

APLICAÇÃO DE SURFACTANTE NÃO IÔNICO NO CONTROLE DA ESTIMULAÇÃO ÁCIDA EM MATRIZ CARBONÁTICA

Marcos Allyson Felipe Rodrigues¹
Guilherme Mentges Arruda²
Luiz Felipe da Hora³
Jefferson David Coutinho de Araújo⁴
Carolina Rayanne Barbosa de Araújo⁵

RESUMO

O processo de estimulação ácida em matriz carbonática tem como grande desafio a formação de *wormhole* de padrão dominante, que geralmente não se obtém com a aplicação do ácido clorídrico, uma vez que devido a sua alta reatividade, a calcita será consumida no entorno do poço, não formando assim os canais de extensão adequada. A partir deste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento do surfactante *Nonylphenol 100 EO* no retardamento da reação entre o HCl 15% e carbonato, com o intuito de formar o *wormhole* desejado, onde consome-se pouco ácido para atingir o *breakthrough*. Para isso, foram realizados ensaios de fluxo em meio poroso, em diferentes taxas de injeção (0.5, 2 e 5 cc/min), no qual foi possível determinar as curvas PVBT do HCl e HCl com 10% do surfactante. Os padrões de *wormhole* obtidos foram identificados através de imagens de tomografia computadorizada. Percebeu-se que a presença do surfactante na solução ácida proporcionou o retardamento da reação, o que fez diminuir os valores de PVBT em todas as vazões (0.5, 2 e 5 cc/min). As imagens de tomografia computadorizada mostraram um padrão dominante em todas as taxas de injeção com presença de surfactante, o que não foi visto com o HCl puro.

Palavras-chave: Estimulação ácida; *Wormhole*, Matriz carbonática; Surfactante não-iônico.

INTRODUÇÃO

Grande parte da reserva de petróleo e gás mundial concentra-se em reservatórios carbonáticos (Ayirala et al., 2019; Lee et al., 2020). Trata-se de reservatórios de alta

¹ Doutor pelo Curso de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, marcos.allyson@gmail.com;

² Doutorando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, guilherme_mentges@hotmail.com;

³ Mestre pelo Curso de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, dahorafelipe12@gmail.com;

⁴ Mestrando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, jeffersondavidcouthodearaujo@gmail.com;

⁵ Graduada do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, carolrayanne@gmail.com

heterogeneidade e estruturas porosas, havendo predominância da presença de descontinuidades geológicas, como fraturas e falhas (Mahdaviara et al., 2020; Peng et al., 2019; Pham et al., 2020). Devido às complexas condições físicas e químicas presentes em suas rochas, muitas vezes, a liberação e fluxo de hidrocarbonetos dependem de técnicas de estimulação que visem aumentar a produtividade de petróleo nos campos de perfuração (Du et al., 2020).

A acidificação de matriz é uma técnica de estimulação utilizada para remoção de dano e/ou aumento de permeabilidade em regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço (Nasr-El-Din et al., 2007; Zhang and Fang, 2020). A operação de acidificação matricial pode ser aplicada tanto em arenitos quanto em carbonatos, mas os objetivos do tratamento nos dois tipos de operação são diferentes. No caso dos carbonatos, a operação visa ultrapassar a região com dano através da criação de canais de alta condutividade que aumentam o fluxo de hidrocarbonetos do reservatório para o poço (Jafarpour et al., 2021; Livescu et al., 2019).

A produtividade do poço é fortemente impactada pelo diâmetro, comprimento e distribuição dos *wormholes* formados no processo de acidificação. Para esse fim, o ácido clorídrico, devido ao seu alto poder de dissolução, relação custo-benefício favorável e produtos de reação solúveis, é o principal fluido utilizado, promovendo a dissolução da rocha carbonática, criando esses canais de fluxo (*wormholes*) e, conseqüentemente, reduzindo as resistências ao fluxo (Al Moajil et al., 2019).

Entretanto, a utilização do ácido clorídrico deve ser planejada com cautela, uma vez que sua alta taxa de reação com o carbonato pode reduzir a sua penetração na formação rochosa, levando o ácido a reagir excessivamente com a superfície do reservatório (Al Moajil et al., 2019; Sayed et al., 2014). Estudos experimentais e numéricos mostraram uma forte dependência da estrutura e formato dos *wormholes* com a vazão de ácido, propriedades petrofísicas da rocha (permeabilidade e porosidade), taxa de reação e dispersão (Maheshwari et al., 2014).

