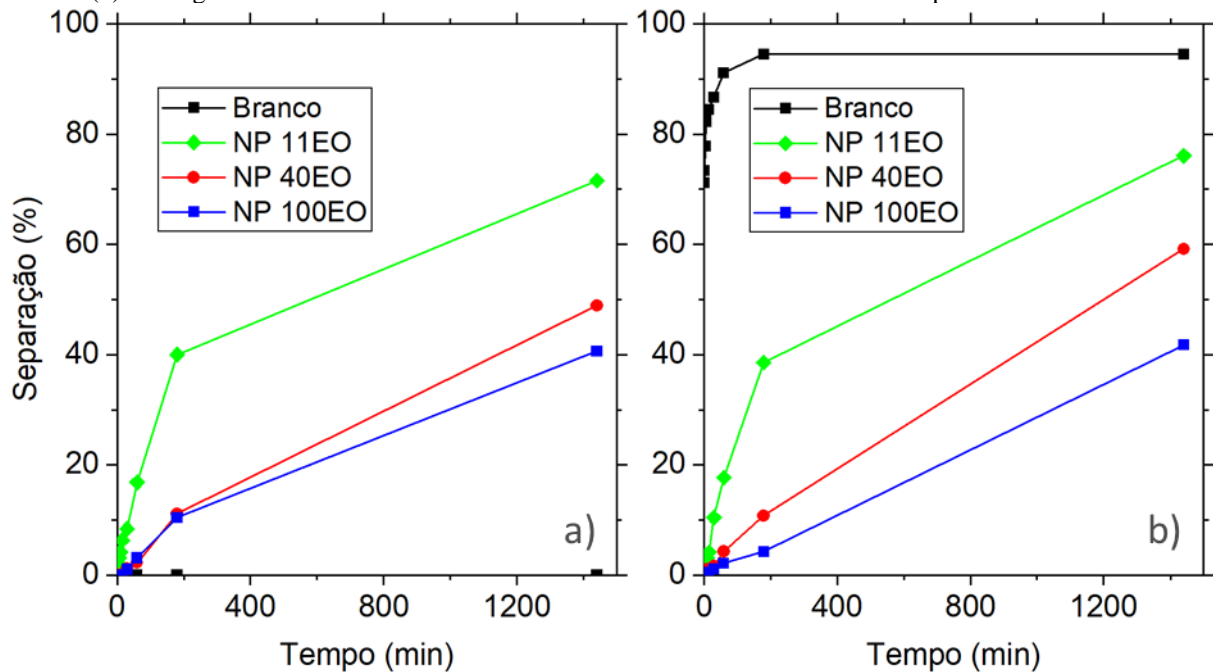


Figura 5.10 – Percentual de separação das fases em função do tempo das formulações contendo (a) ácido vivo ou (b) ácido gasto em uma razão volumétrica fase óleo/fase ácida de 50:50 na temperatura ambiente.



No que diz respeito ao fluido contendo apenas ácido vivo (branco), foi possível observar uma emulsão viscosa e consistente quando misturada ao petróleo. Essa emulsão se manteve inalterada durante as 24 horas de experimento. Tal fenômeno pode causar problemas não apenas na estimulação ácida, devido a formação de novos danos, como também na remoção de água durante processamento primário do petróleo.

Uma possível causa para esse resultado está associada à presença de asfaltenos. Essas moléculas, por possuírem heteroátomos em suas estruturas, como enxofre, nitrogênio e oxigênio (S, N e O, respectivamente), apresentam pares de elétrons não ligantes. Os íons H^+ , que possuem cargas positivas e estão amplamente disponíveis no ácido vivo, são atraídos pelos pares de elétrons dos heteroátomos, exercendo um efeito significativo na carga superficial dos asfaltenos e, conseqüentemente, propiciando a formação de aglomerados. Esses aglomerados compostos por asfaltenos protonados são capazes de estabilizar as gotículas de água em óleo (micelas inversas).

Por outro lado, no caso das formulações contendo o ácido vivo e aditivos (tensoativo e etanol), observou-se uma emulsificação mais branda, na qual é possível evidenciar o surgimento de uma segunda fase mais densa e com aspecto aquoso. Essa separação de fases é considerada um ponto positivo na utilização dos aditivos nessas condições.

Ao adicionar os tensoativos (NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO), as ações na interface óleo e água são aumentadas, desta vez, com a capacidade de formar micelas óleo em água devido essas moléculas terem o balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) mais alto que os asfaltenos protonados. Sendo assim, uma boa parte da água, antes dentro da micela inversa, é atraída para fora desta micela para servir de fase externa das micelas óleo em água. Como resultado dessa competição, as micelas do tipo água em óleo são quebradas.

Porém, no caso da formulação contendo NP 11EO, que, dentre os tensoativos estudados, apresentou o maior potencial de redução da tensão superficial, conforme já discutido no Tópico 5.1.1.1, constatou-se uma separação mais significativa das fases. Isso se deve pelo fato de o NP 11EO ter uma maior ação interfacial do que os demais, visto que é capaz de saturar a interface com mais moléculas, resultando em maior potencial de quebrar a emulsão estabilizada pelo asfalteno. Dessa forma, pode-se assumir que a ordem quantitativa no poder de quebra de emulsão é NP 11EO > NP 40EO > NP 100EO. Resultados similares foram encontrados por Fan, Simon e Sjöblom (2010).

Já no caso do ácido gasto (Figura 5.9b), novos fenômenos podem ser encontrados. Dentre os sistemas estudados, o branco foi o que apresentou a maior separação entre as fases. Além disso, não houve emulsificação na fase inferior desse sistema. O cloreto de cálcio, que é um dos produtos da reação de acidificação, tende a ser hidratado pelas moléculas de água, contribuindo para a uma separação mais expressiva das duas fases (ROSTAMI *et al.*, 2019). Tal fenômeno também explica por que os volumes de formulações separados do petróleo são maiores para o ácido gasto do que para o ácido vivo. Além disso, em termos de composição, o ácido gasto apresenta uma quantidade significativamente inferior de íons H^+ disponíveis, o que tende a diminuir a formação de aglomerados formados por asfaltenos protonados. Como os

asfaltenos desagregados não apresentam uma ação interfacial tão significativa, as micelas foram quebradas.

Ademais, nota-se que a formulação contendo NP 11EO continua apresentando uma maior separação de fases em comparação às outras duas formulações. Contudo, as formulações contendo NP 40EO e NP 100EO apresentaram um aspecto mais límpido, o que evidencia menos petróleo emulsionado na parte inferior. Isso se deve ao fato de ambos os tensoativos possuírem uma menor preferência pelo petróleo em comparação ao NP 11EO.

Dessa forma, nas condições estudadas, todas as formulações apresentaram potencial de separação de fases, tanto antes (ácido vivo) quanto após a reação (ácido gasto), diminuindo assim a quantidade de emulsões presentes no meio.

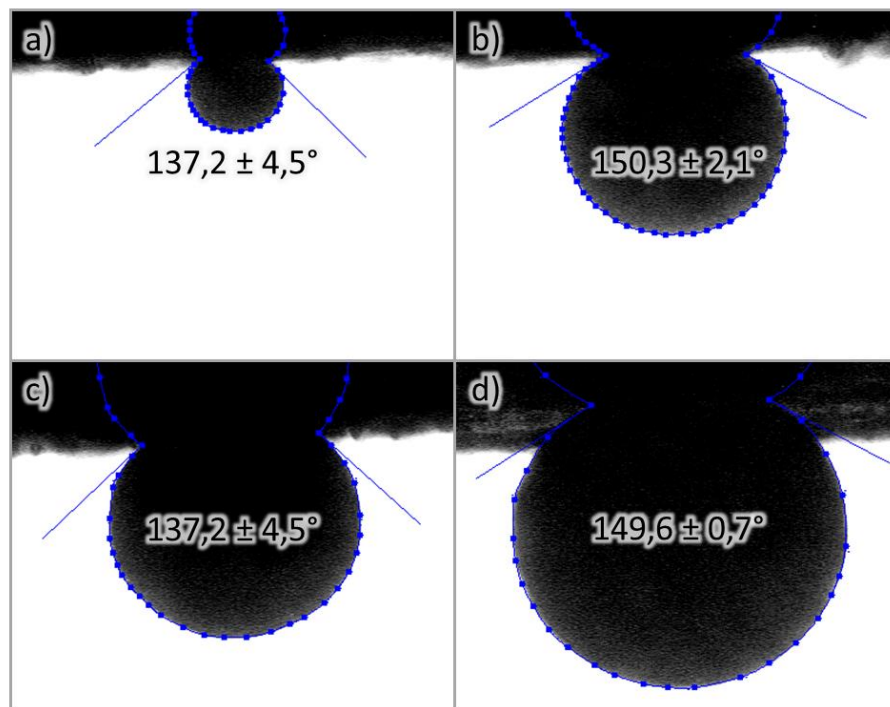
5.2.3 Molhabilidade das rochas

A partir dos ensaios de ângulo de contato, realizados com base nos métodos da gota séssil e da gota cativa, foi possível observar o efeito das formulações contendo ácido gasto na molhabilidade das amostras de rochas carbonáticas.

No método da gota séssil, as gotas de água se espalharam rapidamente sobre a superfície das rochas, ocorrendo ângulo nulo (0°) tanto para a rocha em contato com o ácido gasto (branco) quanto para as rochas em contato com as formulações (ácido gasto e aditivos).