A quantidade de fluido de tratamento utilizada para realizar o processo de estimulação apresenta uma grande dependência da sua taxa de injeção. Em baixas vazões, grande parte do ácido é consumida antes de penetrar no meio e, dessa forma, a face da formação é excessivamente dissolvida (dissolução da face). Em vazões muito altas, o ácido pode penetrar profundamente na formação antes de reagir (Ali and Ziauddin, 2020). Contudo, a reação ocorre em uma região excessivamente grande, produzindo um aumento uniforme na porosidade (dissolução uniforme). Nesse contexto, a injeção de ácido em vazões ótimas

produz *wormholes* profundos e finos, classificados como *dominant wormholes*, injetando um volume mínimo de ácido que aumentará a produtividade do óleo.

Diversos autores vêm desenvolvendo formulações ácidas (mistura de ácidos e/ou aditivos químicos) para otimizar o processo de acidificação como alternativa à aplicação do ácido clorídrico convencional (sem aditivos). Dessa forma, sistemas ácidos compostos por microemulsões e nanoemulsões (Penny et al., 2005; Bera et al., 2014; Fredd et al., 2017; da Silva et al., 2020). Entretanto, devido à grande quantidade de aditivos que é utilizada para obter esses sistemas, dependendo dos componentes utilizados, pode haver um aumento considerável nos custos da formulação e nos riscos à saúde dos envolvidos.

A partir deste contexto, este trabalho objetiva desenvolver novos fluídos de estimulação ácida que apresentem maior eficiência na formação de *wormholes*, com a vantagem de serem de fácil preparo em campo, baixa toxicidade e melhor relação custo benefício. Para isso, foram utilizados uma série de surfactante não-iônico de diferentes graus de etoxilação, com o intuito de avaliar o seu efeito no controle da reação entre o ácido clorídrico à 15% e a matriz de rocha carbonática.

METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido utilizando os tensoativos do tipo não-iônico Nonyphenol EO11, EO40 e E100, onde o EO corresponde ao grau de etoxilação, número de óxido de eteno, presente na região polar do tensoativo. De modo a aumentar o tempo de reação entre o HCl e a rocha carbonática em reservatórios de petróleo. Soluções ácidas contendo tensoativo foram elaboradas e submetidas à testes de caracterização e reacionais com a rocha carbonática, com a finalidade de determinar qual a formulação desempenharia melhor resultado à nível de bancada para ser submetida a testes de fluxo, *Core Flooding System*.

A eficiência dessa solução selecionada na etapa inicial foi avaliada pelo cálculo do volume poroso de fluido de estimulação necessário para atravessar o core (PVBt), como também do padrão de *wormhole* formado, utilizando as imagens obtidas por meio de microtomografia computadorizada de raios-X.

As soluções formuladas foram submetidas a testes reacionais para a determinação do tempo de reação, onde utilizou-se carbonato de cálcio PA como análogo ao *Desert Pink*, rocha utilizada nos ensaios de fluxo, foi pesado 0,5 gramas de carbonato de cálcio, adicionado

2 mL de água em uma proveta de 50 mL e submetidos à estufa com a finalidade de formar uma pastilha de carbonato, consolidando, assim, o sal no fundo da proveta. Em seguida, foram adicionados 10 mL de solução ácida com a presença de tensoativo para iniciar a reação, após observado o consumo de todo carbonato, foi anotado o tempo de reação.

Para os teste de acidificação da matriz, *Core Flooding System*, foram utilizadas diferentes vazões de 0,5, 2 e 5 cc/mim (cubic meter per minute) de solução ácida contendo o surfactante (escolhido após o estudo de bancada) até o instante de *breakthrough*. Os experimentos foram submetidos a uma pressão de confinamento de 2000 psi e 1000 psi de contra-pressão para evitar que o CO₂, resultante da reação, saia da solução e afete o comportamento do sistema (Fredd et al., 2017). A avaliação dos *wormholes* criados pela ação da solução de estimulação é realizada pelo mapeamento das rochas através de imagens obtidas via análise por tomografia computadorizada de raios-X com tubo de tungstênio (Nikon, modelo XT H 225 ST).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de viscosidade (cP) e tempo médio de reação (segundos) com o carbonato em função das soluções formuladas, presença do surfactante e grau de etoxilação das moléculas, estão presentes na tabela 1.