Já no método da gota cativa, chegou-se à mesma conclusão, mas sob uma diferente perspectiva. Como nesse método gotejou-se o petróleo em vez da água, as gotas de petróleo não foram capazes de molhar o carbonato, formando ângulos de $137,8 \pm 0,7^\circ$, $150,3 \pm 2,1^\circ$ e $137,2 \pm 4,5^\circ$ para as formulações contendo NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO, respectivamente, conforme mostra a Figura 5.11.

Figura 5.11 – Ângulo de contato da gota de petróleo com o carbonato *Indiana Limestone* em solução de (a) NP 11EO, (b) NP 40EO, (c) NP 100EO e o (d) branco.



Fonte: Autor (2023).

Esses resultados demonstram quantitativamente a hidrofiliabilidade da superfície após o contato com as formulações, principalmente quando comparados com o ensaio de controle, o branco, que apresentou um ângulo de contato de $149,6 \pm 0,7^\circ$.

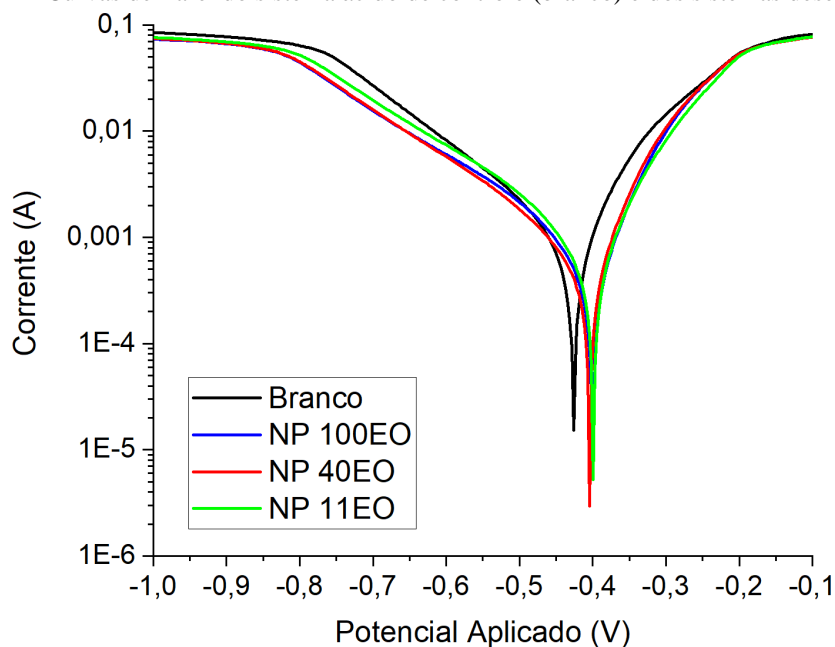
É interessante destacar que o valor de desvio padrão entre todos os ângulos medidos (formulações e branco) foi de $7,2^\circ$, o que pode ser considerado um valor inexpressivo de erro no método, ocasionado provavelmente pela heterogeneidade da superfície de cada rocha.

Dessa forma, é possível afirmar que os ângulos podem ser considerados semelhantes, validando que todas as formulações são capazes de manter a rocha molhável a água, condição essencial para o escoamento efetivo do petróleo no reservatório após a estimulação.

5.2.4 Ensaio de corrosão

Os ensaios de corrosão, nos quais a técnica de voltametria de varredura linear (ou *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) em condição potencioestática foi empregada, geraram os perfis de polarização que constam na Figura 5.12. Esses resultados indicam que ao adicionar os aditivos (tensoativos e etanol) na solução de HCl 15%, o potencial de corrosão (E_{corr}) permaneceu relativamente inalterado, com uma leve inibição catódica identificada.

Figura 5.12 – Curvas de Tafel do sistema ácido de controle (branco) e dos sistemas desenvolvidos.



Fonte: Autor (2023).

No entanto, constatou-se uma redução significativa da corrente de corrosão (i_{corr}) nas formulações em comparação com o sistema de referência. É importante destacar que as curvas de polarização das formulações migraram em direção aos domínios catódicos, sugerindo que o processo de geração de hidrogênio torna-se mais acentuado em relação à dissolução do ferro.

A fim de facilitar comparações mais precisas, os parâmetros de polarização Tafel foram calculados e organizados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Parâmetros de polarização do aço na solução de controle (branco) e nos sistemas desenvolvidos.

Sistema	E_{corr} (mV)	I_{corr} (μA)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	η (%)
Branco	-423,37	823,02	174,21	94,4	-
NP 11EO	-400,88	427,46	121,19	76,175	48,06
NP 40 EO	-406,5	366,99	130,3	69,133	55,40
NP 100 EO	-400,26	374,46	126,79	68,467	54,50

Fonte: Autor (2023).

Na Tabela 5.9, os valores β_a e β_c denotam as inclinações anódicas e catódicas de Tafel, respectivamente. Conforme debatido previamente, o potencial E_{corr} manteve-se relativamente constante, exibindo variações em torno de ± 23 mV. Isso indica que as formulações exibiram a capacidade de limitar a corrosão atuando como inibidores catódicos.

Ademais, a redução significativa dos valores de i_{corr} reflete a eficácia de inibição das formulações com tensoativo e etanol na solução de HCl 15%. Em outras palavras, a adsorção

das moléculas anfifílicas na superfície desencadeia uma defesa contra processos corrosivos, resultando em valores inferiores de i_{corr} . Esse fenômeno pode ser atribuído ao recobrimento da superfície do eletrodo pela fração adsorvida das moléculas, demonstrando a eficácia das formulações na mitigação da corrosão.

5.3 Ensaios de Fluxo Reativo em Meio Poroso

Os ensaios de fluxo reativo em meio poroso foram realizados para avaliar a influência dos aditivos utilizados na dissolução da rocha carbonática. Os parâmetros operacionais, como fluido de estimulação e taxa de injeção, os resultados das caracterizações petrofísicas e o número de volumes porosos de ácido necessário para atravessar o core (PV_{bi}) encontram-se resumidos na Tabela 5.10. Vale salientar que as formulações injetadas eram compostas por 90% (m/m) de fase aquosa, 5% (m/m) de etanol e 5% (m/m) de tensoativo, uma vez que, conforme abordado no Tópico 5.2.1, essa composição apresentou um equilíbrio entre a tensão superficial, viscosidade, ponto de névoa e retardo de reação, utilizando uma quantidade moderada de tensoativos.

Tabela 5.10 – Resultados das análises petrofísicas e dos experimentos de fluxo reativo em meio poroso.

Amostra [X-YYY]*	Sistema Injetado	Porosidade (%)	Permeabilidade ao Líquido (mD)	Taxa de Injeção (mL/min)	PV _{bt}
A-0,50	HCl 15%	15,28	75,1	0,5	3,01
A-1,00	HCl 15%	16,03	44,5	1,0	1,00
A-2,00	HCl 15%	16,73	145,9	2,0	0,51
A-3,50	HCl 15%	16,36	105,2	3,5	0,65
B-0,10	NP 11EO	15,47	61,4	0,10	1,28
B-0,25	NP 11EO	15,62	87,4	0,25	0,58
B-0,50	NP 11EO	16,02	98,1	0,50	0,50
B-1,00	NP 11EO	15,76	139,4	1,00	0,58
B-2,00	NP 11EO	15,52	100,9	2,00	0,56
B-3,50	NP 11EO	15,52	144,9	3,50	0,66
C-0,10	NP 40EO	16,25	58,6	0,10	1,03
C-0,25	NP 40EO	15,70	53,0	0,25	0,67
C-0,50	NP 40EO	16,14	55,9	0,50	0,45
C-1,00	NP 40EO	15,97	66,6	1,00	0,62
C-2,00	NP 40EO	16,21	56,0	2,00	0,69
C-3,50	NP 40EO	16,36	57,1	3,50	0,68
D-0,10	NP 100EO	16,45	48,0	0,10	0,96
D-0,25	NP 100EO	16,24	77,5	0,25	0,47
D-0,50	NP 100EO	15,41	81,2	0,50	0,53
D-1,00	NP 100EO	15,09	82,5	1,00	0,74
D-2,00	NP 100EO	15,65	99,3	2,00	0,76
D-3,50	NP 100EO	15,62	134,0	3,50	0,79

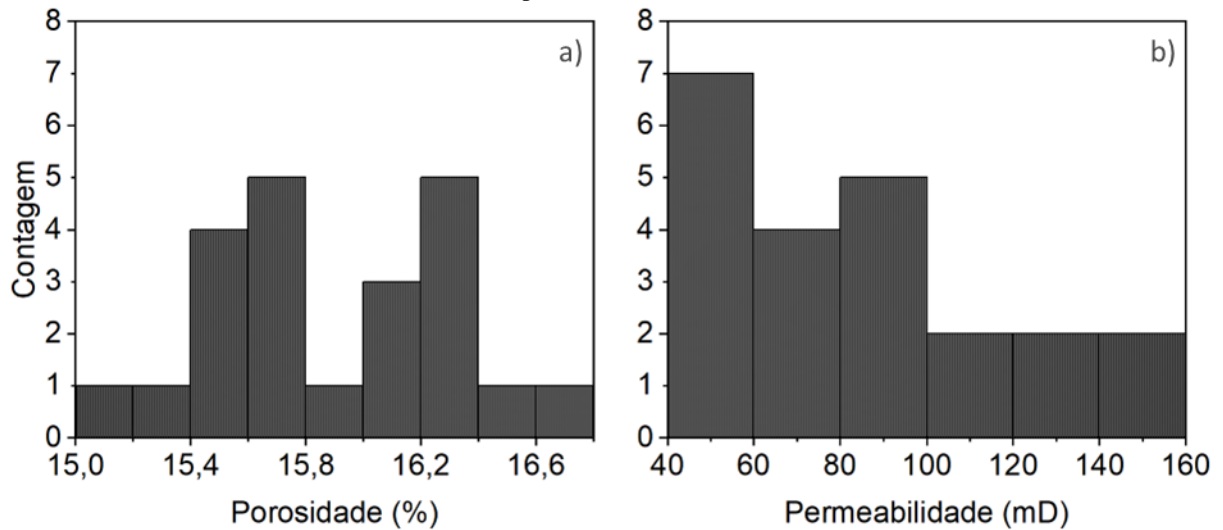
*X identifica o sistema injetado, na qual A é o branco (HCl 15 % sem aditivos), B é o fluido contendo NP 11EO, C é o fluido contendo NP 40EO, D é o fluido contendo NP 100EO; YYY corresponde a taxa de injeção em mL/min.

Fonte: Autor (2023).

5.3.1 Petrofísica básica

A porosidade e a permeabilidade, que compõem as análises de petrofísica básica, são variáveis que impactam nos ensaios de fluxo reativo em meio poroso. Diante disso, as amostras de rocha foram analisadas quanto aos valores dessas duas variáveis. A Figura 5.13 mostra a distribuição das amostras carbonáticas do tipo *Indiana Limestone* em função da (a) porosidade e da (b) permeabilidade.

Figura 5.13 – Distribuição das amostras de rocha carbonática em função da (a) porosidade e da (b) permeabilidade.

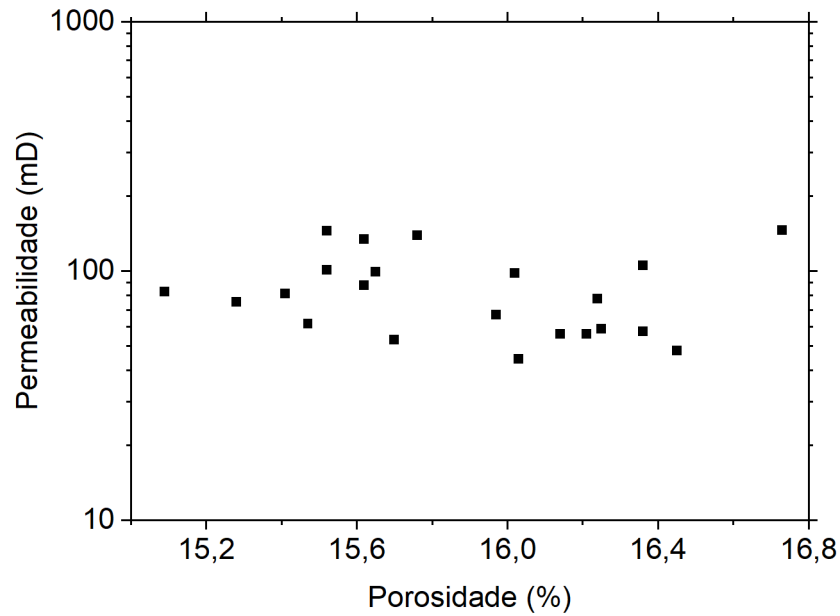


Fonte: Autor (2023).

Dessa forma, ao avaliar a porosidade das 22 amostras, observa-se que elas possuem valores distribuídos entre os limites de 15,09% e 16,73%, mediana de 15,87%, com uma média e desvio-padrão de $15,88 \pm 0,43\%$. Esses valores mostram uma pequena dispersão de porosidade entre as amostras utilizadas. Por outro lado, em termos de permeabilidade, as análises resultaram em valores entre 44,5 mD e 145,9 mD, mediana de 79,4 mD, com uma média e desvio-padrão de $85,1 \pm 32,3$ mD, demonstrando uma dispersão mais significativa.

Apesar da permeabilidade de certas rochas sedimentares apresentarem uma correlação positiva com a porosidade, isso não se mostrou válido com os carbonatos estudados, visto que na faixa de porosidade avaliada, não há uma correlação significativa dessa variável com a permeabilidade, como mostra a Figura 5.14. Esse resultado pode ser atribuído à complexa estrutura de poros das rochas carbonáticas.

Figura 5.14 – Correlação entre porosidade e a permeabilidade das amostras de rocha carbonática do tipo *Indiana Limestone*.

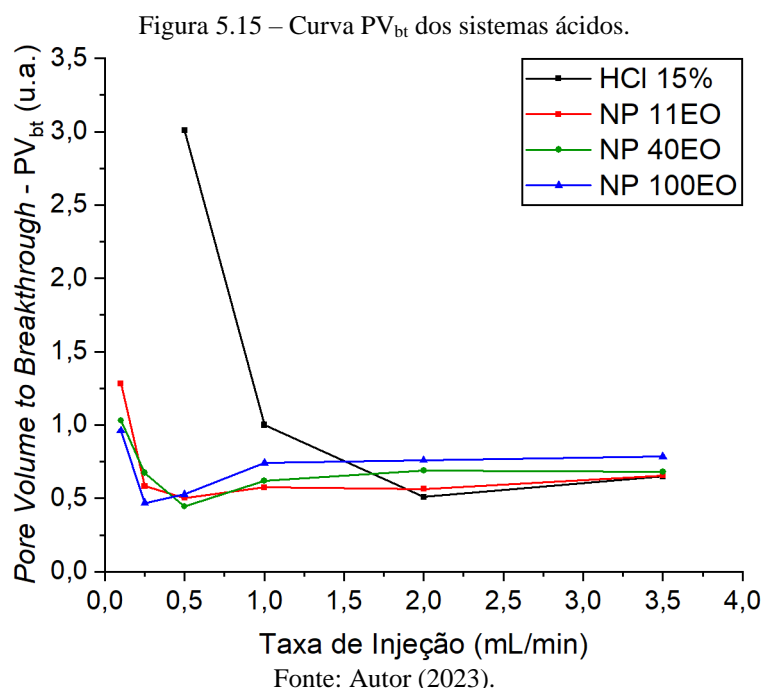


Fonte: Autor (2023).

5.3.2 Análise da curva PV_{bt}

A avaliação da eficácia do sistema ácido pode ser realizada por meio da análise dos volumes porosos de ácido necessários para atravessar a amostra de rocha (traduzido do inglês, *pore volume to breakthrough* - PV_{bt}). Esses valores são influenciados tanto pela cinética de reação do fluido empregado com a rocha, quanto pela taxa de injeção utilizada.

Mediante a realização de experimentos de fluxo reativo em meio poroso de um mesmo sistema em diferentes taxas de injeção, representados na Figura 5.15, buscou-se determinar a taxa de injeção ideal na qual se observa um consumo mínimo de ácido (PV_{bt} ótimo), resultando em uma maior eficiência do processo.



Ao analisar a Figura 5.15, observa-se que foi possível encontrar o ponto ótimo de todos os sistemas. Além disso, constatou-se que a menor vazão de cada sistema foi responsável pelo maior consumo de ácido. Os sistemas que possuíam aditivos apresentaram um ponto ótimo nas vazões de 0,25 mL/min e 0,5 mL/min. A aplicação do sistema NP 100EO, que possui uma taxa de dissolução mais lenta, resultou na vazão ótima de 0,25 mL/min e um consumo mínimo para atravessar a amostra de 0,47 (unidade adimensional). Já o NP 40EO e o NP 11EO apresentaram uma vazão ótima de 0,5 mL/min, alcançando valores de PV_{bt} de 0,45 e 0,50, respectivamente.

Com relação ao HCl 15%, sua utilização na vazão de 0,5 mL/min (vazão ótima dos demais sistemas) promoveu um consumo excessivo de ácido. Dessa forma, nessas condições, o seu uso se mostrou ineficiente e quase impraticável. Com o aumento da taxa de injeção, constatou-se uma redução significativa dos valores de PV_{bt} até atingir o valor ótimo de 0,51 na vazão de 2,0 mL/min. O HCl, por mais que possua uma maior cinética de reação com o carbonato de cálcio, apresentou um consumo mínimo similar aos demais sistemas. Contudo, isso só foi possível em uma vazão 4 vezes maior que os sistemas NP 11EO e NP 40EO e 8 vezes maior que o NP 100EO.

Segundo Zhu *et al.* (2022), vazões mais baixas são preferíveis e mais condizentes com as utilizadas nas operações em campo, visto que à medida que o *wormhole* se desenvolve na formação, a velocidade intersticial do fluido de estimulação na extremidade do *wormhole* diminui, dificultando o alcance e manutenção da taxa ótima de injeção, especialmente para longos intervalos de completação e em carbonatos de baixa permeabilidade.

Ademais, diversos autores, como Fredd, Hoefner e Fogler (2017) e Lohrasb e Junin (2020), relatam que tanto a formação de *wormholes* quanto a curva PV_{bt} são regidos pelo número adimensional de Damköhler (N_{Da}). Esse número, como mencionado anteriormente, é definido pela razão entre taxa global de dissolução da rocha – que depende das características do fluido de estimulação e da rocha utilizada – e a taxa de injeção. De acordo com Fredd e Fogler (1999) e Fredd, Tjia e Fogler (1997), há um balanço ideal entre a taxa de reação e a taxa de injeção, no qual se obtém um N_{Da} ótimo e, conseqüentemente, um valor mínimo de PV_{bt} .