Tabela 1: Valores de viscosidades dos fluidos e o tempo médio de reação do HCl (15%) com o CaCO

Sistema	Viscosidade Dinâmica (cP)	Tempo Médio de Reação (sec)
HCl 15%	1.307	10>
NP 11EO	2.178	493
NP 40EO	4.530	644
NP 100EO	7.987	1027

Ao analisar a tabela 1, percebe-se que quanto maior o grau de etoxilação, assim como o aumento da molécula de surfactante, maior será a contribuição em aumentar o tempo médio

de reação, ou seja, o retardo na reação entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio presente na rocha carbonática será maior. O efeito na viscosidade ocorre de forma semelhante, quanto maior o grau de etoxilação, maior será a viscosidade. Esse fenômeno pode ser explicado pela presença da molécula de surfactante requerer uma quantidade maior de moléculas de água para se tornar solúvel no meio. Assim, a quantidade de moléculas de água no meio fica cada vez menor, resultando no aumento da viscosidade. Mesmo com o aumento da viscosidade todas as formulações podem ser bombeadas facilmente, condição desejável para a atividade de estimulação ácida de matriz carbonática.

Como observado na tabela 1, há o aumento no tempo de reação entre a solução estimulante e o carbonato. Esse aumento no tempo deve-se a incrementação da viscosidade do meio, que contribui para a diminuição da difusividade dos íons H^+ , o que provoca o atraso no encontro deste íon com o carbonato. Além disso, quanto maior o grau de etoxilação, maior a quantidade H^+ que será atraída e aprisionada ao redor das micelas, que por serem mais pesadas que o H^+ , contribuem mais ainda para a diminuição da difusividade deste íon, contribuindo, secundariamente, para o retardo da reação. A figura 1 mostra a relação da viscosidade do meio, tempo de reação com o grau de etoxilação do surfactante.

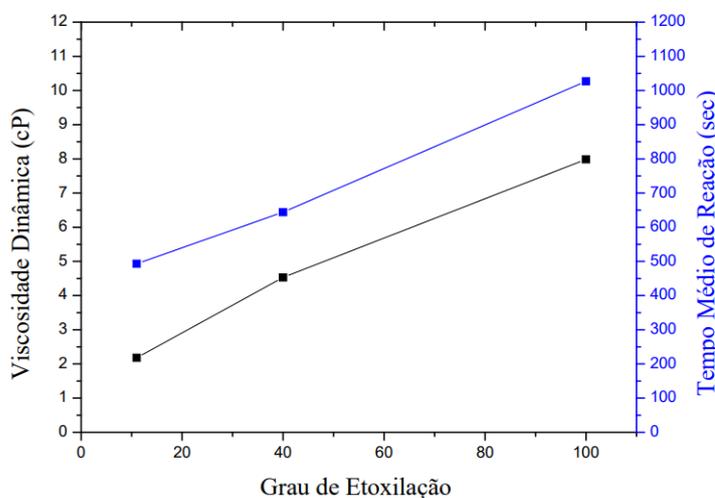


Figura 1. Relação entre a viscosidade do meio e o tempo de reação entre o HCl e $CaCO_3$.

Ao avaliar a figura 1, percebe-se que o retardamento da reação entre o ácido clorídrico e o carbonato de cálcio está diretamente proporcional ao número de grupo etoxilado presente na molécula do surfactante. Desta maneira, o *Nonylphenol* 100 EO (NP 100 EO) foi escolhido para ser avaliado nos ensaios de fluxo.

Após identificar que o surfactante NP 100 EO apresentou o maior tempo de reação, foram realizados os ensaios de fluxo em meio poroso utilizando a própria solução de HCl 15% e a solução ácida contendo surfactante à 10%, utilizando diferentes taxas de injeção: 0,5,

2 e 5 cc/min. Na tabela 2 está presente os valores das propriedades petrofísicas, porosidade e permeabilidade, de cada amostra de rocha usadas nos ensaios, como a taxa de injeção e volume poroso para o *breakthrough* (PVBt).