Nessa perspectiva, uma redução na taxa de injeção provoca um aumento no N_{Da} e, como resultado, um distanciamento do seu valor ótimo. A depender da magnitude desse aumento do N_{Da} pode haver um gasto excessivo de fluido de estimulação na dissolução da face da amostra de rocha devido ao seu consumo prematuro. Nesse caso, a redução da vazão pode ser compensada pela utilização de fluidos com uma menor cinética de reação, como os sistemas ácidos desenvolvidos no presente trabalho.

Por outro lado, um aumento na vazão de injeção causa uma redução no N_{Da} , ocasionando, novamente, o afastamento do seu valor ótimo. Nesse caso, há uma tendência do fluido de estimulação se hiper-ramificar e atingir poros de difícil acesso, resultando, mais uma vez, em um consumo excessivo de fluido. Sendo assim, o aumento da taxa de injeção pode ser balanceado pelo uso de fluidos com uma maior taxa de reação, como HCl 15% sem aditivos.

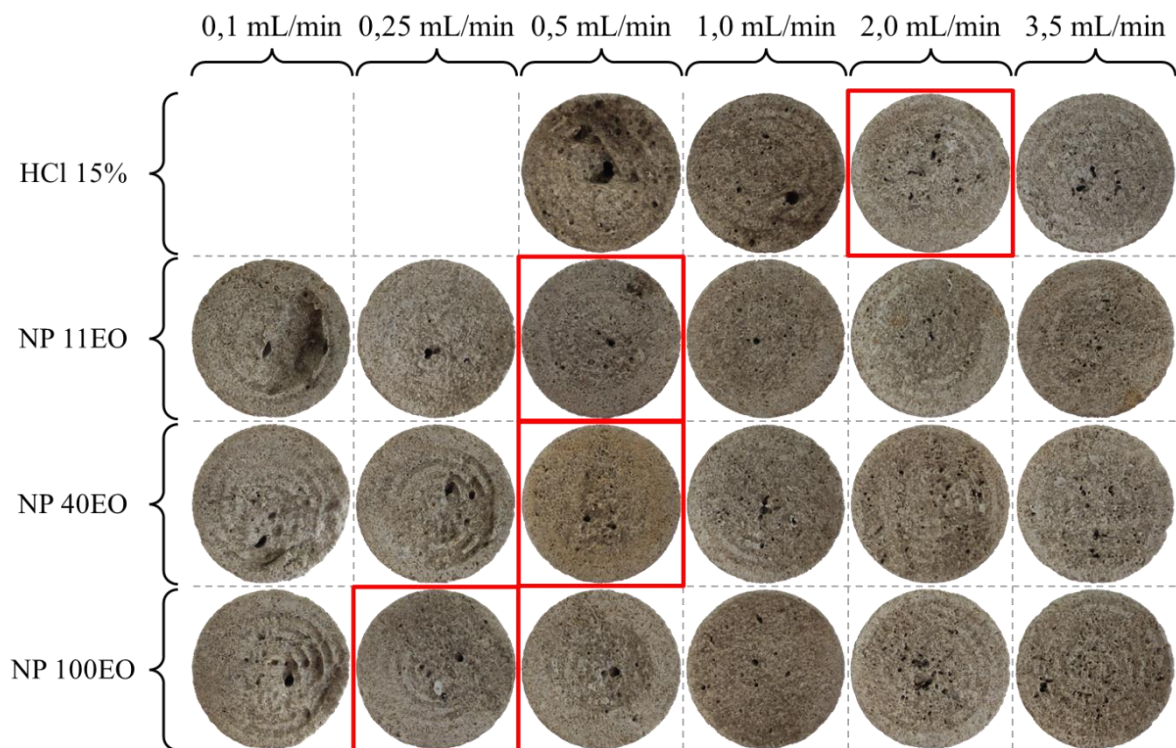
Dessa forma, esse balanço entre a taxa de reação e a taxa de injeção, representado pelo número de Damköhler (N_{Da}), pode fundamentar não apenas a proporcionalidade da vazão ótima de injeção com o nível de retardo dos aditivos, como também o bom desempenho do HCl 15% nas maiores vazões estudadas (2,0 mL/min e 3,5 mL/min).

Dentre os sistemas utilizados, o NP 11EO, apesar da proximidade com os demais, foi o que obteve o valor de PV_{bt} ótimo menos satisfatório. Por outro lado, esse sistema apresentou uma melhor constância de resultados com valores próximos do PV_{bt} ótimo nas diferentes vazões avaliadas, o que pode ser traduzido em uma possível maior versatilidade de aplicação em termos de taxa de injeção. Além disso, os resultados do NP 11EO nos experimentos de emulsificação em petróleo (Tópico 5.2.2) e nas caracterizações (Tópico 4.3.1) corroboram com o potencial de aplicação desse sistema frente aos demais. Contudo, deve-se ter uma cautela com a temperatura do reservatório devido ao seu baixo ponto de névoa.

5.3.3 Análise das faces das amostras após o fluxo ácido

A Figura 5.16 apresenta as imagens das faces de entrada dos *cores* organizadas de acordo com a taxa de injeção e o fluido de estimulação utilizado. Nela, os sistemas ácidos estão dispostos em ordem decrescente de taxa de reação com o carbonato. Dessa forma, o HCl 15% sem aditivos (branco), que apresentou a maior taxa de dissolução nos testes de cinética de reação (Tópico 5.2.1), se encontra na parte superior, enquanto o NP 100EO, que promoveu o maior retardo da reação, está localizado na parte inferior. Além disso, a amostra de cada sistema cuja acidificação obteve a maior eficiência está destacada na cor vermelha. É importante ressaltar que as faces de saída, as quais não demonstraram diferenças significativas, foram intencionalmente excluídas do estudo.

Figura 5.16 – Face de entrada das amostras de *Indiana Limestone* acidificadas pelos sistemas em diferentes vazões.



Fonte: Autor (2023).

Ao analisar a Figura 5.16, observa-se que as amostras nas quais foram empregadas as menores vazões apresentaram uma maior dissolução de face independentemente do sistema ácido utilizado. Esse fato já era esperado, uma vez que uma menor vazão resulta em um maior tempo de contato entre o ácido e a face da rocha.

Contudo, vale salientar que a dissolução de face se mostrou menos intensa nas formulações que continham os aditivos, principalmente a NP 40EO e a NP 100EO. Conforme discutido no Tópico 5.2.1, essas formulações, que possuem um grau de etoxilação mais elevado, apresentam uma taxa de reação significativamente menor com o carbonato de cálcio, resultando na preservação da face. Esse retardo da reação é tão significativo que as soluções conseguiram obter um resultado semelhante ao do HCl 15% sem aditivos em vazões até 5 vezes menores.

Por outro lado, ao avaliar o aumento da vazão, verifica-se uma redução na dissolução de face de todos os sistemas ácidos. Contudo, essa variação também tornou evidente um outro comportamento. As aberturas criadas pelos sistemas ácidos na face de entrada das amostras, que são os pontos iniciais de formação dos *wormholes*, em baixas vazões se apresentavam em pequenas quantidades e com diâmetros maiores. Por outro lado, com o aumento da taxa de injeção, eles se tornaram menores e em maiores quantidades.