Tabela 2. Resultados experimentais da petrofísicas e ensaios de fluxo

Amostra	Solução	Porosidade (%)	Permeabilidade (mD)	Taxa de injeção (cc/min)	PVBt
1A	HCl 15%	24.70	20.76	0.5	2.93
1B	HCl 15%	25.69	25.22	2	2.62
1C	HCl 15%	25.73	20.00	5	0.92
2A	NP 100EO	26.41	39.81	0.5	0.45
2B	NP 100EO	27.03	286.51	2	0.66
2C	NP 100EO	25.10	48.69	5	0.56

Foram selecionados *cores* que apresentam valores de porosidade próximos, variando entre 24% e 27% e permeabilidade entre 20,8 e 48,7 mD, com exceção de uma amostra, cuja a permeabilidade foi de 286 mD. Essa variação na rocha 2B se deve, a heterogeneidade nesse tarugo, que característico de formações carbonáticas, como relatado na literatura (Mahdaviara et al., 2020; Peng et al., 2019; Pham et al., 2020). Na figura 2 é possível observar as imagens das faces de entrada e saída dos *cores* após o processo de acidificação.

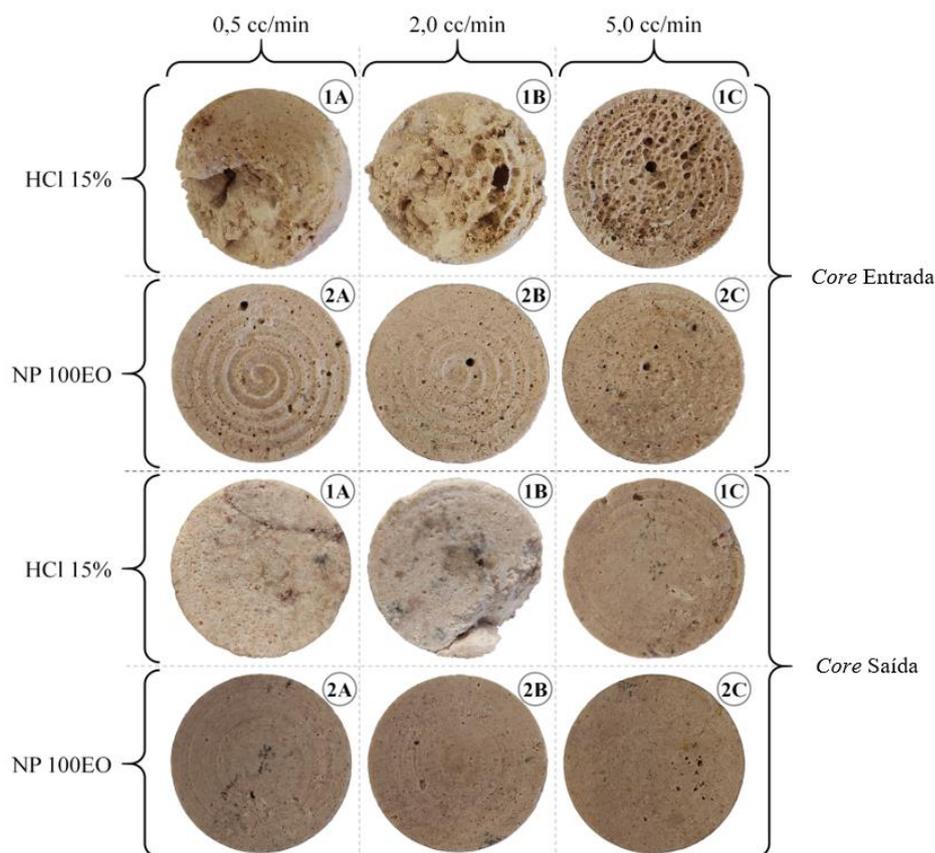


Figura 2. Imagens das faces de entrada e saída dos cores após acidificação

Ao observar as imagens, percebe-se que para as taxas de injeção de 0,5, 2 e 5cc/mim com a solução ácida sem surfactante houve uma dissolução da face de entrada das duas menores taxas, enquanto para a maior taxa isso não ocorreu. A dissolução da face ocorreu devido a rápida reação entre a ácido e o carbonato, além do maior tempo de contato entre o fluido e a rocha. Para a maior vazão, 5 cc/mim, percebeu-se que o desgaste da face foi minimizado devido ao menor tempo de contato, o que por consequência favorece a penetração do ácido na rocha, favorecendo a formação dos canais. As imagens referentes as soluções ácidas com a presença de surfactante mostram que não houve dissolução das faces em nenhuma das taxas de injeção. Isso se deve a diminuição da difusividade do H^+ , o que dificulta a chega deste íon na face e evitando a sua dissolução, como também, reagindo pontualmente em regiões de maior permeabilidade da face. A figura 3 apresenta as curvas de PVBt em função da taxa de injeção para os sistemas estudados.

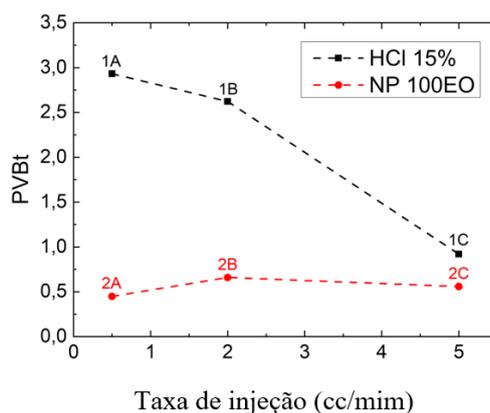


Figura 3. Curvas de PVbt em função da taxa de injeção.

Ao analisar a figura 3, percebeu-se que para todos os pontos do NP 100EO foram obtidos valores de PVbt em relação ao HCl 15%, fator esse, consequência da ação do surfactante no retardo da reação entre o HCl e o carbonato. Sendo possível, atingir regiões mais profundas do *core* com um volume menor de solução, o que traz economicidade ao processo de acidificação, além de menor corrosão aos equipamentos e tubulações. Considerando a curva de PVbt da solução de HCl 15% demonstrou um comportamento condizente com a literatura (Maheshwari and Balakotaiah, 2013), ou seja, o aumento da vazão acarreta na redução do PVbt. Por outro lado, os valores de PVbt da solução ácida com surfactante apresentam uma pequena variação no intervalo estudado, sendo maior valor de PVbt para vazão intermediária (2 cc/mim), contrariando o comportamento esperado na literatura (Fredd et al., 2017). Porém, esse comportamento anômalo está relacionado à maior permeabilidade do *core* 2B, como mostrado na tabela 2. A vazão ótima de injeção aumenta à medida que a permeabilidade do *core* aumenta, e conseqüentemente, o consumo do ácido é maior para vazões inferiores a esse ponto (Etten et al., 2015).

A figura 4 apresenta as imagens geradas por microtomografia computadorizada para a visualização dos padrões de *wormhole* formados no interior das amostras, após o processo de acidificação. Pode-se notar que os *cores* tratados com a solução ácida contendo surfactante (2A, 2B e 2C) apresentaram *wormholes* menos largos e de menor destaque, o que demonstra um menor consumo dessa solução para atravessar o *core*, diferente das soluções de HCl que necessitam de maiores volumes, reforçando o que foi visto e discutido nas curvas PVbt e imagens das faces.