5.3.4 Microtomografia computadorizada

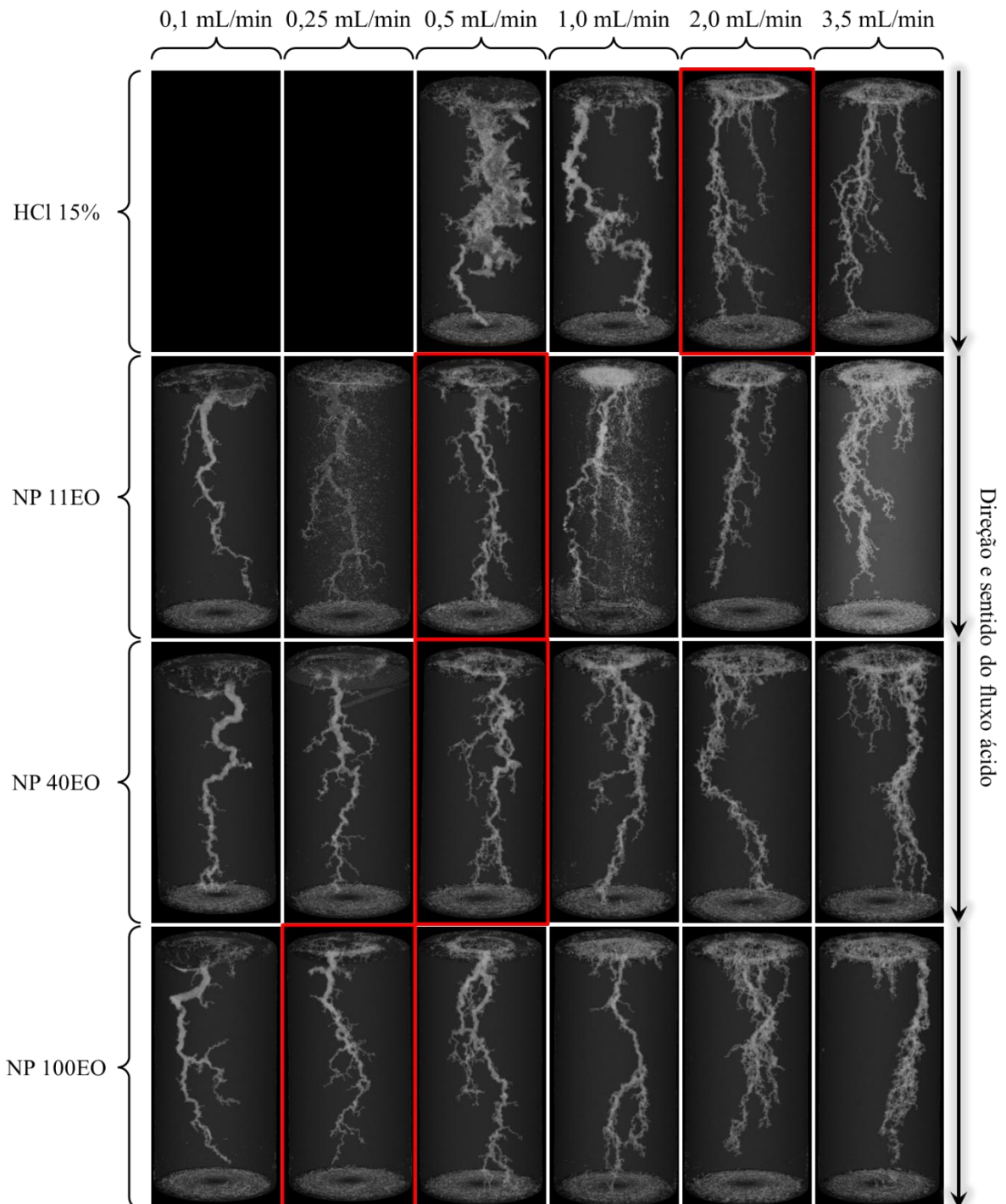
Além da análise das faces de entrada das amostras de rocha e das curvas de consumo de ácido em função da vazão (curva PV_{bt}), há a necessidade de avaliar os padrões de *wormhole* formados, identificados através de microtomografia computadorizada. Na acidificação de matriz, os *wormholes* formados podem ser classificados em cinco padrões distintos, sendo eles: dissolução de face, cônico, dominante, ramificado e dissolução uniforme. Dentre as classificações, o dominante se destaca pela sua maior eficiência, visto que é capaz de atingir uma maior profundidade de estimulação na formação, ao mesmo tempo que demanda uma quantidade mínima de ácido.

Nessa perspectiva, a Figura 5.17 exhibe os padrões de *wormhole* formados após a acidificação das amostras de rocha carbonática do tipo *Indiana Limestone* pelas soluções ácidas estudadas – HCl 15% sem aditivos (branco), NP 11EO, NP 40EO e NP 100EO – e em diferentes vazões de injeções. Nela, assim como na análise das faces de entrada dos *cores*, organizou-se os sistemas ácidos em ordem decrescente de taxa de dissolução com o carbonato (conforme estudado no Tópico 5.2.1) e destacou-se na cor vermelha a amostra de cada sistema ácido cuja curva PV_{bt} obteve a maior eficiência devido ao seu menor valor.

Vale destacar que a presença de uma maior quantidade de *wormholes* não necessariamente se correlaciona diretamente com um aumento proporcional no consumo de ácido. Essas ramificações, como no caso do sistema contendo NP 11EO, podem apresentar

pequenas dimensões (diâmetro e comprimento) e, portanto, demandar menos ácido para sua formação em comparação com outros padrões.

Figura 5.17 – Padrões de *wormhole* das amostras de *Indiana Limestone* acidificadas pelos sistemas em diferentes vazões.



Fonte: Autor (2023).

Nas menores vazões de cada sistema ácido com aditivos (0,1 mL/min), notou-se não apenas uma dissolução de face considerável, como já verificado no Tópico 5.3.3, mas também

a formação de um *wormhole* principal com dimensões moderadas. Além disso, ao comparar essas imagens com os resultados das demais vazões, verifica-se uma quantidade reduzida de ramificações, tornando-as pouco significativas. Ao classificá-los em um dos cinco padrões de *wormhole* existentes, eles aparentam estar em um ponto intermediário entre o padrão cônico e o dominante.

Com relação à solução de HCl 15% sem aditivos (branco), na menor taxa de injeção empregada (0,5 mL/min), constatou-se a dissolução de face mais pronunciada dentre os pontos experimentais. Ademais, essa amostra apresentou o desenvolvimento de um canal de grandes dimensões. Em certos locais, o diâmetro do *wormhole* corresponde à metade do diâmetro da amostra, podendo comprometer tanto a integridade da amostra quanto do equipamento. Nessa perspectiva, as dimensões do canal criado corroboram com o valor de PV_{bt} obtido, sendo a amostra na qual houve o maior consumo de ácido.

Ainda de acordo com o branco, a imagem da amostra utilizada na vazão 1 mL/min exibe um padrão de *wormhole* semelhante ao dos formados pelos sistemas ácidos com aditivos na taxa de injeção de 0,1 mL/min. Em outras palavras, o branco precisou de uma vazão 10 vezes maior para ter um resultado mais próximo dos demais sistemas. Como avaliado no Tópico 5.2.1, que se refere à avaliação da taxa de dissolução de rochas carbonáticas de cada sistema, a presença de tensoativo propicia a formação de espumas ao entrar em contato com o CO₂ liberado pela dissolução do carbonato. Essa espuma gerada forma uma barreira física que impede a difusão dos íons H⁺ para a superfície da rocha e, conseqüentemente, retarda a sua dissolução. Dessa forma, como foi possível obter *wormholes* similares ao do branco usando uma vazão 10 vezes menor, acredita-se que esse mecanismo de retardo pode ter se mantido, mesmo com o sistema estando em uma pressão de 6,9 MPa (equivalente a 1000 psi), o que poderia interferir na formação da espuma pela compressão do CO₂. Os autores Yan *et al.* (2019) evidenciaram a formação de espumas de CO₂ em solução ácidas nas pressões de 4 MPa, 6 MPa, 8 MPa e 10 MPa.

Ao mudar o foco da análise das menores taxas de injeção para a vazão ótima de cada sistema, destacadas em vermelho, é possível observar três fatos distintos: uma diminuição significativa no diâmetro dos canais principais, um leve aumento na quantidade de ramificações e a preservação da face. Com isso, é possível afirmar que, com o aumento da taxa de injeção até a vazão ótima, os padrões de *wormhole* perderam a similaridade com o cônico, passando a ser semelhante apenas com o dominante, que são os de maior eficiência.

Com relação ao sistema NP 40EO, que apresenta uma taxa de reação intermediária com o carbonato quando comparado com NP 100EO e o NP 11EO, esse foi o único que exibiu uma ligeira dissolução na face na vazão de 0,25 mL/min, o que não apenas justifica um valor superior

de PV_{bt} em comparação aos demais experimentos, como também pode ter deslocado a vazão ótima para 0,5 mL/min. Essa dissolução de face pode demonstrar uma dificuldade de iniciar a formação do *wormhole* na amostra, podendo ser causada pelas características do fluido (cinética de reação com o carbonato, viscosidade ou tensão superficial) ou da rocha carbonática, que são conhecidas pela heterogeneidade. Vale destacar que dentre as amostras utilizadas na taxa de injeção de 0,25 mL/min, a que recebeu o sistema NP 40EO apresentava a menor permeabilidade.

Ao passar pela vazão ótima e direcionar as análises para taxas de injeção superiores, é evidente que, tanto na acidificação pelo branco, quanto pelas formulações, ocorre a formação de um maior número de *wormholes* secundários e de menor diâmetro. Essas ramificações, diferentemente das discutidas anteriormente, passam a se formar não apenas no canal principal, como também na face da amostra, o que condiz com o surgimento de um maior número de aberturas na face da amostra, como mostra a Figura 5.16, e também justifica o aumento dos valores de PV_{bt} .

Apesar do bom desempenho do HCl 15% sem aditivos na taxa de injeção de 2,0 mL/min ou superior, é importante destacar que temperaturas mais elevadas tenderiam a aumentar a taxa de reação do fluido de estimulação com o carbonato, demandando, assim, uma vazão substancialmente mais elevada para permitir que esse sistema atravessasse a amostra. Vale salientar que vazões tão elevadas são impraticáveis em campos de petróleo. Adicionalmente, a utilização de amostras de rocha de maior comprimento resultaria em um maior tempo de contato entre o fluido de estimulação e a rocha, resultando, possivelmente, em um aumento na medida de PV_{bt} do HCl 15%.

Portanto, de uma maneira geral, pode-se afirmar que esses resultados, mostrados na Figura 5.17, corroboram com as características do fluido de estimulação – viscosidade (Tópico 5.1.1.2) e taxa de dissolução (Tópico 5.2.1) – e com os resultados observados anteriormente na curva PV_{bt} e na análise das faces de entrada das amostras (Tópicos 5.3.2 e 5.3.3, respectivamente). Assim, a compreensão dessas interações complexas entre a taxa de injeção, a taxa de dissolução, o número de Damköhler e os resultados de penetração do ácido é vital para desenvolver estratégias de acidificação mais eficientes e economicamente viáveis.

CAPÍTULO 6

Conclusões

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho, foi possível desenvolver fluidos de estimulação inovadores compostos por ácido clorídrico retardado pela ação de tensoativos não iônicos da classe nonilfenol polietoxilado (com 11, 40 ou 100 grupos etoxilados) e etanol para a etapa principal do processo de acidificação de rochas carbonáticas.

Dentre os resultados obtidos, pode-se destacar que a presença dos tensoativos não apenas resultou em uma maior viscosidade dos sistemas, como também contribuiu para o aumento do tempo de dissolução das amostras de rocha carbonática, sendo mais significativo nos de maior grau de etoxilação. Contudo, à medida que se realizou a substituição parcial dos tensoativos pelo etanol, observou-se uma redução significativa no tempo de reação, com destaque para as formulações contendo nonilfenol 100EO (redução de aproximadamente 79%) e nonilfenol 40EO (redução de 68%). Já em relação à formulação contendo nonilfenol 11EO, a variação do tempo de reação (redução de 11%) foi menos evidente.

Além disso, a adição de etanol proporcionou um aumento considerável no ponto de névoa das soluções, principalmente na formulação contendo nonilfenol 11EO (de 52,5 °C para 70,3 °C), e causou uma redução significativa na tensão superficial das soluções tanto para o ácido vivo quanto para o ácido gasto,

Os aditivos (etanol e tensoativo) também contribuíram para reduzir a emulsificação do HCl 15% em uma amostra de petróleo pesado e promoveram uma inibição de corrosão considerável (entre 48% e 54,5%). Contudo, não tiveram um impacto significativo na molhabilidade das rochas carbonáticas, mantendo as amostras molháveis à água.

Com relação aos ensaios de fluxo reativo em meio poroso, nos quais as soluções foram injetadas nas amostras de rocha, ao analisar o consumo mínimo de ácido para atravessar a rocha (PV_{bt} ótimo), constatou-se que as formulações obtiveram resultados similares aos do HCl 15%, mas em vazões de 4 a 8 vezes menores. Vale salientar que essas vazões mais brandas são mais condizentes com às praticadas em campo.

No que tange às análises por microtomografia computadorizada, os resultados foram condizentes com os obtidos pelas imagens das faces das amostras e pelas curvas PV_{bt} . Sendo assim, as formulações produziram padrões de *wormhole* mais similares ao dominante, que é o de maior eficiência, em um maior intervalo de taxa de injeção.

Portanto, as formulações desenvolvidas e estudadas se mostraram promissoras, uma vez que não só produziram resultados significativos nos ensaios de fluxo reativo em meio poroso, como também contribuíram para a inibição da corrosão do aço-carbono, a quebra das emulsões água em óleo e o abaixamento da tensão superficial. Dentre os tensoativos, o NP 11EO, apesar

do seu menor potencial de retardo da dissolução do carbonato de cálcio, se mostrou mais completo que os demais. Contudo, a sua possibilidade de aplicação é mais restrita devido ao seu menor ponto de névoa. Sendo assim, deve-se avaliar as condições operacionais e de reservatório, como temperatura e composição dos fluidos da formação, para decidir qual seria o melhor sistema a ser utilizado.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABASS, H. H.; AL-MULHEM, A. A.; ALQAM, M. S.; MIRAJUDDIN, K. R. *Acid Fracturing or Proppant Fracturing in Carbonate Formation? A Rock Mechanics's View*. 24 set. 2006, San Antonio: SPE, 24 set. 2006.

ABBASI, A.; MALAYERI, M. R. Stability of acid in crude oil emulsion based on interaction energies during well stimulation using HCl acid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 212, 1 maio 2022.

ADEWUNMI, A. A.; SOLLING, T.; SULTAN, A. S.; SAIKIA, T. Emulsified acid systems for oil well stimulation: A review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 208, 1 jan. 2022.

AHMADI, M. A.; ZENDEHBOUDI, S.; SHAFIEI, A.; JAMES, L. Nonionic surfactant for enhanced oil recovery from carbonates: Adsorption kinetics and equilibrium. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 29, p. 9894–9905, 25 jul. 2012.

AHMED, T. H. *Reservoir engineering handbook*. 4. ed. Gulf Professional Pub, 2010.

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.

ALDAKKAN, B.; AL MOAJIL, A. M.; ALNOAIMI, K. *Carbonate Acidizing and Flowback Analysis- A Review and an Evaluation Method*. Bangkok: SPE, 27 ago. 2018. p. 27–29.

ALDAKKAN, B.; GOMAA, A. M.; CAIRNS, A. J.; SAYED, M.; ALNOAIMI, K. *Low Viscosity Retarded Acid System: A Novel Alternative to Emulsified Acids*. [S.l.]: SPE, 23 abr. 2018. p. 23–26.

AL-GHAMDI, A. M.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of oilfield chemicals on the cloud point of nonionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 125, n. 1, p. 5–18, maio 1997.

ALI, S. A.; HINKEL, J. J. Additives in Acidizing Fluids. *Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. *Production Operations: Well Completions, Workover, and Stimulation*. 3. ed. Tulsa: Oil & Gas Consultants International, 1989. v. 2.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2020, Rio de Janeiro (RJ); 2020a,

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Especial ANP 20 Anos, 2020b, Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/aceso-a-informacao/institucional/especial-anp-20-anos>> Acesso em: 06 nov, 2021.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Portaria ANP nº 9 de 21 de janeiro de 2000. Diário Oficial da União. República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 jan. 2000.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. *API RP 42: Recommended Practices for Laboratory Evaluation of Surface Active Agents for Well Stimulation*. Washington, DC: API, 1990. 16 p.

ARAÚJO, J. D. C. *Injeção de tensoativos e vapor visando ao aumento do fator de recuperação em campos de óleos pesados*. 2022. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande no Norte, Natal, 2022.

BADAWY, A. M.; GANAT, T. A. A. O. *Rock Properties and Reservoir Engineering: A Practical View*. Cham: Springer International Publishing, 2022.

BARBOZA, R. P.; SCHWALBERT, M. P.; FAVERO, J. L.; DIAS, R. A. C.; MORAES, A. O. S.; SILVA, L. F. L. R.; THOMPSON, R. L. Modeling and simulation of the carbonate reactive-dissolution process by viscoelastic-surfactant-based acid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 215, 1 ago. 2022.

BELTRAO, R. L. C.; SOMBRA, C. L.; LAGE, A. C. V. M.; NETTO, J. R. F.; HENRIQUES, C. C. D. *SS: Pre-salt Santos basin - Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-salt Cluster, Santos Basin, Brazil*. [S.l.]: OTC, 4 maio 2009. p. 4–7.

BOGGS JR., S. *Petrology of Sedimentary Rocks*. New York: Cambridge University Press, 2009.

BRAITHWAITE, C. J. R. *Carbonate Sediments and Rocks*. [S.l.]: Whittles Publishing, 2005.

CAIRNS, A. J.; AL-MUNTASHERI, G. A.; SAYED, M.; FU, L.; GIANNELIS, E. P. *Targeting Enhanced Production through Deep Carbonate Stimulation: Stabilized Acid Emulsions*. [S.l.]: SPE, 24 fev. 2016. p. 24–26.

CARVALHO, R. T. R.; OLIVEIRA, P. F.; PALERMO, L. C. M.; FERREIRA, A. A. G.; MANSUR, C. R. E. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs. *Fuel*, v. 238, p. 75–85, 15 fev. 2019.

CASERO, I.; SICILIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. An acid-induced phase cloud point separation approach using anionic surfactants for the extraction and preconcentration of organic compounds. *Analytical Chemistry*, v. 71, n. 20, p. 4519–4526, 15 out. 1999.

CHANG, F.; FOGLER, H. S. Carbonate Acidizing. *Em*: ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. *Acid Stimulation*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016. p. 120–161.

CHANG, F.; NASR-EL-DIN, H. A.; LINDVIG, T.; QIU, X. W. *Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Using Organic Acids and Mixture of HCl and Organic Acids*. [S.l.]: SPE, 21 set. 2008.

CIVAN, F. *Reservoir Formation Damage: Fundamentals, Modeling, Assessment, and Mitigation*. 3. ed. Waltham: Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, 2015.

CONTEÚDO aberto. Em: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ciclo_das_rochas. Acesso em: 10 jan. 2023.

DAEFFLER, C. S.; DEL VALLE, J. F.; KARIAMPALLY, J.; ELKHOORY, J. E.; MAX, N.; PANGA, M. *Improving Wormholing Efficiency in Carbonates with a Novel System Based on Hydrochloric Acid*. [S.l.]: SPE, 7 fev. 2018. p. 7–9.

DAKE, L. P. *Engenharia de Reservatórios: Fundamentos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

DALTIN, D. *Tensoativos: Química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.

DAS, S.; KATIYAR, A.; ROHILLA, N.; NGUYEN, Q.; BONNECAZE, R. T. Universal scaling of adsorption of nonionic surfactants on carbonates using cloud point temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 577, p. 431–440, 1 out. 2020.

DEMANGE, M. A. *Mineralogy for Petrologists: Optics, Chemistry and Occurrences of Rock-Forming Minerals*. [S.l.]: CRC Press, 2012.

DONG, K.; JIN, X.; ZHU, D.; HILL, A. D. *The Effect of Core Dimensions on the Optimum Acid Flux in Carbonate Acidizing*. Em: Day 1 Wed, February 26, 2014, 2014, [...]. SPE, 2014. p. 26–28.