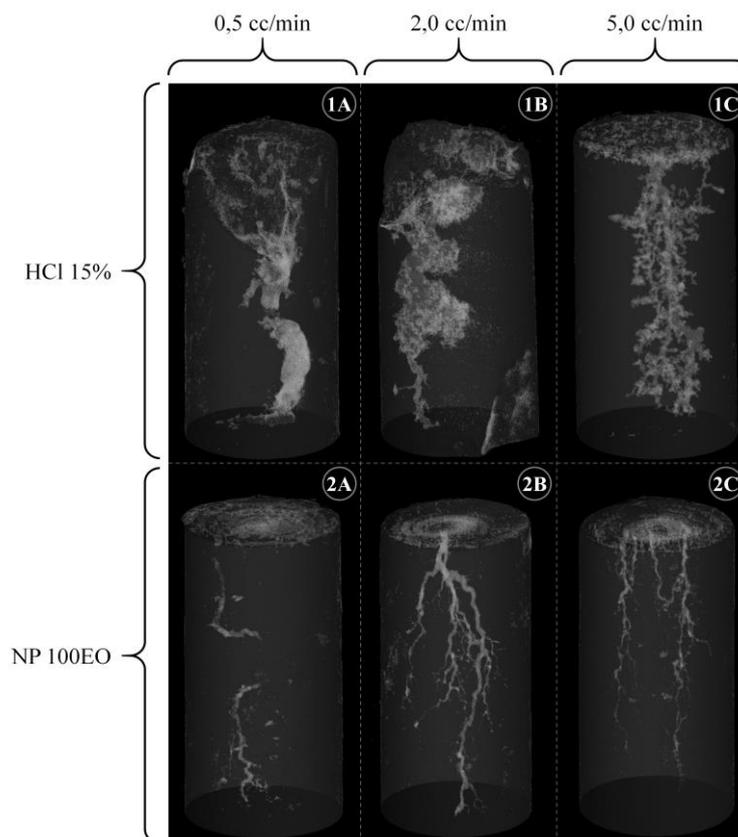


Figura 3. Imagens de Tomografia computadorizada dos plugues acidificados.

As imagens de tomografia contribuem para elucidar os padrões de *wormhole* encontrados após o processo de acidificação. Para as amostras 1A e 1B percebeu-se um dissolução cônica, que apresenta baixa eficiência, uma vez que, são consumidos grandes volumes de ácido para atravessar o *core*. Na amostra 1C foi formado um canal principal com pequenas ramificações bem definidas, apresentando um padrão de *wormhole* entre o dominante e o ramificado. Para as amostras submetidas ao fluxo de solução NP 100 EO, percebeu-se a preservação das faces e geração de *wormhole* finos em todas as amostras (2A, 2B e 2C) apresentando um padrão ramificado. Ao comparar as amostras 2A e 2C, percebe-se que a primeira apresenta apenas um canal longo e estreito, enquanto que a 2C há a presença de múltiplos canais ao longo da sua extensão, o que justifica o seu maior valor de PVBt. O *core* 2B apresenta diversos canais bem definidos, resultando maior valor de PVBt entre os *cores* estimulados, fator esse, justificado pela sua maior permeabilidade em relação aos demais valores.

Portanto, a aplicação de surfactante contribuiu para a criação de canais de menor diâmetro, facilitando o posterior escoamento do petróleo sem comprometer a integridade da formação, quando comparado aos canais formados com o HCl puro.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, soluções ácidas contendo Nonilfenol para estimular formações de carbonato foram experimentalmente testadas em fluxos. Os testes de caracterização mostraram que os surfactantes apresentaram boa estabilidade física e química à 10 % m/v em solução de ácido clorídrico 15%, não havendo perda de propriedades no decorrer do tempo. Foi possível verificar que quanto maior o grau de etoxilação da molécula, maior será a viscosidade gerada no meio, o que impede a difusão rápida dos íons H⁺, retardando a reação. Além disso, o retardamento da reação fez com que todos os pontos da curva PVBt, obtida com a presença de surfactante, fossem menores que os encontrados na injeção de ácido puro, mostrando que a presença de surfactante melhorou a eficiência do processo, pois menos ácido precisaria ser injetado para atravessar o core

Experimentos de imagem mostraram que os padrões criados pela solução com surfactante (dominante) apresentaram eficiência superior quando comparado ao padrão obtido por meio da injeção de solução de HCl (cônico). Assim, constata-se que as formulações contendo apenas surfactante Nonilfenol de alto grau de etoxilação têm potencial para aplicação como fluidos ácidos retardados na acidificação de matrizes carbonáticas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Engenharia de Reservatório de Petróleo (LABRES/UFRN), ao Laboratório de Tecnologia Surfactante e Processos de Separação (LTT / IQ/UFRN) e ao Laboratório de Membrana e Colóide (LAMECO/IQ/UFRN) do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) por oferecer o espaço, os equipamentos e as técnicas utilizadas neste trabalho. Agradecemos também ao Laboratório de Tomografia Computadorizada de Raios X (Departamento de Energia Nuclear/UFPE) pelo apoio na digitalização de imagens e discussões técnicas, e à Petrobras pelo fornecimento dos *cores Desert Pink*.