DUNN-NORMAN, S.; GUPTA, A.; SUMMERS, D. A.; KOEDERITZ, L. F.; NUMBERE, D. T. *Recovery Methods for Heavy Oil in Ultra-Shallow Reservoirs*. [S.l.]: SPE, 20 maio 2002.

ECONOMIDES, M. J.; BONEY, C. Reservoir Stimulation in Petroleum Production. Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. *Reservoir Stimulation*. 3. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

ECONOMIDES, M. J.; HILL, A. D.; EHLIG-ECONOMIDES, C.; ZHU, D. *Petroleum Production Systems*. 2. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2013.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Influence of nonionic surfactants on the surface and interfacial film properties of asphaltenes investigated by Langmuir balance and Brewster angle microscopy. *Langmuir*, v. 26, n. 13, p. 10497–10505, 6 jul. 2010.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

- FAYZI, P.; MIRVAKILI, A.; RAHIMPOUR, M. R.; FARSI, M.; JAHANMIRI, A. Experimental study of alcoholic retarded acid systems for high temperature gas wells acidizing process. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 93, p. 576–583, 1 jan. 2015.
- FILIP, D.; DOBOS, A. M.; FILIMON, A.; MACOCINSCHI, D.; GRIGORAS, A. G. Dilute solution properties of some star poly(ether urethane)s-based on erythromycin propionate core. *Journal of Molecular Liquids*, v. 350, 15 mar. 2022.
- FLÜGEL, E. *Microfacies of Carbonate Rocks*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- FRAGA, C. T. C.; LARA, A. Q.; PINTO, A. C. C.; BRANCO, C. C. M. *Challenges and Solutions to Develop Brazilian Pre-salt Deepwater Fields*. Moscou: [s.n.], 15 jun. 2014.
- FREDD, C. N. *Dynamic Model of Wormhole Formation Demonstrates Conditions for Effective Skin Reduction During Carbonate Matrix Acidizing*. [S.l.]: SPE, 21 mar. 2000.
- FREDD, C. N.; FOGLER, H. S. *Optimum Conditions for Wormhole Formation in Carbonate Porous Media: Influence of Transport and Reaction*. SPE Journal, v. 4, n. 03, p. 196–205, 1 set. 1999.
- FREDD, C. N.; HOEFNER, M. L.; FOGLER, H. S. Microemulsion Applications in Carbonate Reservoir Stimulation. *Properties and Uses of Microemulsions*. [S.l.]: InTech, 2017.
- FREDD, C. N.; TJIA, R.; FOGLER, H. S. *The Existence of an Optimum Damkohler Number for Matrix Stimulation of Carbonate Formations*. [S.l.]: SPE, 2 jun. 1997.
- FRENIER, W. W.; ZIAUDDIN, M. *Chemistry for Enhancing the Production of Oil and Gas*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2013.
- GANAT, T. A.-A. O. *Fundamentals of Reservoir Rock Properties*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- 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.
- GODOI, J. M. A.; MATAI, P. H. L. dos S. Enhanced oil recovery with carbon dioxide geosequestration: first steps at Pre-salt in Brazil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 11, n. 3, p. 1429–1441, 15 mar. 2021.
- GULBIS, J.; HODGE, R. M. Fracturing Fluid Chemistry and Proppants. *Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

GUO, B.; LIU, X.; TAN, X. *Hydraulic Fracturing. Em: Petroleum Production Engineering*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 389–501.

GUO, B.; LYONS, W. C.; GHALAMBOR, A. *Hydraulic Fracturing. Petroleum Production Engineering*. [S.l.]: Elsevier, 2007. p. 251–265.

HALDAR, S. K. *Introduction to Mineralogy and Petrology*. 2. ed. [S.l.]: Elsevier, 2020.

HERNANDEZ, S.; KNOBLES, M.; GOODMAN, L.; SCHUTZ, R. W. *Materials and Corrosion Risk Mitigation associated with flowback of acid stimulation fluids*. mar. 2017, New Orleans: [s.n.], mar. 2017.

HILL, A. D.; SCHECHTER, R. S. *Fundamentals of Acid Stimulation. Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

HILL, D. G.; LIÉTARD, O. M.; PIOT, B. M.; KING, G. E. *Formation Damage: Origin, Diagnosis and Treatment Strategy. Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

HU, X.; FAYANG, S. H.; HUANG, J. S. *Physics of Petroleum Reservoirs*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.

ILLOUS, E.; ONTIVEROS, J. F.; LEMAHIEU, G.; LEBEUF, R.; AUBRY, J. M. *Amphiphilicity and salt-tolerance of ethoxylated and propoxylated anionic surfactants. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 601, 20 set. 2020.

ISAAC, O. T.; PU, H.; ONI, B. A.; SAMSON, F. A. *Surfactants employed in conventional and unconventional reservoirs for enhanced oil recovery—A review. Energy Reports*, v. 8, p. 2806–2830, 1 nov. 2022.

JAHN, F.; COOK, M.; GRAHAM, M.; FERREIRA, D. *Introdução à exploração e produção de hidrocarbonetos*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

JEON, J.; BASHIR, M. O.; LIU, J.; WU, X. *Fracturing Carbonate Reservoirs: Acidising Fracturing or Fracturing with Proppants?*. [S.l.]: SPE, 24 ago. 2016.

JORA, M. Z.; NUNES DE SOUZA, R.; DA SILVA BARBOSA, M.; SPEGLICH, C.; SABADINI, E. *pH-responsive wormlike micelles for acid stimulation in carbonate reservoirs. Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 218, 1 nov. 2022.

KALFAYAN, L. *Production Enhancement with Acid Stimulation*. 2. ed. Tulsa: PennWell, 2008.

KUNDU, S. N. *Geoscience for Petroleum Engineers*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023.

LEFFLER, W. L. *Petroleum Refining in Nontechnical Language*. 4. ed. Tulsa: PennWell, 2008.

LI, Y.; ZHOU, F.; LI, B.; CHENG, T.; ZHANG, M.; WANG, Q.; YAO, E.; LIANG, T. Optimization of Fracturing Fluid and Retarded Acid for Stimulating Tight Naturally Fractured Bedrock Reservoirs. *ACS Omega*, v. 7, n. 29, p. 25122–25131, 26 jul. 2022.

LIU, G.; OZORES-HAMPTON, M.; MCAVOY, G.; HOGUE, B.; SNODGRASS, C. A. Application of Surfactants in Commercial Crop Production for Water and Nutrient Management in Sandy Soil. *EDIS*, n. 11, 31 dez. 2013.

LOHRASB, S.; JUNIN, R. Pore volumes to breakthrough estimation in carbonate acidizing with hydrochloric acid by using an analytical derivation method. *Petroleum*, v. 6, n. 4, p. 362–367, 1 dez. 2020.

LUZ, A. M.; SANTOS, T. J. P. dos; BARBOSA, G. D.; CAMARGO, C. L. M.; TAVARES, F. W. A molecular study on the behavior of polyethoxylated alkyl ethers surfactants in a water/n-alkane interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 651, 20 out. 2022.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos - Ênfase na Indústria de Petróleo*. 1a. Edição - Interciência, 2002.

MANDAL, P. K.; SEAL, B. K.; BASU, A. S. Structural Aspects of Ionic Viscosity B-Coefficients in Relation to Ion-Solvent Interaction in Aqueous Solution (I). *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 87, n. 4–6, p. 295–307, dez. 1973.

MARTYUSHEV, D. A.; VINOGRADOV, J. Development and application of a double action acidic emulsion for improved oil well performance: laboratory tests and field trials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 612, 5 mar. 2021.

MEHRGINI, B.; MEMARIAN, H.; FOTOUHI, A.; MOGHANIAN, M. *Recognising the Effective Parameters and their Influence on Candidate-Well Selection for Hydraulic Fracturing Treatment by Decision Making Method*. [S.l.]: IPTC, 10 dez. 2014. p. 10–12.

MILLIGAN, M. Well Stimulation Using Acids. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 33, n. 01, 1 jan. 1994.

MUSHTAQ, M.; AL-SHALABI, E. W.; ALAMERI, W. *A review on retention of surfactants in enhanced oil recovery: A mechanistic insight*. *Geoenergy Science and Engineering*. [S.l.]: Elsevier B.V., 1 nov. 2023

NASR-EL-DIN, H. A. Surfactant Use in Acid Stimulation. *Em: SCHRAMM, L. L. Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000. p. 329–364.

NASR-EL-DIN, H. A. Additives for Acidizing Fluids: Their Functions, Interactions, and Limitations. *Em: ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. Acid Stimulation*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016.

NASR-EL-DIN, H. A.; AL-GHAMDI, A. M. *Effect of Acids and Stimulation Additives on the Cloud Point of Nonionic Surfactants*. [S.l.]: SPE, 14 fev. 1996. p. 14–15.

NITTERS, G.; YEAGER, V. J.; ROSSEN, W. R.; MISSELBROOK, J. Acid Placement and Diversion. *Em: ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. Acid Stimulation*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016.

OHEN, H. A.; CIVAN, F. Simulation of Formation Damage in Petroleum Reservoirs. *SPE Advanced Technology Series*, v. 1, n. 01, p. 27–35, 1 abr. 1993.

PACCALONI, G.; TAMBINI, M. Advances in Matrix Stimulation Technology. *Journal of Petroleum Technology*, v. 45, n. 03, p. 256–263, 1 mar. 1993.