REFERÊNCIAS

- Al Moajil, A., Caliskan, S., Al-Salem, A., Al-Yami, I., 2019. Aqueous alternative system to straight and emulsified HCl acids for carbonate acidizing, in: Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers (SPE). <https://doi.org/10.2118/193551-ms>
- Ali, M., Ziauddin, M., 2020. Carbonate acidizing: A mechanistic model for wormhole growth in linear and radial flow. *J. Pet. Sci. Eng.* 186, 106776. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106776>
- Ayirala, S.C., Boqmi, A., Alghamdi, A., AlSofi, A., 2019. Dilute surfactants for wettability alteration and enhanced oil recovery in carbonates. *J. Mol. Liq.* 285, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.146>
- Bera, A., Kumar, T., Ojha, K., Mandal, A., 2014. Screening of microemulsion properties for application in enhanced oil recovery. *Fuel* 121, 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.051>
- da Silva, D.C., Barbosa de Araújo, C.R., Freitas, J.C. de O., Felipe Rodrigues, M.A., Neto, A. de O.W., 2020. Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid. *J. Pet. Sci. Eng.* 107425. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107425>
- Du, X., Li, Q., Lu, Z., Li, P., Xian, Y., Xu, Y., Li, D., Lu, D., 2020. Pressure transient analysis for multi-vug composite fractured vuggy carbonate reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* 193, 107389. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107389>
- Etten, J., Zhu, D., Hill, A.D., 2015. The combined effect of permeability and pore structure on carbonate matrix acidizing, in: EUROPEC 2015. Society of Petroleum Engineers, pp. 135–145. <https://doi.org/10.2118/174314-ms>
- Fredd, C.N., Hoefner, M.L., Fogler, H.S., 2017. Microemulsion Applications in Carbonate Reservoir Stimulation, in: Properties and Uses of Microemulsions. InTech. <https://doi.org/10.5772/65973>

- Jafarpour, H., Aghaei, H., Litvin, V., Ashenac, R., 2021. Experimental optimization of a recently developed matrix acid stimulation technology in heterogeneous carbonate reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* 196, 108100. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108100>
- Lee, Y., Kim, S., Wang, J., Sung, W., 2020. Relationship between oil production and CO₂ storage during low-salinity carbonate water injection in acid carbonate reservoirs. *J. Ind. Eng. Chem.* 88, 215–223. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.04.016>
- Livescu, S., Vissotski, A., Chaudhary, S., 2019. Improved acid placement modeling for matrix acidizing optimization, in: Society of Petroleum Engineers - Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference 2018, ADIPEC 2018. Society of Petroleum Engineers. <https://doi.org/10.2118/193119-ms>
- Mahdaviara, M., Rostami, A., Keivanimehr, F., Shahbazi, K., 2020. Accurate determination of permeability in carbonate reservoirs using Gaussian Process Regression. *J. Pet. Sci. Eng.* 107807. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107807>
- Maheshwari, P., Maxey, J., Balakotaiah, V., 2014. Simulation and analysis of carbonate acidization with gelled and emulsified acids, in: Society of Petroleum Engineers - 30th Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference, ADIPEC 2014: Challenges and Opportunities for the Next 30 Years. Society of Petroleum Engineers, pp. 503–530. <https://doi.org/10.2118/171731-ms>
- Peng, Y., Yiqiang, L.I., Guangya, Z., Shanzhi, X.U., Xiuyu, W., 2019. Mechanisms and experimental research of ion-matched waterflooding to enhance oil recovery in carbonate reservoirs: A case of Cretaceous limestone reservoirs in Halfaya Oilfield, Middle East 46, 1231–1241. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(19\)60276-4](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(19)60276-4)
- Pham, C., Chang, C., Jang, Y., Kutty, A., Jeong, J., 2020. Effect of faults and rock physical properties on in situ stress within highly heterogeneous carbonate reservoirs. *J. Pet. Sci. Eng.* 185, 106601. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106601>
- Sayed, M.A., Assem, A.I., Nasr-El-Din, H.A., 2014. Effect of oil saturation on the flow of emulsified acids in carbonate rocks, in: SPE Production and Operations. Society of Petroleum Engineers, pp. 29–41. <https://doi.org/10.2118/152844-PA>