POURABDOLLAH, K. Matrix acidizing: A fouling mitigation process in oil and gas wells. *Reviews in Chemical Engineering*, v. 36, n. 2, p. 311–331, 1 fev. 2020.

REYES, E.; BEUTERBAUGH, A.; ASHCRAFT, P.; PIRES, R.; ALTHOFF, H. *Retarding HCl Acid Reactivity Without Gelling Agents, Emulsifiers, or Polymers for Low to High Temperature Acidizing Applications*. [S.l.]: SPE, 12 fev. 2020.

ROBERT, J. A.; CROWE, C. W. Carbonate Acidizing Design. *Em: ECONOMIDES, M. J.; NOLTE, K. G. Reservoir Stimulation*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000.

RODRIGUES, M. A. F.; ARRUDA, G. M.; DA SILVA, D. C.; DA COSTA, F. M. F.; DE BRITO, M. F. P.; ANTONINO, A. C. D.; WANDERLEY NETO, A. de O. Application of nonionic surfactant nonylphenol to control acid stimulation in carbonate matrix. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 203, 1 ago. 2021.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

ROSTAMI, P.; MEHRABAN, M. F.; SHARIFI, M.; DEJAM, M.; AYATOLLAHI, S. Effect of water salinity on oil/brine interfacial behaviour during low salinity waterflooding: A mechanistic study. *Petroleum*, v. 5, n. 4, p. 367–374, 1 dez. 2019.

SAINI, R. K.; SAYED, M. A. *Flowback Enhancer for Acidizing Fluid Systems to Stimulate Gaseous Carbonate Reservoirs*. 2023, [S.l.]: Society of Petroleum Engineers (SPE), 2023.

SALAMI, O. T. *Synthesis and Working Mechanism of Humic Acid Graft Copolymer Fluid Loss Additives Suitable for Cementing High Pressure / High Temperature Oil and Gas Wells*, 2014, Universidade Técnica de Munique, Munique, 2014,

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.

SCHECHTER, R. S. *Oil well stimulation*. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1992.

SCHÖN, J. H. *Propriedades físicas das rochas aplicadas à engenharia: Fundamentos teóricos e práticos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

SCHOTT, H.; ROYCE, A. E.; HAN, S. K. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 98, n. 1, p. 196–201, mar. 1984.

SHARMA, K. S.; PATIL, S. R.; RAKSHIT, A. K. Study of the cloud point of C12En nonionic surfactants: Effect of additives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 219, n. 1–3, p. 67–74, 19 jun. 2003.

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.

SHENG, J. J. Review of Surfactant Enhanced Oil Recovery in Carbonate Reservoirs. *Advances in Petroleum Exploration and Development*, v. 6, n. 1, p. 1–10, 2013.

SIDDIQUI, S.; NASR-EL-DIN, H. A.; KHAMEES, A. A. Wormhole initiation and propagation of emulsified acid in carbonate cores using computerized tomography. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 54, n. 3–4, p. 93–111, dez. 2006.

SILVA, D. C. da; ARAÚJO, C. R. B. de; OLIVEIRA FREITAS, J. C. de; RODRIGUES, M. A. F.; WANDERLEY NETO, A. de O. Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 193, p. 107425, 1 out. 2020.

SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. *Crude oil chemistry*. [S.l.]: Marcel Dekker, 2003.

SIS, H.; CHANDER, G.; CHANDER, S. Synergism in Sodium Oleate/Ethoxylated Nonylphenol Mixtures. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 26, n. 5, p. 605–614, set. 2005.

SOKHANVARIAN, K.; STANCIU, C.; FERNANDEZ, J. M.; IBRAHIM, A.; NASR-EL-DIN, H. A. Novel Non-Aromatic Non-Ionic Surfactants to Target Deep Carbonate Stimulation. [S.l.]: SPE, 29 mar. 2019.

SPEIGHT, J. G. *Gas Engineering*. [S.l.]: De Gruyter, 2021. p. 1–31.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of hydraulic fracturing*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.

- SULEIMENOVA, A.; WANG, X.; ZHU, D.; HILL, A. D. *Comparative Study of Acid Fracturing and Propped Hydraulic Fracturing for a Tight Carbonate Formation*. [S.l.]: SPE, 30 maio 2016.
- TADROS, T. F. *An Introduction to Surfactants*. [S.l.]: DE GRUYTER, 2014.
- TANNER, R. S.; UDEGBUNAM, E. O.; MCINERNEY, M. J.; KNAPP, R. M. Microbially enhanced oil recovery from carbonate reservoirs. *Geomicrobiology Journal*, v. 9, n. 4, p. 169–195, 1 jan. 1991.
- TAVAKOLI, V. *Carbonate Reservoir Heterogeneity*. Cham: Springer International Publishing, 2020.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- TIAB, D.; DONALDSON, E. C. *Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties*. 2. ed. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2004.
- TUCKER, M. E. *Sedimentary Petrology: An Introduction to the Origin of Sedimentary Rocks*. 3. ed. [S.l.]: Blackwell Science, 2001.
- VALKÓ, P.; ECONOMIDES, M. J. *Hydraulic Fracture Mechanics*. Chichester: Wiley, 1995.
- WANDERLEY NETO, A. de O.; DA SILVA, D. C.; ARRUDA, G. M.; DA HORA, L. F.; RODRIGUES, M. A. F. 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, 2021.
- WILLIAMS, B. B.; GIDLEY, J. L.; SCHECHTER, R. S. *Acidizing Fundamentals*. [S.l.]: Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers of AIME, 1979. v. Volume 6.
- YAN, Y. li; XI, Q.; UNA, C. chibuike; HE, B. cheng; WU, C. sheng; DOU, L. long. A novel acidizing technology in carbonate reservoir: In-Situ formation of CO₂ foamed acid and its self-diversion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 580, 5 nov. 2019.
- YOO, H.; KIM, Y.; JANG, H.; LEE, J. Propagation characteristics of optimum wormhole in carbonate matrix acidizing using micro X-ray CT imaging. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 196, 1 jan. 2021.
- ZHU, D.; HILL, D.; UGURSAL, A.; SHUCHART, C.; PURDY, C.; WEISSENBERGER, M.; URIBE, J. A modified acid system to enhance carbonate matrix acid stimulation: An experimental study. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 100, n. 6, p. 1187–1201, 1 jun. 2022.

ZIAUDDIN, M. Acidizing Chemistry. *Em*: ALI, S. A.; KALFAYAN, L.; MONTGOMERY, C. T. *Acid Stimulation*. Richardson: Society of Petroleum Engineers, 2016.

Apêndice

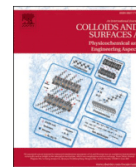
APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 652 (2022) 129821



Contents lists available at ScienceDirect

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects

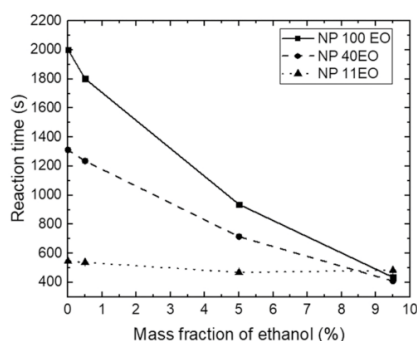
journal homepage: www.elsevier.com/locate/colsurfa

Physicochemical evaluation of the use of alcoholic micellar solutions containing nonylphenol and ethanol for the acidizing of carbonate matrices

Guilherme Mentges Arruda^a, Dennys Correia da Silva^a, Gerion Silvestre de Azevedo^b, Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão^c, Marcos Allyson Felipe Rodrigues^{c,*}, Alcides de Oliveira Wanderley Neto^{b,*}

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal, Brazil^b Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal, Brazil^c Department of Petroleum Engineering, Federal University of Rio Grande do Norte, 59064-970 Natal, Brazil

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Alcoholic micellar solution
Carbonate matrix
Acid stimulation
Ethanol
Nonylphenol

ABSTRACT

Acid stimulation presents a great challenge when it comes to reducing the reaction rate between hydrochloric acid and carbonate rock, which makes it possible to increase the depth of the injected solutions. The surfactants are excellent candidates to reduce the reaction rate and make the rock water-wettable. However, high temperatures and the presence of salts as a product of the acidizing reaction can affect the performance of surfactants under reservoir conditions. In the present study, acidified alcoholic micellar solutions were obtained containing nonylphenol surfactant of 100, 40, and 11 ethoxylated bonds and ethanol as an amphi-solvent to assist the maintenance of the surfactant properties under adverse conditions. The solutions were characterized before and after the acidizing reactions (absence and presence of salt, respectively), evaluating the cloud point, surface tension, and kinematic viscosity. The experiments revealed that ethanol assisted in maintaining or improving the cloud point of the formulations, reaching above 70 °C. In addition, concerning nonylphenol 11EO formulations,

* Corresponding authors.

E-mail addresses: guilherme_mentges@hotmail.com (G.M. Arruda), dennys.silva19@gmail.com (D.C. da Silva), gerionsilvestre@hotmail.com (G.S. de Azevedo), edneyrafael.viana@gmail.com (E.R.V.P. Galvão), marcos.allyson@gmail.com (M.A.F. Rodrigues), alcides.wanderley@ufrn.br (A.O. Wanderley Neto).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129821>

Received 6 April 2022; Received in revised form 26 July 2022; Accepted 27 July 2022

Available online 29 July 2022

0927-7757/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.